

УДК 541.49:546.65:535.37

Влияние строения амидоэфиров и амидогидразидов имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты на их люминесцентные свойства

О. В. Снурникова, А. В. Гулида, А. Ю. Коровин, Н. В. Русакова,
Ю. Э. Иванов, А. А. Яволовский, Г. Л. Камалов

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина. E-mail: gerbert_kamalov@ukr.net

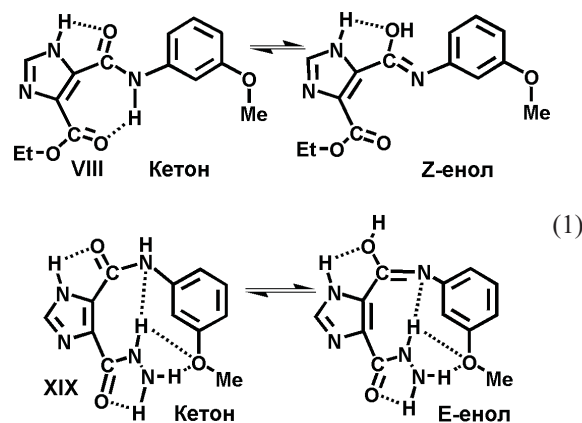
Установлено, что незамещенные амиды имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты характеризуются большими (до 15000 см^{-1}) стоксовыми сдвигами. Обнаружено подобие структурных факторов, определяющих характер переходов молекул эфиров и гидразидов в исходном и возбужденном состояниях. Обсуждается влияние липофильности изученных соединений на величины стоксовых сдвигов и квантовые выходы флуоресценции.

Ключевые слова: имидазол-4,5-дикарбоновая кислота; амиды; эфиры; гидразиды; флуоресценция; стоксов сдвиг; квантовый выход; корреляция.

Производные имидазола интенсивно исследуются в качестве перспективных компонентов сенсорных систем, молекулярных электронных приборов, нелинейных оптических материалов, маркеров (зондов) для анализа биологических материалов и т. п. Введение в такие гетероциклы ароматических (гетероароматических) фрагментов может приводить к увеличению стоксова сдвига (anomalous Stokes shifts, $\Delta\nu_{St} > 5000\text{ см}^{-1}$) флуоресценции [1—5]. При этом излучение флуоресцентного зонда (или маркера) смещается в область большей прозрачности биоматериала, что способствует увеличению контрастности и, соответственно, эффективности анализа. Например, для имидазол-5-винилбензиндольных систем, которые являются основой для создания pH-зависимых люминофоров, величина $\Delta\nu_{St}$ достигает 11000 см^{-1} при квантовом выходе флуоресценции $\phi_{fl} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ [6]. Кроме того, чувствительность величин $\Delta\nu_{St}$ к межмолекулярным взаимодействиям и полярности среды часто используют для определения полярности окружения флуорофора.

Ранее мы обнаружили [7], что интенсивность флуоресценции N-замещенных амидоэфиров и амидогидразидов имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (таблица) удовлетворительно коррелирует с величинами дескриптора $C\lg P$ (рассчитанный логарифм липофильности, ChemDraw Ultra 9.0). Вместе с тем,

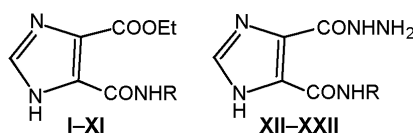
учитывая возможность амидо-иминольной (кето-енольной) таутомерии



мы предположили, что флуоресценция соединений I—XXII является результатом взаимодействия поглощаемого света с равновесной смесью кетонных (ket) и енольных (en) форм, соотношение и структура которых определяют в конечном итоге спектральную картину. Отметим, что наличие в растворах изученных соединений двух равновесных излучающих форм подтверждается биэкспоненциальным характером времени затухания флуоресценции (τ).

