

УДК 543.426:547.979

Флуоресцентные свойства тиакарбоцианиновых красителей при низких температурах

Ю. П. Пирятинский, В. Г. Назаренко, Р. М. Васюта, А. Д. Качковский*,
Е. И. Майборода*, О. А. Жукова*, Ю. Л. Сломинский*, А. И. Толмачев*

Институт физики НАН Украины
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 46

* Институт органической химии НАН Украины
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 5

Проведено измерение разрешенных во времени спектров флуоресценции растворов красителей: тиакарбоцианина и его производных с этиленовым и виниленовым мостиками в полиметиновой цепи. Установлено, что при низких температурах в спектре проявляется дополнительная полоса, связанная с внутримолекулярным электронным переходом. На основании анализа времен жизни переходов и результатов квантовохимического моделирования данный переход отнесен к короткоживущей несимметричной компоненте, образующейся наряду с симметричной компонентой при релаксации возбужденного состояния, но не проявляющейся при комнатной температуре из-за конформационных превращений.

Ключевые слова: разрешенная во времени спектроскопия, цианиновые красители, сопряженные молекулы, спектры флуоресценции.

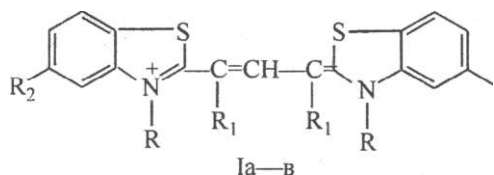
Исследование цианиновых красителей методом импульсной спектроскопии позволяет получить важную информацию об эволюции их возбужденных состояний, в частности, определить времена жизни, временные интервалы колебательной и/или вращательной релаксации молекул, времена возникновения эксимеров и эксиплексов и тем самым различать внутримолекулярные и межмолекулярные процессы и т. д. [1,2]. Измерение спектров флуоресценции при низких температурах (жидкого азота, 77 К, или гелия, 4,2 К) дает возможность исключить такие каналы деградации энергии возбуждения, как конформационные превращения в возбужденном состоянии, которые, как известно [1], часто являются основной причиной падения величины квантового выхода флуоресценции растворов полиметиновых красителей. С другой стороны, квантовохимические расчеты показывают, что величины барьеров вращения фрагментов молекул по всем возможным связям в хромофоре модельных полиметиновых красителей $[X^4-(CH=CH)_n-CH=X]$ при условии сохранения симметричного строения молекул в возбужденном состоянии довольно высоки и сравнительно мало

зависят от длины цепи. Однако наряду с молекулами, сохраняющими симметричное строение, за время возбуждения появляются молекулярные формы с нарушенной симметрией из-за смещения зарядовой (солитонной) волны на один из концов молекулы [3, 4]. Вследствие того что одна из крайних связей может удлиняться, барьер *транс-цис*-изомеризации по ней существенно понижается. Увеличение вероятности вращений фрагментов молекулы с несимметричным распределением заряда закономерно ведет к уменьшению жизни возбужденного состояния. Существование двух молекулярных компонент с разными временами жизни было доказано экспериментально, например, для инДотрикарбоцианина: $\tau_1 = 2,9 \pm 0,3$ пс и $\tau_2 = 0,3 \pm 0,1$ пс [5].

Целью настоящей работы было исследование с помощью импульсной спектроскопии эволюции возбужденного состояния серии тиакарбоцианинов при низких температурах, предполагая, что в таких условиях, когда блокируется возможность *транс-цис*-конформационных превращений, молекулярные формы с несимметричным строением могут проявиться спектрально.

Экспериментальная часть

Исследованные красители могут быть представлены формулой:



- а: К = C₂H₅, К, = Н, Я₂ = Н
 б: К = CH₃; К, + Я, = —Н₂С—СН₂—, Я₂ = Н
 в: К = CH₃; К, + Я, = —НС=СН—, Я₂ = ОСН₃

Синтез тиакарбоцианинов такого типа описан ранее (см. [6] и ссылки там), как и спектры поглощения [6, 7].

