

И.В. Соколова

СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЯХ СИНЕ-ЗЕЛЕННОГО ДИАПАЗОНА СПЕКТРА

Спектральные и фотофизические свойства ряда amino- и оксикумаринов изучены экспериментально и теоретически методами квантовой химии. Показано, что вероятность различных путей фотопроцессов определяется типом и положением заместителя и природой молекулярных орбиталей. Фторирование, благодаря уникальным электронным эффектам атомов фтора, наиболее сильно влияет на свойства электронно-возбужденных $\pi\pi^*$ -состояний из-за значительной величины переноса заряда в них.

Для многих областей науки и техники (спектроскопии и фотохимии, нелинейной оптики, зондирования моря и атмосферы, биологии и т.д.) важна проблема создания эффективных и устойчивых флуорофоров на видимую и, особенно, синие-зеленую область спектра. Причем для разных практических или научных применений на первый план выдвигаются различные свойства люминофоров.

Если для квантовой электроники кроме плавной перестройки длины волны генерации важна и высокая эффективность излучения, то в случае флуоресцентных зондов или биологических меток самым важным является чуткий отклик флуорофора на малейшее изменение свойств окружения. Этим требованиям удовлетворяют производные кумарина. Представители этого класса соединений занимают одно из первых мест среди наиболее эффективных лазерных красителей для синие-зеленой области спектра, известных в настоящее время.

Особенностью строения молекул кумаринового ряда является то, что это сильно полярные молекулы со значительным переносом заряда (ПЗ), высокими значениями дипольных моментов [1, 2]. Отсюда, из самой природы объектов, следует важная роль межмолекулярных взаимодействий (ММВ) как универсальных, так и специфических, в спектроскопии, фотофизике и фотохимии молекул кумаринов. Их строение и ММВ приводят к большой вероятности излучения сольватированных молекул и их различных форм (ионные, таутомерные), получающихся в результате процессов переноса протона (ПП), особенно в возбужденных состояниях [3, 4].

Исходная молекула – незамещенный кумарин (НК) – при комнатной температуре обладает только слабой флуоресценцией в полярных растворителях, с временем жизни флуоресценции в субнаносекундной области [5]. Только понижение температуры приводит к заметной люминесценции кумарина как в полярных, так и в неполярных растворителях, причем излучение носит различный характер в зависимости от полярности среды [6]. Сочетание экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов позволило [7] объяснить необычные люминесцентные свойства молекулы кумарина прежде всего очень близким расположением в этой системе синглетных электронных уровней различной орбитальной природы $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ (рис. 1).

Это приводит к большой вероятности процесса внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$. Понижение температуры уменьшает эффективность дезактивационных процессов и вызывает в неполярных растворах появление флуоресценции $n\pi^*$ -типа, а в полярных – флуоресценции $\pi\pi^*$ -типа. Увеличение полярности растворителя приводит к гипсохромному сдвигу триплетного $\pi\pi^*$ -уровня, сближению его с $S\pi\pi^*$ -уровнем, а следовательно, к увеличению интеркомбинационной конверсии и появлению интенсивной фосфоресценции $\pi\pi^*$ -типа.

Уже после опубликования нашей работы [7] появились исследования, в которых либо продолжали считать, что нижним синглетным состоянием в НК является $\pi\pi^*$ [8], либо при проведении квантово-химического расчета вообще не обсуждали орбитальную природу нижнего синглетного состояния [9]. И только в самое последнее время появилась работа [10], в которой в полном согласии с нашими выводами на основании флуоресцентных измерений

доказана $\pi\pi^*$ -природа нижнего синглетного состояния в НК. Главным аргументом в пользу такого отнесения послужило измеренное значение радиационного времени жизни НК в циклогексане и диоксане (330 и 250 нс соответственно). Ясно, что столь длительным время жизни флуоресцентного состояния может быть в том случае, если оно имеет в значительной степени запрещенный по симметрии характер. И только увеличение полярности растворителя (добавление воды) уменьшает это время жизни, сближая $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояния.

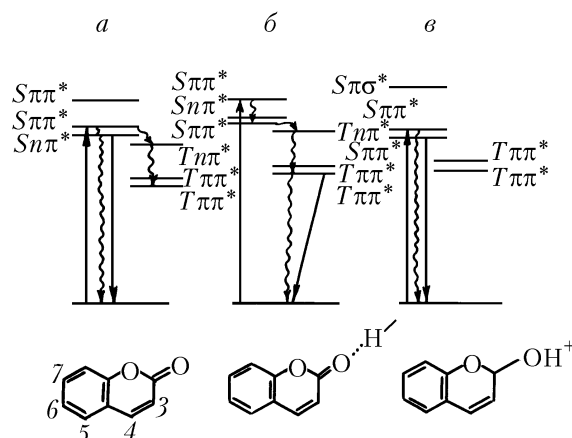


Рис. 1. Схема электронных уровней молекул: а – кумарина в неполярном растворителе; б – кумарина в полярном растворителе; в – катиона кумарина

Анализ волновых функций, полученных для НК, показал, что в формировании первого $\pi\pi^*$ -перехода, поляризованного вдоль длинной оси молекулы, основной вклад вносят атомы углерода, находящиеся в положениях 7, 4 и 3 (см. рис. 1). Электронодонорное замещение – OH, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и т.д. в положении 7 приводит к появлению эффективной флуоресценции, а часто и генерации [11].

