

В.В. Грузинский, А.В. Кухто, С.А. Тихомиров, Шакках Гази

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА

Изучен механизм внутримолекулярного преобразования энергии светового возбуждения нафталимидами при исследовании их спектров усиления и наведенного поглощения с пикосекундным разрешением.

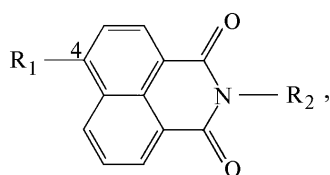
Показано, что в полярных растворителях образуется ТИСТ-состояние, влияющее на спектры флуоресценции и генерации. Очень быстрое возникновение усиления (<2 пс) излучения из ТИСТ-состояния позволяет говорить о существовании комплекса в основном состоянии, предшествующего образованию ТИСТ-состояния.

Производные нафталимида находят все более широкое практическое применение в качестве фотостойких красителей и люминофоров [1], лазерных активных сред [2–4], а также привлекают все большее внимание исследователей. Нафталимиды отличаются от других органических соединений сильной зависимостью спектров поглощения и флуоресценции, ее длительности и квантового выхода (на порядок и более) от вида растворителя, наличием большого стока сдвига, высокой фотоустойчивостью.

Наиболее сильное изменение этих характеристик имеет место в полярных растворителях, где резко уменьшается квантовый выход флуоресценции и наблюдается значительное длинноволновое смещение ее спектра. Спектрально-люминесцентные свойства нафталимидов слабо зависят от строения заместителя при имидном азоте и существенно определяются видом заместителя в нафталиновом ядре. Установлено, что длинноволновая полоса поглощения связана с внутримолекулярным переносом заряда, обусловленным электронным взаимодействием заместителей в положении 4 нафталинового цикла с системой карбонильных групп.

Целью настоящей работы является изучение механизма внутримолекулярного преобразования энергии светового возбуждения производными нафталимида в полярных растворителях.

Изучены соединения с общей формулой



где R_1 и R_2 — заместители: 4-морфолино-N-(о-толил)-1,8-нафталиимид (соединение I), 4-(*n*-октиламино)-N-(*n*-гексилфенилено)-1,8-нафталиимид (соединение II) и 4-(*n*-бензиламино)-N-(*n*-нитрофенилено)-1,8-нафталиимид (соединение III). В качестве растворителей использованы этанол, ацетонитрил и толуол марки ХЧ, а также N,N-диметилформамид (ДМФ), подвергавшийся дополнительной осушке методом молекулярного сита. Изучены спектры поглощения и флуоресценции, ее длительность и квантовый выход, а также разрешенные во времени спектры усиления и наведенного поглощения и кинетика изменения оптической плотности в узком спектральном диапазоне.

Спектры флуоресценции растворов при комнатной температуре регистрировались на импульсном флуориметре SFL-1211A, спектры поглощения — на спектрофотометре Beckman UV-5270, времена затухания флуоресценции — на импульсном флуориметре PRA-3000. Квантовые выходы флуоресценции определялись по измеренной длительности флуоресценции и рассчитанному по спектрам поглощения радиационному времени жизни [5]. Исследования

пикосекундном временном диапазоне проводились по стандартной методике возбуждения и зондирования с использованием автоматизированного пикосекундного спектрометра [6].

Возбуждение образцов осуществлялось импульсами третьей гармоники неодимового лазера с длиной волны 352 нм и длительностью 3 пс, а зондирование – широкополосным континуумом в диапазоне 400–800 нм той же длительности. Спектры наведенного поглощения и усиления регистрировались с использованием оптического многоканального анализатора за 100 вспышек, кинетика оптической плотности в узком спектральном интервале, выделяемом интерференционными фильтрами, измерялась с помощью двухканального измерителя энергии, состыкованного с микроЭВМ.

Фотофизические свойства: длины волн максимумов спектров поглощения $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, флуоресценции $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, усиления $\lambda_{\text{ус}}^{\text{max}}$, квантовые выходы γ и длительность τ флуоресценции исследованных производных нафталимида в различных растворителях с диэлектрической проницаемостью ϵ

Вещество	Растворитель	ϵ [7]	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	τ , нм	γ	$\lambda_{\text{ус}}^{\text{max}}$, нм
I	Этанол	24,55	407	544	0,8; 8,3	0,09	532 (574)
	ДМФ	36,71	412	542	0,7; 9,6	0,09	570
	Ацетонитрил	35,9	397	542	3,1; 5,3	0,23	552
	Толуол	2,38	391	492	7,6	0,59	511
II	Этанол	24,55	444	547	8,6	0,62	537 (557)
III	Этанол	24,55	442	530	7,9	0,63	537 (545)