Стационарные и разрешенные во времени спектры флуоресценции регистрировали с помощью монохроматора МДР-12 с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Спектральная ширина щели при измерении спектров флуоресценции составляла 0,2—0,4 нм. Возбуждение флуоресценции велось азотным лазером с длиной волны возбуждения 337,1 нм, длительностью возбуждающего импульса 9 нс, частотой повторения импульсов 100 Гц и мощностью излучения в импульсе 5 кВт. Для регистрации разрешенных во времени спектров флуоресценции и ее кинетики использовали стробоскопическую систему с «временным окном», равным 0,1 нс [1, 2]. Она позволяла записывать кинетику и спектры флуоресценции с различной временной задержкой t_r относительно лазерного импульса. Временное разрешение установки при записи спектров флуоресценции было не больше 0,7 нс и определялось крутизной переднего фронта лазерного импульса, а при записи кинетики флуоресценции определялось шириной строба осциллографа, равной 0,1 нс [2]. Исследования спектров флуоресценции проведены при температурах 300, 77 и 4,2 К.

Равновесная геометрия молекул, зарядовое распределение, энергии переходов и силы осцилляторов были вычислены в приближении AM1, корректность результатов которого для подобных задач подтверждена сравнением с неэмпирическим методом аБ шМо [8]. Оптимизация геометрии прекращалась при достижении градиента энергии 0,01 ккал/моль; функция возбужденного состояния строилась как суперпозиция однократно и двукратно возбужденных конфигураций, соответствующих переходам с 4 верхних занятых МО на 4 нижние вакантные орбитали.

Результаты и обсуждение

В длинноволновой области спектров поглощения молекулярных растворов красителей Ia—v наблюдается типичная узкая и высокоинтенсивная полоса с плечем на коротковолновом спаде, предположительно отвечающим колебательному переходу. Модификация полиметиновой цепи незамещенного тиацианина Ia с $X_{max} = 558$ нм путем введения этиленового или виниленового мостиков ведет к противоположным спектральным эффектам. В согласии с теорией возмущения [7], введение этиленового мостика (краситель 16) ведет к батохромному сдвигу максимума полосы поглощения: $X_{тах} = 614$ нм. Переход же к красителю 1в, содержащему виниленовый мостик, сопровождается смещением полосы в коротковолновую область ($X_{шmax} = 469$ нм) и падением ее интенсивности. Структура спектров поглощения красителей Ia—v, измеренных при 77 и 300 К, практически не отличается.

Для спектров флуоресценции молекулярных растворов цианиновых красителей при 300 К, как известно [9], сохраняется зеркальная симметрия: полосы остаются такими же узкими, как и полосы поглощения, а стоксовы сдвиги сравнительно невелики. Введение этиленового и виниленового мостиков не приводит к качественным изменениям в спектрах флуоресценции. Однако в спектрах флуоресценции, измеренных при низких температурах, могут наблюдаться сильные качественные изменения. Так, для ряда трикарбоцианиновых красителей было показано, что в длинноволновой части спектра флуоресценции появляются дополнительные полосы [9]. Анализ этих спектров при различных длинах волн возбуждения показал, что такое видоизменение спектров в застеклованных матрицах при низких температурах имеет характер неоднородного уширения и может быть связано с образованием центров с различной сольватной оболочкой [9].

Подобные изменения в спектрах флуоресценции при низких температурах наблюдаются и нами для молекулярных растворов красителей Ia—v (рис. 1). Видно, что при 77 К кроме чисто электронных полос 570 нм (краситель 1а), 630 нм (16) и 480 нм (1в), наблюдающихся при комнатной температуре и зеркально симметричных полосам поглощения, в области электронно-колебательных полос и смещенных батохромно от них появляются новые полосы различной интенсивности. Для красителя 1а это полосы 612 и плечо глубже 650 нм, для красителя 16 — 670 и 720 нм, для красителя 1в — 510 нм, 590 нм и плечо глубже 640 нм. Интенсивность этих полос зависит от времени задержки t_3 и возрастает с увеличением последней от 0,7 до 8 нс (рис. 1, кривые 1—3 для красителя 1а, кривые 4—6 для красителя 1в). Мы предполагаем, что

Флуоресцентные свойства тиакарбоцианиновых красителей

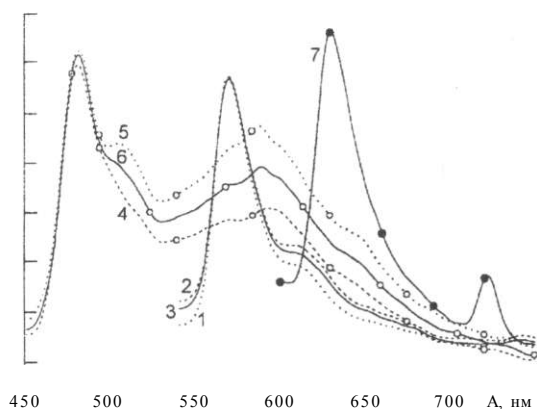


Рис. 1. Стационарные (3, 6, 7) и разрешенные во времени (1, 2, 4, 5) спектры флуоресценции растворов красителей 1а (1—3), 1б (4—6) в CH_3CN при 77 К и концентрации $C = 10^{16}$ вес. частей. Время задержки: 0,7 нс (1, 4), 8 нс (2, 5); $\lambda = 337,1$ нм.

