

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.376

Р.М. ГАДИРОВ\*, Л.Г. САМСОНОВА\*, Т.Н. КОПЫЛОВА\*, Н.И. СЕЛИВАНОВ\*, В.П. ХИЛЯ\*\*, В.В. ИЩЕНКО\*\*

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ  
7-ГИДРОКСИКУМАРИНА И ИХ СЕНСОРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ<sup>1</sup>

Проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств замещенных 7-гидроксикумаринов в растворителях различной полярности, получены спектры люминесценции при температуре жидкого азота. Исследованы сенсорные возможности кумаринов в пленках метилцеллюлозы на пары аммиака.

**Ключевые слова:** кумарин, оптический молекулярный сенсор, протолитические формы, люминесценция.

Большинство применений кумариновых красителей базируется на знании их спектральных и люминесцентных свойств, а также способности к межмолекулярным взаимодействиям и образованию протолитических форм. Так, кумарины широко используются в качестве лазерно-активных сред сине-зеленого диапазона, флуоресцентных меток, сенсоров на различные аналиты [1]. Имеется достаточно большое количество работ, в которых исследуются 7-аминозамещенные кумарины, поскольку они, как правило, имеют большой квантовый выход флуоресценции, что позволило создать на их основе ряд эффективных лазерно-активных сред для перестраиваемых лазеров.

В данной работе проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств и сенсорных возможностей замещенных 7-гидроксикумарина, имеющих разные заместители в 3-м и 7-м положениях. Ранее было проведено исследование генерационных свойств этих соединений [2].

## Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны соединения кумаринового ряда, представленные на рис. 1. Названия соединений не являются общепринятыми и используются для удобства обозначения.

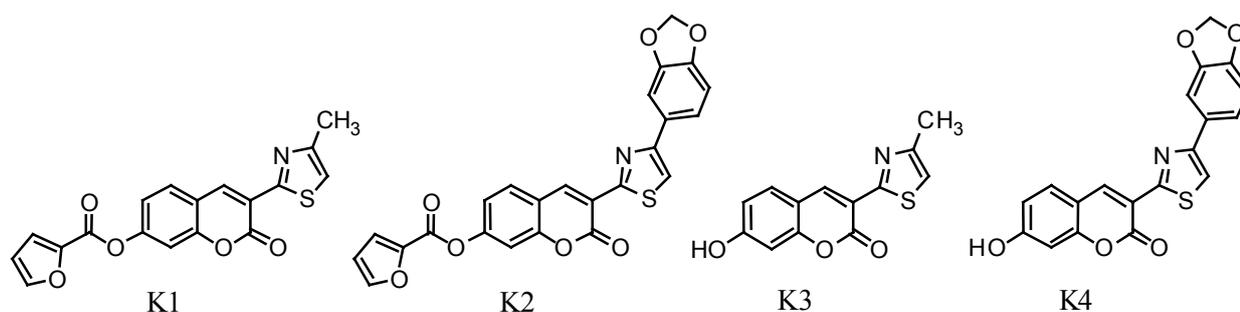


Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений

Спектры поглощения и флуоресценции измерены на спектрофлуориметре CM2203 (Solar). Измерение зависимостей люминесцентных свойств от температуры и регистрация спектров флуоресценции проводились на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в криостате Optistat DN (Oxford Instruments). Квантовый выход определялся относительным методом [3], в качестве стандарта использовался кумарин 102 в этаноле ( $\phi = 0,93$ ) [4]. Разность дипольных моментов в возбужденном ( $\mu_e$ ) и основном ( $\mu_g$ ) состояниях определялась из зависимости Стоксова сдвига ( $\Delta\nu$ ) от ориентационной поляризуемости ( $\Delta F$ ), зависящей от диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и показателя преломления ( $n$ ) растворителя по следующей формуле [5]:

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (мероприятие 1.3.1 Госконтракт № НК 180П).

$$\Delta\nu = \frac{2}{cha^3} \Delta F (\mu_e - \mu_g)^2 + \text{const}, \quad (1)$$

где  $c$  – скорость света;  $h$  – постоянная Планка;  $a$  – радиус полости, занимаемый молекулой красителя;

$$\Delta F = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (2)$$

Разность квадратов дипольных моментов  $\mu_e^2 - \mu_g^2$  молекулы в возбужденном и основном состояниях также определялась графическим методом из зависимости суммы частот поглощения ( $\nu_{\text{abs}}$ ) и флуоресценции ( $\nu_{\text{em}}$ ) от функции растворителя  $\Delta F + 2f(n^2)$  [5]:

$$\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{em}} = \frac{-2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{cha^3} (\Delta F + 2f(n^2)) + \text{const}, \quad (3)$$

где

$$f(n^2) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (4)$$

Значение радиуса полости, занимаемой молекулой  $a$ , определялось из квантово-химических расчетов после оптимизации геометрии молекулы полуэмпирическим методом AM1.

