

02

Флуоресценция N,N'-бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамина и его галогенпроизводных в перфторсульфоновой мембране

© Н.А. Лапатин, А.Н. Борисов, В.Н. Пак

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: pakviacheslav@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2018 г.

В окончательной редакции 15.01.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2019 г.

Пленочные люминофоры получены путем сорбции перфторсульфоновой мембраной N,N'-бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамин и его галогенпроизводных из растворов в этаноле. Полосы флуоресценции с максимумами 440–460 nm определяются поляризованным состоянием молекул в мембране. В качестве излучающих предложено считать разрыхляющие состояния $\pi_{(N=C)}^*$ азометиновых фрагментов (HC = N-) молекул.

DOI: 10.21883/OS.2019.05.47650.315-18

Введение

Перфторсульфоновые мембраны относятся к особому типу пористых полимеров, в каркасе которых, состоящем из фторуглеродных и эфирных цепей, формируется непрерывная система наноразмерных каналов и полостей, „обрамленных“ связанными сульфогруппами [1–3]. Благодаря высокой протонной проводимости мембраны до настоящего времени исследуются и применяются в качестве твердых электролитов в низкотемпературных топливных элементах. Вместе с тем доступность внутреннего пространства для жидкостей и газов в сочетании с высокой активностью функциональных групп $-SO_3H$ и прозрачностью мембран предоставляют широкие возможности их модифицирования с целью получения активных оптических сред. Тем не менее указанное направление до сих пор не получило должного развития и частично отражено лишь в наших работах [4–6]. Предварительно установлено, что сорбция мембраной ряда органических молекул сопровождается их значительной поляризацией и проявлением спектроскопических свойств, отличных от таковых в твердом и растворенном состояниях.

Известно [7–9], что положение и интенсивность полос флуоресценции ароматических азометиновых оснований в области 450–500 nm оказываются весьма чувствительными к окружению. В настоящей работе в качестве „гостевых“ соединений в мембране использованы ароматический азометин N_2O_2 -типа-N,N'-бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамин ($H_2salpn-1,3$) и его галогенпроизводные (рис. 1). Практическая задача получения пленочных люминофоров фиолетово-синего свечения сочетается в этом случае с выявлением особенностей „стесненного“ состояния крупных молекул и характера поляризующего действия на них стенок каналов и полостей мембраны.

Экспериментальная часть

Мембраны МФ-4СК отечественного производства толщиной 0.25 mm очищали кипячением в концентрированной азотной кислоте в течение 2.5–3 h с последующим промыванием дистиллированной водой до отсутствия кислой реакции. Сорбцию азометиновых оснований, полученных и охарактеризованных ранее [8,9], контролировали фотометрически по снижению концентрации их $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ растворов в этаноле в ходе контакта с пластинками мембран. Закрепленное состояние молекул устойчиво, что подтверждается сохранением их спектров в мембранах в ходе длительного промывания как спиртом, так и водой. Спектры поглощения растворов и модифицированных мембран записывали на спектрофотометре „Shimadzu UV-2550“. Люминесценцию регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра „Флюорат-02-Панорама“ при возбуждении в максимумах полос поглощения молекул оснований.

Результаты и обсуждение

Равновесные значения сорбции азометиновых оснований из спиртовых растворов достигаются в течение 1.5–2 h. Присутствие атомов галогенов в азометинах ограничивает процесс, так что в ряду

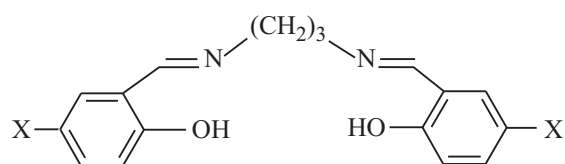


Рис. 1. Структурная формула исследованных азометиновых оснований: $H_2salpn-1,3$ (X = H), $H_25-Cl-salpn-1,3$ (X = Cl), $H_25Br-salpn-1,3$ (X = Br).

