

ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ КУМАРИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

К.ф-м.н. М.Х.Жалилов., асс. Ж.Х.Хамроев., асс. М.Н.Ахроров.,
асс. Ф.Н.Темиров.

Кафедра «Физики, биофизики и медицинской физики» Самаркандского
государственного медицинского университета

Цель исследования. Спектрально-люминесцентным методом изучить влияние концентрации, природы растворителя, рН и светового воздействия на спектрально-люминесцентные характеристики гидроксикумаринового красителя Osh-271.

Материалы и методы исследования: Существенной особенностью этих растворов является то, что молекулы растворенного вещества в них находятся в окружении других молекул и взаимодействуют с ними, причем, эти взаимодействия существенно зависят от природы растворителя, концентрации раствора, температуры и других внешних факторов. Наблюдаемые явления настолько сложны и разнообразны, что для выяснения их природы и обобщения имеющихся данных необходимо проведение дополнительных исследований. Поэтому изучение процессов межмолекулярного взаимодействия, фотохимических свойств в растворах органических красителей, представляет большой научный и практический интерес, прежде всего для целенаправленного синтеза органических люминофоров с заданными спектрально-люминесцентными свойствами.

Практическая ценность результатов: В теоретическом плане определяется из значимости для дальнейшего развития и углубления теории межмолекулярных взаимодействий и молекулярной люминесценции, в

прикладном плане при выборе оптимальных условий активной среды в перестраиваемых лазерах, а также для целенаправленного синтеза органических люминофоров с заданными спектрально-люминесцентными свойствами. Проведением экспериментов на современных спектрально-люминесцентных установках, взаимно согласованностью результатов, полученных различными методами и дополняющими друг друга. Объяснение полученных результатов на основе существующих современных теоретических представлений и совпадением их с аналогичными результатами других авторов полученных для других соединений.

Ключевые слова: Гидроксикумарин, спектрально-люминесцентны, люминофор, молекула, краситель, реакции, фотохимия, раствор, спектр, фотопревращения.

Введение: Органические красители широко используются в качестве активных сред в лазерах на красителях, в бессеребряной фотографии для записи информации, в аналитической химии для определения микроколичеств различных элементов, медицине и биологии в качестве люминесцентных зондов. Кроме того, эти соединения являются очень удобными модельными системами при изучении ряда фотофизических, фотохимических, фотобиологических и других процессов.

Поскольку основные применения кумаринов связаны с преобразованием излучения, решающее значение для поиска их новых более эффективных и фотостабильных производных имеют исследования в области фотохимии. Фотопревращения молекул красителей в конденсированной фазе весьма разнообразны [1]. Обычно рассматривают следующие три типа фотохимических реакций – А, В, С [1, 2]. Реакции типа А происходят в вибронном состоянии немедленно после поглощения кванта света, к ним относится фотодиссоциация [3,4] и фотоизомеризация; реакции типа В осуществляются после колебательной релаксации (процессы, участвующие в переносе электрона или протона);

реакции типа С – после перехода на колебательно-возбужденный уровень основного или триплетного состояния.

В обзоре [5] рассмотрены основные фотофизические особенности и важнейшие фотохимические реакции флуорофоров кумаринового ряда и природных фурукумаринов. Одной из наиболее частых фотохимических реакций, происходящих при световом облучении растворов кумариновых красителей, является фотоперенос электрона, который изучался во многих работах. Например, в работах [6,7] идентифицированы спектры, структура фотопротолитических форм, изучена кинетика реакций фотопереноса протона для 7 - оксикумарина, его 4-метил [6,7]. В работе [8] 7-аминокумарины по фотопротолитическим свойствам были разделены на 3 группы: 1) К102, К120 и другие, присоединение протона к кислороду карбонила, у которых осуществляется адиабатически; 2) 7-аминокумарины, содержащие заместитель CF_3 в 4-положении пиринового цикла, где фотоперенос протона сопровождается потерей возбуждения; 3) 7 -алкиламинокумарины, фотопротолитические формы которых не люминесцируют вследствие нарушения плоской конфигурации катиона подвижными алкильными группами, присоединенными к атому азота. Следует отметить, что реакция фотопереноса протона полностью обратима: потеря возбуждения приводит к превращению красителя в первоначальную форму.