дополнительная полоса, ближайшая к полосе, наблюдаемой и при комнатной температуре, в каждом красителе не связана с агрегацией молекул, а обусловлена внутримолекулярными процессами релаксации возбужденного состояния. На примере спектров флуоресценции (рис. 2) незамещенного красителя 1а, измеренных при 300 и 4,2 К, видно, что увеличение концентрации красителя в растворе приводит к появлению нового спектра флуоресценции (рис. 2, кривые 3, 4), отличного от молекулярного (рис. 2, кривые 1, 2) и зависящего от длины волны возбуждающего света. Так, возбуждение флуоресценции с более низкой энергией ($\lambda = 532$ нм вместо 337 нм) ведет к увеличению интенсивности самой длинноволновой полосы 720 нм (рис. 2, кривая 5). Мы предполагаем, что полосы, более удаленные от основного максимума, интенсивность которых увеличивается при росте концентрации, принадлежат агрегатам красителей. Для красителя 1б агрегатам принадлежит четко проявляющийся максимум в области 720 нм (агрегации способствует введение донорных заместителей $\text{K}_2 = \text{OCH}_3$ в концевые бензтиазольные группы). В случае красителя 1в агрегатам соответствует широкая полоса в области 600 нм.

Исследование времен жизни возбужденных состояний растворов красителей 1а—в показало, что для молекулярных и агрегированных форм красителя оно различно. Так, для молекулярных форм красителей 1а—в при измерении в области электронных переходов время жизни флуоресценции при 77 К составляет 1,8; 2,8 и 0,9 нс соответственно. Для агрегированных форм красителя 1а для 77 и 4,2 К при измерении в полосе 630 нм (рис. 2, кривая 4) оно составляет 0,9 нс, а для красителя 1в при измерении в

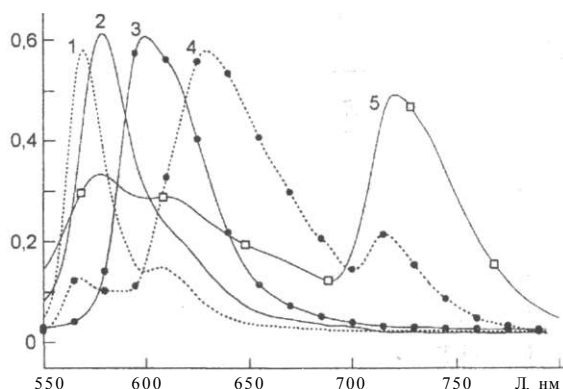


Рис. 2. Стационарные спектры флуоресценции растворов красителя 1а в CH_3OH при температурах 300 К (2, 3, 5) и 4,2 К (1, 4) для концентраций: $C = 10^{16}$ (1, 2), 10^{13} (3, 4) и 310^{12} (5) вес. частей. Длина волны возбуждения: $\lambda = 337,1$ нм (1—4), 532 нм (5).

полосе 600 нм — 3,9 нс. Такое различие во временах жизни флуоресценции в разных областях спектра подтверждает вывод, что соответствующие электронные переходы имеют разную природу [10].

В настоящей работе мы обращаем внимание на то, что в низкотемпературных спектрах флуоресценции (рис. 1, кривые 1—7) молекулярных растворов красителей 1а—в с помощью импульсной спектроскопии вблизи чисто электронного перехода на расстоянии 30—40 нм от него нам удалось выделить полосы либо в виде максимумов небольшой интенсивности (красители 1а, 1в), либо в виде плеча (краситель 1б). Можно предположить, что эти полосы соответствуют еще одной молекулярной форме возбужденного состояния, которое не связано с эффектами сольватации молекул, как показано в работе [9], или агрегации (рис. 2, кривые 3—5). Измерения показали, что для этой компоненты характерно другое время жизни, несколько большее, чем в области электронного перехода. Вследствие этого наблюдается запаздывание в появлении указанных полос.

