

Б. С. НЕПОРЕНТ и А. И. ИНЮШИН

**СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ
ФТАЛИМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ЗАМОРОЖЕННЫХ
РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 IV 1954)

В наших работах было установлено (^{1,2}), что сплошные спектры сложных ароматических соединений подразделяются на две основные группы. Первая из них — модуляционные спектры, ширина которых не зависит от их положения и которые подчиняются правилу Левшина зеркальности спектров флуоресценции и поглощения. Вторая — спектры затухания, ширина которых связана определенными соотношениями с частотой, соответствующей центру или максимуму рассматриваемых полос.

В дальнейшем были систематически исследованы спектры группы замещенных фталимидов в парах и растворах (³) и установлен постепенный переход от модуляционных спектров к спектрам затухания по мере смещения спектров поглощения растворов производных относительно спектра фталимида. Далее, для отдельных производных фталимида, принадлежащих к разным спектральным группам, были установлены (^{4,5}) некоторые различия в абсолютных значениях и спектрах квантового выхода.

В развитие этих работ представляло интерес распространить исследования на спектры фосфоресценции, причем было естественным избрать в качестве объекта то же семейство замещенных фталимидов*.

Предварительные опыты показали, что этиловый спирт, использованный в качестве растворителя в большинстве наших предыдущих исследований, оказывает тушащее действие на фосфоресценцию некоторых замещенных фталимидов. В связи с этим описываемые опыты проведены с растворами в этиловом эфире. Для сравнения со спектрами фосфоресценции были получены спектры флуоресценции и поглощения тех же растворов. При этом выяснилось, что спектры флуоресценции растворов в эфире несущественно изменяются при переходе от комнатной температуры (293 °K) к температуре жидкого азота (77 °K), при которой удается наблюдать фосфоресценцию.

Спектры поглощения растворов при комнатной температуре были измерены при помощи спектрофотометра СФ-4. При температуре жидкого азота спектры поглощения не измерялись вследствие затруднений, связанных с тем, что раствор замерзал в виде снегообразной массы. Для измерений спектров люминесценции растворов служила светосильная спектрофотометрическая установка с дифракционной решеткой и фотомножителем, связанным с соответствующим усилительным устройством. Для получения спектров флуоресценции при комнатной температуре растворы помещались в прямоугольную кювету. Для измерений суммарного свечения при температуре жидкого азота служила плоская ампула с раствором, располагаемая под углом 45° к направлению возбуждающего света, перпендикулярному направлению наблюдения. Ампула помеща-

* Вещества были предоставлены В. В. Зелинским, которому авторы выражают свою признательность.