Следующая фотохимическая реакция, происходящая при световом облучении растворов кумариновых красителей, является фототрансформация хромофора, которая относится к реакции фотопревращения, приводящей к разрушению бензопиринового фрагмента. При этом исчезает поглощение и флуоресценция в видимой и ближней УФ областях спектра.

Материалы и методы: Эндоориентация из синглетного и экзоориентация из триплетного возбужденного состояний в реакции фотодимеризации сохраняются и для замещенных кумаринов. Так в [9] изучались кумарины, содержащие алкил-, алкокси-, ацетокси-, хлор-, фенил-, циан- -в положениях 3,

4, 6, 7. Показано, что в зависимости от структуры производные кумарина димеризуются как через синглетное, так и через триплетное возбужденные состояния. Так, если в случае 4 замещенных при прямом возбуждении фотопревращение идет через триплет, то мультиплетность реакционноспособного возбужденного состояния кумаринов, замещенных в 7-м положении, зависит от природы заместителя. Для 4,7-дизамещенных характерно двойственное поведение- реакция протекает одновременно через состояния разной мультиплетности. В работе [9] показано, что метильная группа в 4 положении пиринового цикла не препятствует фотодимеризации, однако известный лазерный краситель 7-диэтиламино-4-метилкумарин (кумарин 1) в условиях реакции не димеризуется, а подвергается другому фотопревращению, связанному с фотоокислением диэтиламиногруппы. В водно-мицеллярных растворах характер продуктов реакции не изменяется, однако для кумарина наблюдается уменьшение скорости фотопревращения, а для его замещенных аналогов - увеличение. Изучена димеризация фурокумаринов как по пириновому, так и по фурановому фрагментам. Фурокумарины в присутствии биологических объектов под действием света присоединяются к тимину нуклеиновых кислот, не насыщенным кислотам, липидам и протеинам. Реакция присоединения может идти не только по пириновому, но и по фурановому циклам. На основе этой реакции обуславливается терапевтическое действие фурокумаринов в сочетании с облучением ближним УФ светом, в результате которых происходит образование межнитевых сшивок в ДНК путем последовательного циклоприсоединения фурокумарина к пиримидиновым основаниям двух нитей ДНК. Нарушение сопряжения в молекуле псоралена при образовании моноаддукта по пириновому циклу вызывает сильное смещение поглощения в коротковолновую область, тогда как продукт присоединения тимина по фурановому кольцу поглощает излучение почти также как и псорален- вплоть до 380 нм. В соответствии с этим ясно, что межнитевая сшивка ДНК возможна только при условии первого присоединения, по фурановому

фрагменту псоралена, так как только в этом случае система сохраняет способность активироваться светом ближнего УФ-диапазона. Поскольку порядок присоединения фурукумаринов к ДНК, в биологических системах противоположен, предполагается, что ориентация фотоциклоприсоединения в этом случае определяется не валентными взаимодействиями. Как было выше отмечено, реакция фотодимеризации кумаринов может протекать как через синглетное, так и через триплетное возбужденные состояния в зависимости от структуры субстрата. В случае 7-аминокумаринов реакционно-способным является синглетное состояние, а у фурукумаринов – триплетное возбужденное состояние.

Под действием света замещающие группы кумариновых красителей могут переходить в различные радикалы, которые вносят свой вклад в фотохимические реакции. Реакции фотозамещения в ряду производных кумарина исследовались на примере наиболее доступного красителя кумарин 1. Здесь фотозамещение по радикальному механизму происходит по третьему положению при облучении кумарина 1 в присутствии реагентов, имеющих фотолabile химические связи (алкил- и арилгалогениды, пероксид диоксана). Изучение влияния природы заместителя в положении пиронового цикла показало, что как электродонорные, так и электроакцепторные заместители ускоряют процесс, по-видимому, стабилизируя радикальный центр в интермедиате.

