

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ

Н. Г. Брянцева <sup>a\*</sup>, И. В. Соколова <sup>a</sup>, Р. М. Гадиров <sup>a,b</sup>,  
В. П. Хиля <sup>b</sup>, Я. Л. Гаразд <sup>b</sup>

УДК 535.37:547.587.51

<sup>a</sup> Томский государственный университет, Россия,  
634050, Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: brjantseva@rambler.ru

<sup>b</sup> Сибирский физико-технический институт им. акад. В. Д. Кузнецова, Томск, Россия

<sup>b</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

(Поступила 28 мая 2009)

При температурах 298 и 77 K измерены спектры флуоресценции, а также при 77 K — спектры фосфоресценции пяти новых соединений. Измерение квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции выполнено методом сравнения со стандартом (8-метоксисораленом). При температуре 77 K определены времена жизни фосфоресценции соединений 2-гидразил-3,4-циклогептенил-14,14-диметилпиранокумарина и 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарина — 1.60 и 1.35 мс, 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсoralена, 4'-метил-3,4-циклогептилпсoralена, 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсoralена — 2.50, 1.10 и 1.25 мс соответственно. Для 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсoralена, 4'-метил-3,4-циклогептилпсoralена и 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсoralена основным каналом дезактивации энергии является излучательный канал. Квантовохимическим методом INDO/S получены данные по положению низших 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-methoxysoralen). 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.

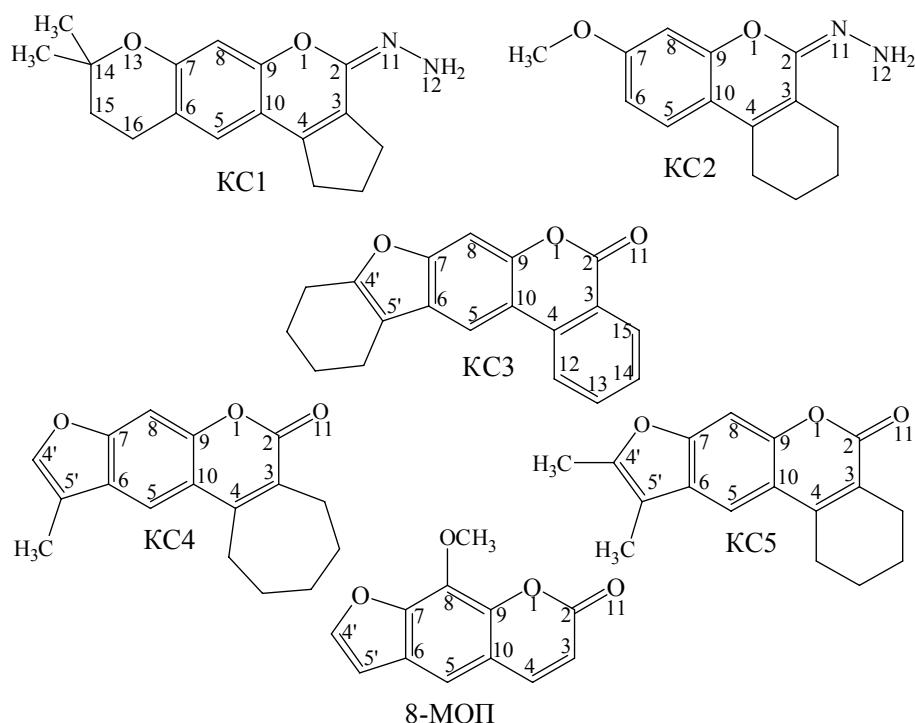
**Keywords:** substituted coumarins, fluorescence, phosphorescence, quantum yield, phosphorescence lifetime.

**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 <sup>a\*</sup>, I. V. Sokolova <sup>a</sup>, R. M. Gadirov <sup>a,b</sup>, V. P. Khilya <sup>c</sup>, and Ya. L. Garazd <sup>c</sup> (<sup>a</sup> Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: brjantseva@rambler.ru; <sup>b</sup> Siberian Physical Technical Institute, Tomsk, Russia; <sup>c</sup> 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-цикlopентил-14,14-диметилпиранокумарина (KC1); 2-гидразил-3,4-циклогексил-7-метоксикумарина (KC2); 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсоралена (KC3); 4'-метил-3,4-циклогептилпсоралена (KC4); 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсоралена (KC5) 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 K) 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 K) 0.013 [6, 7]. Квантовый выход фосфоресценции 8-МОП при температуре 77 K 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:  $\lambda_{\text{погл}}(8\text{-МОП}) = 300$  нм,  $\lambda_{\text{фл}}(8\text{-МОП}) = 475$  нм.

