СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АМИНО-ПРОИЗВОДНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО β –ТРИКЕТОНА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

А.С. Пилипович

Белорусский государственный университет, г. Минск;
hannapilipovich@gmail.com;
науч. рук. – С. Л. Бондарев, канд. физ-мат. наук, доц.

Проведено исследование внутримолекулярного переноса протона в полярных и неполярных растворах *транс*-2-(4'-диметиламинбензилиденацетил)-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (ДМД) методами ЯМР спектроскопии и люминесценции, а также проведена оценка частоты колебаний протона в водородной связи между карбонильной и гидроксильной группами. Выявлены три формы вещества, которые могут переходить друг в друга при изменении физико-химических характеристик окружения. Рассмотрены также спектрально-люминесцентные свойства ДМД в полимерных пленках.

Ключевые слова: водородная связь; перенос протона; полимерные пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы переноса заряда и переноса протона являются фундаментальными процессами в физике и химии возбужденных состояний органических молекул [1, 2]. Они играют ключевую роль в фотосинтезе и зрении [3]. Органические соединения с переносом заряда и переносом протона находят широкое применение в науке, технике и медицине в качестве люминофоров [4], перспективных материалов для создания элементов молекулярной электроники [5] и лекарственных препаратов [6], органических магнитов и электролюминесцентных органических светодиодов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовался *транс*-2-(4' - диметиламинбензилиденацетил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (ДМД), который был синтезирован канд. хим. наук Пырко А.Н.

Использованные в работе растворители подвергались осушке и перегонке с последующим контролем путем регистрации их спектров поглощения. Полимерные пленки с ДМД в поливиниловом спирте формировали из 6 %-ных растворов ПВС марки Moviol 28-99 (Hoëchest, Германия), растворением в нем хромофора с последующим отливом на кварцевую подложку и высушиванием на воздухе в течение двух суток.

Растворы ДМД с различным значением pH готовились с помощью универсальной буферной смеси, состоящей из смеси уксусной, фосфорной и борной кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для ЯМР в жидкостях характерны большие времена релаксации. Для протонов, например, они лежат в диапазоне 0,1 – 10,0 с. Это обусловливает одно из самых важных достоинств метода ЯМР спектроскопии. В нашем случае время релаксации составляет приблизительно 0,5 мс. Таким образом, обнаруженный в ^1H ЯМР спектре уширенный сигнал в области слабого поля принадлежит протону, который, колеблется с частотой ~ 1кГц. Эти результаты подтверждают тот факт, что между двумя атомами кислорода существует водородная связь, которая указывает на *енольный* характер ДМД в жидком растворе.

Рассмотрим спектрально-люминесцентные свойства ДМД в ДМФ. В этом случае, как следует из Рис. 1, наблюдается сильная зависимость формы и положения спектров флуоресценции от длины волны возбуждения. При ступенчатом изменении $\lambda_{возб.}$ с шагом 20 нм можно выделить 3 люминесцирующих формы с максимумами при 450, 515 и 580 нм. При регистрации в этих максимумах наблюдались спектры возбуждения флуоресценции соответственно с максимумами при 335, 380 и 470 нм.

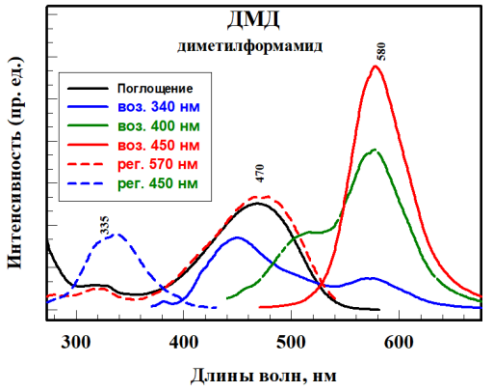

Рис 1. Спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДМД в ДМФ

Первая форма – *енольная*, с водородной связью между атомами гидроксильного и карбонильного кислорода, соответствуют спектры поглощения и флуоресценции в ДМФ с максимумами при 470 и 580 нм (Рис. 1). При этом вся сопряженная система молекулы включает в себя и малое кольцо с водородной связью.