С целью поиска путей повышения фотостойкости лазерных сред на основе 4-метилсодержащих кумаринов исследовался механизм фотоокисления. Наиболее многочисленная группа люминофоров кумаринового ряда содержит амино или алкил аминогруппу в положении 7. Под действием излучения 7-алкиламинокумарины дезалкилируются, причем продукты дезалкилирования образуются практически при любых условиях фотолиза. Этот процесс является общим для всех 7-алкиламинокумаринов. Акцепторами электрона (атома водорода) могут выступать различные окислители, например ароматические нитросоединения, растворитель, другая молекула кумарина в возбужденном

состоянии, кислород, который, принимая электрон, превращается в синглетный кислород. Влияние синглетного кислорода в фотодеструкции кумаринов исследовано достаточно подробно, где установлено, что взаимодействие 7-алкиламинокумаринов с $^1\text{O}_2$ приводит к окислительному фото-N-дезалкилированию и обычно не затрагивает связь 3,4 пиринового фрагмента, за исключением 4-оксипроизводных, кумарины, не содержащие аминогрупп, под действием $^1\text{O}_2$ не превращаются.

Фотофизика и фотохимия, спектрально-люминесцентные характеристики, времена жизни, спектры фосфоресценции, триплет-триплетные спектры, времена жизни триплета, квантовые выходы и образование синглетного кислорода были изучены и получены для 22 карбонильных и тионовых соединений, которые включают кумарины и псоралены.

С помощью квантово-химических расчетов описываются процессы, происходящие в растворах кумариновых красителей при световом облучении, а также приводятся данные по влиянию фотопротолитических реакций на спектрально-люминесцентные свойства кумариновых красителей.

Детальное исследование процессов фотораспада этанольных растворов кумарина 1 в лазере с ламповой накачкой позволило предположить наличие двух фотохимических процессов, проходящих под действием излучения накачки – дезалкилирование аминозаместителя и окисление воздухом метильной группы в положении 4. Были выделены и идентифицированы пять образующихся фотохимических продуктов.

Изучая 30 различных кумариновых красителей в различных растворителях, показано, что снижение лазерного выхода связано не столько с фотообесцвечиванием красителя, сколько с образованием фотопродуктов, увеличивающих поглощение в области генерации на небольшую величину – 5 – 10%. Причем образование этих продуктов зависит от природы растворителя, в котором происходит возбуждение красителя. Где на основании изменения поглощения раствора кумаринов при возбуждении ксеноновой лампой найдено,

что скорость обесцвечивания зависит от общей «вкладываемой» энергии и прямо пропорциональна концентрации красителя. Последнее указывает на возможность протекания реакции между красителем и растворителем в возбужденном состоянии с образованием фотопродукта.

Увеличение времени работы красителей в лазерах связывается с уменьшением константы просветления их растворов, которая зависит от применяемого растворителя, чистоты красителя и наличия УФ фильтрации.

Фотофизика кумарина 7 в различных растворителях при помощи спектров поглощения и статической флуоресценции и время разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Показано, что в сильно полярных растворителях квантовый выход флуоресценции, время жизни возбужденного состояния, излучательная и безызлучательная константы, и стоксов сдвиги имеют линейную корреляцию и необычные отклонения в неполярных растворителях. Авторами сделан вывод о том, что краситель в сильнополярных растворителях существует в планарной межмолекулярной структуре, а в малополярных краситель существует в не планарной структуре с аминогруппой.