В таблице приведены спектрально-люминесцентные свойства и положение спектров усиления исследованных соединений. Можно отметить, что закономерности спектрально-люминесцентных свойств такие же, как и для ранее изученных нафталимидов [2–4]. Спектры поглощения и флуоресценции характеризуются широкими бесструктурными полосами, положение которых определяется полярностью среды. В полярных растворителях спектр флуоресценции сильно сдвинут в длинноволновую сторону и существенно шире, чем длинноволновая полоса поглощения, а квантовый выход флуоресценции и ее длительность значительно уменьшаются. В этанольных растворах имеет место дополнительное воздействие специфических взаимодействий, на что указывает больший сдвиг спектров в менее полярных по сравнению с ацетонитрилом и ДМФ этанольных растворах. Наиболее ярко эти свойства проявляются у соединения I. При замораживании этанольного раствора, когда резко ограничивается подвижность частей молекулы, спектр флуоресценции сдвигается в коротковолновую сторону [8].

Подобное поведение наблюдалось для молекул типа донор-акцептор электрона, сопряженных одинарной связью [9–13]. Оно обусловлено существованием двух взаимопревращающихся молекул. При отсутствии затруднений для вращения частей молекулы имеет место конкурирующий путь перехода из возбужденного состояния в основное, когда планарная (или частично изогнутая) возбужденная молекула с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) преобразуется в изогнутую (за счет разворота донорной и акцепторной частей молекулы в ортогональное положение), которая затем переходит в основное состояние без испускания или с испусканием фотона (так называемое TICT-состояние). Появляющаяся длинноволновая полоса флуоресценции, соответствующая изогнутому состоянию, обычно сильно зависит от полярного растворителя. Исследуемые нами соединения также имеют электродонорные заместители, которые соединены одинарной связью с остальной частью молекулы нафталимида, выполняющей роль акцептора электрона. Возможно также, что эти заместители несколько повернуты относительно остова молекулы уже в основном состоянии [14].

Измерение спектров усиления и наведенного поглощения в пикосекундном временном диапазоне позволит детально изучить внутримолекулярные процессы, протекающие в полярных растворах производных нафталимида. Рис. 1 иллюстрирует спектр изменений оптической плотности в возбужденном состоянии соединения I в толуоле (а), этаноле (б), ДМФ (в) и ацетонитриле (г) в различные моменты времени. Высокая оптическая плотность образца в области 400–480 нм, где находится длинноволновая полоса поглощения, привела к полному поглощению зондирующего континуума и невозможности изучить ход спектра наведенного поглощения. В области 500–600 нм наблюдается интенсивный положительный сигнал.

Поглощение из основного состояния в этой области отсутствует, поэтому мы приписываем этот сигнал усилению зондирующего излучения в полосе флуоресценции. Далее в области

600–750 нм, а в ряде случаев и с коротковолновой стороны спектра усиления наблюдается широкая бесструктурная полоса поглощения. Поскольку она расположена с обеих сторон спектра усиления, то можно сказать, что это одна широкая полоса поглощения, перекрывающаяся со спектром усиления. Это поглощение быстро исчезает со временем, следовательно, его можно приписать поглощению из возбужденных синглетных состояний молекулы нафталимида. Наибольшая интенсивность этого поглощения наблюдается для соединения I в растворе ДМФ и ацетонитрила, наименьшая – в этанольном растворе.

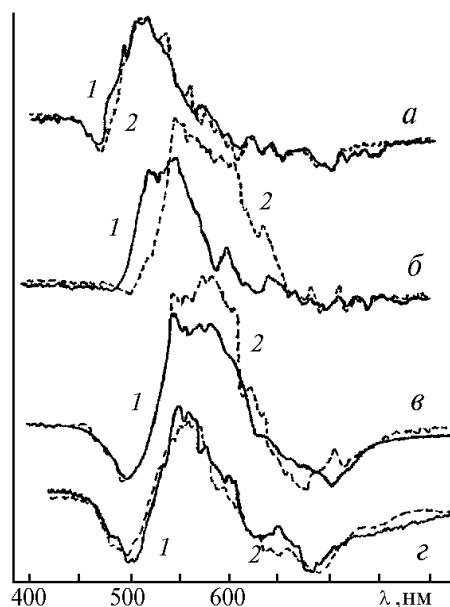


Рис. 1. Спектры усиления и наведенного поглощения соединения I в толуоле (а), этаноле (б), ДМФ (в) и ацетонитриле (г) через 3 пс (1) и 100 пс (2) после импульса возбуждения

Разрешенные во времени спектры усиления раствора соединения I в слабополярном толуоле (рис. 1,а) практически не меняются по форме с течением времени. В спектре усиления проявляется коротковолновая форма, максимум которого совпадает с максимумом спектра флуоресценции (см. таблицу), а время его нарастания совпадает с аппаратной функцией (рис. 2,а).

