

**Р.Т. Кузнецова, Т.Н. Копылова, И.В. Соколова, Л.Г. Самсонова,
Р.М. Фофонова, Л.И. Лобода, К.М. Дегтяренко**

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ АМИНОКУМАРИНОВ**

При исследовании спектров люминесценции жидких и замороженных растворов аминкумаринов разной концентрации до и после облучения предпринята попытка отнести необратимые фотопродукты к определенному каналу фотопревращений. Показано, что при низких концентрациях преобладают каналы фотопревращений мономерных молекул, при высоких – образуются фотоассоциаты или фотоконформации, дегградация которых приводит к другим необратимым фотопродуктам. Концентрация, при которой заметно образование фотоассоциатов, определяется структурой молекулы.

Как подчеркивалось в [1], разное влияние одних и тех же добавок в активные среды на основе аминкумаринов на ресурс работы лазеров с разной накачкой связано с тем, что процесс фотопревращений в таких красителях очень сложный, многоканальный, и соотношение вклада разных каналов зависит от многих параметров. В частности: при различных концентрациях фотопревращения могут осуществляться как из мономерно, так и из ассоциированной форм красителя, приводя к разным фотопродуктам. В данной статье предпринята попытка отнести необратимые фотопродукты к определенному каналу фотопревращений: из мономерной или ассоциированной форм с помощью исследования спектров излучения свежеприготовленных и облученных растворов, снятых при температуре жидкого азота (77°К).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики аминкумаринов в жидких и замороженных этанольных растворах

Краситель	Концентрация, с, ммоль	293°К		77°К	
		$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{п}}$, нм	$\tau_{\text{п}}$, с
K120	0,05	435	415	нет	–
K120	10	435	420	нет	–
K1	1	460	435	нет	–
K1	20	460	450	510	≈ 6
K1CN	1	480	515	620	≈ 3,5
K102	0,01	470	445	нет	–
K102	1	470	465	570	≈ 11
K102	25	475	515	570	≈ 11
K102+DABCO	50 + 100	475	520	570	≈ 8
K102CN	0,005	490	480, 550	нет	–
K102CN	0,1	490	550	600	≈ 7,5
K153	0,01	540	500	нет	–
K153	1	550	520	нет	–
K153	10	560	570	нет	–
K2	0,05	440	425	нет	–
K2	5	440	425	нет	–
K2	10	440	425, 480	слабое 560	≈ 7

Из спектрально-люминесцентных характеристик свежеприготовленных растворов (табл. 1) видно, что аминкумарины при достаточных концентрациях растворов могут образовывать ассоциаты в возбужденном состоянии типа эксимеров с взаимодействием по карбо-

нильной группе возбужденной молекулы с электроотрицательным центром невозбужденной. При комнатной температуре такие ассоциаты деградируют безызлучательно [11], а при 77°K излучают в более длинноволновой области. Кроме того, в замороженных концентрированных растворах кумаринов возникает послесвечение с длительностью $\tau_{\text{П}}$, равной нескольким секундам, и спектром $\lambda_{\text{П}}$, близким к спектру фосфоресценции [9]. То есть увеличение концентрации ведет к увеличению выхода в триплетное состояние при возбуждении аминокумаринов.

Эти результаты можно объяснить и увеличением влияния полярного окружения (при увеличении концентрации молекул) на фотофизику молекулы аминокумарина, способной к образованию ТИСТ или ИСТ конформаций в полярных средах, как показано в [2]. Это приводит к тому, что раствор одного и того же красителя при малых концентрациях ($\approx 10^{-3}$ моль/л) подвергается фотопревращениям в основном в плоской мономерной форме, а при высоких – в большей степени через фотоассоциаты или фотоконформации, стабилизированные окружением.

В [3] принято обозначение необратимых фотопродуктов $\Phi_1 \rightarrow \Phi_4$, образующихся при облучении аминокумаринов, и обсуждена их предполагаемая структура. В табл. 2 приведены спектральные характеристики фотопродуктов кумарина 102 (К102) при комнатной температуре.

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики фотопродуктов К102

Продукт	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, см ⁻¹	28000	23000	30000	21000
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм	357	435	333	476
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, см ⁻¹	22900	18870	22400	18180
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм	435	530	420	550

Следует заметить, что выход флуоресценции фотопродуктов Φ_2 и Φ_4 при комнатной температуре очень мал. При переходе к замороженным растворам (77°K.) эффективность флуоресценции увеличивается при небольших коротковолновых сдвигах, величина которых, по-видимому, определяется структурой фотопродукта, по разному взаимодействующего с растворителем в S_0 - и S_1 -состояниях.