Для изучения сенсорных возможностей кумаринов использовалась установка, приведенная на рис. 2. Для регистрации спектров применялся оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048-2 (Avantes), для отсеечения излучения возбуждения – светофильтр ЖС-17. Также регистрация велась при помощи фотодиодов. Ток от фотодиодов замерялся осциллографом TDS 224 (регистрировалось отношение интенсивности сигнала люминесценции к интенсивности возбуждающего света). В качестве источника возбуждения использовался фиолетовый светодиод ( $\lambda = 405$  нм). Поток газов создавался при помощи устройства формирования потоков газовых смесей УФПГС-4.

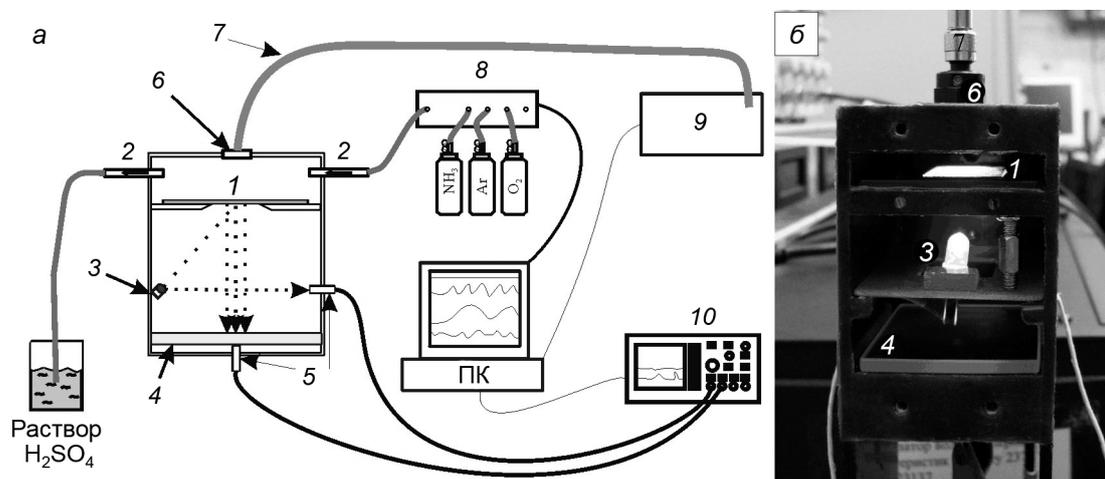


Рис. 2. Схема установки для изучения сенсорных возможностей кумаринов (а), фотография газовой камеры со снятой крышкой (б): 1 – образец; 2 – поток газа; 3 – светодиод; 4 – светофильтр; 5 – фотодиоды; 6 – коллимационная линза; 7 – оптоволоконно; 8 – УФПГС-4; 9 – спектрометр; 10 – осциллограф

Пленки кумаринов в метилцеллюлозе (МЦ) готовили следующим образом: МЦ заливалась диметилсульфоксидом (ДМСО) и выдерживалась в шейкере в течение 10 ч, после чего нерастворенная МЦ отфильтровывалась. К 1 мл полученного раствора добавлялся 1 мл раствора кумарина в ДМСО концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Раствор наносился на покровное стекло и раскатывался в центрифуге, после чего пленка сушилась в вакуумном шкафу при температуре  $90$  °С.

### Результаты и их обсуждение

Ранее было показано [2], что фуранкарбокисильная группа в 7-м положении не оказывает существенного влияния на спектрально-люминесцентные свойства кумарина, однако делает невозможным образование анионной и цвиттерионной форм. Гидроксикумарины в полярных растворителях легко переходят в протолитические формы, поэтому для изучения спектрально-люминесцентных свойств удобно использовать кумарины с фуранкарбокисильной группой в 7-м положении. В табл. 1 представлены спектрально-люминесцентные свойства молекул в различных растворителях.

