

На правах рукописи

Гадиров Руслан Магомедтахирович

Экспериментальное и квантово-химическое исследование
фотопроцессов в замещенных кумарина

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в отделении «Фотоника» ОСП «СФТИ ТГУ» в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Томский государственный университет"

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Самсонова Любовь Гавриловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Колпакова Нина Александровна

кандидат химических наук
Коботаева Наталья Станиславовна

Ведущая организация: Институт биохимической физики РАН
им М.Н. Эмануэля (г. Москва)

Защита состоится «13» ноября 2007 г. в 10.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)52-98-95

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «12» октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.267.06, доктор
химических наук

О.В. Водянкина

Актуальность исследования. Изучение связи строения вещества с его спектральными свойствами и фотопроцессами дезактивации энергии электронно-возбужденных состояний молекулы является актуальной задачей молекулярной фотоники и теоретической физической химии.

Зависимость спектрально-люминесцентных свойств молекул (положения и интенсивности полос поглощения и флуоресценции, квантового выхода флуоресценции и др.) от их строения исследована для многих классов соединений – ксантовых красителей, оксазол-замещенных, аминкумаринов и др. Большинство применений данного класса соединений базируется на знании их спектрально-люминесцентных свойств, а также способности к межмолекулярным взаимодействиям и образованию протолитических форм.

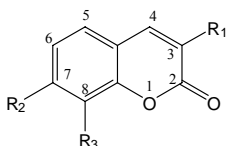
Многие кумарины обладают интенсивной флуоресценцией, что используется для создания лазерно-активных сред, флуоресцентных меток, сенсоров на различные параметры сольватного окружения. Некоторые из гидроксикумаринов проявляют биологическую активность и могут быть также использованы для создания сенсорных устройств и флуоресцентных меток. В последние годы ведется синтез 7-гидроксикумаринов с различными заместителями в 3-ем положении и начато их спектроскопическое исследование. Введение заместителей в 3-е и 7-е положение кумарина обусловлено тем, что именно эти положения с большим весом участвуют в образовании молекулярных орбиталей, формирующих $S_0 \rightarrow S_1$ переход и, следовательно, в значительной степени оказывают влияние на спектрально-люминесцентные свойства.

Работ по исследованию данного класса соединений – единицы [1]. В этой связи комплексные (экспериментальные и квантово-химические) исследования спектрально-люминесцентных свойств более сложных гидроксикумаринов, чем умбеллиферон (родоначальник этого класса) и установление связи их со строением **актуальны.**

Цель работы. Выявление особенностей протекания фотопроцессов в кумарине в зависимости от природы заместителей и полярности растворителя.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:
- экспериментальное исследование электронных спектров поглощения и флуоресценции выбранных соединений в растворителях различной полярности;

- изучение способности соединений образовывать протолитические формы;
- исследование генерационной способности данного ряда соединений;
- квантово-химическое исследование физико-химических свойств выбранных кумаринов и их протолитических форм с целью установления факторов, влияющих на спектрально-люминесцентные свойства молекул при введении различных заместителей в 3-е, 7-е и 8-е положение кумарина. Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.



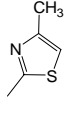
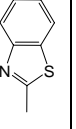
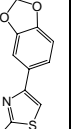
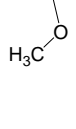
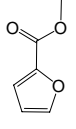
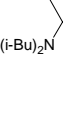
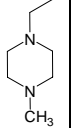
Заместители				HO				
соединение		R1		R2				
K1		R1		R2				
K1CH3		R1			R2			
K2		R1		R3				
K3		R1		R2			R3	
K4	R1			R2				
K4ФК	R1					R2		
K5			R1	R2				
K5ФК			R1			R2		
K5МПМ			R1	R2				R3

Рис. 1 Структурные формулы исследованных соединений

Научная новизна работы:

В работе **впервые** выполнено комплексное (экспериментальное и теоретическое) исследование ряда новых, 3-замещенных 7-гидрокикумарина:

- исследованы спектрально-люминесцентные свойства данного ряда соединений и их протолитических форм в растворителях различной полярности (гексане, толуоле, этаноле, диметилсульфоксиде) и установлена их связь со строением;
- исследована генерационная способность растворов соединений при возбуждении эксиплексным ХеСl-лазером

($\lambda=308$ нм) и показано, что максимальной эффективностью генерации обладают анионные формы кумаринов К1, К3, а низкий КПД преобразования лазерного излучения нейтральными формами соединений обусловлен сильным триплет-триплетным поглощением, лежащим в области флуоресценции молекул;

- из данных квантово-химического расчета определена зависимость положения интенсивного $T_1 \rightarrow T_1$ перехода от природы и пространственного строения заместителя в 3-м положении для нейтральных форм исследованных 3-замещенных 7-гидроксикумарина;

- установлено, что причиной очень слабой флуоресцирующей способности 8-гидроксикумарина (К2), а также К5, К5ФК и К5МПМ является нарушение копланарности молекул в S_1 -состоянии;

- показана возможность образования таутомерной формы у К3 и К5МПМ.

Практическая значимость работы:

Комплексное исследование позволило прогнозировать структуры замещенных кумарина с заданными свойствами, являющиеся перспективными для использования в качестве люминесцентных зондов, сенсоров, активных сред перестраиваемых лазеров.