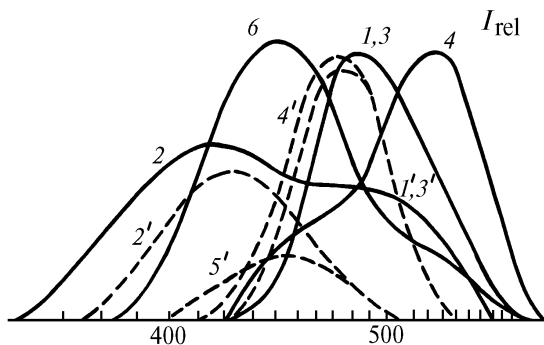


Рис. 1. Спектры флуоресценции растворов К102 при комнатной температуре 1'-5' и 77°K 1-4, 6. $C_{\text{К102}}=5$ ммоль/л – 1, 1'; 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'; 0,1 ммоль/л – 5', 6. Добавка ДАВСО: 50 ммоль/л – 3, 3', 4, 4'; 1, 1', 3, 3' – свежеприготовленные растворы; 2, 2', 4, 4', 5' – 200 дней облучения дневным светом; 6 – 35 Дж/см³ = 900 фот/мол облучения ХеС1-лазером

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции свежеприготовленных и облученных дневным светом нсобескислороженных растворов К102 при комнатной температуре и 77°K. В результате облучения концентрированных растворов ($\geq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) образуется преимущественно фотопродукт Φ_3 , который при комнатной температуре сдвигает спектр флуоресценции раствора в коротковолновую область (кривая 2', рис. 1) по мере уменьшения флуоресценции исходного красителя. В спектрах поглощения соответствующих растворов образуется полоса с максимумом на 30000 см⁻¹; соответствующая Φ_3 (кривая 2, рис. 2) и поглощение в области флуоресценции красителя 23000 см⁻¹, соответствующее Φ_2 (кривая 2',

рис. 2). При 77°К в этих же растворах наблюдаются четко 2 полосы флуоресценции: одна в длинноволновой области $\approx 500\div 510$ нм, другая – полоса флуоресценции фотопродукта Φ_3 на длине волны 415 нм (кривая 2, рис. 1). Отсюда следует, что длинноволновое излучение при 77°К в этих растворах соответствует, по-видимому, фотопродукту Φ_2 , который при комнатной температуре практически не излучает. Добавление диазобидциклооктана (ДАВСО) замедляет фотораспад концентрированных растворов и образование Φ_3 [3], но стимулирует образование «длинноволнового» фотопродукта. Однако на рис. 1 (кривая 4) видно, что длинноволновая флуоресценция при 77°К наблюдается в этом случае не на 500÷510, а на 530–540 нм, такая же, как при фотопревращении растворов меньшей концентрации (перегиб на кривой 6, рис. 1). Мы полагаем, что ДАВСО, ингибируя канал фотопревращений по Φ_2 и Φ_3 , увеличивает относительный выход продукта Φ_4 , образующегося при α -разрыве пиринового кольца мономера [3, 4].

Облучение растворов эксимерным лазером (XeCl^* : $\lambda_r = 308$ нм, $P_r \approx 70\div 100$ мВт, $\tau_{\text{имп}} = 20$ нс, 2,5 Гц) при концентрациях 10^{-3} м/л приводит к фотопродукту Φ_1 и Φ_4 (кривая 6, рис. 1 и 4, рис. 2), увеличение концентрации до 10^{-2} моль/л дает преимущество фотопродукту Φ_3 , кривая 6, рис. 2).

