

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ

Н. Г. Брянцева^{а*}, И. В. Соколова^а, Р. М. Гадилов^{а,б},
В. П. Хиля^в, Я. Л. Гаразд^в

УДК 535.37:547.587.51

^а Томский государственный университет, Россия,

634050, Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: brjantseva@rambler.ru

^б Сибирский физико-технический институт им. акад. В. Д. Кузнецова, Томск, Россия

^в Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

(Поступила 28 мая 2009)

При температурах 298 и 77 К измерены спектры флуоресценции, а также при 77 К — спектры фосфоресценции пяти новых соединений. Измерение квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции выполнено методом сравнения со стандартом (8-метоксипсораленом). При температуре 77 К определены времена жизни фосфоресценции соединений 2-гидразил-3,4-циклопентил-14,14-диметилпиранокумарина и 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарина — 1.60 и 1.35 мс, 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсоралена, 4'-метил-3,4-циклогептилпсоралена, 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсоралена — 2.50, 1.10 и 1.25 мс соответственно. Для 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсоралена, 4'-метил-3,4-циклогептилпсоралена и 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсоралена основным каналом дезактивации энергии является излучательный канал. Квантово-химическим методом INDO/S получены данные по положению нижних возбужденных триплетных состояний.

Ключевые слова: замещенные кумарины, флуоресценция, фосфоресценция, квантовый выход, время жизни фосфоресценции.

Fluorescence spectra at temperatures of 298 and 77 K and phosphorescence spectra at 77 K have been measured for five new compounds. Fluorescence and phosphorescence quantum yields have been measured by a method of comparison with a standard (8-methoxypsoralen). At the temperature of 77 K, the phosphorescence lifetimes have been found for 2-hydrazyl-3,4-cyclopentyl-14,14-dimethylpyranocoumarin (1.6 ms), 2-hydrazyl-3,4-cyclohexyl-7-methoxycoumarin (1.35 ms), 3,4-phenyl-4',5'-cyclohexylpsoralen (2.5 ms), 4'-methyl-3,4-cycloheptylpsoralen, (1.1 ms), and 4',5'-dimethyl-3,4-cyclohexylpsoralen (1.25 ms). A basic channel of energy deactivation for 3,4-phenyl-4',5'-cyclohexylpsoralen, 4'-methyl-3,4-cycloheptylpsoralen, and 4',5'-dimethyl-3,4-cyclohexylpsoralen compounds is radiative transfer. The energies of the lowest excited triplet states have been calculated using an INDO/S quantum-chemical method.

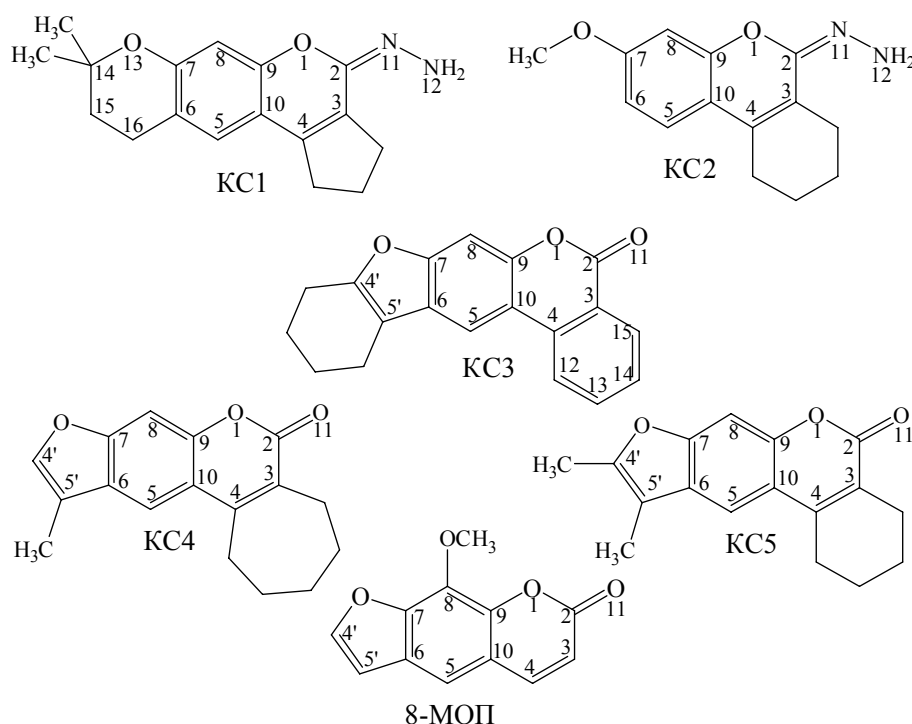
Keywords: substituted coumarins, fluorescence, phosphorescence, quantum yield, phosphorescence lifetime.

