

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 547.972.3+544.526:542.952.1

О ПРИРОДЕ ТРЕХПОЛОСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДИФЛАВОНОЛОВ

© 2006 В. В. Мороз, А. Д. Рошаль, В. Г. Пивоваренко

Изучены спектральные свойства спиртовых растворов дифлавонолов, в спектрах флуоресценции которых наблюдается три полосы испускания. Показано, что в безводных спиртах, как и в других органических растворителях, дифлавонолы имеют характерную для них двухполосную флуоресценцию. Появление третьей полосы испускания с высоким Стоксовым сдвигом свидетельствует о наличии в растворителях примесей воды или сильных оснований. Эта полоса испускания, по мнению авторов, может быть отнесена к ионной паре, образующейся при диссоциации водородосвязанных комплексов дифлавонол - вода в возбужденном состоянии.

Дифлавонолы являются производными γ -пиронохромона, по своей структуре родственными широко распространенному и достаточно хорошо изученному классу флавонолов (рисунок 1). В отличие от последних, молекулы дифлавонолов в основном состоянии имеют две плоскости симметрии (группа симметрии C_{2v}) и два идентичных симметрично расположенных орто-гидроксикарбонильных фрагмента (ОГК), ответственных за кислотно-основные и комплексообразующие свойства данных соединений.

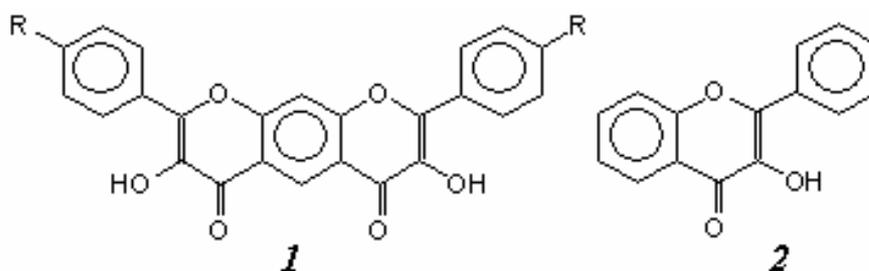


Рисунок 1. Химическое строение дифлавонолов *1* и флавонолов *2*; *a* – R = H, *б* – R = OCH₃, *в* – R = N(CH₃)₂.

В работах [1, 2] было показано, что в возбужденном состоянии K_a гидроксигрупп орто-гидроксикарбонильного фрагмента флавонола уменьшается на 3,5 – 10 порядков. Это приводит к фотодиссоциации флавонола, переносу протона по внутримолекулярной водородной связи на карбонильный фрагмент и образованию фототаутомерной формы [3, 4]. Поскольку дифлавонолы имеют две идентичные группы, способные к переносу протона, можно допустить существование в возбужденном состоянии трех таутомерных форм (рисунок 2) – исходной формы (NN*), моно- (NT*) и ди- (TT*) фототаутомеров. Тем не менее, в большинстве растворителей были обнаружены только две полосы флуоресценции, одна из которых была отнесена к испусканию исходной возбужденной формы дифлавонола – NN*.

Квантово-химический анализ геометрии, распределения зарядов на атомах, термодинамических параметров, проделанный методами AM1 и DFT [1, 5] показал, что в S_1 состоянии для молекул дифлавонолов характерно асимметричное распределение заряда, и, соответственно, не одинаковое изменение кислотности гидроксигрупп при возбуждении. Различными экспериментальными методами [1, 5] было показано, что один из орто-гидроксикарбонильных фрагментов ведет себя так же, как и соответствующий фрагмент флавонолов. Второй фрагмент, наоборот, инактивируется, и кислотность его гидроксильной группы при возбуждении не растет, а понижается. Таким образом, авторы [1, 5] пришли к выводу о невозможности двойного внутримолекулярного переноса протона и образования дитаутомера TT*.

Однако в ряде экспериментальных и теоретических работ авторы, анализируя поведение полос в спектрах флуоресценции, пришли к допущению о возможности двойного переноса протона в отдельных производных дифлавонола, и в случае бис-4,4'-диэтиламинодифлавонола

отнесли длинноволновую флуоресценцию к испусканию формы ТТ* [6]. Более того, в некоторых спиртах и смесях полярных и неполярных растворителей (диметилсульфоксид, ацетонитрил, толуол, хлороформ) были получены трехполосные спектры флуоресценции [7, 8].

Принимая во внимание результаты квантово-химических расчетов, свидетельствующих, что образование ди-таутомера термодинамически невыгодно [1, 5], а также экспериментальные данные, подтверждающие, что двойной фотоперенос протона не характерен для систем с подобной симметрией [9-11], мы предприняли попытку разобраться в природе полос, наблюдаемых в трехполосных спектрах флуоресценции дифлавонолов. Для этой цели нами были использованы как экспериментальные – стационарная и импульсная флуориметрия, так и квантово-химические методы, а также проведен сравнительный анализ переноса протона в дифлавонолах и родственных флавонолах.

