

АННИГИЛЯЦИОННАЯ ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИНДОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. Суходола

УДК (535.34+535.372):547.751

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by

(Поступила 21 апреля 2017)

Измерены спектрально-кинетические характеристики аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) индола и его производных (5-метилиндола, N-метилиндола) в водных растворах при комнатной температуре. В спектрах АЗФ индола и 5-метилиндола наблюдаются по две полосы с максимумами при 350 и 425 нм для индола и 350 и 390 нм для 5-метилиндола. Коротковолновая полоса обусловлена АЗФ мономеров и совпадает по спектру с быстрой флуоресценцией. Длинноволновая полоса относится к АЗФ эксимеров, возбужденные синглетные состояния которых заселяются в результате аннигиляции триплетных эксимеров. Триплетные состояния эксимеров образуются при столкновении молекул в триплетном и основном состояниях. В спектре АЗФ N-метилиндола наблюдается только коротковолновая полоса АЗФ мономеров ($\lambda = 352$ нм). На основании измерения кинетики АЗФ оценены времена жизни триплетных состояний мономеров и эксимеров.

Ключевые слова: аннигиляционная замедленная флуоресценция, кинетика длительной люминесценции, триплетные состояния, производные индола, эксимер.

Spectral-kinetic characteristics of annihilation delayed fluorescence (ADF) of indole and its derivatives (5-methylindole, N-methylindole) in aqueous solution at room temperature were measured. ADF spectra of indole and 5-methylindole consist of two bands with wavelength maximum at 350 and 425 nm for indole and 350 and 390 nm for 5-methylindole. The shortwave band is due to the ADF of monomers and coincides with the spectrum of the fast fluorescence. The longwave band is attributed to ADF of excimers, excited singlet states of which are populated due to annihilation of triplet excimers. Triplet states of excimers are formed due to collisions of molecules in the triplet and ground states. ADF spectrum of 5-methylindole consists of only shortwave band of ADF of monomers with the wavelength maximum at 350 nm. Triplet state lifetimes of monomers and excimers were estimated from the ADF kinetics.

Keywords: annihilation delayed fluorescence, kinetics of long-lasting luminescence, triplet states, indole derivatives, excimer.

Введение. Индол является хромофором триптофана, триплетные состояния которого играют важную роль в изучении структуры и медленной внутримолекулярной динамики белков [1—3]. Время жизни триплетных состояний τ триптофана в белках при комнатной температуре зависит от вязкости микроокружения. Оно изменяется от несколько секунд, когда молекулы триптофана находятся внутри белковой глобулы, до 200 мкс для молекул триптофана, взаимодействующих с растворителем [4]. Для более глубокого понимания фотофизических процессов, связанных с триплетными состояниями триптофана в белках, необходимо изучение спектрально-кинетических характеристик триплетных состояний индола и его производных в жидких растворах.

Один из основных методов исследования триплетных состояний — длительная люминесценция. В настоящее время известны три вида длительной люминесценции сложных органических соединений, связанные с триплетными состояниями: фосфоресценция, термически активированная замедленная флуоресценция и аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ) [5].

ANNIHILATION DELAYED FLUORESCENCE OF INDOLE AND ITS DERIVATIVES IN AQUEOUS SOLUTION

A. A. Sukhodola (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: sukhodola@imaph.bas-net.by)

Фосфоресценция наблюдается, как правило, в жестких средах (замороженных растворах, полимерных пленках и т. д.), в которых молекулы в триплетном состоянии имеют большое время жизни и обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции. При переходе к жидким растворам квантовый выход фосфоресценции резко падает вследствие тушения триплетных состояний примесями и фотопродуктами, возникающими при возбуждении молекул. АЗФ наблюдается при диффузионном столкновении двух молекул в триплетном состоянии, в результате которого образуются молекулы в возбужденном синглетном и основном состояниях. В жидких растворах при комнатной температуре в условиях высокой скорости диффузии АЗФ достаточно интенсивная и легко наблюдается в эксперименте. Интенсивность АЗФ пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. Впервые АЗФ обнаружена для растворов пирена в этаноле [6]. В спектре АЗФ пирена наблюдались две полосы, связанные с фосфоресценцией мономеров и эксимеров.