Таблица 1  
Спектрально-люминесцентные свойства исследованных соединений

Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{cm}^{-1}$
Нейтральная форма К1					
Гексан	372	-	434	0,9	3840
$\text{CCl}_4$	373	-	439	0,84	4030
Ацетон	366	-	442	0,82	4697
Толуол	374	-	445	0,95	4266
Этилацетат	367	-	442	0,95	4623
Этанол	368	28000	451	0,95	5000
ДМСО	373	25000	457	0,65	4927
Катионная форма К1					
Этанол	385	31800	480	0,9	5170
ДМСО	388	34800	480	0,85	4980
Нейтральная форма К2					
Гексан	398	-	473	0,35	3984
$\text{CCl}_4$	387	-	484	0,35	5179
Толуол	395	-	500	0,51	5317
Трихлорэтилен	394	-	504	0,59	5540
Хлорбензол	396	-	533	0,58	6491
$\text{CHCl}_3$	396	-	534	0,65	6526
Диэтиловый эфир	391	-	528	0,53	6636
Этилацетат	389	-	552	0,18	7591
ТГФ	390	-	554	0,13	7590
ДМСО	393	17200	501	0,006	5485
ДМФА	398	-	502	0,058	5205
Ацетон	388	-	606	0,012	9271
Этанол	390	19200	507	0,01	5917
Ацетонитрил	386	-	612	0,003	9567
Катионная форма К2					
ДМСО	409	20000	-	Не фл.*	-
Этанол	410	-	-	Не фл.*	-
Нейтральная форма К3					
Гексан	380	-	444	0,86	3800
Толуол	386	-	454	0,96	3870
Этанол	386	24000	456	1,00	3870
ДМСО	392	25900	466	0,93	4040
Анионная форма К3					
Этанол	446	29000	488	0,60	1900
ДМСО	464	36400	498	0,80	1470
Катионная форма К3					
Этанол	410	28600	480	-	3570
ДМСО	413	26800	490	-	3790

Окончание табл. 1					
Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{cm}^{-1}$
Нейтральная форма К4					
Ацетонитрил	396	-	496	0,05	5091
Трихлорэтилен	404	-	484	0,96	4091
Толуол	398	-	484	0,57	4464
Хлорбензол	396	25000	500	0,74	5252
Хлороформ	398	-	500	0,89	5126
Этанол	398	29000	545	0,06	3723
ДМСО	402	24600	596	0,02	4384
Анионная форма К4					
ДМСО	474	44700	504	0,50	1300
Этанол	452	31000	495	0,49	1700
Катионная форма К4					
ДМСО	429	34000	-	Не фл.*	-
Этанол	425	36000	-	Не фл.*	-

Примечание. \*не фл. – не флуоресцирует.

На основании спектрально-люминесцентных данных исследованных кумаринов построена зависимость стокового сдвига ( $\Delta\nu_{\text{ст}}$ ) от ориентационной поляризуемости растворителя (рис. 3, а). Видно, что экспериментально полученные значения стоковых сдвигов для всех кумаринов ложатся на прямые линии, за исключением  $\Delta\nu_{\text{ст}}$  К2 в этаноле, ДМСО и ДМФА (на рисунке обведены кругом), где, по всей видимости, специфические взаимодействия приводят к изменению геометрии молекулы [2].