Так, в случае метоксифенильных производных VIII, XVIII и XIX (таблица) обнаружено, что для

Спектрально-люминесцентные характеристики производных амидоэфиров (I—XI) и амидогидразидов (XII—XXII) имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты



Соединение	R	Поглощение		$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см^{-1}	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		λ_{I} , нм (lg ϵ)	$\lambda_{\text{II}}/\lambda_{\text{III}}$, нм (lg ϵ)			
Эфиры						
I	H	259 (4,0)	—	418	14687	3,7
II	C_6H_5	262 (3,8)	294 (4,3)	405	9320	3,9
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	260 (4,0)	281 (3,7)	405	10900	6,8
IV	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	255 (4,1)	293 (4,2)	424	10550	2,0
V	$2\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	255 (4,0)	282 (3,9)	414	11310	5,4
VI	$3\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	254 (4,0)	297 (4,0)	416	9630	6,0
VII	$2\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	255 (3,8)	306 (4,0)	410	8290	4,1
VIII	$3\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	251 (4,0)	299 (4,0)	407	8875	6,5
IX	$4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	256 (4,0)	299 (4,0)	409	8995	5,1
X	2-Py	264 (4,1)	273 (4,1); 293 (4,2)	340; 410	9740	4,1
XI	4-Py	252 (4,1)	263 (4,2); 286 (4,3)	366; 392	7640	3,6
Гидразиды						
XII	H	260 (3,8)	—	411	14072	8,3
XIII	C_6H_5	260 (3,8)	289 (4,5)	407	10030	5,5
XIV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	261 (4,4)	273 (3,8)	407	12060	4,4
XV	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$	267 (3,9)	287 (4,2)	430	11590	4,1
XVI	$4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$	269 (3,8)	290 (4,5)	413	10270	3,0
XVII	$2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	278 (3,1)	345 (3,8)	424	5400	3,1
XVIII	$2\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	285 (4,0)	303 (4,5)	408	8490	3,1
XIX	$3\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	262 (3,9)	300 (4,3)	408	8825	2,9
XX	$4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$	265 (3,8)	294 (4,1)	410	9620	5,2
XXI	$3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	275 (3,0)	343 (4,0)	426	5680	3,2
XXII	4-Py	252 (3,8)	260 (3,9); 287 (4,0)	386; 405	8530	2,6

эфира VIII времена жизни составляют $\tau_1 = (4,0 \pm 0,1)$ нс и $\tau_2 = (8,1 \pm 0,2)$ нс, а для гидразидов XVIII и XIX $\tau_1 = (4,3 \pm 0,2)$ нс и $(3,7 \pm 0,1)$ нс, $\tau_2 = (9,9 \pm 0,2)$ нс и $(8,4 \pm 0,3)$ нс соответственно. Выявлено также [7], что при сопоставлении величин $\Phi_{\text{фл}}$ большинства обсуждаемых соединений с их липофильностью обнаруживается параболическая зависимость, где ket-формы гидразидов ($C \lg P \leq 0$) и эфиров ($C \lg P \geq 0$) составляют соответственно левую и правую ветви параболы.

В настоящем сообщении мы уделили особое внимание влиянию состава и строения арильных заме-

стителей в амидном фрагменте соединений I—XXII на величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ и $\Phi_{\text{фл}}$ люминесценции в метаноле.

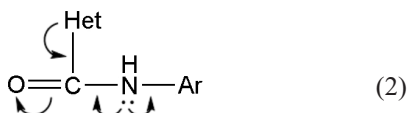
Экспериментальная часть

Соединения I—XXII синтезированы согласно [8] с незначительными изменениями касательно выделения и очистки целевых продуктов. Метанол предварительно очищали согласно [9]. Спектры поглощения в УФ и видимой областях регистрировали на спектрофотометрах «Specord M40 UV/VIS» и «ULAB S261 UV/VIS». Спектры возбуждения и флуоресценции записывали при комнатной температуре на спект-

рофлуориметре «Fluorolog FL 3-22», «Horiba Jobin Yvon» (безозоновая Хе-лампа 450 Вт). Спектрально-люминесцентные исследования соединений проводили аналогично [7] в метанольных растворах с концентрацией 10^{-6} — 10^{-3} моль/л. Оптическая плотность образцов в максимуме спектров поглощения не превышала 0,05 для устранения эффектов внутреннего фильтра (перепоглощения). Спектры возбуждения и люминесценции были откорректированы с учетом распределения излучения ксеноновой лампы и чувствительности ФЭУ с помощью программного обеспечения. Величины $\phi_{\text{фл}}$ рассчитывали согласно [10] с использованием в качестве эталона раствора сульфата хинина ($\phi_0 = 0,057$). Величины $\Delta\nu_{\text{St}}$, см^{-1} рассчитаны по разнице длин волн максимумов. В случае арильных (гетероарильных) производных, спектры поглощения которых содержат две или три полосы, величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ рассчитаны для длинноволновых полос λ_{II} и λ_{III} (см. таблицу) соответственно.