Следующая форма молекулы ДМД в ДМФ характеризуется спектром поглощения с максимумом при $\lambda_{погл.}$ =380 нм и спектром флуоресценции с максимумом при $\lambda_{фл.}$=515 нм. При установлении молекулярной структуры этой спектральной формы необходимо учитывать тот факт, что в сильно полярной среде, к которой принадлежит ДМФ, может происходить переход из *енольной* формы в *катионную* форму. При этом промежуточной формой между *енольной* и *катионной* формами будет ионная форма в виде аниона ДМД-.

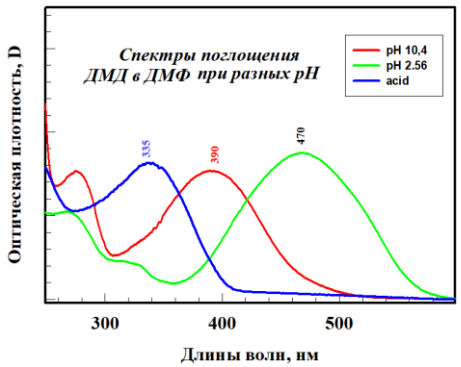

Рис 2. Спектры поглощения ДМД в ДМФ при изменении *pH* среды

Мы предполагаем, что анионная форма ДМД соответствует форме со спектром флуоресценции с максимумом при $\lambda_{фл.}$=515 нм. И наконец, третья коротковолновая спектральная форма с максимумами полос поглощения и флуоресценции при 335 нм и 450 нм может быть обусловлена катионной формой.

Как видно из Рис. 2 при переходе от кислых сред к щелочным ДМД проходит все три формы. Этот результат позволяет использовать ДМД в качестве индикатора кислотно-щелочного равновесия среды.

Спектры поглощения и флуоресценции ДМД в полимерных пленках поливинилового спирта (ПВС) и полистирола (ПСТ), показанные на Рис. 3, указывают на различие в полуширинах их спектров поглощения (3994 и 2821 $см^{-1}$). Этот экспериментальный факт можно объяснить различием в неоднородном распределении молекул ДМД в полимерных матрицах ПСТ и ПВС.

Проведя сравнение спектров ДМД в растворах и пленках, можно предполагать более сильные межмолекулярные взаимодействия в пленках.

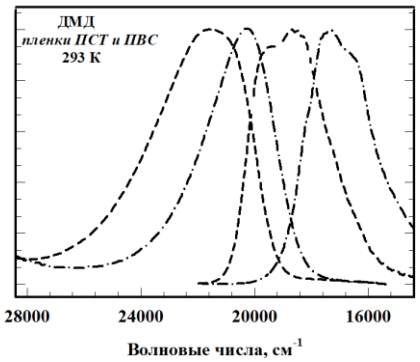

Рис 3. Спектры поглощения и люминесценции ДМД в полимерных пленках ПСТ и ПВС.

Данные, полученные для пленок, носят предварительный характер. Предполагается более детально исследовать их структурные особенности, а также возможности их практического применения в качестве нелинейно-оптических элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами люминесценции и ЯМР-спектроскопии показано, что молекула аминопроизводного циклического -трикетона в зависимости от кислотно-основных свойств среды может находиться в виде трех различных структурных форм. Данное свойство исследованного хромофора может быть использовано в химическом анализе, например, для индикации кислотно-щелочного равновесия среды.

Обнаружены значительные изменения спектрально-люминесцентных свойств ДМД при переходе от растворов к полимерным пленкам. Эти результаты могут быть использованы для получения информации о структурных внутримолекулярных особенностях строения полимеров.

Библиографические ссылки

1. *А.Н. Теренин*. Фотоника молекул красителей. Изд. Наука. Л. 1967.
2. *М.А. Ельяшевич*. Атомная и молекулярная спектроскопия. ИФМЛ, 1962
3. *А.Л. Толстик.* Многоволновые взаимодействия в растворах сложных органических соединений. // Мн.: БГУ, 2002, 159 с.
4. *И.М.Гулис, А.И. Комяк*. Люминесценция. Мн., БГУ, 2009.
5. *А.Н. Пырко, С.Л. Бондарев, И.И. Калоша*. 2003. Патент РБ. № 8132.
6. *С.Л. Бондарев, А.С. Ляхов, А.Н. Пырко*. Кристалл. 2005. № 2. Т. 50. С. 254.