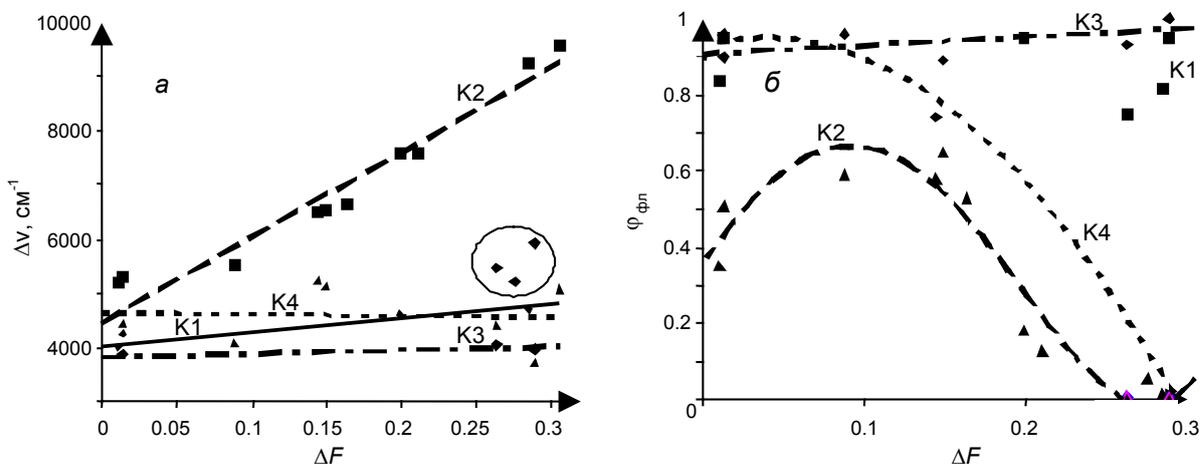


Рис. 3. Зависимость стокового сдвига (а) и квантового выхода флуоресценции (б) от ориентационной поляризуемости растворителя

С помощью уравнений (1) – (4) были определены разности дипольных моментов, разности квадратов дипольных моментов и, на основании этих величин, рассчитаны дипольные моменты соединений в основном и возбужденном состояниях (табл. 2). Как и предполагалось, при переходе

Таблица 2

**Дипольные моменты исследуемых кумаринов**

Соединение	$a$ , Å	$\mu_e - \mu_g$ , Д	$\mu_e^2 - \mu_g^2$ , Д <sup>2</sup>	$\mu_e$ , Д	$\mu_g$ , Д
К1	5,03	5,7	16,20	4,3	-1,4
К2	5,43	15,8	-261,67	0,2	16,0
К3	4,61	2,5	-45,52	7,8	10,3
К4	5,14	2,0	-1,16	0,7	-1,3

из  $S_0$  в  $S_1$ -состояние дипольный момент больше всего изменяется для К3, а для соединений К1 и К4 направление дипольного момента изменяется при переходе из основного в возбужденное состояние (смена знака при изменении направления дипольного момента).

Следует отметить, что точность расчета величин дипольных моментов проведенным здесь методом существенно зависит (уравнения (1) и (3)) от точности определения радиуса полости, занимаемой молекулой красителя.

Зависимость квантового выхода флуоресценции кумаринов от полярности растворителя также представляется интересной (рис. 3, б). Соединения К1 и К3 имеют высокий квантовый выход флуоресценции независимо от полярности растворителя. У К2 и К4 в неполярных растворителях квантовый выход высокий ( $\sim 0,5-0,9$ ) и уменьшается практически до нуля с увеличением полярности. Установлено, что при понижении температуры флуоресценция К2 в этаноле усиливается и при температуре жидкого азота квантовый выход составляет 0,35. При этом изменяется длина волны флуоресценции и ширина полосы. Так, сначала при комнатной температуре ширина полосы флуоресценции составляет  $5100 \text{ см}^{-1}$ , затем при понижении температуры до 170 К идет уменьшение полуширины до  $3200 \text{ см}^{-1}$  и смещение максимума флуоресценции в длинноволновую область до 545 нм, а затем при температурах, близких к температуре замерзания этанола, происходит уширение полосы излучения и ее сдвиг в коротковолновую область до 486 нм. Зависимость от температуры для К2 в этаноле приведена на рис. 4. При температуре 77 К записан спектр фосфоресценции К2 в этаноле. Структура полосы фосфоресценции плохо выражена, хотя надо учитывать, что сигнал записывался на больших щелях монохроматоров возбуждения и люминесценции (20 нм). В коротковолновой части проявляется замедленная флуоресценция на длине волны 500 нм, близкой с обычной флуоресценцией (486 нм) при 77 К. Время жизни фосфоресценции составило  $\tau_{\text{phs}}(634) = 2 \text{ мс}$ .