Результаты и обсуждение

Согласно таблице изученные соединения характеризуются достаточно высокими величинами $\Delta\nu_{\text{St}}$ (от $5,4 \cdot 10^3$ до $15,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), максимум которых проявляется незамещенными амидами **I** и **XII**. Характерно, что замещение амидного атома водорода как в эфире **I**, так и в гидразиде **XII** приводит к заметному снижению величин $\Delta\nu_{\text{St}}$ независимо от природы соответствующего заместителя. Большая чувствительность $\Delta\nu_{\text{St}}$ к влиянию этого фактора отмечается для гидразидов ($\text{max/min} = 2,6$), тогда как в ряду эфиров соотношение $\text{max/min} = 1,9$. Для гидразида **XII** характерна и наибольшая величина $\phi_{\text{фл}}$, а в ряду эфиров $\phi_{\text{фл}}$ максимален в случае бензильного производного **III**. Вместе с тем чувствительность величин $\phi_{\text{фл}}$ гидразидов к изменению природы заместителей R (таблица) практически такая же, как у эфиров — $\text{max/min} = 3,2$ и $3,4$ соответственно. Обращает на себя внимание и то, что для соединений **I**—**III** и **XII**—**XIV** наблюдается следующее влияние характера R на величины $\Delta\nu_{\text{St}}$: $\text{H} \gg \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5$.



Не исключено, что эту тенденцию можно объяснить отсутствием лишь в первых двух случаях (атом водорода и sp^3 -атом метиленового углерода бензила) так называемого конкурентного сопряжения амидного атома азота с карбонильной группой и арилом (Ar), что, в свою очередь, будет сказываться на распределении электронной плотности в амидном и

имидазольном (Het) фрагментах как в исходном, так и в возбужденном состояниях молекулы. Интересно, что наличие атома хлора (**IV**) или брома (**XV**) в положении 4 фенила приводит к заметному ($>1000 \text{ см}^{-1}$) увеличению $\Delta\nu_{\text{St}}$ (таблица) в сравнении с N-фенилзамещенными соединениями **II** и **XIII** соответственно. Большая величина $\Delta\nu_{\text{St}}$ для бромида **XV** может быть объяснена большей поляризуемостью (и меньшей степенью p — π -сопряжения) $4p$ -орбиталей атома брома в сравнении с $3p$ -орбиталями атома хлора. Характерно также, что в случае эфиров **VII**—**IX** и гидразидов **XVIII**—**XX** с фрагментом $>\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$ четко прослеживается (таблица) закономерное влияние положения электронодонорного заместителя на величины $\Delta\nu_{\text{St}}$: $\text{orto} < \text{meta} < \text{para}$. Примечательно, что в обеих группах величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ не превышают таковые для соединений **II** и **XIII** соответственно, и причиной обсуждаемого может быть меньшая (в сравнении с атомами Cl и Br) поляризуемость (и большая степень p — π -сопряжения, более низкий уровень MO) $2p$ -орбиталей атома кислорода MeO-групп. Вместе с тем заметное уменьшение (почти вдвое) величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ гидразидов **XVII** и **XXI** в сравнении с **XIII** (таблица) отмечается при введении в положения 2 и 3 фенила последнего электроноакцепторной нитрогруппы. При этом для нитросоединений **XVII** и **XXI** величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ мало отличимы, что можно объяснить отсутствием в данном случае так называемого прямого полярного сопряжения [11] этих нитрогрупп с амидным атомом азота.

При сопоставлении влияния N-толильных заместителей на величины $\Delta\nu_{\text{St}}$ (таблица) видно, что для эфиров **VI** и **II** стоксовы сдвиги также весьма близки. Аналогичное отмечается и для гидразидов **XVI** и **XIII**. Однако в случае 2-N-толилзамещенного эфира **V** величина $\Delta\nu_{\text{St}}$ на $2,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ выше таковой для эфира **II**. Не исключено, что наблюдаемое обусловлено своеобразным *ortho*-эффектом метила, нарушающего планарность фрагмента $>\text{N}$ -арил и, как следствие, снижающего степень участия такого арила в конкуренции (см. выше) за p -электронную пару амидного атома азота. Отметим также, что замещение фенила в эфире **II** и гидразиде **XIII** (таблица) на 4-пиридил (4-Py) приводит к сходному уменьшению ($(1,5 \div 1,7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) величин $\Delta\nu_{\text{St}}$ эфира **XI** и гидразида **XXII**. Вместе с тем для 2-Py-производного **X** величина $\Delta\nu_{\text{St}}$ (таблица) близка к таковой для эфира **II**.