На защиту выносятся следующие положения:

1) В возбужденном S_1 -состоянии исследованных 3-замещенных 7-гидроксикумарина происходит значительный перенос электронной плотности от заместителей в 3-ем положении на атомы углерода С3, С4 и С5 пиридинового кольца, причем величина перенесенного заряда находится в ряду 4-(бензо[1,3]диоксол-5-ил)-тиазол-2-ил ($\Delta Z = 0,606 e$) > 4-метилтиазол-2-ил ($\Delta Z = 0,38 e$) > бензотиазол-2-ил ($\Delta Z = 0,35 e$). Изменение заряда на 7-гидроксигруппе при электронном возбуждении незначительно.

2) Отсутствие флуоресценции у кумаринов, содержащих в 3-м положении 4-(бензо[1,3]диоксол-5-ил)-тиазол-2-ильный заместитель в полярных растворителях обусловлено сильной синглет-триплетной конверсией, имеющей место при выходе заместителя в 3-ем положении из плоскости остова молекулы в электронно-возбужденном состоянии.

3) Диизобутиламинотимильный заместитель, введенный в 8-е положение кумарина, не оказывает существенного влияния на положение и интенсивность спектров поглощения и флуоресценции,

но способствует образованию таутомера и фототаутомера через присоединение протона к атому азота заместителя в протонных растворителях.

4) Нейтральные формы исследованных 3-замещенных 7-гидроксикумарина имеют низкий КПД генерации, в связи с наличием интенсивного триплет-триплетного поглощения в области флуоресценции.

Вклад автора

Личный вклад автора состоит в проведении всех квантово-химических расчётов исследуемых соединений и их протолитических форм, экспериментальном исследовании спектрально-люминесцентных свойств молекул. Генерационные свойства молекул исследованы совместно с научным руководителем Л.Г Самсоновой.

Интерпретация некоторых результатов теоретического исследования выполнена совместно с доктором ф.-м.н. В.Я. Артюховым

Синтез всех исследуемых соединений проводился группой В.В. Ищенко, О.В. Хилия, и О.В. Шаблыкниной в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко (Киев, Украина).

Апробация результатов исследований

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: VI International Conference "Atomic and Molecular Pulsed Lasers" (Томск, 2003); IV Всероссийская студенческая научно-практическая конференция "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2003); "Electronic Processes in Organic Materials" (Киев, 2004); Российская молодежная научно-практическая конференция «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2004); VII International Young Scientists School-Workshop on Actual Problems in Physics, Technology and Innovation (Томск, 2005); VI Региональная школа-семинар молодых ученых "Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития" (Томск, 2005); III International Conference on Hydrogen Bonding and Molecular Interactions (Киев, 2006); VIII Школа-семинар молодых ученых "Актуальные проблемы физики, технологий и инновационного развития" (Томск, 2006); Всероссийская школа-конференция молодых ученых и преподавателей "Физхимия-2006" (Обнинск, 2006); XIII симпозиум по межмолекулярным взаимодействиям и

конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006); VIII International Conference "Atomic and Molecular Pulsed Lasers" (Томск, 2007).

Публикации. По материалам диссертации имеется 8 публикаций: 5 статей в рецензируемых журналах, 3 - в тезисах международных, всесоюзных и региональных конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, списка литературы, содержащего 78 наименований и приложения. Объём диссертации составляет 129 страниц, содержит 32 рисунка и 10 таблиц.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении обсуждается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые научные положения. Дается общая характеристика работы, отмечается личный вклад автора, связь с плановыми работами, указывается апробация работы и достоверность результатов.

1-я Глава – литературный обзор носит обзорно-аналитический характер. В параграфах 1.1-1.2 дано краткое описание фотопроцессов, которые имеют место во всех органических соединениях. Это процессы поглощения, люминесценции, основные правила и закономерности спектральной люминесценции [2]. В параграфах 1.3-1.4 достаточно подробно рассмотрен теоретический подход к описанию излучательных и безызлучательных фотопроцессов, а также краткое описание особенностей используемого в данной работе метода ЧПДП и основные уравнения, лежащие в его основе [3]. Далее, в параграфе 1.5 подробно описаны свойства незамещенного кумарина, а также проведено квантово-химическое исследование этой молекулы имеющей чрезвычайно низкий квантовый выход флуоресценции в полярных и неполярных растворителях. Также здесь описана методика, позволяющая на основании рассчитанных величин заселенностей связей в основном и возбужденном состоянии определять геометрию молекулы в равновесных электронно-возбужденных состояниях, необходимую для корректного рассмотрения экспериментальных люминесцентных данных.

В параграфах 1.6-1.8 рассматривается влияние заместителей в 3-м и 7-м положениях на спектры поглощения и флуоресценции

кумарина. Особое внимание уделяется умбеллиферону, и его протолитическим формам, поскольку вся работа посвящена изучению производных этого соединения. В параграфе 1.7.1 на примере аминозамещенного кумарина дается представление о состояниях, образованных поворотом вокруг одинарной связи в S_1 состоянии, когда имеет место значительное перераспределение заряда (т.н. ТИСТ состояния). Имеется достаточно большое число работ, посвященных ТИСТ-состояниям, однако причины их возникновения всё еще до конца не выяснены. В последнем параграфе этой главы рассматриваются вопросы влияния полярности растворителя на спектрально-люминесцентные свойства молекул кумаринов. Показано, что дипольный момент 3-замещенных 7-гидроксикумаринов при переходе в S_1 состояние изменяется слабо (меньше, чем для производных 7-аминокумаринов), поэтому и влияние растворителей на положение максимумов полос поглощения и флуоресценции для гидроксикумаринов менее значительно.