Введение. Кумарины, в частности псоралены (фурокумарины), находят широкое применение в различных областях [1, 2], в том числе медицине при фотохимиотерапии ряда заболеваний. Наиболее распространена ПУВА-терапия (псоралены+УФА-излучение, 320—400 нм) дермато-

LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF NEW SUBSTITUTED COUMARINS

N. G. Bryantseva^{а*}, I. V. Sokolova^а, R. M. Gadilov^{а,б}, V. P. Khilya^в, and Ya. L. Garazd^в (^а Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: brjantseva@rambler.ru; ^б Siberian Physical Technical Institute, Tomsk, Russia; ^в Taras Shevchenko Kiev National University, Ukraine)

зов [3]. В настоящее время продолжается целенаправленный поиск новых соединений, обладающих эффективными фотосенсибилизационными свойствами. Известно, что триплетные состояния, будучи долгоживущими, играют важную роль во многих фотофизических и фотохимических процессах. Однако триплетные состояния молекул кумаринового ряда мало исследованы [4—7]. Поэтому мы уделили особое внимание изучению свойств триплетных состояний пяти впервые синтезированных замещенных кумаринов: 2-гидразил-3,4-циклопентил-14,14-диметилпиранокумарина (КС1); 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарина (КС2); 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсоралена (КС3); 4'-метил-3,4-циклогептилпсоралена (КС4); 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсоралена (КС5) и 8-метоксипсоралена (8-МОП), структурные формулы которых имеют вид:



Методика эксперимента. Люминесцентные характеристики определены с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian). Для измерения спектров люминесценции при температуре жидкого азота (77 К) использован криостат Optistat DN (Oxford Instruments). Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Evolution-600 (Thermo Scientific).

Экспериментальное определение квантовых выходов люминесценции проведено методом сравнения со стандартом. В качестве стандарта выбран 8-МОП, его квантовый выход флуоресценции при комнатной температуре в этаноле равен 0.0013 [5], при температуре жидкого азота (77 К) 0.013 [6, 7]. Квантовый выход фосфоресценции 8-МОП при температуре 77 К в этаноле равен 0.17 [6]. В качестве растворителя для исследуемых соединений также использовался этанол. Концентрация растворов подбиралась такой, чтобы оптическая плотность на длине волны возбуждения (330 нм) была ~0.1. Регистрируемые спектры флуоресценции скорректированы на спектральную чувствительность прибора. Несмотря на это, эталонное вещество выбрано в близкой спектральной области: $\lambda_{\text{полг}}(8\text{-МОП}) = 300$ нм, $\lambda_{\text{фл}}(8\text{-МОП}) = 475$ нм.

Расчет квантового выхода люминесценции проведен по формуле [8, 9]:

$$\Phi_x = \Phi_{\text{эт}} \frac{S_x}{S_{\text{эт}}} \frac{K_{\text{эт}}}{K_x} \frac{n_x^2}{n_{\text{эт}}^2},$$

где Φ_x — квантовый выход люминесценции исследуемого соединения; $\Phi_{\text{эт}}$ — квантовый выход люминесценции стандарта (8-МОП); $K_{\text{эт}}$ — оптическая плотность стандарта на длине волны воз-

буждения; K_x — оптическая плотность исследуемого соединения на длине волны возбуждения; $S_{\text{эт}}$ — площадь под спектром люминесценции стандарта; S_x — площадь под спектром люминесценции исследуемого соединения.

Результаты и их обсуждение. При температуре жидкого азота (77 К) получены спектры флуоресценции и фосфоресценции. Экспериментальные квантовые выходы люминесценции для температур 77 и 293 К представлены в табл. 1. Как видно, изменение температуры оказывает существенное влияние на люминесцентные свойства исследуемых соединений: при комнатной температуре они флуоресцируют слабо. Спектры флуоресценции КС1 и КС2 лежат в коротковолновой области по сравнению с другими соединениями исследуемого ряда. Наиболее слабо флуоресцирующими являются КС1 и КС2. Проведенный эксперимент по исследованию флуоресцентных свойств 8-МОП при комнатной температуре согласуется с литературными данными [5]. При понижении температуры максимумы полос в спектрах флуоресценции всех соединений претерпевают коротковолновый сдвиг, происходит увеличение квантовых выходов флуоресценции. Это может быть связано с тем, что молекула становится более жесткой, уменьшаются вероятности безызлучательных процессов и межмолекулярных взаимодействий. Наибольшее значение $\Phi_{\text{фосф}}/\Phi_{\text{фл}} \sim 10$ соответствует соединениям КС3 и КС5.