Для биологически важных молекул индола и его производных в настоящее время детально исследована фосфоресценция в жестких средах [3]. Время жизни триплетных состояний индола в замороженных растворах при 77 К составляет ~ 7 с. В жидких растворах при комнатной температуре длительная люминесценция производных индола впервые наблюдалась в 1995 г. [7]. При низких концентрациях водных растворов индола ($5 \cdot 10^{-6}$ М) зарегистрированы фосфоресценция и АЗФ. Время жизни триплетных состояний, измеренное из кинетики затухания фосфоресценции, составило 1.2 мс. В дальнейшем этими же авторами получено $\tau = 5$ мс [8]. Однако в работе [9] также из кинетики затухания фосфоресценции получено существенно более низкое значение $\tau \sim 40$ мкс. Необходимо отметить, что в этих работах не измерялись спектры длительной люминесценции, что затрудняет идентификацию центров свечения.

В настоящей работе проведено детальное исследование кинетики и спектров длительной люминесценции водных растворов индола и его производных 5-метил- и 1-метилиндола при комнатной температуре с целью изучения механизмов длительной люминесценции и определения времен жизни триплетных состояний.

Эксперимент. Измерения проведены на автоматизированном лазерном спектрометре, позволяющем регистрировать кинетику люминесценции для разных длин волн, а также спектры люминесценции на разных стадиях затухания свечения в микро- и миллисекундном диапазонах времени. В качестве возбуждающего излучения использованы импульсы четвертой гармоники YAG:Nd³⁺-лазера длительностью 10 нс и длиной волны генерируемого излучения $\lambda_b = 266$ нм, а также импульсы третьей гармоники лазера на сапфире с титаном (Sa:Ti) длительностью 30 нс, перестраиваемого в спектральной области 250—300 нм. Накачка Sa:Ti-лазера осуществлялась импульсами второй гармоники YAG:Nd³⁺-лазера. Энергия возбуждающего импульса изменялась от 10 до 100 мкДж. Регистрация люминесценции в узком спектральном диапазоне, выделяемом монохроматором МДР-23, проведена фотоэлектрическим методом с помощью АЦП. Данные выводились на компьютер. Измерение спектров флуоресценции, длительность которой значительно меньше временного разрешения установки, выполнено путем интегрирования сигнала по времени.

Индол, 5-метилиндол (Aldrich) и N-метилиндол (Fluka) очищены методом рекристаллизации. Измерения проведены в нейтральных водных растворах (рН 7) при комнатной температуре. Удаление кислорода до конечной концентрации 10^{-5} М осуществлялось вакуумированием по стандартной методике: пять-шесть циклов замораживание—откачка.

Результаты и их обсуждение. При возбуждении наносекундными лазерными импульсами обескислороженных водных растворов индола и его производных в первой полосе поглощения молекул наблюдается длительная люминесценция, затухающая в микросекундном временном диапазоне. Разрешенные во времени спектры этого свечения для индола и 5-метилиндола приведены на рис. 1, где для сравнения показаны спектры флуоресценции этих соединений, измеренные в тех же экспериментальных условиях, что и спектры длительной люминесценции.

Из рис. 1, а видно, что в спектре длительного свечения индола наблюдаются две полосы — коротковолновая с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм и длинноволновая с $\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм. На начальном этапе затухания люминесценции при временной задержке $\Delta t = 10$ мкс от возбуждающего импульса преобладает коротковолновая полоса, которая совпадает со спектром быстрой флуоресценции. С увеличением временной задержки интенсивность длинноволновой полосы относительно коротковолновой возрастает. При $\Delta t = 200$ мкс в спектре длительной люминесценции наблюдается только длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм.