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

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

где  $\varphi_x$  — квантовый выход люминесценции исследуемого соединения;  $\varphi_{\text{эт}}$  — 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

Соединение	Флуоресценция				Фосфоресценция		$\Phi_{\text{фосф}}/\Phi_{\text{фл}}$ с $O_2$	
	298 К		77 К		77 К			
	$\lambda$ , нм	$\varphi$	$\lambda$ , нм	$\varphi$	$\lambda$ , нм	$\varphi$		
КС1	390	$0.001 \pm 0.0001$	384	$0.008 \pm 0.0008$	570	$0.001 \pm 0.0001$	0.14	
КС2	391	$0.004 \pm 0.0005$	384	$0.039 \pm 0.004$	565	$2 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
КС3	472	$0.016 \pm 0.002$	411	$0.084 \pm 0.008$	454	$0.72 \pm 0.07$	9.4	
КС4	423	$0.013 \pm 0.002$	406	$0.056 \pm 0.005$	483	$0.25 \pm 0.02$	4.9	
КС5	446	$0.031 \pm 0.003$	405	$0.046 \pm 0.005$	495	$0.43 \pm 0.04$	10.2	
8-МОП	475 470 [5]	0.0013 [5]	449 440 [6, 7]	0.013 [6, 7]	461 457 [6]	0.17 [6]	13.1	

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.

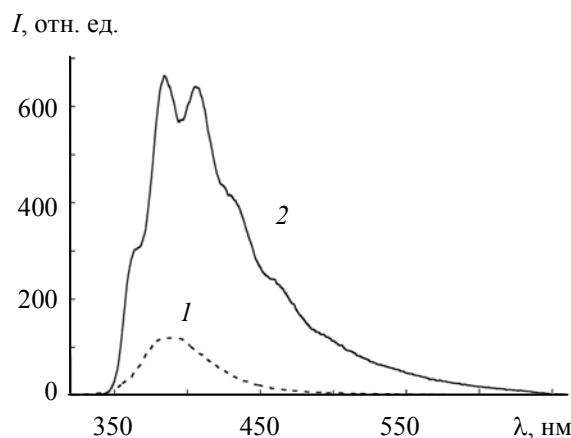


Рис. 1. Спектры флуоресценции КС1 при температурах 293 (1) и 77 К (2)

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 регистрацией 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  $(1.35—1.60) \cdot 10^{-3}$  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 кричая, 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-

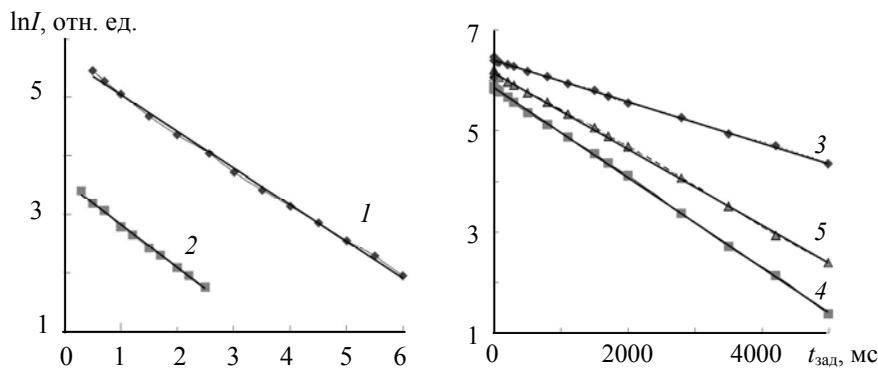


Рис. 2. Затухание фосфоресценции в зависимости от задержки между возбуждающим импульсом и временем регистрации сигнала: 1 — KC1, 2 — KC2, 3 — KC3, 4 — KC4, 5 — KC5

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

$$\Phi_{\text{фосф}} = (1 - \Phi_{\text{фл}}) \frac{k_{\text{фосф}}}{k_{\text{фосф}} + k_{T_1 S_0} + k_q [O_2]}.$$

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]:

$$k_{T_1 S_0} = \frac{1 - \Phi_{\text{фл}} - \Phi_{\text{фосф}}}{\tau_{\text{фосф}} \Phi_{\text{фосф}}}.$$

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  $0.2 - 7.4 \text{ с}^{-1}$ .

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	$0.084 \pm 0.008$	$0.72 \pm 0.07$	$0.007 \pm 0.0007$	$0.66 \pm 0.07$	94.3	9.4
KC4	$0.056 \pm 0.005$	$0.25 \pm 0.02$	$0.011 \pm 0.001$	$0.40 \pm 0.04$	36.4	4.9
KC5	$0.046 \pm 0.005$	$0.43 \pm 0.04$	$0.073 \pm 0.007$	$0.43 \pm 0.04$	5.7	10.2
8-МОП	0.013	0.17 [6]	$0.012 \pm 0.001$	$0.194 \pm 0.02$	16.2	13.1

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

Соединение	$\text{C O}_2$	Без $\text{O}_2$
KC1	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
KC2	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
KC3	2.5	2.5
KC4	1.1	1.1
KC5	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 обескислорожденных 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  $\approx 0.65$  с. В работе [6] время жизни фосфоресценции 8-МОП в этаноле  $\approx 0.72$  с.

**Заключение.** Для 2-гидразил-3,4-цикlopентил-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  $\pi\pi^*$ -типа), вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия. В результате квантовые выходы флуоресценции в таких системах малы ( $\approx 0.007$ —0.080), а фосфоресценции — высоки ( $\approx 0.25$ —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-цикlopентил-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.** Фотолюминесценция 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.Артиухов, 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.Артиюхов.** 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