Экспериментальная часть

Дифлавонолы *Ia – Ic* были синтезированы методом Альгара-Флинна-Оямады по методике [12, 13]. Чистоту веществ проверяли хроматографическими методами, структура была подтверждена с использованием ЯМР и масс-спектрометрии.

Спектральные исследования проводили на флуориметре Hitachi F4010 (Япония), для импульсной флуориметрии была использована установка со счетчиком одиночных фотонов, описанная в [14].

Концентрация дифлавонолов в рабочих растворах находилась в пределах $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$ М. В качестве стандарта для расчета квантовых выходов использовали раствор флуоресцеина в карбонатном буфере (pH = 9,93).

Для спектрофлуориметрических измерений были использованы коммерческие растворители («Реактив») и сильное основание – ДБУ (1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен) («Alfa Aesar»). Импульсную флуориметрию проводили в гептанол-1. Непосредственно перед использованием спирт кипятили над гидридом кальция и, затем, перегоняли.

Математическая обработка спектров, в частности, их деконволюция на отдельные полосы испускания, и расчет квантовых выходов проводили при помощи пакета программ Spectra Data Lab [15]. Определение максимумов полос испускания проводили путем двукратного дифференцирования спектров флуоресценции. Поскольку полосы в спектрах *1* и *2* значительно различаются по интенсивности, перед процедурой разделения полос спектры логарифмировали.

Квантово-химические расчеты проводили методом AM1 [16] с использованием программы MOPAC 2002 [17]. Учет влияния растворителей проводили по методу COSMO [18].

Обсуждение результатов

Анализ литературных данных показывает [1, 5, 19], что в большинстве органических растворителей дифлавонолы имеют в спектрах флуоресценции две полосы испускания. Трехполосная флуоресценция наблюдается в многокомпонентных системах, один из которых способен к образованию водородных связей с молекулами дифлавонолов (диметилсульфоксид, ацетонитрил). Поэтому, по нашему мнению, объяснить большое количество полос испускания в спектрах можно за счет образования комплексов дифлавонолов с молекулами различных компонентов системы растворителей.

Отдельный интерес представляет флуоресценция дифлавонолов в однокомпонентных системах – спиртах, где также обычно наблюдаются три полосы испускания.

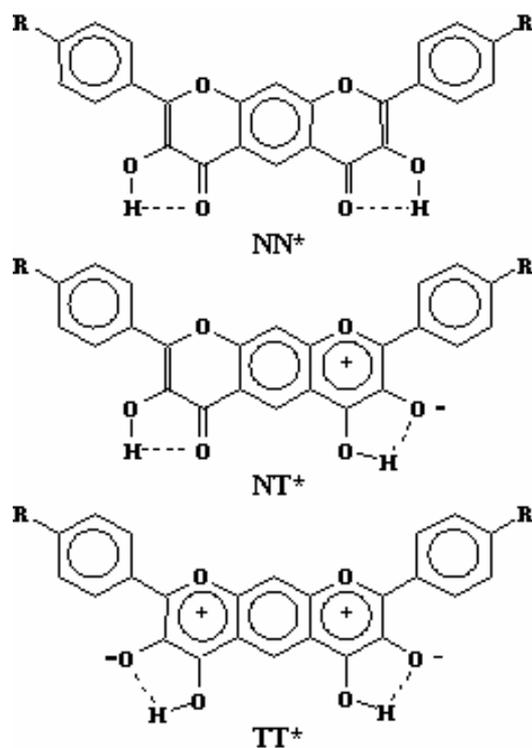


Рисунок 2. Строение таутомерных форм дифлавонолов.

На рисунке 3 изображены спектры флуоресценции дифлавонола **1б** в пропанол-2, бутаноле-1, пентаноле-2 и октаноле-1. Спектры состоят из низкоинтенсивной полосы испускания в области $21000\text{--}23000\text{ см}^{-1}$ ($\sim 430\text{--}480\text{ нм}$) – **I** и широкой полосы в длинноволновой области $15000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ ($500\text{--}670\text{ нм}$).

Дифференцирование спектральных кривых показало, что длинноволновая полоса флуоресценции у соединений **1б** и **1в** на самом деле является суперпозицией двух полос – **II** и **III**, значительно различающихся по своему поведению (рисунок 4).

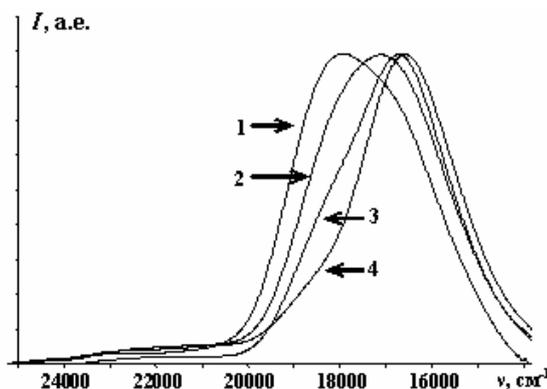


Рисунок 3. Спектры флуоресценции дифлавонола **1б** в спиртах: 1 – октанол-1, 2 – пентанол-2, 3 – бутанол-1, 4 – пропанол-2.