Аналогичные закономерности имеют место в спектре длительной люминесценции обескислороженных водных растворов 5-метилиндола (рис. 1, б). При задержке $\Delta t = 10$ мкс наблюдается преимущественно коротковолновая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм, при $\Delta t = 150$ мкс — длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм. Интенсивности обеих полос пропорциональны квадрату интенсивности возбуждающего излучения, что указывает на бимолекулярный характер свечения. В насыщенных кислородом растворах длительная люминесценция отсутствует. Тушение кислородом означает, что это свечение связано с триплетными состояниями. Исходя из этих закономерностей, можно предположить, что обе полосы длительной люминесценции относятся к АЗФ. Поскольку форма коротковолновой полосы совпадает со спектром флуоресценции, ее можно интерпретировать как АЗФ мономеров, возбужденное синглетное состояние которых образуется в результате аннигиляции двух мономерных молекул в триплетном состоянии.

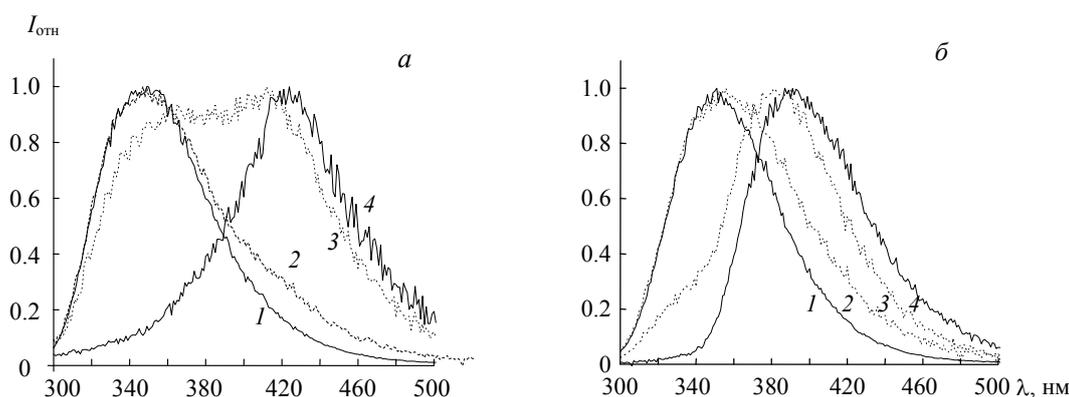


Рис. 1. Спектр флуоресценции (1) и спектры длительной люминесценции (2—4) водных растворов: а — индола, $C = 6.5 \cdot 10^{-5}$ М, $\Delta t = 10$ (2), 50 (3) и 200 мкс (4); б — 5-метилиндола, $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М, $\Delta t = 10$ (2), 50 (3) и 150 мкс (4); $\lambda_{\text{в}} = 266$ нм

Соотношение интенсивностей двух полос зависит от концентрации молекул. С ростом концентрации увеличивается вклад длинноволновой полосы относительно коротковолновой. На рис. 2 показаны спектры длительной люминесценции индола при временной задержке 50 мкс и концентрации молекул $C = 2 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ М. Данная зависимость от концентрации означает, что длинноволновая полоса может быть связана с ассоциацией молекул и образованием димеров. Этот вывод подтверждается экспериментами, в которых добавление в водный раствор индола небольшого (~0.5 М) количества этилового спирта, который препятствует ассоциации молекул, приводит к полному исчезновению длинноволновой полосы.

Образование димеров может происходить путем столкновения двух молекул, одна из которых находится в триплетном состоянии, другая — в основном. В результате образуется димер в триплет-

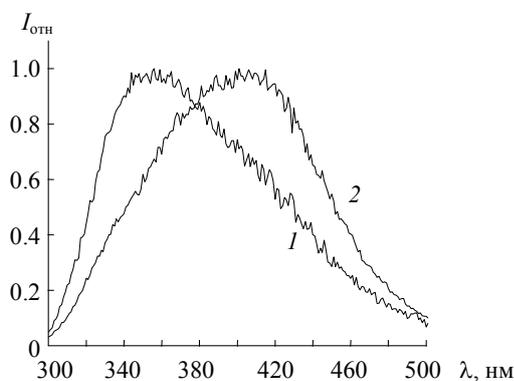


Рис. 2. Спектры длительной люминесценции при временной задержке $\Delta t = 50$ мкс водных растворов индола концентраций $C = 2 \cdot 10^{-5}$ (1) и $5 \cdot 10^{-4}$ М (2); $\lambda_{\text{в}} = 266$ нм