Во 2-й главе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования выбранных соединений (рис. 1), большинство из которых исследуются впервые. В параграфах 2.1-2.3 дается описание объектов исследования, используемых в работе методик, установок, условий экспериментов. В параграфе 2.4 проведено исследование 3-бензотиазолилзамещенных 7-и 8-гидроксикумаринов. На рисунке 2 представлены типичные спектры поглощения К1. Здесь кривая 2 – поглощение и флуоресценция нейтральной формы (НФ) К1, кривая 3 – анион (А), кривая 4 – катион (К). Видно, что в полярных растворителях без добавок кислоты и щелочи соединение представлено в виде двух форм – нейтральной и анионной.

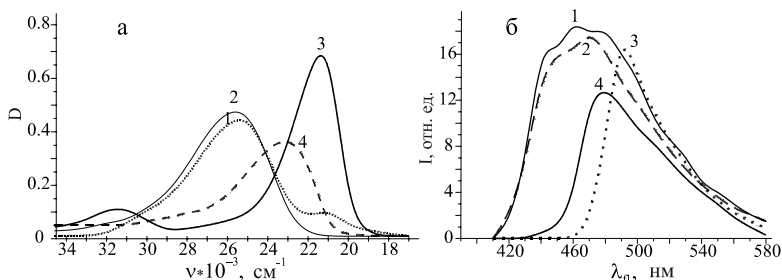


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К1 ($C = 10^{-5} \text{ M}$) в этаноле (1); в этаноле + HCl ($C_{\text{HCl}} = 10^{-4} \text{ M}$) (2); в этаноле + NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-4} \text{ M}$) (3); в этаноле + HCl ($C_{\text{HCl}} = 1,3 \text{ M}$) (4).

Соединение К3 отличается от К1 наличием в 8-м положении объемного заместителя с гетероатомом. Этот заместитель, хотя и не находится в сопряжении с остовом молекулы, привносит ряд особенностей в ее спектрально-люминесцентные свойства. Так в длинноволновой области спектра поглощения имеется две полосы, причем при подкислении раствора ($C_{\text{HCl}} = 10^{-2}$ М) более красная олоса исчезает, как и в случае с К1 (Рис. 3а, кривая 2).

Образуется полоса, которая, как по положению, так и по форме близка к поглощению НФ К1. Следовательно, К3 в ДМСО и в этаноле присутствует в виде равновесного состояния двух или более форм (нейтральной, аниона, таутомера).

Вместе с тем флуоресценция этих растворов сильно отличается от таковой для К1 ($\phi = 0,88$) и по форме полосы, и по положению. Максимум флуоресценции К3 в ДМСО лежит в области 495 нм, а в этаноле – в области 485 нм. В подкисленных растворах (Рис. 3б, кривая 2) полоса флуоресценции сдвигается в коротковолновую область и соответствует излучению НФ молекулы. Флуоресценция при $\lambda = 495$ нм (Рис.3б, кривая 1) принадлежит фототаутомеру (ТМ1), образованному вследствие переноса протона от гидроксильной группы к аминному азоту заместителя в 8-м положении, на что указывают данные квантово-химического расчета. То, что максимум поглощения в области 21300 см^{-1} и флуоресценция при $\lambda = 495$ нм принадлежат не аниону К3 (по аналогии с К1), а таутомеру, говорит следующее. Добавление небольшого количества в раствор щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-4}$ М), переводящее молекулы в форму аниона, поглощение которого лежит в области $\nu = 20400 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 3а, кривая 3), приводит к изменению окраски раствора из зеленого в желтый и

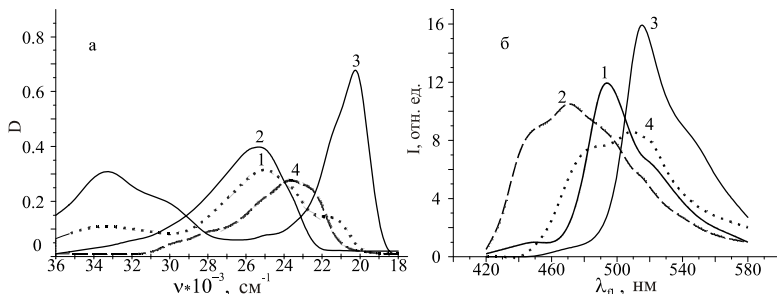


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К3 ($C = 10^{-5}$ М) в ДМСО (1); в ДМСО + HCl ($C_{\text{HCl}} = 10^{-2}$ М) (2); в ДМСО + NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-4}$ М) (3); в ДМСО + HCl ($C_{\text{HCl}} = 3$ М) (4).

появлению во флуоресценции более длинноволновой полосы с $\lambda = 515$ нм (Рис. 3б, кривая 3). При меньших концентрациях щелочи

Таблица 1

Значения МЭСП на различных центрах аниона К3 в S_0 и S_1 -состояниях			
соединение состояние	МЭСП, кДж/моль		
	C=O	N _{БЕНЗТИАЗОЛА}	N _{8 ЗАМ}
К3 S_0	-711	-450	-770
К3 S_1	-720	-600	-700

наблюдается двухполосная флуоресценция при $\lambda = 495$ и 515 нм, принадлежащая ТМ1 и А соответственно.