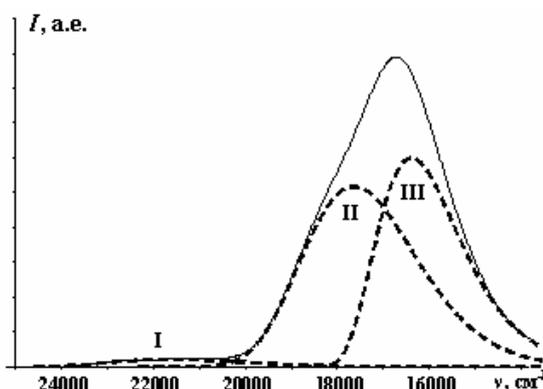


Рисунок 4. Расположение полос в спектрах флуоресценции дифлавонола **1б** в бутаноле-1.

Спектральные характеристики полос флуоресценции дифлавонолов в спиртах различной полярности приведены в таблице 1. Коротковолновая полоса **I** характеризуется невысоким Стоксовым сдвигом флуоресценции, который изменяется в пределах от 3600 см^{-1} (**1в**) до 5200 см^{-1} (**1а**). Напротив, полосы **II** и **III** имеют значительные (особенно в случае **1б**) величины Стоксовых сдвигов, что говорит о глубокой структурной перестройке соответствующих форм в возбужденном состоянии.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, полосы **I** и **II** чувствительны к полярности окружения, а их Стоксовы сдвиги линейно зависят от полярности среды по Липперту (рисунок 5). Увеличение дипольных моментов при возбуждении $\Delta\mu_{(S_0 \rightarrow S_1)}$, рассчитанное по уравнениям Бахшиева [20] для этих полос (таблица 2), невелико в случае **1б** (4,1 D и 4,4 D) и значительно различается у диметиламинопроизводного **1в** (4,5 D и 7,2 D, соответственно).

В обоих случаях, форма, ответственная за полосу **II**, характеризуется большим приростом дипольного момента в возбужденном состоянии, что обычно не характерно для фототаутомеров типа T^* . Обращают на себя внимание величины углов между векторами дипольных моментов хромофора и флуорофора. Как следует из таблицы 2, для форм ответственных за полосы испускания **I** и **II** эти величины почти одинаковы.

Отнесение полос в спектрах флуоресценции может быть проделано на основе анализа поведения форм дифлавонолов, существующих в основном и возбужденном состояниях.

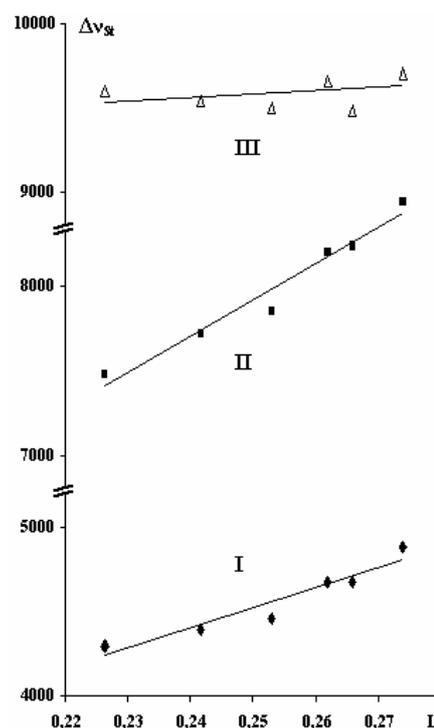


Рисунок 5. Зависимость Стоксовых сдвигов флуоресценции ($\Delta\nu_{st}$, см^{-1}) дифлавонола **1б** от полярности среды по Липперту (L).

Таблица 1. Спектральные характеристики дифлавонолов в спиртах различной полярности*