При помощи техники импульсного радиолиза исследованы характеристики сокращенных радикалов серии 7-аминокумариновых красителей в различных растворителях, в бинарных смесях и в зависимости от pH, в интервале pH=1-9. Установлено, что в бинарных смесях в нейтральной форме образуются радикалы кумариновых красителей, которые имеют две полосы поглощения, одна из которых поглощает в области 300-400 нм, а вторая в области 500-600 нм.

В методом лазерного флэш-фотолиза исследуются синглетное и триплетное возбужденное состояния 5 гетеропсораленов в различных растворителях. Спектры флуоресценции были зарегистрированы только в трифторэтаноле, в котором удалось измерить время жизни возбужденного состояния и квантовый выход флуоресценции. Определены при лазерном флэш-

фотолизе триплетное время жизни, триплет и синглетно-кислородные продукты и квантовый выход в бензоле, этаноле и трифторэтаноле.

ВЫВОДЫ: Изучены электронные спектры синглет-синглетного поглощения, флуоресценции оксикумаринового красителя Osh-271 в растворителях различной природы. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны: сила осциллятора, время жизни возбужденного состояния, квантовый выход флуоресценции, частота чисто электронного перехода и величина стоксовского сдвига. Обнаружено, что у красителя Osh-271 добавление соляной кислот приводит к тому, что форма спектров поглощения остается постоянной, а интенсивность полосы поглощения постепенно падает и с длинноволновой стороны появляется новая полоса поглощения. Форма спектров флуоресценции остается постоянной, наблюдается батахромное или гипсохромное смещение. Наблюдаемые явления объясняются переходом молекул красителя из нейтральной формы в форму катиона или аниона. Установлено, что на фотостабильность оксикумаринового красителя Osh-271 существенно влияет рН среды, а также природа органического растворителя. Обнаружено, что при световом облучении сначала происходит разложение растворителя, далее образовавшиеся фотопродукты взаимодействуют с молекулами красителя, в результате чего происходит их фотодеструкция.

ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mathuramu K., Ramamurthy V. Photodimerization of coumarin in aqueous and micellar media // J. Org. Chem. 1982. – V. 47, – P. 3976-3979.
2. Lewis F., Howard D., Oxman J. Lewis acid catalysis of coumarin photodimerization // Journal of American Chemistry Society. 1983. – V. 105, №10, – P. 3344-3345.
3. Власкин В.И. Спектрально-люминесцентные генерационные и фотохимические свойства некоторых молекулярных форм органических красителей в растворах и полимерных матрицах. Дисс. канд. физ. мат. наук. Ташкент. 1990. 154 с.

4. Власкин В.И., Гореленко А.Я., Низамов Н. Тихомиров С.А., Толсторожев Г.Б. Динамика адиабатической фотодиссоциации лактона ксантеновых красителей в растворах и полимерных матрицах и генерация излучения на цвитерионной форме // Доклады АН СССР. Москва. 1988. Т.302. №5. С.1141-1143.
5. Taneja L. Study of photophysical properties of Coumarins: next term substituent and concentration dependence // Journal of Luminescence. 1995. – V. 63, №4, – P. 203-214.
6. Moriya T. Excited-state Reactions of Coumarins in Aqueous Solutions. II. The Fluorescence Quenching of 7-Ethoxycoumarins by Halide Ions // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1984. – V. 57, №7, – P. 1723-1730.
7. Соловьев А.Н., Южаков В.И., Кирпиченок М.А., Бакулев В.М., Гандберг И.И. Природа двойной люминесценции 7-аминокумарина с азометиновой группой. // Журнал физической химии. Москва. 1992. – Т. 66, №2. – С. 507-514.
8. Горяева Е.М., Горелик А.М., Донягина В.Ф. Влияние структуры на спектрально-люминесцентные характеристики кислотно-основных форм 7-аминокумаринов // Журнал прикладной спектроскопии. Минск. 1990. – Т.52, - С.306-311.
9. Muthurami K., Ramamurthy V. // Indian J.Chem. 1984. – V.23b. P.502.