Отметим, что в ДМСО и этаноле, несмотря на присутствие в основном состоянии некоторой доли НФ молекулы, флуоресцирует практически только ТМ1 – при возбуждении в области поглощения как НФ, так и ТМ1. Следовательно, в возбужденном состоянии скорость переноса протона гораздо выше, что логично, поскольку при возбуждении связь O---H ослабевает.

Центры, по которым наиболее вероятно образование таутомерных форм были вычислены методом МЭСП анионной формы К3 (таблица 1). Как видно из таблицы, образование таутомера может происходить по трем центрам: карбонильной группе кумарина, по атому азота бензтиазолильной группы и атому азота по диизобутиламинометильному заместителю. Однако таутомерные формы по бензтиазольному азоту (ТМ2) и по карбонильной группе (ТМ3) не образуются.

Исходя из классических представлений теории цветности, данных нашего квантово-химического расчета и из сравнения с таутомером умбеллиферона (для ТМ3) флуоресценция этих форм должна лежать

$$\frac{27500}{\text{НФ}} \quad \frac{24050}{\text{ТМ1}} \quad \frac{23130}{\text{А}} \quad \frac{21510}{\text{ТМ2}} \quad \frac{20420}{\text{ТМ3}}$$

в более длинноволновой области, чем анион. Однако из эксперимента видно, что анионная флуоресценция самая длинноволновая как для К3, так и для К1. Энергии S_1 состояний протолитических форм, полученных из данных квантово-химического расчета представлены на рисунке 4.

Рис. 4 Рассчитанные энергии S_1 состояний для протолитических форм К3 в см^{-1}

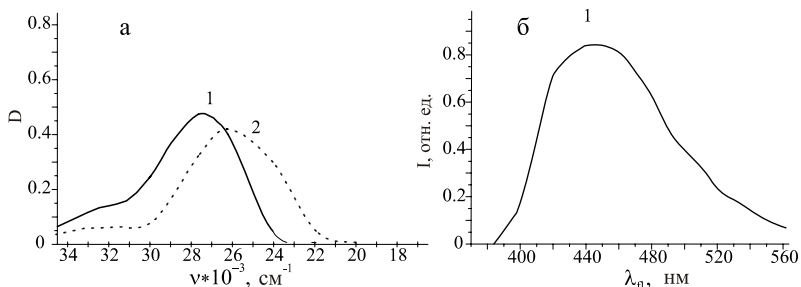


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К2 ($C = 10^{-5}$ М) в ДМСО (1); ДМСО + HCl (3 М) (2).

Спектрально-люминесцентные свойства К2 (рис. 5) заметно отличаются от таковых для К1 и К3. Он поглощает свет в более коротковолновой области. Это связано с тем, что гидроксильная группа в положении 8 в отличие от таковой в положении 7 не сопрягается с концевой карбонильной группой основного хромофора. Поэтому К2 имеет более короткий хромофор, а следовательно, и более коротковолновое поглощение ($\nu_{\text{abs}} = 27400 \text{ см}^{-1}$).

Электронные спектры К2 не изменяются при добавлении щелочи, т.е. образование анионной формы этой молекулы затруднено. При очень больших концентрациях NaOH наблюдается распад молекулы.

Соединение К2 не способно образовывать анионную форму из-за низкой энергии стабилизации его аниона при отрыве протона, что подтверждается квантово-химическими расчетами разницы теплот образования анионной и нейтральной форм. Из корреляционного уравнения, связывающего теплоту стабилизации аниона и рKa, предложенного авторами [4], были оценены значения рKa исследованных кумаринов. Оказалось, что энергия стабилизации анионов К1, К4 и К5 имеет значения -52,32, -50,59 и -52,24 Ккал/моль соответственно, а соответствующие им значения рKa изменяются в пределах от 6,63 до 6,84, в то время как энергия стабилизации аниона К2 значительно ниже (-37,11 Ккал/моль) и рKa = 8,43. По всей видимости, распад молекулы (предположительно щелочное раскрытие пиронового кольца кумарина с образованием производного о-гидроксикоричной кислоты) наступает раньше, чем образование аниона.

В очень кислых растворах ($C_{\text{HCl}} \sim 3 \text{ М}$) в ДМСО образуется катион с полосой поглощения $\nu = 25400 \text{ см}^{-1}$. В этанольных растворах катион образуется при концентрации кислоты вдвое меньшей.

Интересно, что К2 и его катион обладают чрезвычайно слабой флуоресценцией, интенсивность которой примерно в 100 раз меньше, чем у К1 и К3.

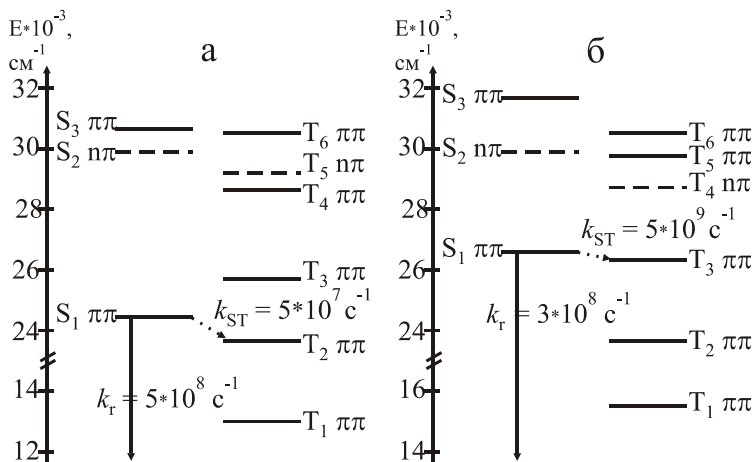


Рис. 6. Схемы электронно-возбужденных состояний молекулы К2 в геометрии S₁ состояния: а) плоская; б) заместитель в 3-м положении выходит из плоскости кумарина на 45°