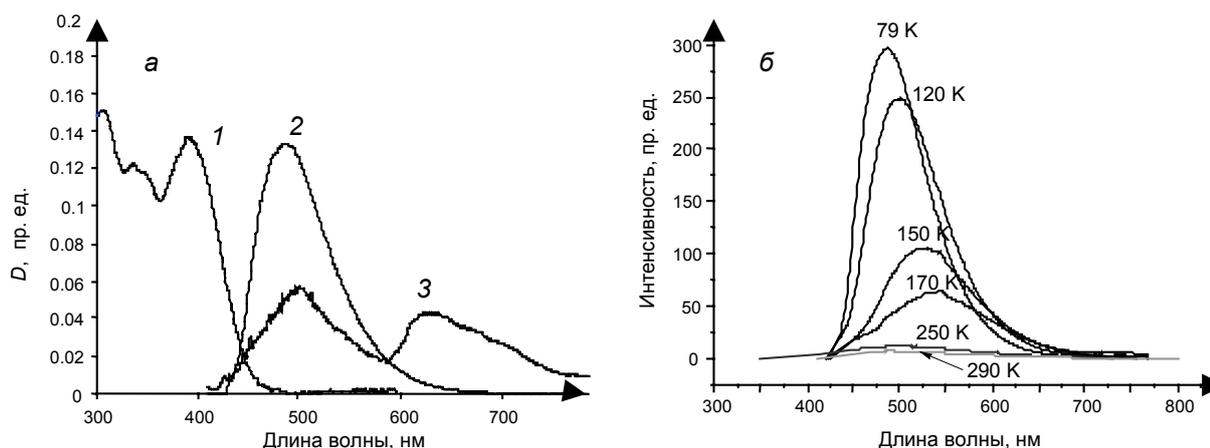


Рис. 4. К2 в этаноле: а – спектр поглощения (кр. 1), люминесценции без задержки (кр. 2) и с задержкой 100 мкс после импульса возбуждения (кр. 3); б – спектры флуоресценции К2 в этаноле при разных температурах. Спектр поглощения записан при температуре 295 К

Квантовый выход и длина волны флуоресценции соединения К1 в этаноле практически не изменяется при понижении температуры, а в спектре флуоресценции разрешается колебательная структура. Фосфоресценцию К1 зарегистрировать не удалось.

Увеличение квантового выхода флуоресценции соединения К2 в этаноле при понижении температуры (рис. 4, б) и стоксовы сдвиги флуоресценции К2 в ДМСО, ДМФА и этаноле (рис. 3, а) указывают на то, что в этих растворителях молекула испытывает существенные геометрические изменения. В работе [2] было показано, что такие изменения могут быть связаны с вращением бензодиоксолилтиазолильного заместителя в 3-м положении кумарина вследствие существенного изменения заряда на этом фрагменте при возбуждении в  $S_1$ -состояние.

Анионная форма К3 и К4 имеет высокий квантовый выход флуоресценции (0,5–0,8). Эта особенность может быть использована для детектирования паров аммиака. В качестве подложки для исследованных соединений использовалась метилцеллюлоза. Стоит отметить, что в качестве подложек испытывались и другие материалы (целлюлоза, полиэтилентерефталат, золь-гель-пленки  $\text{SiO}_2$ ), однако наилучший отклик кумаринов наблюдался лишь в пленке МЦ. При этом К4 в

ДМСО, имеющий очень слабую люминесценцию, начинал сильно флуоресцировать при его смешивании с раствором МЦ в ДМСО, однако по мере высыхания пленок люминесценция немного уменьшалась. Увеличение интенсивности люминесценции пленки К4 в МЦ, по-видимому, связано с уплощением молекул красителя на полимерной сетке МЦ, что приводит к затруднению вращения фрагментов молекулы в возбужденном состоянии. Однако непонятным остается то, что в целлюлозе такого эффекта не наблюдается.

Для изучения сенсорных возможностей кумаринов в пленках МЦ использовалась установка, приведенная на рис. 2. При низких концентрациях аммиака в газовой смеси с аргоном (до 0,1 %) интенсивность люминесценции К3 немного растет (относительно сигнала без аммиака), однако при больших концентрациях аммиака (выше 0,1 %) интенсивность сигнала падает. Это связано с тем, что К3 при малых концентрациях  $\text{NH}_3$  образует цвиттерионную форму, характеризующуюся широкой полосой и высоким квантовым выходом флуоресценции. Однако при концентрациях аммиака выше 0,1 % цвиттерионная форма разрушается и К3 переходит в анионную форму. Эта особенность не позволяет использовать К3 в качестве сенсора на пары аммиака.

На рис. 5, а приведены зависимости сигналов люминесценции К4 в МЦ от концентрации аммиака в газовой смеси, зарегистрированных при помощи оптоволоконного спектрометра (кривая 1) и фотодиодов (кривая 2).