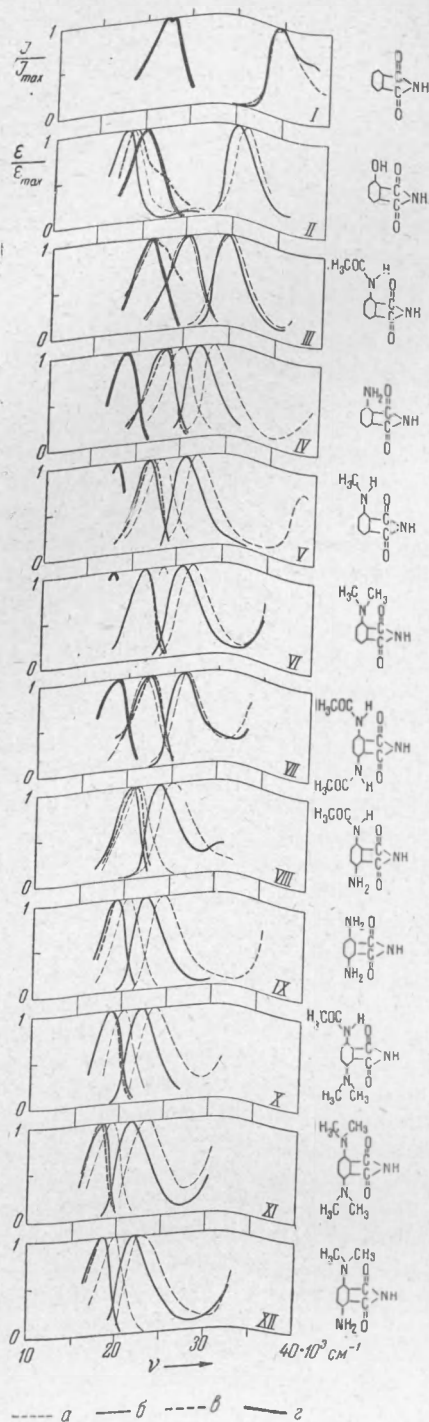


Рис. 1. Спектры поглощения флуоресценции и фосфоресценции фталимида и его производных. а — поглощение и флуоресценция паров по (3), б — поглощение и флуоресценция растворов в эфире при 293°K, в — суммарное свечение растворов в эфире при 77°K, г — фосфоресценция растворов в эфире при 77°K

в прозрачный сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Спектры фосфоресценции измерялись в тех же ампулах, которые вместе с сосудом Дьюара располагались между дисками фосфороскопа. Возбуждение при этом производилось в направлении наблюдения. Время освещения, равное времени наблюдения, составляло $1-2 \cdot 10^{-2}$ сек. Во всех исследованных случаях длительность фосфоресценции превышала эту величину, и измеряемая яркость свечения не зависела от изменения в широких пределах числа оборотов дисков фосфороскопа. Поскольку пауза между освещением и наблюдением составляла примерно $0,5-1 \cdot 10^{-3}$ сек., прибор позволял измерять спектры фосфоресценции, характеризующейся длительностью такого порядка.

Длина волны возбуждающего света была равна 313, 365 и 435 мμ в зависимости от положения спектра поглощения изучаемого вещества. Ошибки измерений относительных значений интенсивности флуоресценции при комнатной температуре не превышали 3—4% и были несколько выше для спектров замороженных растворов.

Результаты измерений приведены на рис. 1. По оси ординат отложены относительные квантовые интенсивности флуоресценции и фосфоресценции и относительные значения коэффициента поглощения. По оси абсцисс — частота в см⁻¹. Кроме результатов наших измерений, на рисунке приведены для сравнения спектры флуоресценции и поглощения паров, заимствованные из (3). Вещества, как и в (3), расположены в ряд по положению первой полосы спектра поглощения паров. На рисунке показаны также структурные формулы исследованных веществ.

Приведенные данные свидетельствуют, что для растворов в эфире полностью сохраняются соотношения спектров, установленные ранее для паров и других растворов. Вещества II—VII характеризуются зеркально-симметричными модуляционными спектрами, вещества VII—XII — спектрами затухания. Соотношения ширины этих спектров удовлетворяют закономерностям, приведенным в

(³). Фталимид (*I*), спектры которого имеют следы структуры, не относится к рассматриваемой классификации

Из полученных результатов следует также, что в рассматриваемом ряду фосфоресценция наблюдается только у веществ, характеризующихся модуляционными спектрами, или спектрами, обладающими структурой.

При этом спектры фосфоресценции по своей ширине близки к спектрам флуоресценции и сдвинуты относительно последних в сторону малых частот * на 1850—2100 см⁻¹. Спектр фосфоресценции фталимида (*I*) зеркален по отношению к спектру поглощения паров. Оба эти спектра имеют следы структуры.

Относительная интенсивность фосфоресценции (по сравнению с флуоресценцией) в исследованном случае существенно изменяется от вещества к веществу. Значения выхода свечений нами не определялись, однако имеющихся материалов достаточно, чтобы установить, что переход от фосфоресцирующих веществ *I—VII* к нефосфоресцирующим *VIII—XII* происходит постепенно. В (³) было показано, что закономерные изменения соотношений ширины спектров и переход от модуляционных спектров к спектрам затухания происходят при расположении исследуемых веществ в ряд по степени смещения первой полосы поглощения паров относительно поглощения незамещенного фталимида (*I*), независимо от характера заместителей, вызывающих смещение спектров. Относительная интенсивность фосфоресценции определяется несколькими соотношениями. В этом случае, повидимому, имеют значение не только смещение первой полосы поглощения, характеризующее степень воздействия замещающих групп на основную электронную систему молекулы, но также и природа этих замещающих групп. В соответствии с этим замещенные фталимиды можно подразделить на две группы. К первой относятся ацетамидозамещенные, образующие ряд *I, III, VII, VIII, X*; ко второй — амино- и метиламинозамещенные, образующие ряд *I, IV, V, VI, VIII, IX, X, XI, XII* (3-оксифталимид (*II*) в соответствии со сказанным выше мы исключаем из рассмотрения).