Из дальнейших примеров изменения структуры кумаринов (2-й заместитель) самое важное значение имеет, пожалуй, так называемое «фторирование» кумаринов – введение в положение 4 трифторметильной группы [12]. Эта группа, обладая хорошими электроноакцепторными свойствами, усиливает ПЗ вдоль длинной оси молекулы [13], приводя к возрастанию излучательных свойств и батохромному сдвигу спектров.

Отметим, что, напротив, введение трифторметильных групп в ту часть молекулы, где находится аминогруппа, уменьшая величину ПЗ вдоль длинной оси, приводит к значительному гипсохромному сдвигу ~ 50 нм и уменьшению эффективности излучения [14].

Исследование свойств 7-OH-4CF₃-кумарина позволило сделать вывод, что фторирование метильной группы в оксикумаринах не только повышает их фотоустойчивость из-за высокой прочности связи C-F, но и существенно изменяет кислотно-основные свойства этих соединений. Под влиянием уникальных электронных эффектов атомов фтора резко увеличиваются ПЗ в системе и кислотные свойства в S $\pi\pi^*$ -состоянии; фотоанион становится наиболее вероятной излучающей формой для Ф4МУ и впервые синтезированного 7OH-4CH₃-3CN-кумарина.

Обнаруженное экспериментально затруднение образования фототаутомерных форм у этих соединений по сравнению с их нефторированными аналогами [15] было предсказано расчетами по методу молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Фторирование увеличивает эффективность флуоресценции нейтральной и анионной форм, следовательно, его можно проводить для данного класса соединений не только с целью увеличения фотостабильности, но и для усиления излучательной способности.

Исследование генерационных свойств Ф4МУ при возбуждении эксимерным ХеCl* лазером показало [3], что в отличие от лампового возбуждения [12], где генерировала только анионная форма, наблюдается вынужденное излучение 4 протолитических форм: нейтральной (Н), катионной (К⁺), анионной (А⁻) и фототаутомерной (ФТ), что мы объясняем селективностью использованного возбуждения и его малой длительностью (падение потерь в триплетном канале). Проведенный расчет схем электронных уровней протолитических форм Ф4МУ, а

также вероятности поглощения из возбужденных состояний ($S_1 \rightarrow S_i$, $T_1 \rightarrow T_i$), подтвердили предположение о значительном перепоглощении излучения по системе триплетных уровней.

Аминокумарины, являясь полярными молекулами, обладают, как правило, хорошей сольватохромией и сольватофлуорохромией. Благодаря вариации растворителей можно получить флуоресценцию и генерацию в широком диапазоне длин волн. Однако ММВ как специфические, так и универсальные, влияют не только на положение спектральных максимумов, но и на эффективность излучения. В ряду аминокумаринов нет единообразия: с увеличением полярности растворителя у одних квантовый выход флуоресценции $\phi_{\text{фл}}$ падает, у других растет (рис. 2).

