

УДК 535.37

Р.М. ГАДИРОВ, Л.Г. САМСОНОВА, В.В. ИЩЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ТИАЗОЛИЛ-7-ГИДРОКСИКУМАРИНА

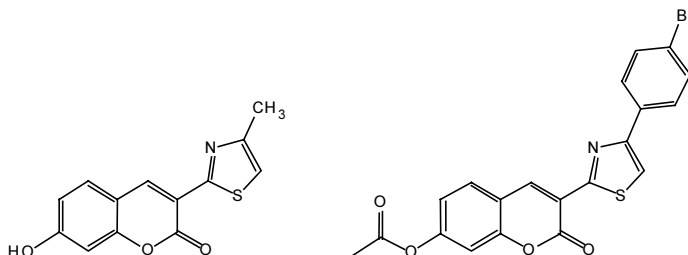
В работе изучены спектрально-люминесцентные свойства производных 3-тиазолил-7-гидроксикумарина. Проведено квантово-химическое исследование, установлены причины большого стоксового сдвига у К2. Установлено, что причинами отсутствия генерации у кумаринов является наличие интенсивного Т-Т поглощения в области флуоресценции.

Введение

Кумарины находят широкое применение в качестве лазерных красителей сине-зеленого диапазона. Но, несмотря на свою широкую популярность, этот класс соединений все еще остается мало изученным в связи с синтезом новых производных кумаринов. При изучении соединений, важной задачей является исследование влияния природы заместителей на спектрально-люминесцентные свойства веществ. Разные заместители могут по-разному оказывать влияние на распределение электронной плотности, структуру молекулы, и, тем самым, значительно изменить свойства кумаринов. Имеется достаточно много работ, где рассматриваются 3-замещенные 7-аминокумаринов [1], однако гидроксизамещенные кумарины еще мало исследованы [2-4].

Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны 2 соединения замещенных 3-тиазолил-7-гидроксикумарина: 7-окси-3-(4-метилтиазол-2-ил)-кумарин (далее К1) и 3-(4-(4-бромфенил)тиазол-2-ил)-кумарин-7-ацетат (далее К2):



Кумарин 2 отличается от кумарина 1 наличием бромбензольной группы у тиазольного кольца и сложнотерфеновой группы в 7 положении. Соединения исследованы в полярных растворителях: этаноле и ДМСО при концентрации веществ 10^{-5} М. Спектры поглощения и флуоресценции снимались на спектрофлуориметре СМ2203 (Беларусь). Оптимизация геометрии проводилась методами молекулярной механики ММ+ и квантово-химическим методом РМЗ. Спектры поглощения и люминесценции рассчитывались методом ЧПДП со спектроскопической параметризацией.

Результаты и обсуждение

В таблице представлены спектрально-люминесцентные свойства исследуемых кумаринов. Данные по поглощению приведены для растворов кумаринов в ДМСО.

Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$ ($\nu_{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$)	$\epsilon, \text{см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\nu_{\Delta_{\text{стокс}}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{фл}}$
К1	392 (25500)	25900	466	4040	0,52
К2	383 (26100)	26400	480	6800	0,25

Как видно из таблицы, в спектрах поглощения веществ имеются достаточно интенсивные полосы в области $25000\text{--}26000 \text{ см}^{-1}$ квантовый выход флуоресценции К2 в два раза ниже, чем у К1. Кроме того, соединение К2 обладает очень большим стоксовым сдвигом (6800 см^{-1}), в то время как у К1 он имеет величину 4040 см^{-1} , характерную для кумаринов. Исследование генерационной способности этих соединений при

возбуждении ХеСl-лазером показало, что оба соединения не проявляют лазерной активности. Для понимания причин такого различия мы провели квантово-химическое исследование.

В К1 заместитель в 3-м положении находится в плоскости молекулы. В К2 картина несколько иная. *Пара*-бромбензольный фрагмент выходит из плоскости на угол порядка 30° , тиазольный фрагмент лежит в плоскости кумарина, а сложноэфирная группа практически перпендикулярна плоскости молекулы. Для таких структур построена схема электронно-возбужденных состояний (рис. 1, а). Фотофизическая картина в геометрии основного состояния практически одинаковая.