Растворитель	Спектры поглощения						Спектры флуоресценции							
	λ_{abs}	λ_{abs}	λ_{fl}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{st}$	ϕ^{**}	λ_{fl}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{st}$	ϕ	λ_{fl}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{st}$	ϕ
	1а													
Пропанол-2	25260	396	20120	497	5140	0,05	-	-	-	-	17360	576	7900	1,10
Бутанол-2	25940	386	20760	482	5180	0,05	-	-	-	-	17360	576	8580	0,91
Бутанол-1	25160	397	20460	489	4700	0,03	-	-	-	-	17600	568	7560	0,19
Пентанол-2	25120	398	20220	495	4900	0,01	-	-	-	-	17360	576	7760	0,48
Пентанол-1	25100	398	20420	490	4700	0,03	-	-	-	-	16760	597	8360	0,75
Гептанол-1	25120	398	20560	486	4560	0,02	-	-	-	-	16480	607	8640	0,43
Октанол-1	25060	399	20440	489	4620	0,06	-	-	-	-	17180	582	7880	1,04
	1б													
Пропанол-2	26200	382	21320	469	4880	0,03	17700	565	8500	0,33	16420	609	9780	0,30
Бутанол-2	26060	384	21380	468	4680	0,04	17820	561	8240	0,46	16580	603	9480	0,27
Бутанол-1	26100	383	21420	469	4680	0,01	17890	559	8210	0,16	16440	608	9660	0,17
Пентанол-2	26000	385	21540	464	4460	0,04	18150	551	7850	0,53	16500	606	9500	0,43
Пентанол-1	26080	383	21600	463	4480	0,02	18220	549	7860	0,65	16460	608	9620	0,40
Гептанол-1	26040	384	21650	462	4390	0,02	18320	546	7720	0,56	16500	606	9540	0,50
Октанол-1	26100	383	21800	459	4300	0,12	18620	537	7480	0,52	16510	606	9590	1,17
	1в													
Пропанол-2	22780	439	18900	529	3880	0,49	17390	575	5390	0,76	15570	634	7210	0,96
Бутанол-2	22680	441	18900	529	3780	1,15	17360	576	5320	1,79	15800	633	6880	0,86
Бутанол-1	22560	443	18820	531	3740	0,96	17360	576	5200	0,81	15770	634	6790	0,73
Пентанол-2	22720	440	18980	527	3740	3,24	17240	580	5480	2,45	15750	635	6970	1,59
Пентанол-1	22660	441	18960	527	3700	1,25	17240	580	5420	1,82	15820	632	6840	1,33
Гептанол-1	22620	442	19000	526	3620	0,59	17460	573	5160	2,51	15860	631	6760	1,54
Октанол-1	22960	436	19230	520	3730	3,56	17450	573	5510	2,36	15750	635	7210	3,17

* λ_{abs} , λ_{fl} – волновые числа максимумов полос поглощения и испускания, λ_{abs} , λ_{fl} – длины волн максимумов поглощения и флуоресценции, $\Delta\nu_{st}$ и ϕ – Стоксов сдвиг и квантовый выход флуоресценции

** Поскольку разделение длинноволновой полосы поглощения на полосы отдельных водородосвязанных форм не представляется возможным, нами представлены оценочные значения квантовых выходов

Таблица 2. Дипольные моменты дифлавонолов в основном и возбужденном состоянии, определенные по уравнению Бахшиева*[†]

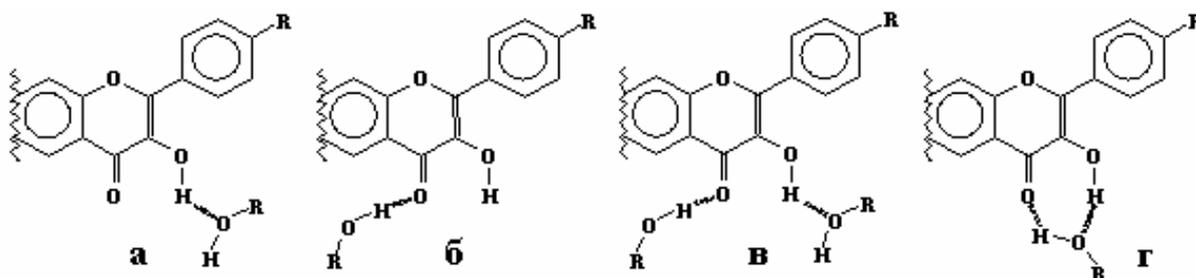
	Полоса испускания	$\Delta\vec{\mu}_{(S_0 \rightarrow S_1)}$ (D)	θ	$\mu_{S_1}^{**}$ (D)
<i>1a</i>	I	3,84	25°	8,50
	II	-	-	-
<i>1б</i>	I	4,08	15°	8,52
	II	4,38	11°	12,86
<i>1в</i>	I	4,48	19°	12,21
	II	7,22	24°	17,55

* – для расчетов были использованы Онзагеровы радиусы, определенные, как средние геометрические значения максимальных протяженностей молекул вдоль взаимно перпендикулярных осей. Величины радиусов были равны 6,80; 6,86; 7,50 для дифлавонолов *1a*, *1б*, *1в*, соответственно

** – дипольные моменты дифлавонолов в возбужденном состоянии рассчитаны в среде гептанола-1 для форм I относительно комплексов $N_H N_H$ с гептанолом, для форм II – относительно комплексов $N_H N_H$ с водой в гептаноле (см. таблицу 4)

† – μ_{S_1} – дипольный момент в возбужденном состоянии, $\Delta\vec{\mu}_{(S_0 \rightarrow S_1)}$ – векторная разность дипольных моментов молекул в S_0 и S_1 состояниях, θ – угол между векторами дипольных моментов молекул в S_0 и S_1 состояниях

Поскольку спирты могут образовывать водородные связи, как с гидроксильными, так и с карбонильными группами дифлавонолов, то помимо формы с внутримолекулярной водородной связью можно предложить большое количество других форм (рисунок 6). Принимая во внимание возможность образования двумя ОГК фрагментами молекулы разных межмолекулярных водородных связей, для дифлавонолов в основном состоянии можно предположить 15 разных структур, которые являются комбинацией комплексов а-г для двух ОГК.