Т а б л и ц а 1. Люминесцентные свойства исследуемых соединений

Соеди- нение	Флуоресценция				Фосфоресценция		$\Phi_{\text{фосф}}/\Phi_{\text{фл}}$ с O ₂
	298 К		77 К		77 К		
	λ , нм	φ	λ , нм	φ	λ , нм	φ	
КС1	390	0.001 ± 0.0001	384	0.008 ± 0.0008	570	0.001 ± 0.0001	0.14
КС2	391	0.004 ± 0.0005	384	0.039 ± 0.004	565	$2 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$
КС3	472	0.016 ± 0.002	411	0.084 ± 0.008	454	0.72 ± 0.07	9.4
КС4	423	0.013 ± 0.002	406	0.056 ± 0.005	483	0.25 ± 0.02	4.9
КС5	446	0.031 ± 0.003	405	0.046 ± 0.005	495	0.43 ± 0.04	10.2
8-МОП	475	0.0013 [5]	449	0.013 [6, 7]	461	0.17 [6]	13.1
	470 [5]		440 [6, 7]		457 [6]		

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции КС1, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота. При понижении температуры наблюдается значительное увеличение интенсивности флуоресценции, проявляется колебательная структура полосы. Это наглядно демонстрирует вклад межмолекулярных взаимодействий в процессы безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного синглетного состояния, что непосредственно сказывается на излучательных свойствах молекулы.

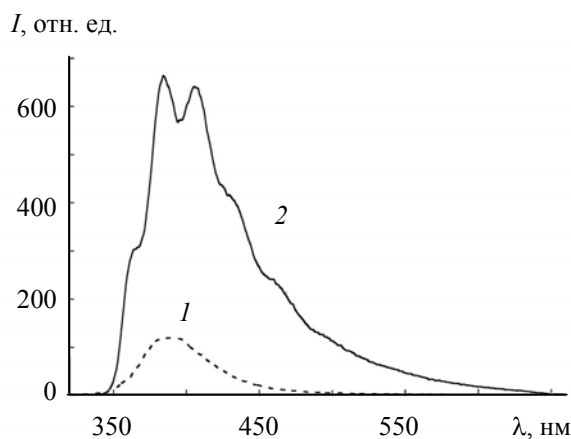


Рис. 1. Спектры флуоресценции КС1 при температурах 293 (1) и 77 К (2)

Для исследуемых систем при температуре 77 К получены также спектры фосфоресценции (табл. 1). Фосфоресценция КС1 и КС2 проявляется в длинноволновой области спектра по сравнению с КС3—КС5. Соединение КС5 имеет наибольший квантовый выход фосфоресценции. Информация по положению полос флуоресценции и фосфоресценции 8-МОП согласуется с литературными данными [6].

Более глубокое понимание сдвигов полос фосфоресценции может дать квантово-химический расчет. Предварительная оптимизация геометрии соединений проведена методом молекулярной механики, а затем — квантово-химическим методом PM3 [10]. Непосредственно расчет выполнен методом INDO со спектроскопической (триплетной) параметризацией [11—13]. Ранее [14] было проведено сравнение теоретических и экспериментальных квантовых выходов флуоресценции при комнатной температуре, поэтому мы привели (см. табл. 2) только экспериментальные и рассчитанные длины волн максимумов фосфоресценции. Анализ табл. 2 показывает, что рассчитанные значения смещены в коротковолновую область по сравнению с полученными экспериментально. Вычисленные значения $\lambda_{\text{макс}}$ в ряду КС1, КС2, КС5, КС4, КС3 уменьшаются (570, 565, 495, 483, 454 нм соответственно). Та же тенденция наблюдается и для рассчитанных обратных значений энергии нижних триплетных состояний, что подтверждает правильность расчета. Наиболее длинноволновая фосфоресценция наблюдается для КС1 и КС2.