ном состоянии, который называется также триплетным эксимером. Ранее триплетные эксимеры наблюдались для производных нафталина и карбазола в жидких растворах [10—12]. Исходя из этого, длинноволновую полосу с $\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм для индола и $\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм для 5-метилиндола можно интерпретировать как АЗФ эксимеров, возбужденные синглетные состояния которых образуются в результате аннигиляции триплетных эксимеров. Данный механизм свечения использован при объяснении длительной люминесценции растворов карбазола, дибензофурана и дибензотиофена в метилциклогексане, а также производных нафталина в гексане [13, 14]. Необходимо отметить, что синглетные эксимеры не образуются в результате аннигиляции триплетных мономеров, как, например, для растворов пирена [6], поскольку в этом случае две полосы длительной люминесценции имели бы одинаковый закон затухания и соотношение их интенсивностей не зависело от момента регистрации спектра на кривой затухания люминесценции.

Образование димеров в основном состоянии может происходить также путем столкновения двух молекул в основном состоянии. Однако этот процесс маловероятен, поскольку наблюдается зависимость спектров поглощения от концентрации молекул, что противоречит экспериментальным данным. Отсутствие димеров в основном состоянии подтверждается измерениями спектров длительной люминесценции при разных длинах волн возбуждающего излучения. Обе полосы длительного свечения наблюдаются только при возбуждении молекул в полосе поглощения мономеров и соотношение их интенсивностей не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Образования димеров в результате взаимодействия молекул в возбужденном синглетном и основном состояниях также не происходит, так как за время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии не сталкиваются с молекулами в основном состоянии при используемых концентрациях растворов.

Таким образом, длинноволновую полосу в спектре длительной люминесценции водных растворов индола и 5-метилиндола можно интерпретировать как АЗФ эксимеров, возбужденные синглетные состояния которых образуются в результате аннигиляции эксимеров в триплетном состоянии. Триплетные эксимеры образуются при столкновении молекул в триплетном и основном состояниях.

В отличие от индола и 5-метилиндола в спектре длительного свечения 1-метилиндола наблюдается только коротковолновая полоса, которая при всех временных задержках совпадает со спектром флуоресценции и, следовательно, в длительной люминесценции 1-метилиндола наблюдается только АЗФ мономеров. Такое различие означает, что триплетные эксимеры, вероятно, образуются за счет водородной связи между группой N-H одной молекулы и π -сопряженной системой другой молекулы индола и 5-метилиндола. Для молекулы 1-метилиндола такая связь невозможна из-за заместителя CH_3 в положении N.

Кинетика АЗФ мономеров и эксимеров зависит от концентрации молекул и интенсивности возбуждающего излучения. На рис. 3 представлена кинетика длительной люминесценции водных растворов индола при $C = 2.7 \cdot 10^{-4}$ М и 5-метилиндола при $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М и $I = 200$ мкДж/см² на длинах волн регистрации $\lambda_p = 350$ и 450 нм. Длина волны $\lambda_p = 350$ нм соответствует максимуму спектра АЗФ мономеров, следовательно, кинетика длительной люминесценции на этой длине волны определяет закон затухания триплетных состояний мономеров. На $\lambda_p = 450$ нм кинетика люминесценции определяется в основном свечением эксимеров. В связи с перекрытием спектров АЗФ мономеров и эксимеров небольшой вклад в длительное свечение на $\lambda_p = 450$ нм может давать АЗФ мономеров. Однако из спектров длительной люминесценции (рис. 1) видно, что этот вклад для водных растворов индола и 5-метилиндола $\leq 10\%$ при временной задержке 50 мкс. Из рис. 3 видно, что коротковолновая полоса ($\lambda_p = 350$ нм) затухает быстрее, чем длинноволновая ($\lambda_p = 450$ нм) и кинетика затухания АЗФ мономеров близка к экспоненте. В кинетике АЗФ эксимеров ($\lambda_p = 450$ нм) наблюдаются две компоненты. На начальном участке (рис. 3, вставка) увеличивается интенсивность свечения (разгорание). Время разгорания зависит от концентрации молекул и интенсивности возбуждающего излучения.