**Рисунок 6.** Различные виды межмолекулярных водородных связей, образуемых дифлавонолами и флавонолами в спиртах.

Поскольку в средах, где концентрация спирта высока, наиболее вероятно образование водородных связей, изображенных рисунках **бв** и **бг**, общее количество водородсвязанных форм дифлавонолов в основном состоянии может быть сведено к трем, приведенным на рисунке 7.

Увеличение кислотных свойств гидроксигрупп в возбужденном состоянии приводит к упрочнению межмолекулярных водородных связей. В результате форма $N_H N_H^*$ оказывается неспособной к фототаутомеризации, форма $N_C N_H^*$ может образовывать только фототаутомер NT^* (рисунок 2) за счет переноса протона через молекулу растворителя, форма $N_C N_C^*$ может таутомеризоваться с образованием NT^* и TT^* .

Согласно данным, полученным для флавонолов с аналогичными заместителями [21 – 23], формы N^* , подвергающиеся фототаутомеризации, являются короткоживущими за счет высокой скорости переноса протона. Время жизни (τ) таких форм не превышает 10 пс, а их слабая флуоресценция проявляется лишь в полярных растворителях. Фототаутомер имеет большее время жизни,

порядка 300 пс. Наибольшей величиной τ (более 1,0 нс) обладает форма с «разомкнутой» внутримолекулярной водородной связью (рисунок 6в).

Поскольку в возбужденном состоянии кислотно-основные свойства, по крайней мере, одного из ОГК фрагментов дифлавонолов идентичны таковым для флавонолов, можно предположить, что малыми τ (и, соответственно, малоинтенсивной флуоресценцией либо ее полным отсутствием) будут характеризоваться формы $N_C N_H^*$ и $N_C N_C^*$. Время жизни фототауомера NT^* (и его водородосвязанных форм) должно быть близким к таковому для фототауомера флавонола, однако в случае дальнейшего переноса протона по второму ОГК фрагменту ($NT^* \rightarrow TT^*$), данная форма также должна быть короткоживущей за счет существования дополнительного канала ее безызлучательной дезактивации.

Что касается времени жизни гипотетического ди-тауомера дифлавонола TT^* , то, по нашему мнению, оно должно быть меньше, чем у фототауомера флавонола. Наличие в ди-тауомере двух сопряженных положительно заряженных пирилиевых фрагментов должно приводить к дестабилизации такой частицы и увеличению ее константы скорости безызлучательной дезактивации (k_d) по сравнению с таковой для монотауомера.

Таким образом, анализ поведения различных форм дифлавонолов позволяет предположить, что спектры флуоресценции дифлавонолов должны быть двухполосными:

- в случае, если процесс $NT^* \rightarrow TT^*$ невозможен, в спектре должны присутствовать две полосы испускания – менее интенсивная $N_H N_H^*$ и более интенсивная NT^* (что и наблюдается в большинстве растворителей);
- в случае, если происходит образование ди-тауомера TT^* , в спектре должна наблюдаться более интенсивная полоса испускания – $N_H N_H^*$ и малоинтенсивная полоса в красной области спектра (TT^* или $TT^* + NT^*$).

Как видно из спектральных кривых на рисунках 3, 4 и данных, приведенных в таблице 1, экспериментальные спектры, полученные в спиртах, не соответствуют ни одной из предполагаемых моделей.

Времена жизни и кинетические характеристики флуоресценции, измеренные для каждой из форм, приведены в таблице 3. Как следует из полученных данных, формы, ответственные за полосы I и II, имеют большие времена жизни – 2,5–3,5 нс и 2,8–2,9 нс, соответственно. Таким образом, ни одна из них не может быть отнесена к фототауомерам NT^* и TT^* .

Форма I по спектральным характеристикам, времени жизни в возбужденном состоянии, величинам констант k_f и k_d может быть отнесена к водородосвязанной форме $N_H N_H$.

Таблица 3. Времена жизни, константы флуоресценции и безызлучательной дезактивации дифлавонолов в гептанол-1 и воде*

	I			II			III		
	τ (нс)	k_f (с ⁻¹)	k_d (с ⁻¹)	τ (нс)	k_f (с ⁻¹)	k_d (с ⁻¹)	τ (нс)	k_f (с ⁻¹)	k_d (с ⁻¹)
<i>Ia</i>	2,74	$8,1 \times 10^7$	$2,8 \times 10^8$	-	-	-	0,19	$2,3 \times 10^7$	$5,2 \times 10^9$
<i>Iб</i>	3,55	$4,1 \times 10^7$	$2,4 \times 10^8$	2,90	$1,9 \times 10^6$	$3,4 \times 10^8$	0,25	$2,0 \times 10^7$	$4,1 \times 10^9$
<i>Iв</i>	2,34	$8,2 \times 10^7$	$3,5 \times 10^8$	2,83	$8,9 \times 10^6$	$3,4 \times 10^8$	0,27	$5,7 \times 10^7$	$3,7 \times 10^9$

* τ – время жизни фототауомерных форм дифлавонола в возбужденном состоянии, k_f и k_d – константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации фототауомерных форм. Константы рассчитаны на основе экспериментальных значений сил осцилляторов длинноволнового электронного перехода

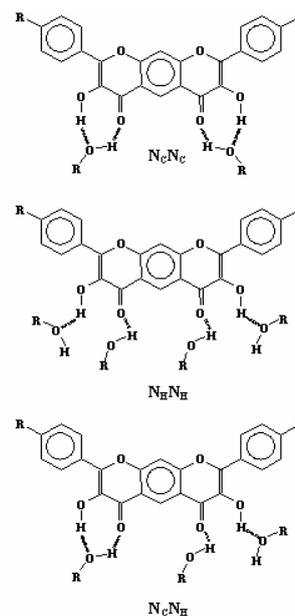


Рисунок 7. Структуры предполагаемых водородосвязанных форм дифлавонолов в спиртах.