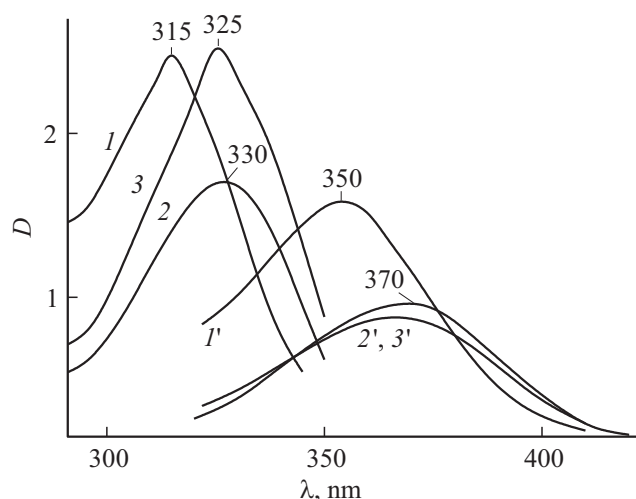
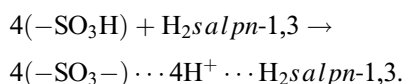


Рис. 2. Спектры поглощения оснований в растворах (1–3) и мембранах (1'–3'); 1, 1' — $H_2salpn-1,3$; 2, 2' — $H_25-Cl-salpn-1,3$; 3, 3' — $H_25Br-salpn-1,3$. Трехзначные цифры у кривых — положения максимумов в нанометрах.

$H_2salpn-1,3$ – $H_25Cl-salpn-1,3$ – $H_25Br-salpn-1,3$ с увеличением размера и массы молекул наблюдается значительное снижение сорбции ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$): 12–4.5–3. Установленные значения в сопоставлении с содержанием сульфогрупп мембраны ($0.84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ [4–6]) отражают серьезные стерические затруднения диффузии и размещения крупных молекул в узких полостях носителя. Тем не менее результаты сорбции можно считать вполне значимыми, поскольку (в допущении ее отсутствия) простая пропитка мембран (объем порового пространства $\sim 0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [4–6]) используемыми $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ растворами оснований обеспечила бы их содержание лишь на уровне $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Проявление азометинов как тетрадентантных оснований состоит в их способности допировать электронную плотность. Соответственно закрепление молекул в мембране с высокой вероятностью имеет „многоточечный“ характер. Так, частичным переносом электронной плотности атомов азота и кислорода $H_2salpn-1,3$ на протонированные атомы водорода сульфогрупп может быть обеспечено образование четырех „якорных“ связей:



Отражением поляризации (по существу протонирования) сорбированных азометинов служат значительные смещения полос поглощения относительно состояния в растворах (рис. 2). Приведение лишь длинноволновой части спектров связано с высокой концентрацией молекул в мембране, затрудняющей надежную регистрацию максимумов полос в УФ области. Так, например, в случае конкретной пластинки с массой 0.0667 г, толщиной 0.025 см и внешней поверхностью 1 cm^2 при содержании хлорпроизводного азоме-

тина $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ его эффективная концентрация в мембране $\sim 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ оказывается на два порядка выше, чем в растворе. При этом значение оптической плотности $D = 1$ в максимуме 350 нм полосы поглощения (рис. 2) отвечает коэффициенту экстинкции $\epsilon \sim 3.3 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, сопоставимому с величиной $9.77 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для состояния молекул в растворе.

Соразмерные длинноволновые сдвиги полос поглощения азометинов при их сорбционном закреплении (рис. 2) слабо зависят от присутствия в них атомов галогенов, что служит указанием на основную роль азометиновых фрагментов ($HC = N-$) и OH -групп в образовании связей с мембраной. Перенос электронной плотности неподеленных пар атомов кислорода на протоны сульфогрупп сопровождается закономерным упрочением связей $O-H$. При этом неизбежно частичное ослабление π -взаимодействий в арильной части оснований и соответственно наблюдаемое длинноволновое смещение спектров поглощения азометинов в мембране (рис. 2). Присутствие галогенов в свою очередь способствует ослаблению связей в сопряженных кольцах молекул, что проявляется в положении полос как в растворах, так и мембране (рис. 2).