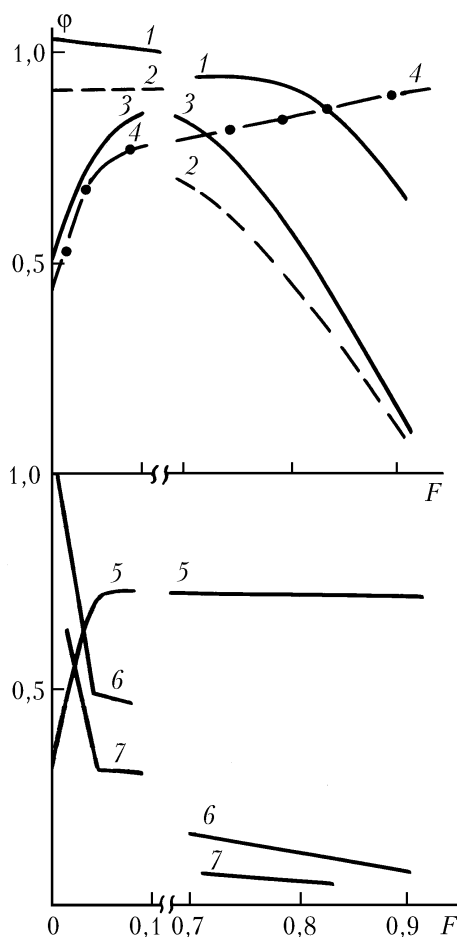


Рис. 2. Зависимость квантового выхода флуоресценции от полярности среды (F) следующих кумаринов (К): К102 (1), К153 (2), К1 (3), К120 (4), ФК120 (5), ФК1 (6), ФК1ЦН (7). Растворители: пентан ($F = 0,001$), циклогексан (0,002), бензол (0,013), CCl_4 (0,035), диоксан (0,042), диэтиловый эфир (0,367), этилацетат (0,386), бутанол (0,753), ацетон (0,791), этанол (0,823), ацетонитрил (0,863), метанол (0,869), вода (0,913)

За меру полярности растворителя взята функция универсальных взаимодействий (F) Непорента–Бахшиева [16], ограниченная первым членом, связанным с диполь-дипольным ориентационным взаимодействием. Падение $\phi_{\text{фл}}$ при увеличении полярности среды в аминокумаринах связано с образованием неплоских Н-связанных комплексов с растворителем по 7-алкиламиногруппам и увеличением безызлучательной дезактивации. Введение сильных электроноакцепторных групп CF_3 и $\text{C}\equiv\text{N}$ в положения 4 и 3 приводит к дальнейшему падению $\phi_{\text{фл}}$ с увеличением полярности среды. Как показали расчеты, при таком замещении наблюдается максимальный ПЗ вдоль длинной оси молекулы, приводящий к ослаблению $\text{C}-\text{N}$ -связи и облегчающий вращение вокруг нее. Получено, что в пентане, где молекулы аминокумаринов можно рассматривать как изолированные системы и $\phi_{\text{фл}}$ определяется только структурой молекулы, излучательные свойства коррелируют с рассчитанной величиной вклада электронной плотности в переход $S_1 \rightarrow S_0$ электронодонорного заместителя.

Зависимость величины квантового выхода флуоресценции кумарина 1 от полярности растворителя является кривой с экстремумом. Максимум излучательной способности приходится на растворители с малой полярностью, но достаточной вязкостью. У остальных кумаринов реализуется только какая-либо часть этой кривой в зависимости от зарядопереносного характера первого перехода.

Проводя специальный синтез, можно структурно закрепить алкиламиногруппу, окружив ее неароматическим циклом, что приводит к значительному возрастанию квантового выхода флуоресценции в полярных растворителях.

Сочетание экспериментальных и теоретических исследований позволило разработать новые аминокумарины с другими способами закрепления с высокой эффективностью излучения [17] (табл.).

Еще одно важное изменение структуры кумаринов – введение гетероциклического атома азота, который может оказывать значительное влияние как на спектральные свойства, так и на протекание фотопрцессов.

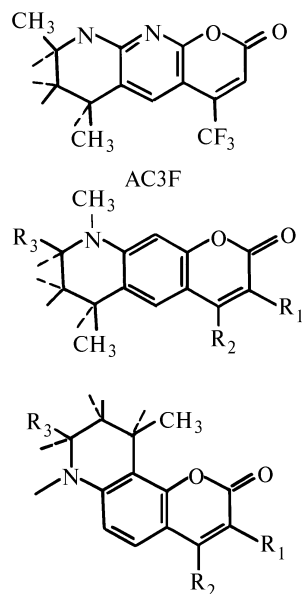


Рис. 3. Структурные формулы новых аминокумаринов UK4: R₁-H, R₂-CH₃, R₃-CH₃; UK15: R₁-H, R₂-CH₃, R₃-H; UK1: R₁-H, R₂-CF₃, R₃-CH₃; UK17: R₁-H, R₂-CF₃, R₃-H; UK3: R₁-CN, R₂-CH₃, R₃-CH₃; UK16: R₁-CN, R₂-CH₃, R₃-H

В азакумарине AC3F азот кольца (рис. 3) не участвует в формировании первой полосы поглощения, а, проявляя индуктивные свойства, приводит к гипсохромному сдвигу первой полосы поглощения на 20 нм по сравнению с аналогом, не содержащим гетероциклический азот. Присутствие атома N в структуре AC3F замедляет процессы фотопереноса протона (ФПП) во флуоресцентном состоянии, приводя к повышению фотостабильности (см. табл.). Введение пиридилового фрагмента в третье положение кумарина 1 приводит к смене последовательности образования протонированных форм: первое протонирование проходит по азоту пиридилового кольца, а второе – по азоту алкиламиногруппы. Появление в этих структурах основных центров замедляет реакцию протонирования по C=O группе (играют роль как электронный, так и стерический факторы), также приводя к увеличению фотостабильности. Можно, следовательно, сделать вывод, что существуют определенные корреляции между изменением кислотно-основных свойств при введении гетероциклических атомов азота и фотостабильностью молекул при их облучении эксимерным XeCl*-лазером ($\lambda = 308$ нм, плотность возбуждения в импульсе 15–20 МВт/см², длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 1,7 и 5 Гц).