Для объяснения кинетических закономерностей рассмотрим фотофизические процессы, которые приводят к АЗФ мономеров и эксимеров индола и 5-метилиндола. Триплетные состояния мономеров образуются после поглощения молекулой кванта света и интеркомбинационной конверсии из возбужденного синглетного состояния в триплетное:



Для водных растворов индола при комнатной температуре квантовый выход интеркомбинационной конверсии 0.23 [15]. Аннигиляция триплетных состояний мономеров приводит к АЗФ мономеров:



Триплетные эксимеры образуются при столкновении молекул в триплетном и основном состояниях:

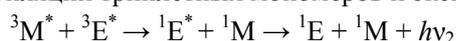


Этот процесс можно рассматривать также как тушение триплетных состояний мономеров молекулами в основном состоянии (самотушение). Ранее процессы самотушения триплетных состояний наблюдались в работах [7, 8, 16] при изучении фосфоресценции водных растворов индола при комнатной температуре. Константы скорости самотушения оценивались в пределах $(0.63—1.2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Аннигиляция триплетных эксимеров приводит к АЗФ эксимеров. При этом возбужденное синглетное состояние эксимеров может заселяться в результате “чистой” аннигиляции триплетных эксимеров



и в результате “смешанной” аннигиляции триплетных мономеров и эксимеров



Данная модель позволяет объяснить закономерности в кинетике АЗФ индола и 5-метилиндола (рис. 3). АЗФ мономеров обусловлена аннигиляцией триплетных состояний мономеров, которые образуются непосредственно после возбуждающего импульса. Быстрая компонента в кинетике АЗФ эксимеров соответствует смешанной аннигиляции триплетных мономеров и эксимеров, поскольку на начальном участке кинетической кривой концентрация триплетных мономеров значительно выше, чем эксимеров. Медленная компонента наблюдается после затухания триплетных состояний мономеров и соответствует чистой аннигиляции триплетных эксимеров. Разгорание в кинетике АЗФ эксимеров связано с образованием триплетных эксимеров за счет столкновений молекул в триплетном и основном состояниях.

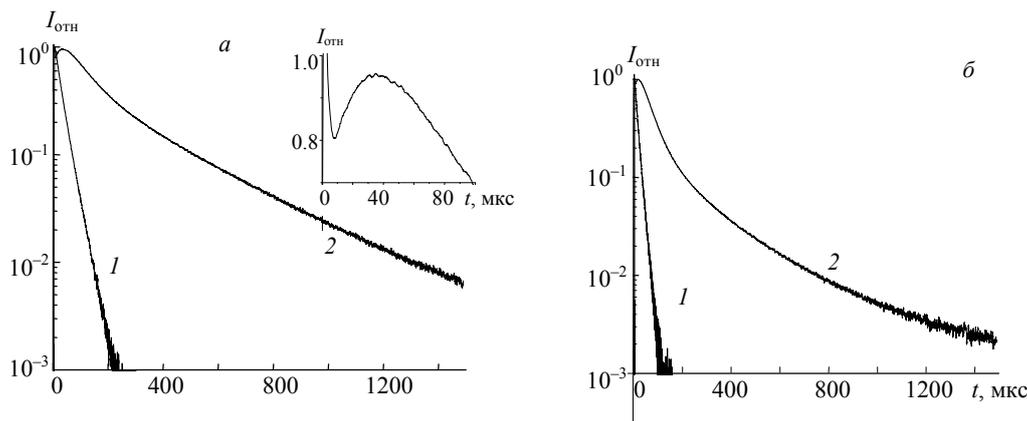


Рис. 3. Кинетика длительной люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 266 \text{ нм}$) водных растворов индола $C = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (а) и 5-метилиндола $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (б) при $\lambda_{\text{р}} = 350$ (1) и 450 нм (2); $I = 200 \text{ мкДж/см}^2$; на вставке — кинетика разгорания АЗФ эксимеров, $\lambda_{\text{р}} = 450 \text{ нм}$

Чтобы получить аналитическое выражение для зависимости интенсивности АЗФ эксимеров от времени, запишем кинетические уравнения населенности возбужденных состояний. Уравнение, описывающее образование триплетных состояний эксимеров, имеет вид

$$d {}^T E(t)/dt = k_{\text{П}} {}^T M(t) C, \quad (1)$$

где ${}^T E(t)$ — концентрация триплетных эксимеров; $k_{\text{П}}$ — константа скорости образования триплетных эксимеров, которая совпадает с константой скорости самотушения триплетных мономеров; ${}^T M(t)$ — концентрация триплетных мономеров; C — концентрация молекул.

