

УДК 547.587.51

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ 7-АМИНОКУМАРИНОВ

Л. И. КУЗНЕЦОВА, М. А. КИРПИЧЕНОК, В. М. БАКУЛЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

С помощью диэлькометрических измерений в 1,4-диоксане определены дипольные моменты 12 производных 7-аминокумаринового ряда и на основе сопоставления их с результатами векторного расчета сделаны предположения об электронных влияниях в этих молекулах. Как показали исследования, значения дипольных моментов 7-аминокумаринов значительно больше (6,9—8,9D), чем незамещенного кумарина (4,54D) и 7-оксикумарина (4,87D). Показано, что молекулы 7-аминокумаринов можно рассматривать как молекулы, построенные по типу донор — акцептор, где донором является аминокбензольный фрагмент, а акцептором — пироновый цикл.

В последнее время возрос интерес к производным 7-аминокумаринового ряда, что объясняется интенсивной флюоресценцией этих соединений в широком спектральном диапазоне (400—550 нм), в результате они находят применение в качестве флюоресцентных меток и зондов [2], люминесцирующих красителей для тканей и полимеров [9, 10], оптических отбеливателей [11] и, что особенно важно, в качестве лазерных красителей [12].

В научных исследованиях фундаментальной задачей являются изучение специфики электронного строения молекул 7-аминокумаринов и установление связи между их структурой и спектрально-люминесцентными свойствами [1]. Очевидно, что для корректного решения данной проблемы необходимо располагать набором экспериментальных характеристик, которые могли бы быть базовыми для строгих квантово-химических расчетов [13]. К числу таких параметров следует отнести значения дипольных моментов молекул. Поскольку

имеющиеся сведения по этому вопросу для 7-аминокумаринов крайне ограничены [7, 8], в настоящей работе были определены дипольные моменты соединений I—XII, в которых варьируются заместители в положениях 3 и 4, а также 7-аминогруппа. Для сравнения (схема 1) нами измерены также дипольные моменты незамещенного кумарина (XIII) и 7-оксикумарина (XIV).

Экспериментальные значения дипольных моментов (таблица) вычисляли исходя из данных диэлькометрических измерений, проведенных по методике [4] в растворе 1,4-диоксана при температуре 25 °С. Полученное при таких условиях значение μ_D кумарина XIII согласуется с литературными данными [7, 8, 13].

Теоретические дипольные моменты соединений I—XIV рассчитывали по аддитивной векторной схеме, моменты заместителей соответствовали имеющимся в литературе [5, 6]. В случае нерегулярных заместителей использовали формулу

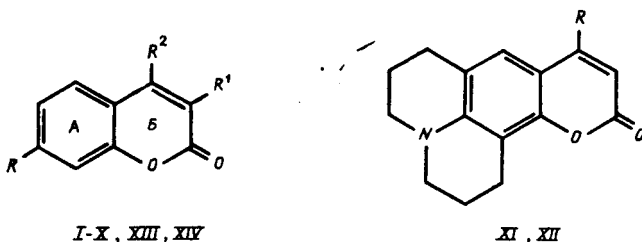


Схема 1.

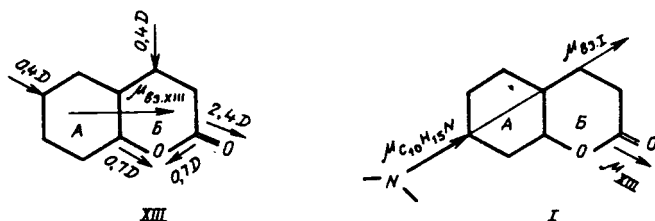


Схема 2.

Фукса [5], предполагающую возможность свободного вращения группы или равной заселенности обеих плоских структур. В расчетах дипольных моментов производных кумарина и 7-диэтиламинокумарина использовали экспериментальные значения моментов этих базовых соединений (XIII и I). Расчет проводили для плоских структур. Принципиальные схемы расчета каждого соединения, результаты и основные выводы приведены ниже.

Дипольный момент незамещенного кумарина (XIII) рассчитывали как сумму дипольных моментов эфирных связей C—O (0,7D), связей C=O (2,4D) и C—H (0,4D) [5], дипольный момент взаимодействия — исходя из равенства экспериментального дипольного момента и расчетного с ориентацией из кольца А в кольцо Б перпендикулярно связи аннелирования (схема 2). В этом и последующих соединениях все валентные углы принимались

стандартными в соответствии с гибридизацией атомов, что близко к реальной геометрии. Полученный момент взаимодействия имеет значение $\mu = 1,36D$ и свидетельствует о том, что кольцо Б является довольно сильным акцептором электронов.