Из данных квантово-химического расчета установлено, что для этих двух соединений высокая локализация нижнего возбужденного триплетного состояния в основном приходится на двойную связь 3,4-С=С и на 11,12-Н-Н-связь. Что касается КС3, у него нижнее возбужденное триплетное состояние преимущественно локализуется на 3,4-С=С-связи, 4',5'-С=С-связи и на 5, 12, 15 атомах. Нижние триплетные состояния КС4 и КС5 находятся в одной спектральной области (480—490 нм). Для них нижнее возбужденное триплетное состояние преимущественно локализуется на 3,4-С=С-связи, 4',5'-С=С-связи, а также на атоме 5. Локализация нижнего возбужденного состояния на 3,4-С=С-связи и 4',5'-С=С-связи характерна для молекул кумаринового ряда и подтверждается литературными данными [15, 16].

Т а б л и ц а 2. Положения нижних триплетов исследуемых соединений

Соединение	$\lambda_{\text{эксп, нм}}$	$\lambda_{\text{теор, нм}}$
КС1	570	552
КС2	565	544
КС3	454	449
КС4	483	467
КС5	495	477

Для определения времени жизни фосфоресценции получены зависимости логарифма интенсивности фосфоресценции от задержки между возбуждающим импульсом и временем регистрации сигнала (рис. 2). Прямолинейные зависимости показывают, что люминесценция затухает экспоненциально, а наклон прямой дает время жизни [8]. Из полученных данных следует, что для КС1 и КС2 время жизни фосфоресценции составляет $(1.35\text{—}1.60) \cdot 10^{-3}$ с. Фосфоресценция КС3—КС5 затухает значительно медленнее по сравнению с первыми двумя соединениями, время жизни составляет 1.1—2.5 с. Аналогичные результаты получены в [17], где приводится кривая, описывающая затухание фосфоресценции незамещенного кумарина в этаноле за время 0.45—0.47 с. Долгоживущей фосфоресценцией обладает соединение КС3 ($\tau_{\text{фосф}} = 2.5$ с), а короткоживущей — КС2 ($\tau_{\text{фосф}} = 1.35 \cdot 10^{-3}$ с). Связывая времена жизни фосфоресценции со строением исследуемых соединений (см. выше), можно сделать вывод, что отсутствие фуранового кольца, а следовательно, уменьшение цепи сопряжения и наличие гидразильной группы в структуре молекул КС1 и КС2 приводят к уменьшению времени жизни фосфоресценции по сравнению с временами жизни трех остальных объектов.

Для оценки влияния кислорода на люминесцентные свойства исследуемого ряда соединений нами проведено обескислороживание растворов путем многократного повторения циклов замо-

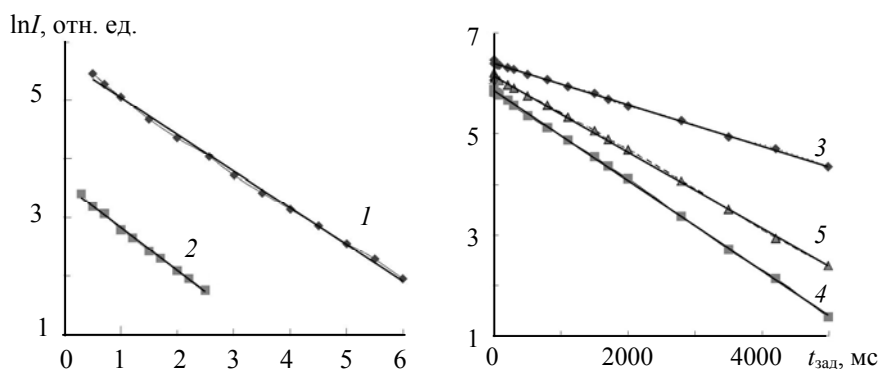


Рис. 2. Затухание фосфоресценции в зависимости от задержки между возбуждающим импульсом и временем регистрации сигнала: 1 — KC1, 2 — KC2, 3 — KC3, 4 — KC4, 5 — KC5

раживание—откачивание—оттаивание [18], определены квантовые выходы люминесценции (табл. 3) и измерены времена жизни фосфоресценции (табл. 4) как в кислородосодержащих, так и в обескислороженных растворах.