В целом можно констатировать, что при наличии в амидном фрагменте рассмотренных соединений одинаковых заместителей R последние оказывают практически одинаковое влияние на изменение стоксовых сдвигов, что подтверждается зависимостью

$\Delta\nu_{St} \cdot 10^3 (\text{Hydraz}) = (0,9 \pm 0,1)\Delta\nu_{St} \cdot 10^3 (\text{Ester}) + (1,8 \pm 0,9) \cdot 10^3$
 ($R^2 = 0,94$; $N = 7$; $Sy = 0,6 \cdot 10^3$, где R^2 — коэффициент детерминантности; N — число элементов выборки; Sy — дисперсия функции), подчеркивающей близкий характер структурных факторов, определяющих энергетику соответствующих переходов молекул эфиров I—III, VII—IX и XI, а также гидразидов XII—XIV, XV—XX и XXII как в исходном, так и в возбужденном состояниях. Примечательно, что при включении в указанную выборку пары 3- и 4-толильных производных VI и XVI теснота линейной связи ($R^2 = 0,94$; $N = 8$) между сопоставляемыми величинами остается (в соответствии со шкалой Чеддока [12]) очень высокой. Однако при включении в ту же выборку пары 2- и 4-толильных производных V и XVI качество обсуждаемой корреляции заметно снижается ($R^2 = 0,84$; $N = 9$), что не противоречит изложенному выше аргументу *орто*-эффекта метила. Иными словами, метильные заместители в положениях 3 и 4 N-толильных производных практически не оказывают влияния на изменение величин $\Delta\nu_{St}$ соответствующих N-фенильных производных.

Вместе с тем трудно говорить о подобии характера влияния структурных факторов эфиров и гидразидов на величины $\phi_{фл}$ изученных соединений. Так, в случае N-(метоксифенил)производных эфиров VII—IX (таблица) величины $\phi_{фл}$ близки либо выше (при этом *орто* < *пара* < *мета*), чем у эфира II, в противоположность соответствующим гидразидам, для которых обнаруживается следующее: XVIII \approx XIX < XX \approx XXI. Заметно выше (в сравнении с эфиром II) и $\phi_{фл}$ для эфиров V и VI (таблица), в то время как в случае гидразида XVI величина $\phi_{фл}$ почти в 2 раза ниже в сравнении с N-фенилзамещенным гидразидом XIII. Примечательно также, что в ряду гидразидов XVI—XIX и XXI, независимо от характера (природы) и положения заместителя в ариле, $\phi_{фл}$ практически одинаковы и заметно ниже такового для соединения XIII. С большой осторожностью можно предположить, что наблюдаемое обусловлено заметной N-донорностью гидразидного фрагмента (см. схему (1)), способного за счет тесных внутримолекулярных N-взаимодействий нивелировать влияние соответствующих N-акцепторных полярных заместителей. Отметим также существенное отличие от изомеров XVIII и XIX 4-МеО-фенилпроизводного XX, $\phi_{фл}$ для которого (таблица) подобен гидразиду XIII. И наконец, обращает внимание уменьшение $\phi_{фл}$ вдвое при замене Ph в гидразиде XIII на 4-Рy (XXII), в то время как аналогичное для эфира II практически не приводит к изменению $\phi_{фл}$ эфира XI.

Нам удалось выделить два смешанных (содержащих как эфиры, так и гидразиды) семейства (рис. 1) с

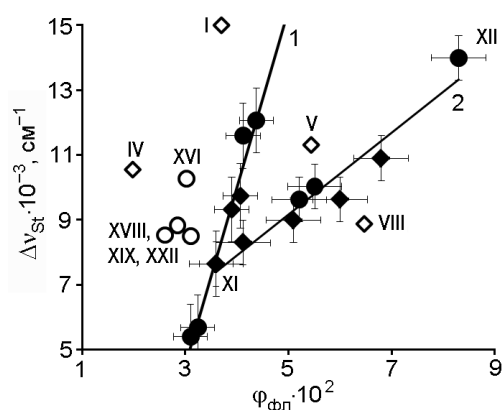


Рис. 1. Сопоставление стоксовых сдвигов и квантовых выходов люминесценции амидоэфиров (◆, ◇) и амидо-гидразидов (●, ○) имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты. Приведены планки погрешностей со стандартными ошибками.