Таким образом, электронная структура и стереоэффекты протоноакцепторных заместителей (гетероатом азота в AC3F, CF₃, пиридиловые кольца) приводят к уменьшению вероятности участия кислорода карбонильной группы в процессах ММВ, изменению электронного строения в *ππ**-состояниях, что приводит к замедлению фотопревращений таких структур при воз-

буждении УФ-излучением и увеличению в 2–3 раза фотостабильности лазерно-активных сред, созданных на основе замещенных кумаринов и азакумаринов.

Спектральные и генерационные свойства аминкумаринов в этаноле ($C = 8$ ммоль/л)

Молекула	$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{г}}, \text{нм}$	кпд, %	$E(50\%)^1, \text{Дж/см}^3$	МЭСП, ккал/моль	
							S_0	S_1^*
УК4	379	445	0,75	462	32	320	-132	-149
УК15	377	443	0,75	460	36	250		
УК17	411	518	0,40	525	30	890	-120	-141
УК1	416	520	0,20	530	25	700		
УК3	424	470	0,40	477	24	200 ²	-118	-123
УК16	421	468	0,50	475	24	220 ²		
АС3F	396	478	0,60	497	32	890	-115	-138
K1	370	457	0,50	460	27	370	-129	-141
K1H	372	461	0,30	465	30	600	-124	-144
3-фенил K1	375	461	0,86	462	24	120	-127	-144
3-(2-пиридил) K1	383	473	0,67	483	24	800	-120	-134
3-(3-пиридил) K1	390	475	0,65	486	24	900	-128	-141
3-(4-пиридил) K1	394	485	1,00	501	17	1500	-121	-139

¹ E – суммарная энергия возбуждения, «вскачиваемая» в единицу объема генерирующего раствора, приводящая к уменьшению начальной энергии излучения на 50%.

² Получено для концентрации $C = 2$ ммоль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 93-03-5678).

1. Соколова И.В., Лобода Л.И., Васильева Н.Ю. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 302–307.
2. Yip R. W., Wen Y.-X., Szabo A. G. // J. Phys. Chem. V. 97. N 40. P. 10458–10462.
3. Лобода Л.И., Соколова И.В., Ильченко А.Я., Копылова Т.Н. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 11. С. 183–186.
4. Kasha M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V 82. N. 2. P. 2379–2392.
5. Song P. S. // Nat. Cancer Inst. Monogr. Proc. Conf. 1984. N 66. P. 15–18.
6. Gallivan J. B. // Mol. Photochem. 1970. N. 2(3). P. 191–211.
7. Соколова И.В., Лобода Л.И. // Журнал структурной химии. 1982. Т. 23. С. 35–41.
8. Chou P.-T., Martinez M.L., Studer S.L. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. N 1, 2. P. 49–53.
9. McCarty P. K., Blanchard G. J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12205–12209.
10. Seixas de Melo J., Becker R.S., Macanita A. L. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 6054–6058.
11. Maeda M. Laser Dyes. Tokyo: Acad. Press. 1984. 335 p.
12. Schimitschek E.J., Trias J. A., Hammond P. R. et al. // Opt. Commun. 1974. V. 11. P. 352–355.
13. Лобода Л.И., Соколова И.В., Ильченко А.Я. и др. // Журнал прикладной спект. 1984. Т. 40. С. 954–958.
14. Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Копылова Т.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. 1988. №9. С. 98–99.
15. Лобода Л.И., Соколова И.В., Постол Е.А. и др. // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2462–2466.
16. Непорент Б.С., Бахшиев Н.Г., Мазуренко Ю.Т. Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.; Л., 1966. С. 80–111.
17. Васильева Н.Ю. Спектрально-люминесцентные свойства и фотопроцессы производных хинолина и кумарина: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1994. 121 с.

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

Поступила в редакцию
26 июля 1995 г.

I. V. Sokolova. Spectroscopy and Photoprocesses in Laser Dyes of Blue-Green Spectral Region.

Spectral and photophysical properties of a number of amino- and hydroxycoumarins were studied experimentally and theoretically by quantum-chemical methods. The probability for different pathways of the photoprocesses of coumarin derivatives appears to be a function of the type and position of the substituent and of the nature of orbitals in the electronically excited states. The fluorination due the unique electronic effects of the fluorine atoms most strongly influences the properties of the $\pi\pi^*$ -excited states because of the strong charge transfer characteristics of the molecules in these states.