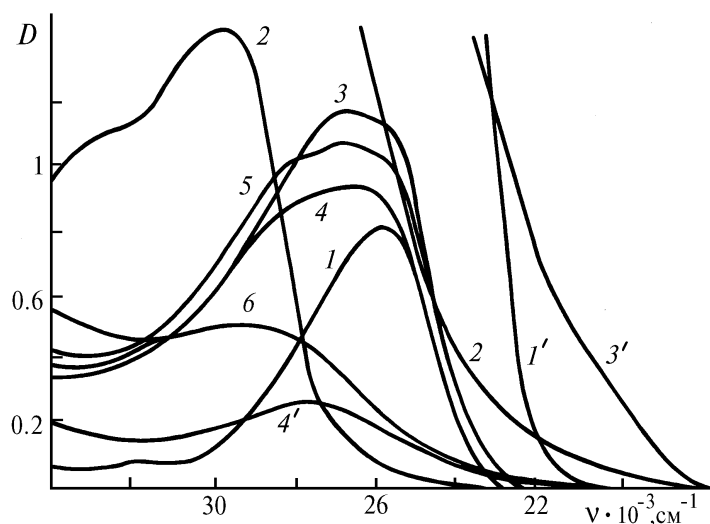


Рис. 2. Спектры поглощения К102 в этаноле: 5 ммоль/л–1, 1'–3, 3'; 0,1–4'; 0,5–4, 5; 10 ммоль/л–6. Добавка ДАВСО 50 ммоль/л–3, 3', 5. 1, 1' – свежеприготовленные растворы; 2, 2', 3, 3'±200 дней, 4, 5 – 8 дней облучения дневным светом; 4'–20 Дж/см² = 520 фот/мол, 6–2000 Дж/см² = 520 фот/мол облучение ХеСл-лазером. 1÷4–l = 1 см; 1, 6–l = 0,025 см, 2÷5–l = 0,1 см; D — оптическая плотность, ν — частота падающего света

Что касается механизма фотопревращений, то в [3] высказано предположение, что Φ_3 является продуктом фотоокисления аминокумаринов по аминогруппе, по-видимому, при взаимодействии с синглетным кислородом, который генерируется в растворе триплетами аминокумаринов. Таким образом, преимущество для выхода Φ_3 должно возникать в случае увеличения выхода триплетов, либо концентрации и времени жизни синглетного кислорода. Из литературы известно [11], что выход в триплеты в аминокумаринах при концентрациях $< 10^{-4}$ моль/л мал, а увеличивают его неплоские конформации и фотоассоциации (табл. 1). Этим мы и объясняем относительное увеличение выхода Φ_3 по отношению к другим фотопродуктам с увеличением концентрации.

Мы полагаем, что структура фотоассоциатов аналогична структуре фотокатионов, образующихся в S_1 -состоянии в растворителях, имеющих свободные протоны. Образование фотокатиона К102 в качестве промежуточного фотопродукта, о котором говорится в [1,8], мы в дальнейшем будем трактовать шире, как образование фотоассоциатов, по структуре аналогичных фотокатиону, который является частным случаем фотоассоциата в растворителе, имеющем свободные протоны. Образование фотопродуктов необратимого распада таких фотокатионов, имеющих максимумы поглощения на 30000 и 23000 см^{-1} , при замене растворен-

ного кислорода на аргон замедляется, как показано в [1], т.е. кислород участвует в образовании этих фотопродуктов. Более того, в [5] показано, что флуоресценция фотокациона тушится в обескислороженных средах, т.е. структура фотокациона, а следовательно, и фотоассоциата стабилизируется растворенным кислородом. Косвенным подтверждением участия кислорода в стабилизации фотоассоциатов аминокумаринов является увеличение кпд генерации концентрированных растворов К102 (10^{-2} моль/л) от 10% под воздухом до 27% после обескислороживания [8]. На этом основании мы считаем, что фотопродукты Φ_2 и Φ_3 образуются через фотоассоциата при взаимодействии их с растворенным кислородом. ДАВСО, известный в литературе тушитель триплетов [6] и синглетного кислорода [7], ингибирует образование Φ_2 и Φ_3 в концентрированных растворах (рис. 1, 2), по-видимому, через уменьшение выхода триплетов, поскольку ДАВСО уменьшает время жизни послесвечения, которое отнесено нами к свечению триплетов красителя. При уменьшении концентрации исходного красителя ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) ДАВСО меньше влияет на фотораспад аминокумаринов [1], а образуется в основном фотопродукт Φ_1 с максимумом флуоресценции на $435 \div 440$ нм, кривые $5'$, 6 , рис. 1) и поглощения на 28000 см^{-1} (кривые 4 , $4'$, 5 , рис. 2). Что касается Φ_2 (это продукт окисления кумаринов в 3-м положении [3]), то он образуется независимо от Φ_3 , т.к. при увеличении времени облучения концентрация Φ_3 продолжает нарастать, в то время как Φ_2 уменьшается, что зафиксировано как по поглощению, так и по флуоресценции.

Фотопродукты Φ_1 и Φ_4 образуются, видимо, при фотораспаде мономерных молекул, т.к. они преобладают при фотопревращении в растворах малой концентрации (кривая 6 , рис. 1).