высокой теснотой линейной связи между величинами (2/3 всей выборки) $\Delta\nu_{St}$ и $\phi_{фл}$. Примечательно, что семейство 1 ($R^2 = 0,94$) составляют в основном соединения с электрооакцепторными заместителями, характеризующиеся меньшими и близкими величинами $\phi_{фл}$ (max/min = 1,4), в то время как соединения семейства 2 ($R^2 = 0,97$) отличаются большим интервалом $\phi_{фл}$ (max/min = 2,3). Отметим также, что в семействе 1 доминируют гидразиды, а в семействе 2 — эфиры. При этом эфир XI может быть отнесен к обоим семействам без ухудшения качества корреляций. Что касается не входящих в семейства 1 и 2 восьми (по 4 эфира и гидразида) соединений (1/3 выборки), то соответствующие им точки (рис. 1) в большей или меньшей степени довлеют к обсуждаемым семействам, что требует дополнительных уточнений. Не исключено, что одной из причин наблюдаемого может быть заметный вклад соответствующих en-форм (см. выше) этих соединений.

Ранее мы отмечали [7], что, поскольку липофильность (P) определяется разнообразными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, дескриптор $C \lg P$ (см. выше) может быть использован для исследования зависимостей структура — свойство. Из рис. 2, а можно видеть, что сопоставление в координатах $C \lg P$ — $\Delta\nu_{St}$ позволяет выделить три семейства, характеризующихся высокой теснотой ($0,96 \geq R \geq 0,95$) линейной связи. Примечательно, что в семейство 1 (1/2 выборки), в котором доминируют эфиры, включаются два гидразида XVII и XXII (таблица), N-акцепторные нитрогруппы которых могут способствовать стабилизации их en-форм. Семейство 2 (7 соединений) состоит исключительно из гидразидов, а наклоны прямых 1 и 2 (рис. 2, а)

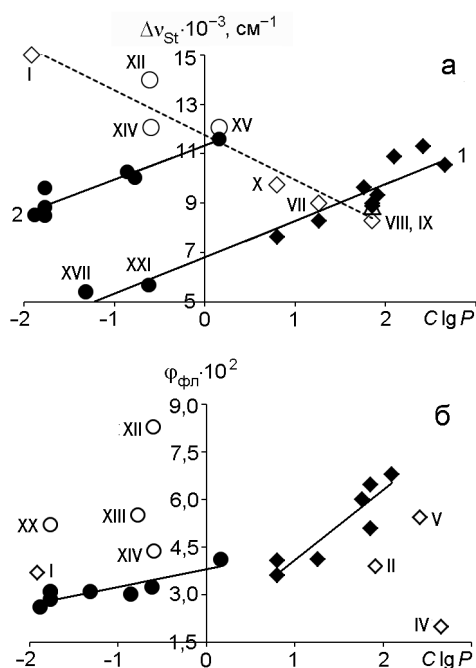


Рис. 2. Сопоставление стоксовых сдвигов (а) и квантовых выходов (б) люминесценции амидоэфиров (◆, ◇) и амидогидразидов (●, ○) имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты с их липофильностью (кето-формы, см. текст).

практически одинаковы (1,5 и 1,4 соответственно), что ожидаемо, учитывая подобие структурных факторов, определяющих величины $\Delta\nu_{St}$ (см. выше) эфиров и гидразидов. Вместе с тем неожиданным оказалось смешанное семейство 3 (рис. 2, а) с антибатной связью между сопоставляемыми величинами и точками пересечения с семействами 2 и 1, соответствующими гидразиду XV и эфиру VII. Трудно сказать, обусловлена ли наблюдаемая антибатность иными факторами (механизмом), отличными от таковых, определяющих $\Delta\nu_{St}$ соединений семейств 1 и 2. При сопоставлении величин $C \lg P$ и $\phi_{фл}$ (рис. 2, б) обнаруживаются два однородных семейства с приемлемой теснотой линейной связи ($0,91 \geq R \geq 0,90$), включающих по 7 эфиров и гидразидов. Обращает на себя внимание бóльшая (в сравнении с гидрофильными гидразидами) чувствительность величин $\phi_{фл}$ гидрофобных эфиров (наклоны прямых отличаются в 4 раза) к изменению их липофильности, что не противоречит высказанному выше предположению о нивелирующей роли гидразидного фрагмента. Отметим также, что выбросы точек, соответствующих эфирам (рис. 2, б), подобны наблюдаемому на рис. 1, в то время как для гидразидов состав такой выборки заметно отличается.