Из табл. 3 видно, что обескислороживание растворов приводит к уменьшению квантовых выходов флуоресценции KC3, KC4 и 8-МОП и к увеличению для KC5. В то же время квантовый выход фосфоресценции KC4 и 8-МОП увеличивается, а для KC3 и KC5 уменьшается. Согласно [11, 19], с увеличением энергетического интервала между S_1 - и S_0 -состояниями основными каналами распада S_1 -состояния являются флуоресценция и интеркомбинационная конверсия, т. е. внутренней конверсией можно пренебречь. С учетом этого уравнение для квантового выхода фосфоресценции можно записать в следующем виде [20]:

$$\Phi_{\text{фосф}} = (1 - \Phi_{\text{фл}}) \frac{k_{\text{фосф}}}{k_{\text{фосф}} + k_{T_1S_0} + k_q[\text{O}_2]}.$$

Принимая во внимание, что $\tau_{\text{фосф}} = 1/\Phi_{\text{фосф}}$ и при обескислороживании последний член знаменателя обращается в нуль, для $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии можем записать выражение [20]:

$$k_{T_1S_0} = \frac{1 - \Phi_{\text{фл}} - \Phi_{\text{фосф}}}{\tau_{\text{фосф}} \Phi_{\text{фосф}}}.$$

Подставляя в него полученные экспериментально квантовые выходы люминесценции и времена жизни фосфоресценции, можем оценить константы скоростей $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии. Для исследуемого ряда соединений эта величина находится в интервале $0.2\text{—}7.4 \text{ с}^{-1}$.

Из данных табл. 3 и 4 можно сделать вывод, что наличие кислорода не влияет на время жизни фосфоресценции замороженных растворов исследуемых соединений, однако существенно влияет на квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. Ранее методом лазерного флеш-фотолиза при комнатной температуре нами были получены спектры триплет-триплетного поглощения [21], в которых в отличие от данной картины наблюдалась зависимость от кислорода. В работе [22] указывается, что обескислороживание раствора 8-МОП в этаноле при комнат-

Т а б л и ц а 3. Влияние кислорода на квантовые выходы люминесценции исследуемых соединений при температуре 77 К

Соединение	$\Phi_{\text{фл}}$ с O_2	$\Phi_{\text{фосф}}$ с O_2	$\Phi_{\text{фл}}$ без O_2	$\Phi_{\text{фосф}}$ без O_2	$\Phi_{\text{фосф}}/\Phi_{\text{фл}}$ без O_2	$\Phi_{\text{фосф}}/\Phi_{\text{фл}}$ с O_2
KC3	0.084 ± 0.008	0.72 ± 0.07	0.007 ± 0.0007	0.66 ± 0.07	94.3	9.4
KC4	0.056 ± 0.005	0.25 ± 0.02	0.011 ± 0.001	0.40 ± 0.04	36.4	4.9
KC5	0.046 ± 0.005	0.43 ± 0.04	0.073 ± 0.007	0.43 ± 0.04	5.7	10.2
8-МОП	0.013	0.17 [6]	0.012 ± 0.001	0.194 ± 0.02	16.2	13.1

Т а б л и ц а 4. Время жизни фосфоресценции (τ , с) исследуемых соединений при температуре 77 К

Соединение	С O ₂	Без O ₂
КС1	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
КС2	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
КС3	2.5	2.5
КС4	1.1	1.1
КС5	1.25	1.25
8-МОП	0.55	0.55

ной температуре не влияет на ход лампового фотолиза. К сожалению, литературных данных по временам жизни фосфоресценции в обескислороженных растворах не имеется. Однако полученное нами время жизни фосфоресценции 8-МОП (0.55 с) согласуется с литературными данными по кислородосодержащим растворам [23], где время жизни фосфоресценции 8-МОП в этаноле составляет ≈ 0.65 с. В работе [6] время жизни фосфоресценции 8-МОП в этаноле ≈ 0.72 с.