Если предположить, что триплетные мономеры имеют экспоненциальное затухание ${}^T M(t) = {}^T M_0 \times \exp(-t/\tau)$, где ${}^T M_0$ и τ — начальная концентрация и время жизни триплетных состояний мономеров, то с учетом начальных условий ${}^T E_0 = 0$ при $t = 0$ решение уравнения (1) имеет вид

$${}^T E(t) = \tau k_{\text{П}} {}^T M_0 C [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (2)$$

Интенсивность АЗФ эксимеров ${}^E I_{\text{АЗФ}}(t)$ за счет смешанной аннигиляции:

$${}^E I_{\text{АЗФ}}(t) = p \phi k_{\text{ТТ}} {}^T E(t) {}^T M(t), \quad (3)$$

где p — вероятность образования возбужденного синглетного состояния эксимеров в процессе смешанной триплет-триплетной аннигиляции (ТТА); ϕ — квантовый выход флуоресценции; $k_{\text{ТТ}}$ — константа скорости ТТА. Подставляя в (3) выражения для ${}^1E(t)$ и ${}^1M(t)$, получаем

$${}^E I_{\text{АЗФ}}(t) = p\phi k_{\text{ТТ}} \tau k_{\text{П}} {}^T M_0^2 C [1 - \exp(-t/\tau)] \exp(-t/\tau). \quad (4)$$

Формула (4) описывает кинетику АЗФ эксимеров на временном участке, где преобладает смешанная аннигиляция. Из (4) следует, что в начальный период времени интенсивность АЗФ эксимеров увеличивается и максимальна при $t_{\text{макс}} = \tau \ln 2$. Интенсивность АЗФ эксимеров в этот момент времени

$${}^E I_{\text{АЗФ}}(t_{\text{макс}}) = (p\phi/4) k_{\text{ТТ}} \tau k_{\text{П}} C {}^T M_0^2. \quad (5)$$

Выражение (5) показывает, что интенсивность АЗФ эксимеров при $t = t_{\text{макс}}$ пропорциональна квадрату начальной концентрации мономеров в триплетном состоянии, т. е. квадрату интенсивности возбуждающего импульса, что соответствует экспериментальным данным. Значение τ , определенное из кинетики затухания АЗФ мономеров, согласуется с $t_{\text{макс}}$, полученным из кинетики АЗФ эксимеров.

Таким образом, предложенная модель для описания длительной люминесценции водных растворов индола и 5-метилиндола согласуется с наблюдаемыми закономерностями в кинетике АЗФ мономеров и эксимеров. В этой модели не учитывается фосфоресценция мономеров и эксимеров, поскольку в данных экспериментальных условиях (высокие концентрации молекул и интенсивности возбуждающего излучения) она значительно слабее, чем АЗФ, и не дает вклада в длительную люминесценцию.