Для этанольного раствора (рис. 1,б) спектры усиления различаются в разные моменты времени после импульса возбуждения. Сначала появляется коротковолновый спектр, затем длинноволновый, уменьшающийся по интенсивности с течением времени. На рис. 2,б представлена кинетика затухания коротковолновой формы, являющейся, как показали измерения, кинетикой нарастания длинноволновой, причем в более вязком пропаноле этот процесс идет значительно медленнее (время нарастания, оцененное из сравнения экспериментальной зависимости с модельной кривой, увеличивается с 35 пс в этаноле до 90 пс в пропаноле). Коротковолновая полоса появляется сразу же после возбуждения практически без задержки как в этаноле, так и в пропаноле.

Спектры усиления этого соединения в полярных апротонных ДМФ и ацетонитриле (рис. 1,в,г) со временем не изменяются и обнаруживают лишь длинноволновую форму, кинетика ее нарастания совпадает с аппаратной функцией (рис. 2,в). Положение максимумов спектров усиления соединения I в изученных полярных растворителях приблизительно совпадает с максимумами спектров флуоресценции, а время затухания значительно меньше, чем в неполярном толуоле.

Аналогичное поведение наблюдалось и для соединения II и III в этаноле (рис. 3), однако коротковолновая полоса усиления менее ярко выражена.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают гипотезу об образовании ПСТ-состояния в полярных растворах производных нафталимида. Однако быстрое, практически совпадающее с аппаратной функцией спектрометра возникновение усиления ПСТ-состояния ($\tau < 2$ пс) в маловязких растворителях ацетонитриле и ДМФ трудно интерпретировать в рамках классических представлений, предполагающих в основном состоянии

плоскую конфигурацию молекулы, а в возбужденном – ортогональную. Поворот на такой большой угол должен был бы занимать определенное время и проявляться в кинетических экспериментах. Существование же комплекса в основном состоянии с уже изначально скрученной на достаточно большой угол конфигурацией (по оценкам [15], он может составлять до 60°) приводит к тому, что необходимый доворот до ортогонального состояния проявится только в достаточно вязких растворителях.

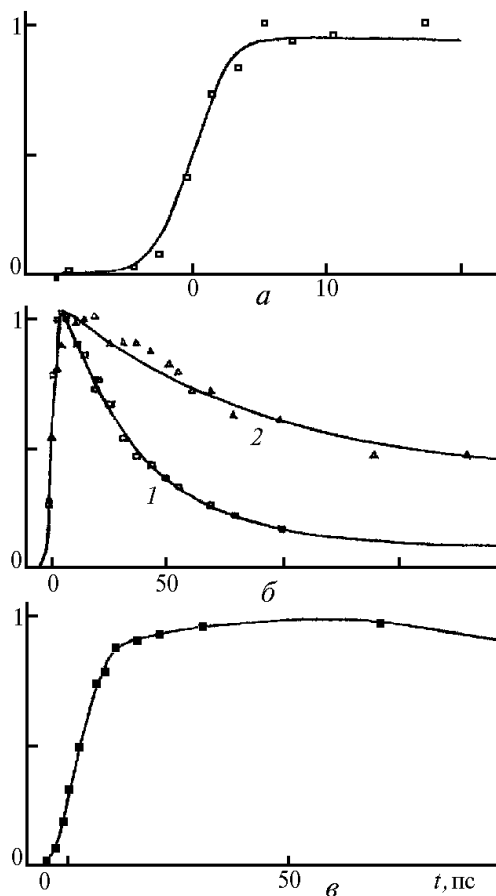


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности для раствора соединения I в толуоле (а), этаноле (б, 1), пропаноле (б, 2) и ацетонитриле (в)