Предположение о существовании в указанной спектральной области двух компонент или двух молекулярных форм в возбужденном состоянии согласуется с идеей, что после возбуждения симметричной молекулы цианинового красителя возможны два различных пути колебательной релаксации: первый — полностью симметричный с сохранением плоского строения; второй — «не полностью симметричный» (попогally зуттегпс), ведущий к вращению фрагментов молекулы вокруг одной из центральных двойных связей [3]. Ранее [4] нами была исследована несимметричная форма и было показано, что в ней волна чередующихся положи-

Оптимизированные длины связей (A) в хромофоре красителей 1a—в в основном (5₀), симметричном ($\wedge(x)$) и несимметричном 5₂(a)) возбужденном состоянии

Связи	1a			16			1в		
	5 ₀	ад	5 ₂ (a)		5 ₂ (8)	5 ₂ (a)	5 ₂	5 ₂ (8)	5 ₂ (a)
N1—O2	1,380	1,380	1,394	1,376	1,377	1,389	1,373	1,376	1,388
C2—C3	1,402	1,400	1,384	1,396	1,395	1,377	1,405	1,401	1,394
C3—C4	1,389	1,394	1,403	1,408	1,409	1,426	1,423	1,423	1,432
C4—C5	1,389	1,394	1,395	1,408	1,409	1,416	1,423	1,423	1,431
C4—C5	1,402	1,400	1,395	1,396	1,395	1,390	1,405	1,401	1,390
C5—N2	1,380	1,380	1,395	1,376	1,377	1,376	1,373	1,376	1,380

тельных и отрицательных частичных зарядов (солитон) смещается на один из концов полиметиновой цепи, а на другом конце цепи, где заряды выравнены, появляется, соответственно, значительное чередование длин СС-связей. Именно в этой несимметричной форме по крайней удлиненной связи и могут происходить конформационные превращения, поскольку барьер вращения существенно понижается и может даже оказаться отрицательным. Из расчетов следует, что несимметричная форма даже коротких красителей в возбужденном состоянии является более устойчивой [4]. В рамках приближения AM1 симметричную форму красителей 1a—в при фиксированном плоском строении я-электронной системы (что соответствует замороженному состоянию) удается получить в процессе оптимизации молекулярной геометрии только при высоких значениях градиента энергии или прекращении процесса после 3—5 итераций; дальнейшая оптимизация ведет к несимметричной молекулярной форме.

Вычисленные длины СИ- и СС-связей в хромофоре (цепи сопряжения, ограниченной двумя атомами азота) представлены в таблице. Видно, что различие в длинах связей в эквивалентных положениях в несимметричной форме сравнительно невелики. Поэтому изменения вычисленных длин волн электронных переходов также небольшие: 568 нм для красителя 1a при равновесной геометрии основного состояния (что соответствует вертикальному, франк-кондоновскому переходу или спектру поглощения), 570 нм для симметрично релаксированной формы и 572 нм для несимметричной компоненты; для красителя 16 соответственно 599, 600 и 609 нм; для красителя 1в — 501, 502 и 519 нм.

Следует также отметить, что симметричная и несимметричная релаксация молекул красителей в воз-

бужденном состоянии при сохранении их плоского строения не приводит к существенному изменению общей длины молекулы, поскольку происходит одновременное удлинение одних связей и уменьшение длин других связей, т. е. фактически смещается только центр солитонной волны, построенной как амплитуда разностей длин соседних СС-связей [4]. Так, расстояние между максимально удаленными атомами водорода в молекулах 1a—в составляет 16,18 Å (1a), 16,28 Å (16) и 16,33 Å (1в), а в несимметрично релаксированной форме красителя 1a оно увеличивается всего на 0,07 Å; в красителях 16 и 1в — уменьшается на 0,02 Å. Это свидетельствует о том, что возбуждение красителей в замороженной матрице не должно препятствовать колебательной релаксации, в отличие от конформационных превращений.

Таким образом, на основании анализа спектров импульсной флуоресценции и результатов квантово-химических расчетов можно приписать дополнительную полосу, проявляющуюся при низких температурах вблизи основного максимума флуоресценции, компоненте, полученной при несимметричной колебательной релаксации в возбужденном состоянии, в то время как основная полоса соответствует компоненте, сохраняющей в возбужденном состоянии симметричное распределение электронной плотности и выравненность СС-связей.

Литература

1. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. — М.: Мир, 1986.
2. *Пирятинский Ю. П., Яроцук О. В.* // Оптика и спектроскопия. — 2000. — **89**, № 6. — С. 937—943.
3. *ZancIieg-Cableg A., Hunl P., ЯобБ М. e(al.* // 5. Агпег. Съеш. Зое. — 2000. — **122**, N 12. — Р. 2911—2924.