Форма **III** имеет время жизни порядка 150-270 пс, что близко по величине к временам жизни фототаутомерных форм флавонолов. Сходство наблюдается также и в величинах констант k_d этих форм. Таким образом, принимая во внимание отсутствие сольватохромии, продолжительность жизни в возбужденном состоянии и величину k_d для формы **III**, а также малую вероятность образования ди-таутомера ТТ* по термодинамическим соображениям [1], мы отнесли форму **III** к испусканию монотаутомера NT*.

Наибольший интерес представляет форма **II**. По времени жизни, величинам углов между векторами дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях данная форма близка к $N_H N_H^*$. Однако эта форма имеет больший дипольный момент в основном и возбужденном состояниях, более чувствительна к неспецифическим взаимодействиям с растворителем, а, главное, имеет высокое значение Стоксова сдвига флуоресценции, не характерное для форм NN-типа.

Проделанный выше анализ возможных структур, ответственных за флуоресценцию дифлавонолов, показал, что существование двух долгоживущих форм со значительно различающимися величинами дипольных моментов и Стоксовых сдвигов является маловероятным. Кроме того, спектр возбуждения флуоресценции формы **II** отличается от спектров, полученных при возбуждении в максимумах испускания форм **I** и **III**: максимум длинноволновой полосы **II** сдвинут на 10 нм в коротковолновую область относительно максимумов полос **I** и **III**. Поэтому мы предположили, что появление формы **II** связано с наличием в спиртах примесей полярных растворителей, в т. ч. и воды.

Использованные для исследований спирты квалификации ХЧ и ОСЧ содержат до 0,05% воды, что в случае гептанола-1 приблизительно соответствует концентрации $2,5 \times 10^{-5}$ М, сопоставимой с концентрацией дифлавонолов в растворе. С целью проверки данной гипотезы мы провели измерения спектров флуоресценции в гептаноле-1, дополнительно осушенном путем перегонки над CaH_2 , и в гептаноле-1 насыщенном водой. Как показано на рисунке 8, интенсивность полосы испускания **II** действительно зависит от содержания воды в растворе. В дополнительно осушенном спирте полоса формы **II** практически отсутствовала. Таким образом, полоса **II** может быть отнесена к флуоресценции комплексов дифлавонолов с водой в спиртовых средах, а наличие трехполосной флуоресценции в спектрах может быть сведено к описанию спектрального поведения дифлавонолов в многокомпонентных системах растворителей.

Отнесение полосы флуоресценции **II** к испусканию комплексов дифлавонолов с водой, имеющих большие дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях, чем аналогичные комплексы со спиртами (таблица 4), согласуется с сольватофлуорохромным поведением данной полосы, однако не объясняет высоких значений Стоксовых сдвигов последней. По нашему мнению, данное противоречие может быть устранено, если отнести полосу **II** к флуоресценции формы, образуемой при ионизации комплексов дифлавонол-вода при возбуждении. Схема образования этой ионной пары и строение последней изображены на рисунке 9.

Как уже было отмечено выше, для формы $N_H N_H$ внутримолекулярный перенос протона или перенос протона через молекулу растворителя в возбужденном состоянии не представляются возможными. Однако в случае формы $N_H N_H^*$ повышение кислотности гидроксигруппы может приводить к фотодиссоциации дифлавонола с образованием аниона или ионной пары. Поскольку фотодиссоциация происходит путем переноса протона по водородной связи на молекулу растворителя, большое значение для образования ионной пары играет основность последне-

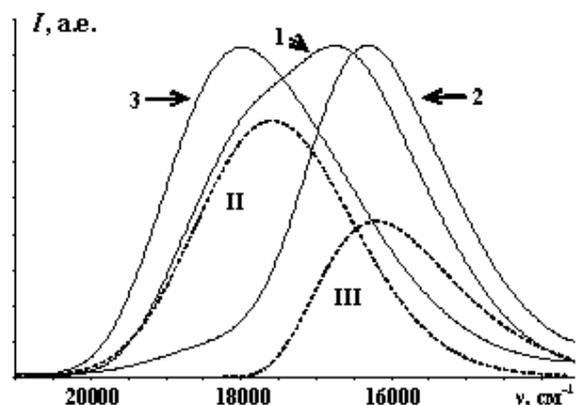


Рисунок 8. Длинноволновые полосы флуоресценции дифлавонола в гептаноле-1: 1 – коммерческом, 2 – после осушивания над CaH_2 , 3 – насыщенном водой. Курсивом изображены полосы форм **II** и **III**, полученные деконволюцией спектра 1.