Отсутствие флуоресценции у К2 может быть связано только с появлением специфических каналов дезактивации S₁-состояния. Из схемы энергетических состояний (Рис. 6) следует, что для плоской в возбужденном состоянии молекулы К2 не должно быть исключительных факторов потери излучательной способности: константы скорости расщеления S₁-состояния у всех молекул близки. Другое дело – неплюхой вариант. Появляется канал дезактивации – ST-конверсия. В результате сильного интеркомбинационного взаимодействия между S₁ и T₃ состояниями вероятность ухода в триплетное состояние ($k_{ST} \approx 5 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$) становится на порядок выше, чем радиационный распад. Тогда, для такого соединения квантовый выход флуоресценции будет низким, порядка 0,06. В таблице 2

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные характеристики К1, К2 и К3 в толуоле

Соed-e	Эксперимент				расчет			
	$\nu_{\text{abs}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{fl}}, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$	ϕ	$\nu_{\text{abs}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{fl}}, \text{cm}^{-1}$	f	ϕ
К1	25200	21300	37000	0,88	27200	22000	1,116	0,66
К2	27400	22200	40000	0,01	27850	26500	1,042	0,06
К3	25200	21050	38000		27500	22380	1,172	0,82

представлены результаты экспериментального и теоретического исследования нейтральных форм К1, К2 и К3 в толуоле.

Показано, что некоторые из этих соединений могут генерировать лазерное излучение. При этом наибольшие значения КПД генерации имеют анионные формы К1 (25%) и К3 (12%). Нейтральные формы К1, К1СН3, К3 имеют низкий КПД генерации (2-6%). Соединение К2 и его катион не генерируют.

В параграфах 2.5 и 2.6 рассматриваются 3-метилтиазолил- и 3-бензодиоксолилтаизолил-7-гидроксикумарины. Хотя эти соединения близки по структуре, но ведут себя по-разному в зависимости от сольватного окружения. Спектрально-люминесцентные свойства К4 близки с К1. В его спектрах поглощения и флуоресценции также имеются полосы НФ, А и К. (таблица 3)

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные характеристики К4, К4ФК, К5, К5ФК в толуоле

Соед-е	эксперимент				расчет			
	$\nu_{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{М}^{-1} \times \text{см}^{-1}$	ϕ	$\nu_{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	f	ϕ
К4	26300	22500	24000	0,86	27020	23730	0,947	0,99
К4ФК	26600	22700	24800	1,00	27510	24400	1,149	0,99
К5	25000	21100	24600	0,42	26800	24180	0,982	0,99
К5ФК	25000	20300	19200	0,34	26960	24400	1,149	0,97

Так, К4 и К4ФК как в полярных, так и в неполярных растворителях обладают значительным квантовым выходом флуоресценции ($\phi \sim 0,9$), однако К5, К5ФК и К5МПМ ведут себя иначе (рис. 7). В неполярных растворителях они проявляют достаточно высокие квантовые выходы флуоресценции ($\phi \sim 0,42$), а в полярных ДМСО и этаноле флуоресценция этих соединений очень низка ($\phi \sim 0,01$), что связано с изменением геометрии заместителя в 3-м положении при переходе в S_1 состояние. Флуоресценция катиона не обнаружена.

Связано это с тем, что при возбуждении происходит значительное перераспределение электронной плотности между фрагментами (рис. 8). Так у К1 и К4 положительный заряд на заместителе в 3-м положении увеличивается на 0,35-0,37e, в то время как на К5 положительный заряд увеличивается на 0,60e.

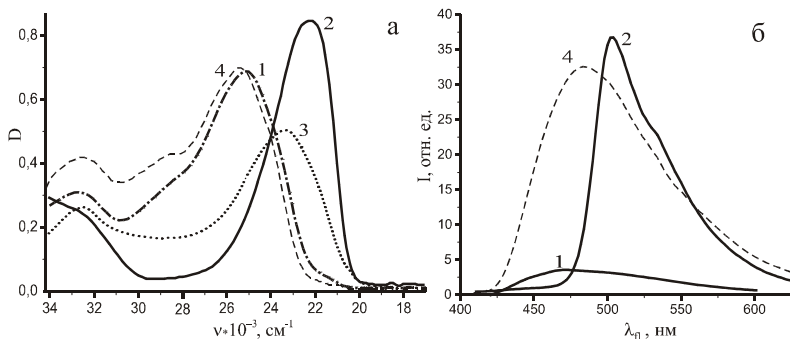
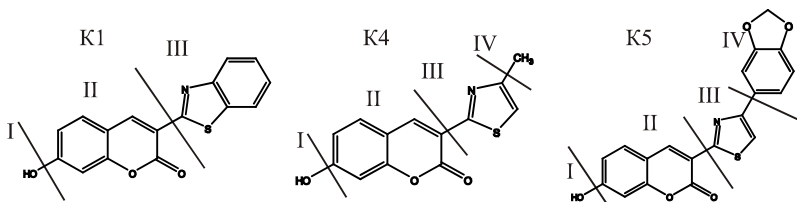


Рис. 7 Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) К5 ($C = 10^{-5}$ М) в этаноле (1); в этаноле + NaOH ($C_{NaOH} = 10^{-4}$ М) (2); в этаноле + HCl ($C_{HCl} = 1,3$ М) (3); в толуоле произв. конц. (4).