Характерно, что обнаружить флуоресценцию спиртовых растворов азометинов при комнатной температуре не удастся (по всей видимости, из-за взаимодействий молекул с растворителем), тогда как флуоресценция модифицированных ими мембран проявляется вполне надежно (рис. 3). С присутствием атомов галогенов связаны небольшие смещения полос флуоресценции. При этом в случаях $H_2salpn-1,3$ и $H_25Cl-salpn-1,3$ наблюдается близкая интенсивность свечения, несмотря на значительное различие содержания молекул в мембране. Менее яркое спектральное проявление связанной формы $H_25Br-salpn-1,3$ может быть связано с тем, что

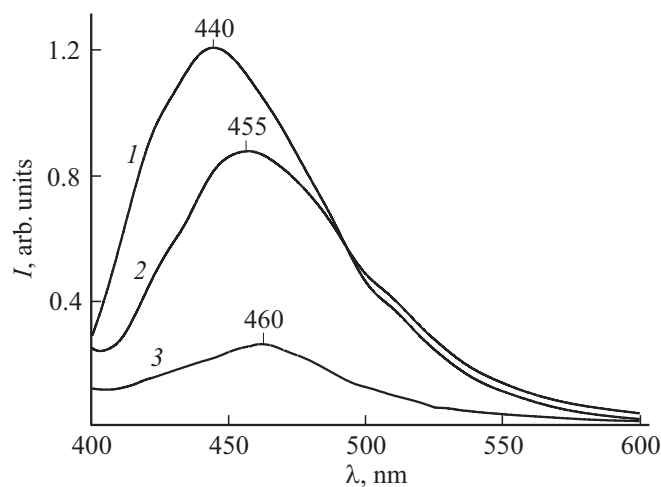


Рис. 3. Спектры флуоресценции мембран, модифицированных азометинами: 1 — $H_2salpn-1,3$; 2 — $H_25-Cl-salpn-1,3$; 3 — $H_25-Br-salpn-1,3$. Трехзначные цифры у кривых — положения максимумов в нанометрах.

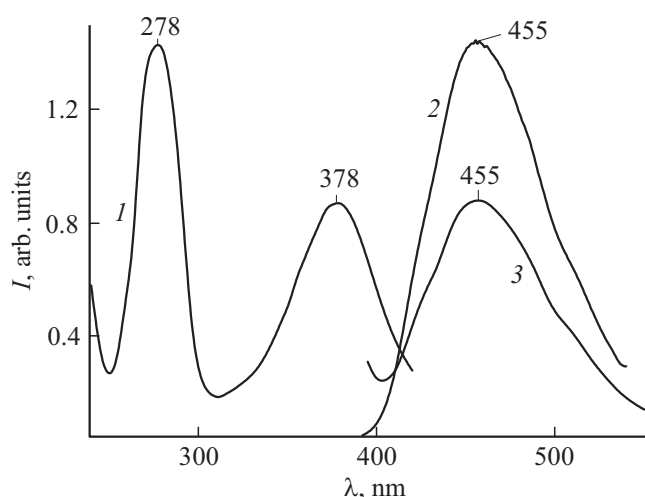


Рис. 4. 1 — спектр возбуждения флуоресценции $H_{25}Cl\text{-salpn-1,3}$ в мембране; 2, 3 — флуоресценция при возбуждении светом с длиной волны 278 и 378 nm соответственно. Трехзначные цифры у кривых — положения максимумов в нанометрах.

присутствие тяжелого атома брома повышает вероятность интеркомбинационной конверсии возбужденных состояний молекулы в триплетную систему уровней, конкурирующую с флуоресценцией.