При комнатной и повышенной температурах незамещенный фталимид (*I*) не флуоресцирует ни в газообразном, ни в растворенном состоянии. Замороженный раствор обнаруживает яркое суммарное свечение, спектр которого совпадает со спектром фосфоресценции. Отсюда следует, что в данном случае имеет место только фосфоресценция, в пользу чего свидетельствует также оценка соотношений интенсивности обоих свечений. Из сопоставления спектров суммарного свечения 3-ацетамидофталимида (*III*) и 3,6-диацетамидофталимида (*VII*) со спектрами фосфоресценции этих веществ следует, что в первом случае фосфоресценция составляет главную долю свечения, а во втором — небольшую, хотя и заметную, о чем свидетельствует подъем левой ветви пунктирной кривой суммарного свечения по сравнению с кривой флуоресценции при комнатной температуре. Переход к последующим веществам этого ряда, обладающим спектрами затухания, сопровождается полным исчезновением фосфоресценции и близким совпадением кривых суммарного свечения при 77° К и флуоресценции при 23° К.

В ряду аминозамещенных наиболее сильной фосфоресценцией обладает 3-аминофталимид (*IV*). Относительная интенсивность фосфоресценции этого вещества имеет тот же порядок величины, что и в случае 3,6-диацетамидофталимида (*VII*). При последовательном переходе к 3-монометил- и 3-диметиламинофталимидам (*V* и *VI*) относительная интенсивность фосфоресценции уменьшается настолько, что спектры суммарного свечения при 77° К практически совпадают со спектрами флу-

* Исключение, которое представляет в этом смысле 3-оксифталимид (*II*), подтверждает сделанное в (³) предположение об аномальной природе его спектра флуоресценции.

оресценции при 293 °К. Малая яркость сделала невозможным надежное измерение спектральных кривых фосфоресценции этих веществ. На рис. 1 указаны лишь положения их максимумов. Фосфоресценция раствора первого из веществ (V) всего в 4—5 раз превосходит по интенсивности свечение растворителя, а у вещества VI эти интенсивности становятся почти равными. Заметим, что флуоресценция растворов V—VI довольно интенсивна. В растворах веществ VIII—XII, как уже указывалось, никакого послесвечения не обнаружено.

Использованный нами медицинский эфир не флуоресцирует, но обладает измеримым послесвечением, в 50—100 раз более слабым, чем фосфоресценция 3,6-диацетаминфталимида (VII), и в несколько сот раз более слабым, чем фосфоресценция 3-ацетамидофталимида (III). Максимум спектра свечения эфира расположен около 20000 см⁻¹. Чувствительность использованной аппаратуры позволяет утверждать, что в растворах веществ VIII—XII, характеризующихся спектрами затухания, во всяком случае отсутствует длительное свечение с относительным выходом, превышающим малые доли процента и с длительностью порядка 10⁻³ сек. или большей. Фосфоресценция этих веществ не была обнаружена даже и при визуальных наблюдениях.

Таким образом, показано, что в каждом из рассматриваемых рядов при переходе от фталимида к его замещенным происходит постепенное уменьшение относительной интенсивности фосфоресценции и, наконец, ее исчезновение при переходе от модуляционных спектров к спектрам затухания.

Ацетамидозамещенным (III и VII) свойственна большая относительная интенсивность фосфоресценции, чем аминозамещенным. Заметим в связи с этим, что вещества III и VII отличаются, кроме того, устойчивостью положения спектров поглощения и фосфоресценции по отношению к влиянию растворителя.

Данные о спектрах желательно дополнить измерениями выхода и длительности фосфоресценции исследованных веществ.

Поступило
18 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 21, 172 (1951). ² Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 533 (1951). ³ Б. С. Непорент, В. В. Зелинский, В. П. Клочков, ДАН, 92, 927 (1953). ⁴ Н. А. Борисевич, В. В. Зелинский, Б. С. Непорент, ДАН, 94, 37 (1954). ⁵ Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН, 94, 447 (1954).