Происходит перенос электронной плотности на кумариновый фрагмент, причем, из анализа изменения зарядов на отдельных атомах молекулы наибольшее изменение заряда происходит на атомах углеродов в 4-м, 3-м, 5-м положениях и на карбонильном кислороде. Изменение заряда на гидроксильной группе в 7-м положении незначительно.

Значительное изменение зарядов на фрагментах при возбуждении приводит к перестройке сольватного окружения около этих фрагментов, что может послужить причиной изменения геометрии заместителя в 3-м положении у К5, К5ФК и К5МПП (рис. 9.). Расчет показывает, что в результате, у таких молекул сильно возрастает интеркомбинационная конверсия и флуоресценция пропадает, что подтверждается квантово-химическими расчетами. ($k_{ST} = 5 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ и $\Phi_{fl} = 0,06$).



молекула состояние	К1			К4				К5			
	фрагмент			фрагмент				фрагмент			
	I	II	III	I	II	III	IV	I	II	III	IV
S_0	-0,100	0,157	-0,057	-0,102	0,131	-0,058	0,029	-0,102	0,131	-0,034	0,006
S_1	-0,090	-0,204	0,294	-0,093	-0,254	0,298	0,049	-0,104	-0,472	0,109	0,468
ΔZ	-0,010	0,361	-0,351	-0,009	0,385	-0,356	-0,020	0,002	0,603	-0,144	-0,462

Рис. 8. Распределение зарядов по фрагментам в основном и первом возбужденном состояниях для молекул К1, К4 и К5

Как показывают данные расчета, замена атома водорода гидроксильной группы на фуранкарбонильную группу не оказывает значительного влияния на спектрально-люминесцентные свойства кумарина, поскольку группа не находится в сопряжении с кумариновым фрагментом (Рис.9).

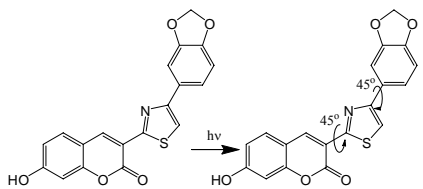


Рис. 9. Выход из плоскости молекулы K5 тиазольного фрагмента при переходе в S_1 состоянии в полярных растворителях

Так, заряд на кумариновом фрагменте в молекуле K4 в основном состоянии составляет $-0,102$ (на гидроксильной группе $0,102$ соответственно), при возбуждении происходит небольшой отток электронной плотности с фрагмента II на ОН группу.

Для K4ФК ситуация немного иная. Так, в основном состоянии на кумариновом фрагменте заряд $-0,137$ (на фуранкарбоксильной группе соответственно $0,137$), а в возбужденном он составляет $-0,146$ е, т.е. изменение заряда $0,009$. Как видно, изменение заряда происходит в противоположную сторону, однако оно крайне незначительно.

Малое влияние на спектрально-люминесцентные свойства НФ K4ФК по сравнению с K4 связано в первую очередь с тем, что заместитель в 7-м положении K4ФК не находится в сопряжении с кумариновым фрагментом, поэтому вклад его АО в МО, участвующие в образовании $S_0 \rightarrow S_1$ перехода незначительно, а перераспределение зарядов между заместителем в 7-м положении и кумариновым

состояние	Фрагмент	
	I	II
S_0	0,137	-0,137
S_1	0,146	-0,146
ΔZ	-0,009	0,009

состояние	Фрагмент	
	I	II
S_0	0,102	-0,102
S_1	0,093	-0,093
ΔZ	0,009	-0,009

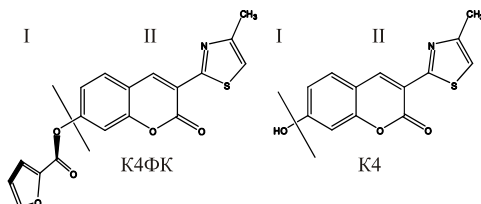


Рис 10. Изменение зарядов на фрагментах для K4 и K4ФК в основном и первом возбужденном состояниях

фрагментом мало (рис. 10). Поэтому спектры поглощения и флуоресценции K4 и K4ФК похожи между собой с той лишь разницей, что K4ФК не способен образовывать А форму. Точно такая же ситуация имеет место для K5 и K5ФК.

Как и в случае с K1, K1CH3 и K3, 3-

бензотиазолил-замещенные кумарины K4 и K4ФК имеют высокие квантовые выходы флуоресценции и предполагалось, что они также будут обладать генерационной способностью. Однако, результаты показали, что вопреки ожиданиям K4ФК не проявляет генерационной способности, а K4 в ДМСО имеет очень слабую генерацию (КПД = 0,5%), причем длина волны генерации лежит в области, далекой от максимума излучения НФ. Длина волны излучения НФ K4 $\lambda_{\text{лиф}} = 466 \text{ нм}^*$, а генерация наблюдалась в области 517 нм. Связано это с тем, что при переходе в S_1 состояние происходит отрыв протона от гидроксильной группы в 7-м положении, т.е. образуется фотоанион, спектр поглощения которого лежит в области флуоресценции НФ, что приводит к тушению излучения НФ. При подщелачивании раствора добавлением NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-3} \text{ М}$) все молекулы K4 переходят в форму аниона.