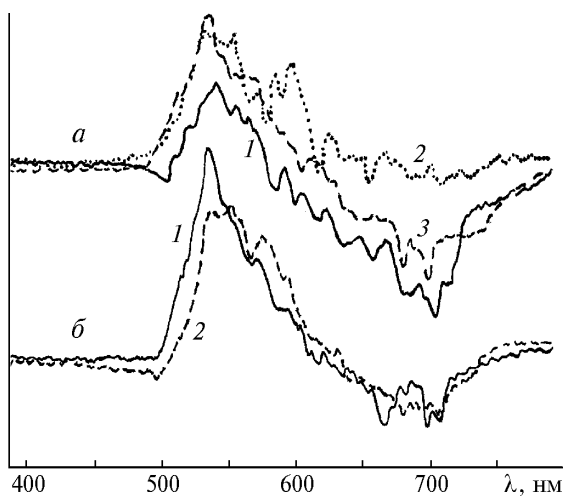


Рис. 3. Спектры изменения оптической плотности ΔD соединения II (а) и III (б) через 3 пс (1), 150 пс (2) и 60 пс (3) после импульса возбуждения

Расчеты, проведенные для производных аминфталимида [16], показали, что в ацетонитриле условия благоприятны для скручивания подобных молекул, поскольку высота барьера ΔE между ICT- и TICT-состояниями мала (составляет 0,06 эВ для аминфталимида). Показано, что с увеличением полярности растворителя высота этого барьера уменьшается, что увеличивает скорость поворота. В случае же этанольных растворов время формирования TICT-состояния составляет 35 пс, что намного больше, чем для ацетонитрила и ДМФ, хотя этанол менее полярен. Это связано с сольватацией [17], играющей большую роль в протондонорных растворителях и увеличивающей величину барьера ΔE .

Таким образом, привлечение методов пикосекундной кинетической спектроскопии к исследованию динамики релаксационных процессов в производных нафталимида в растворителях различной природы позволило установить, что в полярных растворах этих соединений образуется TICT-состояние, которое влияет на их спектры и эффективность флуоресценции и генерационную способность.

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1984. 336 с.
2. Грузинский В. В., Ким У Хен, Кухто А. В. // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 1. 1989. N 3. С. 67–68.
3. Грузинский В. В., Кухто А. В., Хон Бен И. // Вестник Белорус. ун-та. Сер. 1. 1993. N 2. С. 17–21.
4. Грузинский В. В., Давыдов С. В. // Журн. прикл. спектр. 1979. Т. 30. С. 156–158.
5. Stricker S. J., Berg R. A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 814–822.
6. Лысак Н. А., Мельничук С. В., Тихомиров С. В., Толсторожев Г. Б. // Журн. прикл. спектр. 1987. Т. 47. С. 267–272.
7. Справочник химика. Т. 1. Л.: Госхимиздат, 1962. 1071 с.
8. Грузинский В. В., Казаченко Л. П., Круглик Е. К. и др. // Журн. прикл. спектр. 1993. Т. 58. N 3–4. С. 279–282.
9. Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 315–318.
10. Rettig W. // Angew. Chem. 1986. V. 25. P. 971–988.
11. Rettig W. // Appl. Phys.:B. 1988. V. 145. P. 145–149.
12. Lippert E. // J. Photochem. 1981. V. 17. P. 237–241.
13. Борисевич Н. А., Казберук Д. А., Мельничук С. В., Тихомиров С. А., Толсторожев Г. Б. // Журн. прикл. спектр. 1995. Т. 62. N 3. С. 49–55.
14. Минакова Р. А., Беррик А. И., Митина В. Е. Междунар. конф. «Физика и химия органических люминофоров»: Тезисы докл. Харьков, 1995. С. 80.
15. Cazeau-Dobroca C., Lyazidi S. A., Peirigua P., Pesquer M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2347–2358.
16. Soujanya T., Fessenden R. W., Samanta A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3507–3512.
17. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

Институт молекулярной и атомной физики АН Беларуси,
г. Минск

Поступила в редакцию
26 июня 1997 г.

V. V. Cruzinsky, A. V. Kukhto, S. A. Tikhomirov, Gasi Shakkakh. **The Relaxation Processes of the Naphthalimide Substituted in Polar Solutions.**

The intramolecular energy of excitation transformation mechanism in naphthalimides has been studied by investigation of the gain and absorption spectra with picosecond time-resolution.

The TICT-state in polar solvent has been formed, which influences on the fluorescence and gain spectra. Superfast formation of the TICT-state gain (<2 ps) has allowed us to speak about complex at the ground state, which is a preliminary TICT-state formation.