Кинетика затухания АЗФ характеризует время жизни триплетных состояний. В случае экспоненциального затухания время жизни триплетных состояний равно удвоенному времени затухания АЗФ. На рис. 4, а представлены кинетические кривые затухания АЗФ мономеров индола. Видно, что кинетика АЗФ зависит от концентрации молекул и интенсивности возбуждающего излучения и увеличение этих параметров приводит к росту скорости затухания АЗФ и, следовательно, к уменьшению времени жизни триплетных состояний мономеров. Это означает, что измеряемое время жизни триплетных состояний не является собственным временем жизни и определяется процессами тушения триплетных состояний молекулами в основном состоянии, фотопродуктами, образующимися при лазерном возбуждении, а также процессами ТТА. Из рис. 4, а видно также, что при концентрации молекул $C = 0.8 \cdot 10^{-4}$ М и интенсивности возбуждающего излучения $I = 200$ мкДж/см² кинетика затухания АЗФ мономеров индола близка к экспоненциальной. Время жизни триплетных состояний, определенное из этой кинетики, $\tau \sim 100$ мкс. Данное значение выше, чем время жизни триплетных состояний $\tau = 10$ мкс, измеренное методами флеш-фотолиза при $C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ М [17], однако оно значительно ниже $\tau = 5$ мс, полученного в [8] по измерениям кинетики фосфоресценции при $C = 5 \cdot 10^{-6}$ М и $I < 30$ мкДж/см². Очевидно, причина такого различия — измерение τ при разных концентрациях молекул и интенсивности возбуждающего излучения. Аналогичные закономерности наблюдаются в кинетике АЗФ мономеров 5-метилиндола и 1-метилиндола.

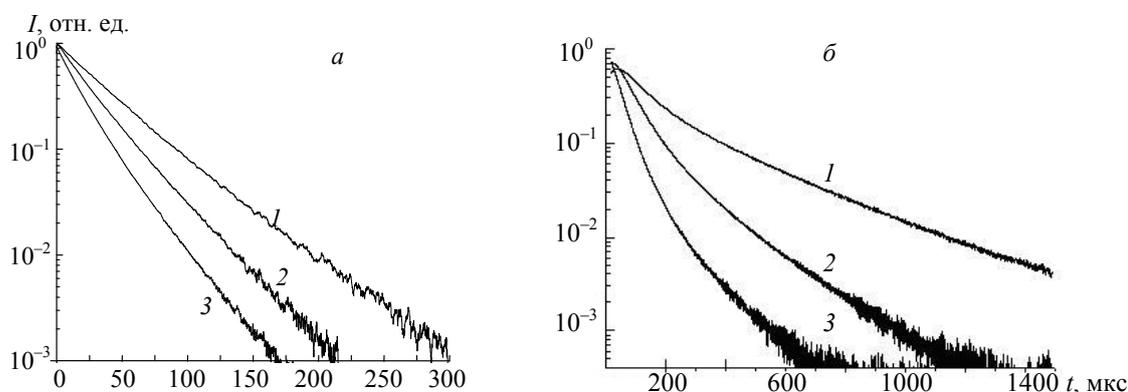


Рис. 4. Кинетика АЗФ ($\lambda_b = 266$ нм): а — мономеров водных растворов индола, $\lambda_p = 350$ нм: 1 — $C = 8 \cdot 10^{-5}$ М, $I = 200$ мкДж/см², 2 — $C = 2.7 \cdot 10^{-4}$ М, $I = 200$ мкДж/см², 3 — $C = 2.7 \cdot 10^{-4}$ М, $I = 820$ мкДж/см²; б — эксимеров водных растворов индола $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda_p = 450$ нм, $I = 200$ (1), 540 (2) и 1000 мкДж/см² (3)

На рис. 4, б представлена кинетика АЗФ эксимеров ($\lambda_p = 450$ нм) при разных интенсивностях возбуждающего излучения. Видно, что с ростом интенсивности возбуждающего излучения увеличивается скорость затухания как быстрой, так и медленной компоненты. Медленная компонента, которая обусловлена чистой аннигиляцией триплетных эксимеров, характеризует время жизни триплетных состояний эксимеров. Время жизни триплетных состояний эксимеров при $C = 2.5 \cdot 10^{-4}$ М и $I = 200$ мкДж/см² составляет ~400 мкс. Незэкспоненциальность кривой затухания и ее зависимость от интенсивности возбуждающего излучения означают, что измеряемое из этой кривой время жизни не является собственным временем жизни триплетных состояний эксимеров и определяется процессами ТТА и тушением фотопродуктами.

Эксимерная флуоресценция водных растворов индола и его производных не наблюдается в спектре быстрой флуоресценции, поскольку за время жизни молекулы в возбужденном синглетном состоянии не сталкиваются с молекулами в основном состоянии при используемых концентрациях растворов. Результаты данной работы показывают, что с помощью АЗФ можно измерить спектры флуоресценции эксимеров при концентрациях, при которых она не наблюдается в быстрой флуоресценции. Бесструктурный характер спектров АЗФ эксимеров означает, что в основном состоянии они не устойчивы и при переходе в основное состояние эксимеры распадаются на две мономерные молекулы.