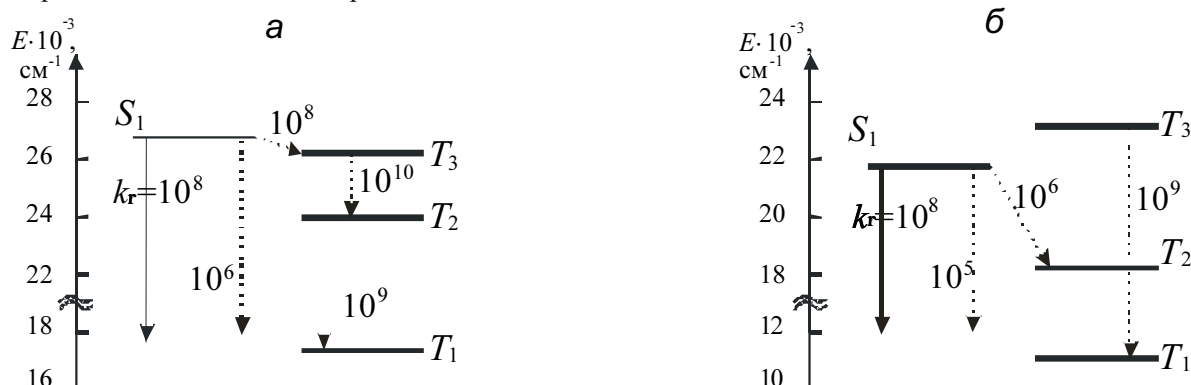


Рис. 1. Схемы электронно-возбужденных состояний молекул К1 и К2: а – геометрия основного состояния обеих молекул, б – геометрия возбужденного состояния молекулы К2

Ниже S_1 -состояния $\pi\pi$ -природы нет триплетов $\pi\pi$ - или $\pi\sigma$ -орбитальной природы. Рассчитанные энергии $S_0 \rightarrow S_1$ -переходов хорошо согласуются с экспериментом. Расхождение с экспериментальными данными в положении полос не более 1000 см^{-1} .

Аномально большой Stokes shift для К2 возможно обусловлен значительным изменением геометрии молекулы в возбужденном состоянии. Мы предположили, что в S_1 -состоянии *n*-бромбензольный фрагмент совершает поворот и весь заместитель в 3-м положении находится в плоскости остова молекулы. Для расчета спектра флуоресценции геометрия молекул в S_1 -состоянии определена по методике, предложенной в [5]. В плоской геометрии длина цепи сопряжения увеличивается, что приводит к значительному Stokes shift. Схема электронно-возбужденных состояний молекулы К2 в геометрии флуоресцентного состояния приведена на рис. 1, б. Квантовый выход флуоресценции молекул, вычисленный по константам дезактивации S_1 -состояния, имеет величину 0,5, что удовлетворительно согласуется с экспериментом.

При таких значениях квантового выхода флуоресценции молекулы должны были бы обладать генерационными свойствами. Однако на практике данные соединения не проявляют генерационной способности. В связи с этим мы предположили, что генерации не дает развиваться Т–Т-поглощение. Нами был проведен расчет наведенного поглощения для исследуемых соединений. Оказалось, что у обоих соединений имеется интенсивное триплет-триплетное поглощение в области полос флуоресценции (для К1 $T_1 \rightarrow T_{11}$ с силой осциллятора $F = 0,12$, $E = 23700 \text{ см}^{-1}$, для К2 $T_1 \rightarrow T_{10}$ $F = 0,60$, $E = 23000 \text{ см}^{-1}$).

Выводы

Геометрия кумарина К2 значительно изменяется в возбужденном состоянии, что приводит к большому значению Stokes shift. Отсутствие генерации данных соединений обусловлено наличием триплет-триплетного поглощения в области флуоресценции молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paula R.D., Machado A.E.H., Miranda J.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2004. – V. 165. – P. 109–114.
2. Azim S.A., Al-Hazmy S.M., Ebeid E.M., El-Daly S.A. // Optics & Laser Technology. – 2005. – V. 37. – P. 245–249.
3. Machado A.E.H., Miranda J.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2001. – V. 141. – P. 109–116.
4. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М. и др. // Опт. и спектр. – 2005. – Т. 99. – № 5. – С. 772–778.
5. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.

Сибирский физико-технический институт
им. акад. В.Д. Кузнецова при Томском госуниверситете
Томский государственный университет