

кумарина. Для таких структур построены схемы электронно-возбужденных состояний, оценены константы фотофизических процессов (рис. 1, а).

Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых кумаринов

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм ($\nu_{\text{погл}}$, см^{-1})	$\Delta\nu_{\text{ст}}$, см^{-1}	$\Phi_{\text{фл}}$
KI	Гексан	376 (26600)	458(21830)	4770	~1
	ДМСО	388 (25770)	470 (21270)	4500	
KII	Гексан	368 (27170)	432 (23150)	4020	0,78
	ДМСО	368 (27170)	452 (22120)	5050	0,54
KIII	Толуол	392 (25500)	502 (19920)	5580	0,42
	ДМСО	390 (25640)	458 (21830)	3810	0,01

Экспериментальные и расчетные спектры поглощения кумаринов достаточно хорошо коррелируют между собой. Расхождение в положении полос поглощения для всех соединений не более 1500 см^{-1} . Исходя из рассчитанных значений констант скоростей фотопроцессов, можно оценить значения квантового выхода флуоресценции. Во всех случаях квантовый выход равен 0,9.

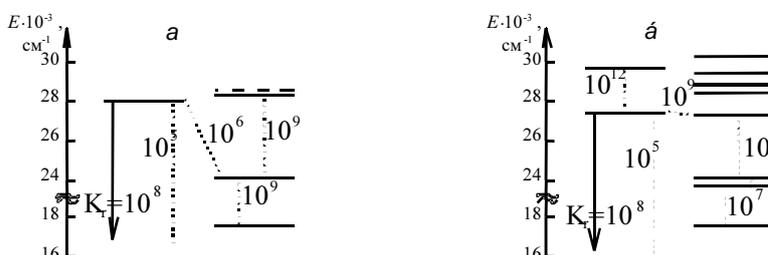


Рис. 1. Схемы электронно-возбужденных состояний молекул: а – KI, KII, KIII – плоская геометрия; б – KIII – плоскость заместителя в 3-м положении перпендикулярна плоскости кумарина. Сплошные линии – состояния $\pi\pi$ -природы, пунктирная – $n\pi$ -природы. Вертикальные пунктирные линии – безызлучательные переходы (c^-)

Однако из эксперимента квантовый выход флуоресценции KIII в ДМСО равен 0,01 и не согласуется с рассчитанным значением. Для объяснения этого факта мы проанализировали изменение заселенностей связей. Оказалось, что в возбужденном состоянии значительно возрастает заселенность связи C3–C2 и C3–C². При этом происходит значительный переход электронной плотности на кумариновый фрагмент. Исходя из этого, мы сделали вывод, что в возбужденном состоянии молекула KIII может значительно изменить свою геометрию. Тиазолильная группа вместе с бензодиоксозольной группой могут выйти из плоскости, в результате чего изменятся спектрально-люминесцентные свойства. Так, нижнее S_1 -состояние локализовано уже не на кумариновом фрагменте, а на новом хромофоре тиазол – бензодиоксозол $\pi\pi$ -орбитальной природы. При этом появляется канал интерсистемной конверсии в триплетные состояния. Эта картина, скорее всего, и наблюдается для KIII в ДМСО (рис. 1, б). В неплоской геометрии у KIII S_1 -состояние лежит выше на 2000 см^{-1} . Такое же значение получается и из эксперимента. Разница между максимумами полос флуоресценции в толуоле и ДМСО 1900 см^{-1} . Квантовый выход флуоресценции, полученный из расчетных данных, – 0,01, что также согласуется с экспериментом.

Выводы

Все исследуемые кумарины обладают достаточно хорошей флуоресценцией. Фуранкарбок- сильная группа в 7-м положении незначительно меняет спектрально-люминесцентные свойства кумарина, но делает невозможным образование анионной формы. Появление объемного заместителя у KIII в полярных растворителях может привести к изменению геометрии молекулы в возбужденном состоянии, в результате чего изменяется природа S_1 -состояния и падает квантовый выход флуоресценции.