Максимумы излучения и генерации аниона совпадают. Эффективность генерации в этом случае возрастает до 10%. Порционные добавки щелочи NaOH ($C = 2 \times 10^{-4} \text{ М}$) к раствору K5 в ДМСО также приводят к появлению генерации аниона K5, с КПД = 8%.

Раствор, в котором соединение K4 находилось в нейтральной форме (подкисленные растворы $C_{\text{HCl}} = 10^{-3} \text{ М}$), не проявил лазерной активности, что наблюдалось и для K4ФК, который не имеет диссоциированной формы. Добавление малых порций кислоты и смещение анион-нейтрального равновесия в сторону НФ сначала сопровождалось падением интенсивности генерации до полного исчезновения, однако при содержании HCl в растворе до ~40 об. % вновь появилась слабая генерация в области 490 нм в полосе излучения катиона. Нейтральные и катионные формы соединений K5 и K5ФК имеют очень низкие квантовые выходы флуоресценции. И генерация на таких средах не развивается. Однако добавки щелочи NaOH ($C = 2 \times 10^{-4} \text{ М}$) к раствору K5 в ДМСО привели к появлению генерации, с КПД = 8%. Нет сомнения, что эта генерация принадлежит аниону, поскольку только эта форма имеет достаточно высокий квантовый выход флуоресценции, а длина волны генерации

* $\lambda_{\text{лиф}}$ – длина волны лазерно-индуцированной флуоресценции, зарегистрированной во фронтальной геометрии возбуждения концентрированного раствора ($C = 2 \times 10^{-3} \text{ М}$)

совпадает с максимумом полосы излучения аниона ($\lambda_{\text{ген}} = 539$ нм, $\lambda_{\text{лиф}} = 539$ нм) при концентрации NaOH 7×10^{-4} М.

Для выяснения причин отсутствия генерации НФ исследуемых кумаринов проведен квантово-химический расчет наведенного поглощения. Были вычислены силы осцилляторов (f) и длины волн $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ переходов. Из расчета было установлено, что у К4, К4ФК, К5 и К5ФК имеются очень интенсивные полосы $T_1 \rightarrow T_i$ ($f = \sim 0,4-0,6$) в области, попадающей в полосу флуоресценции этих соединений. Очевидно, что образование даже малого числа триплетных молекул при мощном лазерном возбуждении приведет к значительному снижению или даже полному исчезновению генерации. Ниже, в таблице 4, представлены генерационные свойства исследованных кумаринов.

Установив орбитальную природу триплетных состояний, участвующих в наведенном поглощении, можно выяснить, как будет влиять геометрия молекулы на положение полосы $T_1 \rightarrow T_i$ поглощения. Оказалось, что T_1 ($\pi\pi$) состояние в 3-тиазолил-7-гидроксикумарилах и 3-бензотиазолил-7-гидроксикумарилах локализовано как на кумариновом фрагменте, так и на фрагменте заместителя в 3-м положении. Поэтому выход из плоскости заместителя в 3-м положении будет повышать энергию T_1 состояния. Конечное состояние (T_{13} для К4 и К4ФК и T_{18} для К1 и К3) локализовано только на кумариновом фрагменте и практически не

Таблица 4

Генерационные свойства исследуемых соединений в ДМСО

Соединение	$\lambda_{\text{фл}}$, нм ($C = 10^{-5}$ М)	$\lambda_{\text{лиф}}$, нм ($C = 2 \times 10^{-3}$ М)	$\lambda_{\text{ген}}$, нм ($C = 2 \times 10^{-3}$ М)	КПД, %
К1	450; 475	485; 505	518	3,0
К1Анион	505	540	541	25,0
К1Катион	485	503	510	0,4
К1СНЗ	440; 465	477; 500	532	1,8
К1СНЗ Катион	480	477; 500	519	1,7
К3 ТМ1	495	524	525	6,0
К3 Анион	515	545	550	12,0
К3 Катион	485; 515	522	522	4,4
К2	445	503	Нет генерации	
К4	455	466	517	0,4
К4Анион	490	525	525	10,0
К4Катион	480	490	492	0,5
К4ФК	444	454	Нет генерации	
К4ФК Катион	480	473	Нет генерации	
К5Анион	490	539	539	8,0

зависит от заместителя в 3-м положении. Поэтому поворот 3-бензтиазолильного или 3-метилтиазолильного фрагмента не будет влиять на его энергию. В результате будет происходить сближение T_1 и T_1 состояний, и, как следствие, Т-Т поглощение будет испытывать длинноволновой сдвиг. Если в молекуле будут созданы стерические напряжения, например введением объемного заместителя в 4-м положении кумаринов, то 3-бензтиазолильная или 3-метилтиазолильная группа могут уже находиться вне плоскости (повернуты вокруг связи C_3-C_2' на какой-то угол). Следовательно, при лазерном возбуждении в области флуоресценции скорее всего будет располагаться достаточно интенсивная полоса наведенного поглощения, способная сорвать генерацию или снизить ее КПД.