Флуоресцентные свойства тиакарбоцианиновых красителей

4. Качковский А. Д., Жукова О. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2001. — 37, № 5. — С. 280—284.
5. МаШт /., Назйанс С. V. // Сьгп. Рьух. Бей. — 1996. — 258. — Р. 180—186.
6. Толмачев А. И., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л. // Укр. хим. журн. — 2002. — 68, № 6. — С. 106—111.
7. Дядюша Г. Г. // Там же. — 1964. — 30, № 10. — С. 1186—1194.
8. Сгам/ I 8., Кетегз У. Я, Васзкау С. В. е! а1. // Сьгп. Рьуз. — 1992. — 167. — Р. 77—99.
9. Мелищук М. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т. // Оптика и спектроскопия. — 1981—51. №6, — С. 1002—1008.
10. Бартман Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. — М. : Мир. 1978.

Поступила в редакцию 19 апреля 2003 г.
В окончательном варианте 9 июня 2003 г.

Флуоресцентна властивост! т!акарбоцианинових барвників при низьких температурах

Ю. П. Пирятинський, В. Г. Назаренко, Р. М. Васюта, О. Д. Качковський*,
О. І. Майборода*, О. О. Жукова*, Ю. Л. Сломинський*, А. І. Толмачов*

Інститут фізики НАН Укра'ши
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 46

* Інститут оргашчноУ хїмп НАН України
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 5

Проведено вимгрювання роздтених у час(спектрв флуоресценци розчиив барвників: т!акарбоцианту та його похдних з етиленовим та вМленовим м'гстками в полметиновому ланцюз'и Встановлено, що при низьких температурах у спектр! проявляється додаткова смуга, пов'язана з внутршньомолекулярнши електронним переходом. На основ/ анализу чаав життя переходов та результатв квантовохвочного моделювання даний переход воднесено до короткоживучо'о несиметричноо компоненти, яка утворюється разом оз симетричноо компонентою прирелаксацї збудженого стану, але не проявляється при комнатной температуро через конформацїоно перетворення.

Ключов! слова: роздшена у час! спектроскошя, шашнов! барвники, супряжеш молекули. спектри флуоресценци.

Р!иогезсепе РгорегИез о? ТЫасагЬосуашпе Вуе8 а! Ь<т ТетрегаШге»

Уи. Р. РозуИткоу, V. С. ТЧагагенко, К. М. Уаауи/а, А. О. КасккоухкИ*,
О. І. МауЬогойа*, О. А. Лико\а*, Уи. І. Шопитки*, А. І. ТолмасНе*

ІпзМиле оГ Рьузкз, КаПопа! Асаслету оГЗшепсез оШкгате
46 Ргорз. №ику, 03039 Ку1У, ІЛсгате

* Іпбшше оГОг§ашс СьгетзПу, ЫаНопа! Асаслету оГЗЫепсез оШкгате
5 Мигтапзка Уи1., 02094 Ку1у, Іпкгате

Т!е теазигетеп(з о/(Не (ше-гезоЬесл/!иогезсепе зрес(га о/(ке зобЬюпз о/!Ие (коасагЬосуатпе <3уе апс! Из Аего\аИез соп(аМп§ Іке е(куlene апс! \чпуlene Ыпй%ез оп (ке ролуте(кте скат и>еге саггоес/ ои1. І(\\>ах/ошс! (ка1 аМШпопа1 Банс/ сопнес(ес1 м>о(к Іке оппегто!есулаг е!ес(гон (ганзїооп арреагез оп (ке зрес(га а! Іоч> (етрега(игез. Вахто оп (ке апагуоз о? Іке Н/е-Нтез о/(ке (ганзШопз апс! оп (ке гезикз о/(ке дианлїт-скет!са! тоёеШгш, (Ыз е!ес(гон (ганзШоп и>аз ргорозей (о гела(е ш(к (ке зкоз(-Іо\ей ип\$утте(пса! сотропел! ч>Ыск оз §енега(ес! зотил(апсїуізу т(к (ке зуттепса! сотропел(ирон (ке гелахайон о/(ке ехспес!з(а(е, м>Ыск йоез по(ехЫЫИ опезе1/а(зотт (етрега(иге (Ие (о соп/огта(!она1 (ганз/огтапоз.

Кеу луогїз: Пте-гезолуес! зрейгозсору, суатге йуез, соп]и§алес! то!есиле5,1ош {етрегаШгез Яиогезсепе зресГа.