го. В спиртах, имеющих более низкую основность, чем вода, образование аниона или ионной пары в комплексах $N_H N_H$ дифлавонол-спирт является маловероятным.

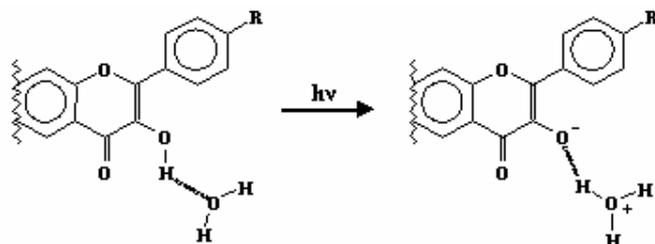


Рисунок 9. Механизм образования и строение предполагаемых ионных пар комплекса дифлавонол - вода в органических растворителях.

Для проверки данного предположения к безводным гептанольным и толуольным растворам дифлавонолов, не содержащим комплексов $N_H N_H$ дифлавонол-вода, добавляли микроколичества сильного основания ДБУ [24], способного ионизировать слабые органические кислоты.

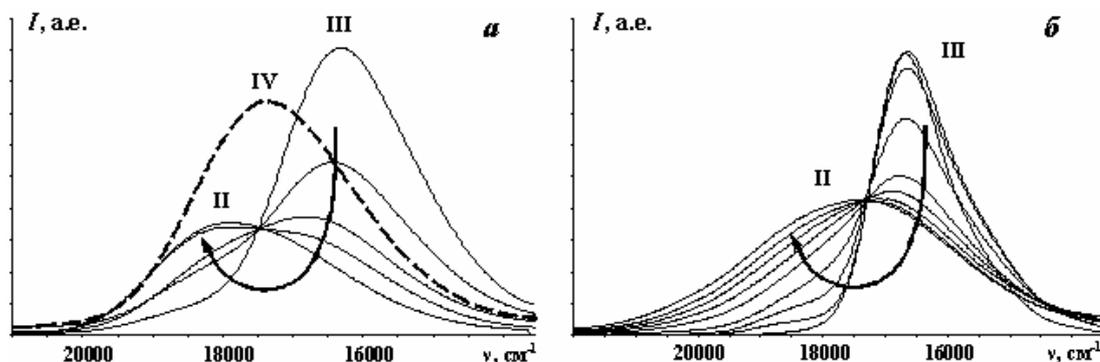


Рисунок 10. Изменение спектров флуоресценции дифлавонола в гептанол-1 (а) и толуоле (б) при добавлении ДБУ. IV – полоса испускания дианиона. Стрелкой указано направление изменения спектров при увеличении концентрации ДБУ.

При добавлении микроколичеств ДБУ (менее 10^{-5} М) в спектрах гептанольных растворов дифлавонолов появлялась полоса испускания формы II (рисунок 10а). Дальнейшее увеличение концентрации ДБУ приводило к исчезновению флуоресценции, что соответствовало образованию моноаниона дифлавонола, а затем, при высоких концентрациях появлялось свечение дианионной формы (полоса IV).

Таблица 4. Теоретические значения дипольных моментов водородсвязанных форм дифлавонолов $N_H N_H^*$ в основном и возбужденном состояниях в среде гептанола-1*

	μ_{S_0}	μ_{S_1}	$\Delta\mu_{(S_0 \rightarrow S_1)}$	μ_{S_0}	μ_{S_1}	$\Delta\mu_{(S_0 \rightarrow S_1)}$
	(D)	(D)	(D)	(D)	(D)	(D)
	комплекс $N_H N_H$ с гептанолом-1			комплекс $N_H N_H$ с водой		
1a	6,3	8,8	2,5	7,4	10,1	2,7
1б	5,1	7,4	2,3	8,4	11,1	2,7
1в	9,6	13,1	3,5	14,8	22,8	8,0

* μ_{S_0} и μ_{S_1} – дипольные моменты комплексов $N_H N_H^*$ в основном и возбужденном состояниях,

$\Delta\mu_{(S_0 \rightarrow S_1)}$ – изменение дипольного момента комплексов при возбуждении

Добавление ДБУ к растворам **1б** в толуоле, где образование аниона не представляется возможным, также приводило к появлению полосы **II** (рисунок 10б).

Таким образом, поведение дифлавонолов в присутствии ДБУ подтверждает предположение о вероятном отнесении полосы **II** к ионной паре, образуемой комплексами дифлавонол-вода в возбужденном состоянии.

В пользу образования ионной пары можно также привести следующие доводы:

- в работе [1] испускание моноаниона не было обнаружено, флуоресценция появлялась только в случае образования дианиона;
- полоса **II** появлялась только в спектрах соединений **1б** и **1в**, но не наблюдалась у соединения **1а**. Согласно [1, 2], значения рK_a гидроксигрупп ОГК фрагментов соединений **1а** и **2а** в возбужденном состоянии равны приблизительно 1,0 и -1,2, а для соединений **2б** и **2в** составляют 4,5 и 6,7, соответственно. Таким образом, полоса **II** появлялась только в тех случаях, когда гидроксигруппа ОГК в возбужденном состоянии проявляла слабые кислотные свойства. Сильная кислота **1а**, способная к полной диссоциации, форму **II** не образовывала.