Заключение. Для 2-гидразил-3,4-циклопентил-14,14-диметилпиранокумарина, 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарина, 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсоралена, 4'-метил-3,4-циклогептилпсоралена, 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсоралена и 8-метоксипсоралена получены квантовые выходы флуоресценции, отмечены наиболее флуоресцирующие соединения. Исходя из рассчитанных данных [14] установлено, что для этих молекул происходит эффективное заселение триплетных состояний из-за близкого расположения уровней, имеющих различную орбитальную природу ($\pi\pi^*$ -типа и $n\pi^*$ -типа), вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия. В результате квантовые выходы флуоресценции в таких системах малы (≈ 0.007 — 0.080), а фосфоресценции — высоки (≈ 0.25 — 0.72). Проведенные квантово-химические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. С учетом квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции, а также времен жизни фосфоресценции установлено, что для первых двух соединений основными каналами дезактивации энергии являются безызлучательные (главным образом синглет-триплетная конверсия), а для трех остальных молекул — излучательные. Следовательно, наиболее перспективными фотосенсибилизаторами для дальнейших применений являются 2-гидразил-3,4-циклопентил-14,14-диметил-пиранокумарин и 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарин.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 06-08-01380 – а и № 08-08-16002_моб_з_рос) и Федеральным агентством по образованию на проведение научно-исследовательских работ в рамках реализации Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009—2013 гг. (мероприятие 1.2.1, № НК 17П; мероприятие 1.3.1, № НК 180П).

- [1] А.Я.Потапенко, А.А.Кягова. Материалы IV съезда фотобиологов России, 26—30 сентября 2005 г., Саратов, изд-во Саратов. гос. ун-та (2005) 161—164
- [2] C.Tablet, A.Jelea, M.Hillebrand. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **183**, N 1-2 (2006) 89—97
- [3] H.Honigsmann, T.B.Fitzpatrick, M.A.Pathak, K.Wolff. Dermatology in General Medicine, New York, McGraw-Hill, **1** (1993) 1728—1754
- [4] A.D.Mulla, N.N.Math, M.I.Savadatti. Pramana, J. Phys., **36**, N 6 (1991) 639—645
- [5] T.-I.Lai, B.T.Lim, E.C.Lim. J. Am. Chem. Soc., **104**, N 26 (1982) 7631—7635
- [6] W.W.Mantulin, P.-S.Song. J. Chem. Soc., **95**, N 16 (1973) 5122—5129
- [7] G.S.Han, D.J.Yoo, S.K.Kim, S.Ch.Shim, H.K.Kang. Photochem. Photobiol., **64**, N 3 (1996) 525—530
- [8] С.Паркер. Фотолуминесценция растворов, Москва, Мир (1972)
- [9] H.Turki, S.Abid, R.El Gharbi, S.Fery-Forgues. Comp. Rend. Chimie, **9**, N 10 (2006) 1252—1259
- [10] М.Е.Соловьев, М.М.Соловьев. Компьютерная химия, Москва, СОЛОН-Пресс (2005) 346—350
- [11] Г.В.Майер, В.Я.Артюхов, О.К.Базыль, Т.Н.Копылова, Р.Т.Кузнецова, Н.Р.Риб, И.В.Соколова. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений, Новосибирск, Наука (1997)

-
- [12] **N.Yu.Vasil'eva, I.V.Sokolova, L.G.Samsonova, T.N.Kopylova, G.V.Mayer.** J. Fluoresc., **9**, N 1 (1999) 17—25
- [13] **Г.В.Майер, В.Я.Артюхов.** Докл. АН ВШ РФ, **2**, № 3 (2004) 1—10
- [14] **Н.Г.Брянцева, И.В.Соколова, А.Б.Цыренжапова, Н.И.Селиванов, В.П.Хиля, Я.Л.Гаразд.** Журн. прикл. спектр., **75**, № 5 (2008) 694—699
- [15] **S.CH.Shim, G.S.Han.** Photochem. Photobiol., **66**, N 2 (1997) 156—163
- [16] **S.S.Sastry, B.M.Ross, A.P'arragas.** J. Biol. Chem., **272**, N 6 (1997) 3715—3723
- [17] **P.-S.Song, W.H.Gordon III.** J. Phys. Chem., **74**, N 24 (1970) 4234—4240
- [18] **Я.Рабек.** Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике, пер. с англ., в 2-х т., **2**, Москва, Мир (1985) 808—809
- [19] **В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова.** Acta Phys. Pol., **34** (1968) 771—790
- [20] **Н.Турро.** Молекулярная фотохимия, Москва, Мир (1967)
- [21] **N.G.Bryantseva.** Proc. SPIE, **6522** (2006) 652201-1—652201-6
- [22] **Н.Е.Ковальская, Н.А.Кузнецова, И.В.Соколова.** Опт. атм. и океана, **17**, № 2-3 (2004) 221—224
- [23] **M.Graw, R.V.Bensasson, J.C.Ronfard-Haret, M.T.Sa E Melo, T.G.Truscott.** Photochem. Photobiol., **37**, N 6 (1983) 611—615