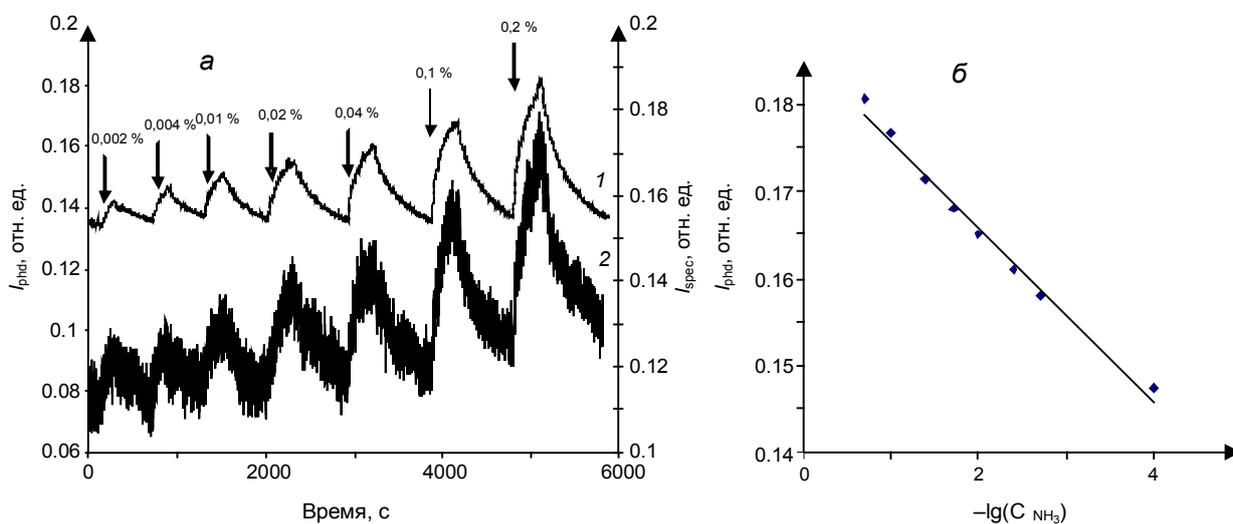


Рис. 5. Отклик сенсорного материала соединения К4 на подложке МЦ на пары аммиака: кр. 1 – сигнал с оптоволоконного спектрометра; кр. 2 – с фотодиодов (а). Отклик сенсорного материала на пары аммиака в зависимости от отрицательного логарифма концентрации аналита (б)

Установлено, что время нарастания сигнала до уровня 95 % от максимума составляет 90 с, время релаксации – 27 мин. Зависимость интенсивности сигнала люминесценции от отрицательного логарифма концентрации аммиака приведена на рис. 5, б. Видно, что эта зависимость близка к линейной. Минимальная концентрация аммиака, зарегистрированная таким сенсором, составила 0,002 %, причем чувствительность сенсора может быть улучшена на порядок за счет увеличения концентрации кумарина в пленке и использования малошумящих фотодиодов.

### Заключение

В ходе работы были исследованы спектрально-люминесцентные свойства кумариновых красителей в различных растворителях, определены дипольные моменты молекул в основном и возбужденном состояниях. Полученная зависимость интенсивности люминесценции К4 от содержания аммиака в атмосфере позволяет создавать на основе представленного материала дешевый сенсор на присутствие паров аммиака. Созданный стенд для исследования сенсорных возможностей может применяться для изучения люминесценции пленок в присутствии различных аналитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brian D. Wagner // *Molecules*. – 2009. – V. 14. – P. 210–237.
2. Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Ищенко В.В. и др. // *Опт. и спектр.* – 2007. – Т. 102. – № 6. – С. 968–974.
3. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. – М.: Мир, 1978. – 512 с.
4. Fletcher A.N. and Bliss D.E. // *Appl. Phys.* – 1978. – V. 16. – P. 289–295.
5. Golini C.M., Williams B.W., and Foresman J.B. // *J. Fluorescence*. – 1998. – V. 8. – No. 4. – P. 395–404.

\*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
Национального исследовательского Томского государственного университета,  
г. Томск, Россия  
\*\*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
г. Киев, Украина  
E-mail: grm882@ngs.ru

Поступила в редакцию 24.08.12.

---

Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр.;

Самсонова Любовь Гавриловна, к.ф.-м.н., доцент;

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор;

Селиванов Никита Иванович, к.х.н., мл. науч. сотр.;

Хиля Владимир Петрович, к.х.н., доцент;

Ищенко Валентина Васильевна, д.х.н., чл.-кор. НАН Украины, зав. кафедрой.