Из рис. 1 видно, что энергия стабилизации синглетных эксимеров индола выше, чем у 5-метилиндола, поскольку спектр эксимерной флуоресценции индола лежит в более длинноволновой области. Возможная причина — характер связи двух мономеров. Энергия связи эксимеров, как правило, определяется диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами в основном и возбужденном состояниях [5]. Нижним возбужденным синглетным состоянием индола и 5-метилиндола в водных растворах является ¹L_a-состояние, обладающее большим дипольным моментом. Высокий потенциал диполь-дипольных взаимодействий ориентирует молекулы так, что их плоскости сближаются и становятся параллельными. Наличие заместителя у 5-метилиндола создает препятствия сближению мономеров и, следовательно, ограничивает энергию их взаимодействия по сравнению с индолом.

Заключение. На основании измерения спектрально-кинетических характеристик аннигиляционной замедленной флуоресценции индола и 5-метилиндола в водных растворах при комнатной температуре обнаружены две полосы, принадлежащие мономерам и эксимерам. Установлено, что аннигиляционная замедленная флуоресценция эксимеров обусловлена аннигиляцией триплетных эксимеров, которые образуются при столкновении молекул в триплетном и основном состояниях. В спектре аннигиляционной замедленной флуоресценции N-метилиндола наблюдается только коротковолновая полоса АЗФ мономеров. Время жизни триплетных состояний мономеров и эксимеров в данных экспериментальных условиях определяется процессами тушения фотопродуктами и триплет-триплетной аннигиляции и находится в пределах сотен микросекунд.

- [1] В. М. Мажуль, Е. М. Зайцева, Д. Г. Щербин. Биофизика, **45** (2000) 965—989
- [2] В. М. Мажуль, Ю. С. Ермолаев, С. В. Конев. Журн. прикл. спектр., **32** (1980) 903—907
- [3] А. П. Демченко. Люминесценция и динамика структуры белков, Киев, Наукова думка (1989)
- [4] G. B. Strambini, M. Gonnelli. Biochemistry, **34** (1995) 13847—13857
- [5] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов, Москва, Мир (1972)
- [6] C. A. Parker, C. G. Hatchard. Trans. Faraday Soc., **59** (1963) 284—295
- [7] G. B. Strambini, M. Gonnelli. J. Am. Chem. Soc., **117** (1995) 7646—7651
- [8] G. B. Strambini, B. A. Kerwin, B. D. Mason, M. Gonnelli. Photochem. Photobiol., **80** (2004) 462—470
- [9] C. J. Fischer, A. Gafni, D. G. Steel, J. A. Schauerte. J. Am. Chem. Soc., **124** (2002) 10359—10366
- [10] H. Benten, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, M. Yamamoto, N. Sakumoto, K. Hori, Y. Tohda, K. Tani. J. Phys. Chem. B, **111** (2007) 10905—10914
- [11] S. T. Hoffmann, P. Schrogel, M. Rothmann, R. Q. Albuquerque, P. Stroehriegel, A. Kohler. J. Phys. Chem. B, **115** (2011) 414—421
- [12] H. K. Kang, D. E. Kang, B. H. Boo, S. G. Yoo, J. K. Lee, E. S. Lim. J. Phys. Chem. A, **109** (2005) 6799—6804
- [13] J. Cai, E. C. Lim. J. Chem. Phys., **97** (1992) 3892—3896
- [14] S. H. Modano, J. Dresner, E. C. Lim. J. Phys. Chem., **95** (1991) 9144—9151
- [15] R. Klein, I. Tatischeff, M. Bazin, R. Santus. J. Phys. Chem., **85** (1981) 670—677
- [16] A. Kawalska-Baron, M. Chan, K. Galecki, S. Wysocki. Spectrochim. Acta, A, **98** (2012) 282—289
- [17] D. V. Bent, E. Hayon. J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 2612—2619