У красителей с CN-группой в 3-м положении вероятность образовывать фотоассоциаты или фотоконформации гораздо выше по сравнению с незамещенными молекулами (т.е. образуются они при меньших концентрациях, чем в соответствующих незамещенных аминокумаринах). Поскольку выход Φ_2 затруднен вследствие замещения 3-го положения [3], то образуются фотопродукты, излучающие при 77°K в коротковолновой области (рис. 3).

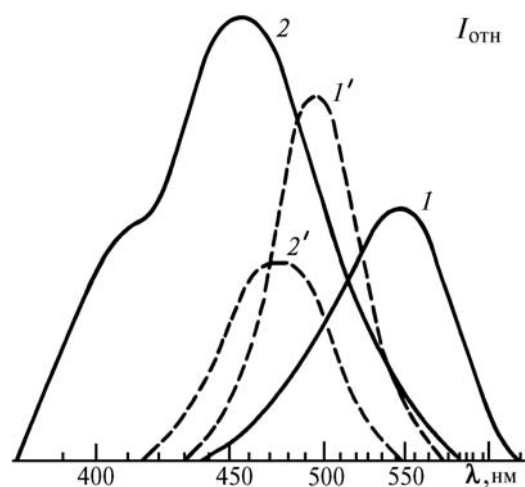


Рис. 3. Спектры флуоресценции К102СN в этаноле при комнатной температуре – $1'$, $2'$ и 77°K – 1 , 2 . $c_{\text{K102CN}} = 0,1$ ммоль/л. 1 , $1'$ – свежеприготовленные растворы; 2 , $2'$ – $84 \text{ Дж/см}^3 = 2184 \text{ фот/мол}$ облучение ХеС1-лазером

Таким образом, использование флуоресценции замороженных растворов аминокумаринов позволило зафиксировать при увеличении концентрации ассоциацию или образование фотоконформации этих красителей в возбужденных состояниях, которые открывают конкурирующие с мономерными каналами фотопревращений. Это позволяет объяснить положительное действие ДАВСО как ингибитора фотопревращений ассоциатов при лазерной накачке активных сред, где используются концентрации $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и отсутствие такого влияния при ламповой накачке этих же красителей, где используются обычно концентрации $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ [1, 10]. Этим же объясняется и отсутствие влияния ДАВСО на фотостабильность К2 и К120 при лазерном возбуждении, т.к. эти красители не образуют фотоассоциатов вплоть до концентраций $\approx 10^{-2}$ моль/л.

1. Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Копылова Т.Н. и др. //Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 5. С. 993–996.
2. Masilamani V., Sastikumar D., Natarajan S., Natarajan P. // Opt. Commun. 1987. V. 62. № 6. P. 389–395.
3. Самсонова Л. Г., Фофонова Р. М., Кузнецова Р. Т. и др. //Квантовая электроника. Киев: Наукова думка. 1992. Т. 41. С. 342–349.
4. Пономарев О.А., Бондаренко О.Е., Митина В.Г. и др. //Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 447–484.
5. Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Фофонова Р.М. и др. //Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 747–752.
6. Devadoss C, Fessenden R. W. //J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4540–4549.
7. Trebra R, Koch T. H. //Chem. Phys. Lett. 1985. V. 93. P. 315–318.
8. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т. и др. //Квантовая электроника. 1991. Т. 18. № 2. С. 198–200.
9. Pridayarsini K.J., Naik D.B., Moorthy P.N. //J. Photochemistri and Pliotobiol. A: Chemistri 1990. V. 54. P. 251–261.
10. Fletcher A.N., Pietrak M.E. //Appl. Phys. 1985. V. B37. P. 151–157.
11. Jones II G., Bergmark W.R. //J. Photochemistry. 1984. V. 26. P. 179–184.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию
21 декабря 1992 г.

R.T. Kuznetsova, T.N. Kopylova, I.V. Sokolova, L.G. Samsonova,
R.M. Fofonova, L.I. Loboda, and K.M. Degtyarenko. **Concentration Dependence of Amino-
coumarines Phototransformations.**

Investigations of the luminescence spectra of liquid and frozen aminocoumarines solutions of different concentration before and after irradiation have shown that at low concentration the channel of monomer molecules photodegradation are predominating. At high concentration photoassociates or photoconformations are formed whose degradation leads to other stable photoproducts. The concentration, at which the formation of photoassociates occurs, is determined by structure of molecules.