В последующих публикациях мы постараемся детальнее обсудить вопросы, затронутые в настоящей работе.

Исследование проведено в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства» (проекты № 16-12 и № 34-14).

Литература

1. Дорошенко А. О. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. — 2004. — № 626. Химия. — **11**, № 34. — С. 93.
2. Sednev M. V., Belov V. N., Hell S. W. // Methods and Appl. Fluoresc. — 2015. — **3**, N 4. — P. 042004.
3. Nikolov P., Fratev F., Stoyanov S. et al. // Z. Naturforsch. A. — 1981. — **36**. — P. 191.
4. Брень В. А., Толыгин И. Е., Тихомирова К. С. и др. // Химия гетероцикл. соединений. — 2014. — **50**, № 12. — С. 1814.
5. De Rijke E., Joshi H. C., Sanderse H. R. et al. // Anal. chim. acta. — 2002. — **468**. — P. 3.
6. Berezin M., Kao J., Achilefu S. // Chem. Eur. J. — 2009. — **15**, N 14. — P. 3560.
7. Камалов Г. Л., Явловский А. А., Русакова Н. В. и др. // Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства / Под ред. В. Д. Походенко. — К. : Академперіодика, 2016. — С. 22.
8. Иванов Э. И., Богатский А. В., Иванова Р. Ю. // Укр. хим. журн. — 1983. — **49**, № 12. — С. 1301.
9. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. — М. : Мир, 1966.
10. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al. // J. Luminescence. — 1997. — **75**, N 2. — P. 149.
11. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. — М. : Высш. шк., 1974.
12. Еришов Э. Б. Экономика и математические методы. — М. : ЦЕМИ РАН, 2002. — Т. 38, Вып. 3. — С. 107.

Поступила в редакцию 9 июля 2018 г.

В окончательном варианте 24 октября 2018 г.

Вплив будови амідоестерів та амідогідразидів імідазол-4,5-дикарбонової кислоти на їх люмінесцентні властивості

О. В. Снурникова, А. В. Гулида, О. Ю. Коровін, Н. В. Русакова, Ю. Е. Іванов, А. О. Явловський, Г. Л. Камалов

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна. E-mail: gerbert_kamalov@ukr.net

Встановлено, що незаміщені аміди імідазол-4,5-дикарбонової кислоти характеризуються великими (до 15000 см⁻¹) стоксовими зсувами. Виявлено подібність структурних факторів, що визначають характер переходів молекул естерів і гідразидів у вихідному і збудженому станах. Обговорюється вплив ліпофільності вивчених сполук на величини стоксових зсувів і квантових виходів флуоресценції.

Ключові слова: імідазол-4,5-дикарбонова кислота; аміди; естери; гідразиди; флуоресценція; стоксів зсув; квантовий вихід; кореляція.

Effect of the Structure of Amidoesters and Amidohydrazides of Imidazole-4,5-dicarboxylic Acid on Their Luminescent Properties

O. V. Snurnikova, A. V. Gulida, A. Yu. Korovin, N. V. Rusakova, Yu. E. Ivanov, A. A. Yavolovskii, G. L. Kamalov

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
Luystdorfska Doroha, 86, Odesa 65080, Ukraine. E-mail: gerbert_kamalov@ukr.net

It is established that unsubstituted amides of imidazole-4,5-dicarboxylic acid are characterized by large (up to 15000 cm⁻¹) Stokes shifts. The similarity of structural factors determining the character of transitions of the molecules of esters and hydrazides in the initial and excited states was found. The effect of the lipophilicity of the studied compounds on the values of Stokes shifts and fluorescence quantum yields is discussed.

Key words: imidazole-4,5-dicarboxylic acid; amides; esters; hydrazides; fluorescence; Stokes shift; quantum yield; correlation.