ВЫВОДЫ

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства 9-ти новых соединений - замещенных кумарина в растворителях разной полярности и их протолитических форм в этанольных растворах:

1. В ходе квантово-химического исследования соединений получены энергии возбужденных синглетных и триплетных состояний в геометрии основного и флуоресцентного состояния, определена их орбитальная природа, дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях, силы осцилляторов переходов, константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов. Рассчитаны теплоты стабилизации анионов исследуемых 3-замещенных-7-гидроксикумаринов и соответствующие им константы кислотности. Проанализировано перераспределение электронной плотности между фрагментами в основном и первом электронно-возбужденном состояниях.

2. Выявлена зависимость квантового выхода флуоресценции соединений К5, К5ФК и К5МПМ, имеющих в 3-ем положении 4-(бензо[1,3]диоксол-5-ил)-тиазол-2-ильный заместитель от полярности растворителя. Установлено, что в полярных растворителях в электронно-возбужденном состоянии указанный заместитель выходит из плоскости остова молекулы и, как показали квантово-химические расчеты, основным каналом распада S_1 -состояния становится интеркомбинационная конверсия.

3. Замещение атома водорода гидроксильной группы в 7-ом положении на фуранкарбонильную группу не оказывает

существенного влияния на положение и интенсивность полос поглощения и флуоресценции, так как фуранкарбонильный заместитель расположен под углом $\sim 30^\circ$ к кумариновому остову и величина отрицательного заряда на этом фрагменте при возбуждении практически не изменяется.

4. Диизобутиламинометильный заместитель, введенный в 8-е положение кумарина, не оказывает существенного влияния на положение и интенсивность спектров поглощения и флуоресценции, но способствует образованию таутомера и фототаутомера в полярных растворителях по механизму переноса протона от гидроксигруппы к атому азота заместителя.

5. В случае, когда гидроксильный заместитель находится в 8-ом положении (K2), спектр поглощения претерпевает голубой сдвиг на $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, соединение не обладает кислыми свойствами (не образует аниона в щелочной среде) и не флуоресцирует. Отсутствие флуоресценции обусловлено выходом из плоскости заместителя в 3-ем положении, а квантово-химические расчеты подтверждают, что в некомпланарной молекуле основным каналом распада S_1 -состояния является интеркомбинационная конверсия.

6. Растворы всех соединений в диметилсульфоксиде исследованы на способность генерировать лазерное излучение при накачке XeCl^* -лазером. Установлено, что максимальный КПД генерации (25%) имеет анионная форма K1.

7. Установлено, что нейтральные формы молекул исследуемых соединений имеют низкий КПД генерации по причине наличия сильного триплет-триплетного поглощения в области излучения молекулы. При выходе из плоскости молекулы заместителя в 3-м положении наведенное поглощение смещается в длинноволновую область спектра.

Цитируемая литература

1. Лобода Л.И. Спектроскопия и фотопроцессы производных кумарина: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТГУ, 1989. – 265 с.

2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. – 510 с.

3. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.

4. Ferrari A.M., Sgobba M., Gamberini M.C., Rastelli G. Relationship between quantum-chemical descriptors of proton dissociation and experimental acidity constants of various hydroxylated coumarins.

Identification of biologically active species for xanthine oxidase inhibition // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2007. – V. 42. – P. 1028 – 1031

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Гадиров Р.М., Плаксина Э.Э., Зубрынина И.В., Самсонова Л.Г., Шаблыкина О.В. Влияние природы заместителя в 3-м и 7-м положениях кумаринов на фотофизические свойства кумаринов. // *Известия Вузов. Физика*, 2005. – Т. 48. - №6. – С. 73 - 74. (2/1,5)

2. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Шаблыкина О.В., Хиля В.П., Ищенко В.В.. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства 3-(бензотиазолил-2)-7-гидрокси- и 8-гидроксикумаринов. // *Оптика и спектроскопия*, 2006. – Т.100. – №1. – С. 40 – 46. (7/4)

3. Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М. Исследование фотофизических процессов производных 7-гидроксикумарина // *Известия вузов. Физика*, 2006. – Т. 49. - № 6. – С. 139 – 141. (3/2)

4. Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Ищенко В.В., Хиля В.П. Влияние природы заместителя в третьем и седьмом положениях кумаринов на их фотофизические свойства. // *Оптика и спектроскопия*, 2007. – Т. 102. – №6. – С. 968 – 974. (7/4)

5. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Гадиров Р.М., Ищенко В.В., Хиля О.В. Экспериментальное и квантовохимическое исследование молекул 3-пиридин-7-гидрокси-2-иминокумарина и 3-(2-метилтиазолил)-7-гидрокси-2-кумарина // *Журнал структурной химии*, 2007. – Т. 48. – №4. – С. 831 – 837. (7/3,5)

6. Samsonova L.G., Gadirov R.M. Investigation of photo physical processes in 7-,8-hydroxy-3 bebzothiazolylcoumarins // *Abs. of Inter. Conf. "Electronic Processes in Organic Materials"*, 2004. – С. 24 – 29. (6/4)

7. Гадиров Р.М., Самсонова Л.Г. Спектрально – люминесцентные и генерационные свойства кумаринов // *Тезисы 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск: ТГУ, 2003. – С. 71. (1/1)*

8. Gadirov R.M., Samsonova L.G., Kopylova T.N. Investigation of photophysical processes in 7-, 8-hydroxyl-3-benzthiazolcoumarines // *Proceedings of The 6th international conference "Atomic and molecular pulsed lasers"*, Tomsk, 2003. – P. 32. (1/1).