Поляризация молекул в мембране в значительной степени определяется реакционной способностью азометиновых фрагментов ($HC=N-$), что дает основание считать их ответственными за наблюдаемую флуоресценцию. Показательно в связи с этим, что при сохранении положения полос флуоресценции ее интенсивность существенно возрастает при возбуждении в области коротких волн; на рис. 4 это показано на примере мембраны, модифицированной $H_{25}Cl\text{-salpn-1,3}$. В рамках предварительного анализа будем полагать, что освещение в полосе с $\lambda_{max} = 378$ nm вызывает активное заселение электронами разрыхляющих уровней $\pi^*_{(N=C)}$, составленных преимущественно орбиталями азометиновых фрагментов молекулы. Указанные переходы сопровождаются значительным локальным ослаблением связей $N=C$ и соответственно снижением энергии состояний $\pi^*_{(N=C)}$. Именно временем релаксации связей $N=C$ с высокой вероятностью определяется задержка электронов в возбужденном состоянии с последующим высвечиванием. В этом смысле переходы с уровней, составленных преимущественно π^* -орбиталями арильной части молекулы, не проявляются в свечении, поскольку основная часть энергии возбуждения распределяется по кольцам сопряжения, не вызывая серьезного возмущения их структуры. Допустимо полагать, что уровни $\pi^*_{(N=C)}$ с локализованными на них электронами фиксированы по энергии и стабилизируются на величину ~ 1.2 eV, отвечающую зазору между максимумами полос флуоресценции и возбуждения (рис. 4). Заселе-

ние излучательных уровней $\pi^*_{(N=C)}$ может активно осуществляться путем переноса электронов из высоколежащих состояний, что соответствует сохранению положения полосы флуоресценции и повышению ее интенсивности при возбуждении в максимуме 278 nm (рис. 4).

Заключение

Пленочные композиты, обладающие флуоресценцией с максимумами 440–460 nm, получены путем сорбционного модифицирования перфторсульфоновой мембраны N,N' -бис(салицилиден)-1,3-пропилендиамином и его галогенпроизводными. Приведена качественная интерпретация соотношения спектров поглощения и флуоресценции. В качестве излучающих предложено считать разрыхляющие состояния $\pi^*_{(N=C)}$ азометиновых фрагментов молекул.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Список литературы

- [1] Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 1687. doi 10.1002/pol.1981.180191103
- [2] Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535. doi 10.1021/cr0207123
- [3] Kristensen M.B., Catalano J., Haldrupa S., B/v elsk/y P., Tomáš M., Bontien A. // J. Membr. Sci. 2018. V. 545. P. 275. doi 10.1016/j.memsci.2017.09.079*
- [4] Пак В.Н., Курова А.А., Борисов А.Н. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1374. Pak V.N., Kurova A.A., Borisov A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 8. P. 1782. doi 10.1134/S1070363217080242
- [5] Пак В.Н., Курова А.А., Борисов А.Н. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 998. Pak V.N., Kurova A.A., Borisov A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 6. P. 1217. doi 10.1134/S1070363217060184
- [6] Пак В.Н., Курова А.А., Шилов С.М. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1487. Pak V.N., Kurova A.A., Shilov S.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 9. P. 1524. doi 10.1134/S1070363212090113
- [7] Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. N 15–16. P. 2093. doi 10.1016/j.ccr.2006.02.007
- [8] Свирихин М.С., Пузык М.В., Борисов А.Н. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 3. С. 371. Svirihin M.S., Puzyk M.V., Borisov A.N. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. N 3. P. 343. doi 10.1134/S0030400X16090216
- [9] Борисов А.Н., Пузык М.В., Ардашева Л.П., Пак В.Н. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 6. С. 886. Borisov A.N., Puzyk M.V., Ardasheva L.P., Pak V.N. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 6. P. 889. doi 10.1134/S0030400X1712-0049