В заключение следует отметить, что трехполосная флуоресценция наблюдалась у флавонола **2а** в циклогексане, причем полоса, соответствующая форме **II** появлялась только в присутствии следов воды и также была отнесена авторами к продукту фотодиссоциации комплекса флавонол-вода [4].

Выводы

В безводных спиртах, как и в других растворителях, дифлавонолы имеют характерную для них двухполосную флуоресценцию. Появление третьей полосы испускания с высоким Стоксовым сдвигом свидетельствует о наличии в растворителях примесей воды или сильных оснований. Эта полоса испускания может быть отнесена к ионной паре, образующейся при диссоциации водородосвязанных комплексов дифлавонол-вода в возбужденном состоянии.

Благодарность

Авторы выражают глубокую признательность проф. А.О. Дорошенко за измерение времен жизни спектрально активных форм дифлавонолов в возбужденном состоянии, а также за ценную дискуссию о химическом строении этих форм.

Литература

1. Roshal A.D., Moroz V.I., Pivovarenko V.G., Wroblewska A., Blazejowski J. *J. Org. Chem.* v. 68. 2003. P. 5860-5869.
2. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Doroshenko A.O., Pivovarenko V.G., Demchenko A.P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 127. 1999. P. 89-100.
3. Sengupta P.K., Kasha M. *Chem. Phys. Lett.* v. 68. 1979. P. 382-385.
4. McMorrow D., Kasha M. *J. Phys. Chem.* v. 88. 1984. P. 2235-2243.
5. Falkovskaia E., Pivovarenko V.G., del Valle J.C. *Chem. Phys. Lett.* v. 352. 2002. P. 415-420.
6. Falkovskaia E., Pivovarenko V.G., del Valle J.C. *J. Phys. Chem. A* v. 107. 2003. P. 3316-3325.
7. Пивоваренко В.Г. *Ukr. Bioorg. Acta.* v. 3. 2005. P. 3-12.
8. Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G., Ercelen S., Duportail G., Mely Y. *J. Fluoresc.* v. 13. 2003. P. 291-295.
9. Wortmann R., Lebus S., Reis H., Grabowska A., Kownacki K., Jarosz S. *Chem. Phys. Lett.* v. 243. 1999. P. 295-304.
10. Le Gourrierec D., Ormson S.M., Brown G.B. *Prog. React. Kinetics.* v. 19. 1994. P. 211-275.
11. Ernsting N. P., Kovalenko S.A., Senyushkina T., Saam J., Farztdinov V. *J. Phys. Chem.* v. 105. 2001. P. 3443-3453.
12. Algar J., Hurley D.E. *Proc. Roy. Irish Acad.*, v. 43B. 1936. P. 83-87.
13. Smith M.A., Neumann R.M., Webb R.A. *J. Heterocycl. Chem.* v. 5. 1968. P. 425-426.
14. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 94. 1996. P. 15-26.
15. Дорошенко А.О. *Spectra Data Lab*, НИИ химии при ХНУ им. Каразина, Харьков, 1999.

16. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Seward J.P.P. *J. Am. Soc.* v. 107. 1985. P. 3902-3909.
17. Stewart J.P.P. *MOPAC 2002*, Fujitsu, Tokyo, 2002.
18. Klamt A., Schurmann G.Z. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1993. P. 799-805.
19. Пивоваренко В.Г. *Ukr. Bioorg. Acta.* v. 1, №1. 2002. P. 40-49.
20. Бахшиев Н.Г. *Онм. снектпоск.* т. 13, №1. 1962. P. 43-51.
21. Stranjord A.J.G., Courtney S.H., Friedrich D.M., Barbara P.F. *J. Phys. Chem.* v. 87. 1982. P. 1125-1133.
22. Roshal A.D., Organero J.A., Douhal A. *Chem. Phys. Lett.* v. 379. 2003. P. 53-59.
23. Brucker G.A., Swinney T.C., Kelley D.F. *J. Phys. Chem.* v. 95. 1991. P. 3190-3195.
24. Kaljurand I., Rodima T., Leito I., Koppel I.A., Schwesinger R. *J. Org. Chem.* v. 65. 2000. P. 6202-6208.

Поступила в редакцию 15 августа 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. V. Moroz, A. D. Roshal, V. G. Pivovarenko. About the nature of three-band diflavonol fluorescence.

Spectral properties of alcohol solutions of diflavonols with three-bands fluorescence spectra were investigated. Diflavonols are shown to have characteristic two-band fluorescence in waterless dried alcohols. The appearance of third emission band with a high Stokes shift values indicates the presence of traces of water or strong bases in the solvent. According to author's opinion, this band may be attributed to an ion-pair, which is formed as a result of the dissociation of hydrogen-bonded complexes diflavonol-water in the excited state.