Дипольный момент соединения XIV рассчитывали как сумму дипольных моментов соединения XIII и фенола [5]. В предположении свободного вращения OH-группы он равен 4,80D, что очень близко к экспериментальному (4,87D). Дипольный момент кумарина I рассчитывали как сумму дипольного момента соединения XIII, N-диэтиламина (1,84D [6]) и дипольного момента взаимодействия, направленного по связи C—N к кольцу Б и равного 1,08D (схема 2). Это значение не противоречит тому факту, что диэтиламиногруппа является сильным донором электронов. Таким образом, о повышении элект-

Дипольные моменты кумаринов I—XIV

| Соединение | R | R' | R ² | P _M [*] | P _{алд} ^{***} | | μ, Дэсен | Δμ, Дэсен | μ, Дэсен |
|------------|--|---|---|-----------------------------|---------------------------------|--------|----------|-----------|----------|
| | | | | | см ³ | алд | | | |
| I | N(C ₂ H ₅) ₂ | H | H | 895,6 | 4,3 | 56,38 | 6,40 | 0,01 | 6,40 |
| II | » | Cl | H | 1199,0 | 13,0 | 61,22 | 7,46 | 0,04 | 7,62 |
| III | » | H | C | 928,2 | 4,1 | 61,22 | 6,51 | 0,01 | 6,33 |
| IV | » | H | CH ₃ | 926,0 | 8,0 | 61,66 | 6,50 | 0,03 | 6,46 |
| V | » | H | N(CH ₂) ₅ | 1032,0 | 20,0 | 87,73 | 6,79 | 0,07 | 6,94 |
| VI | » | H | NHCH ₂ C ₆ H ₅ | 1378,0 | 37,0 | 91,46 | 7,43 | 0,11 | 7,43 |
| VII | » | CHO | NHCH ₂ C ₆ H ₅ | 1705,0 | 25,0 | 102,97 | 8,85 | 0,06 | 9,07 |
| VIII | » | CHO | Cl | 1600,0 | 32,0 | 72,72 | 8,64* | 0,09 | 8,46 |
| IX | » | C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄ —P | H | 901,0 | 16,0 | 113,44 | 6,19 | 0,06 | 6,05 |
| X | NH ₂ | H | CH ₃ | 827,8 | 42,0 | 42,36 | 6,20 | 0,02 | 6,20 |
| XI | H | — | — | 873,2 | 20,0 | 67,93 | 6,27 | 0,07 | 6,40 |
| XII | CH ₃ | — | — | 942,5 | 6,2 | 73,18 | 6,51 | 0,02 | 6,46 |
| XIII | H | H | H | 455,5 | 6,1 | 32,75 | 4,54 | 0,03 | 4,54 |
| XIV | OH | H | H | 518,8 | 5,8 | 33,62 | 4,87 | 0,02 | 4,80 |

* P_M — молекулярная поляризация вещества при бесконечном разбавлении.

** P_{алд} — среднее квадратичное отклонение поляризации.

*** P_{алд} — молекулярная рефракция вещества.

**** Δμ, D — среднее квадратичное отклонение экспериментального дипольного момента.

роноакцепторных свойств пиранового кольца в 7-диэтиламинокумарине (I) по сравнению со свойствами незамещенного кумарина (XIII) можно судить по появлению дополнительного, помимо уже определенного для кумарина XIII, момента взаимодействия. В целом момент взаимодействия для соединения I равен 2,19D и ориентирован к пирановому кольцу. В расчетах дипольных моментов всех производных 7-диэтиламинокумарина использовали экспериментальное значение μ_D (I), включающее прямое полярное сопряжение А→Б. Так, при расчете дипольного момента хлорпроизводного II были суммированы дипольные моменты кумарина I и хлорбензола (1,51D [6]). Полученное значение равно 7,62D, что близко к экспериментальному (7,46D).

В случае соединения III дипольный момент рассчитывали так же, как и в случае кумарина II. Полученное значение (6,33D) соответствует эксперименту (6,51D), если дополнительный дипольный момент взаимодействия равен 0,2D и направлен по связи С—N в кольцо Б. Отметим, что введение атома Cl в кольцо Б позволяет незначительно увеличить его акцепторные свойства.

Корректность схемы расчета и использованных в ней дипольных моментов взаимодействия была проверена на примере соединения IV. Для этого на основании экспериментального значения дипольного момента кумарина IV рассчитывали табличное значение дипольного момента регулярного заместителя — CH_3 , а дипольный момент кумарина IV — как сумму дипольного момента соединения I и неизвестного дипольного момента, направленного по биссектрисе валентного угла $\text{C}_{(3)}\text{C}_{(4)}\text{C}_{(4a)}$ в кольцо Б. Этот

момент оказался равным 0,5D, что очень близко к значению дипольного момента толуола (0,4D [6]). Таким образом, мы убедились в верности схемы расчета.

Для 4-пиперидинопроизводного V дипольный момент рассчитывали как сумму дипольного момента 7-диэтиламинокумарина и группового момента заместителя R^2 , который принимался равным дипольному моменту N-диэтиланилина (1,84D [6]). Расчетный дипольный момент (6,94D) близок экспериментальному (6,79D). Он может быть скорректирован путем уменьшения дипольного момента взаимодействия 7-диэтиламиногруппы с кольцом Б, так как естественно предположить, что при введении электронодонорного заместителя в положение 4 акцепторная способность кольца Б уменьшается.

Данных о моменте заместителя R^2 в соединении VI получить не удалось. Расчет его, исходя из дипольного момента соединения I и экспериментального дипольного момента соединения IV, привел к величине $\mu = 3,75D$, направленного в кольцо Б. Значение такого момента заместителя R^2 представляется несколько завышенным, тем не менее следует иметь в виду, что в ряду 4,7-диаминокумаринов электронодонорная способность 4-моноалкиламиногрупп выше, чем 4-диалкиламиногрупп.

Дипольный момент соединения VII рассчитывали как сумму дипольных моментов соединения VI и альдегидной группы [5]. При ориентации альдегидной группы перпендикулярно плоскости молекулы дипольный момент равен 9,07D, что близко к экспериментальному значению (8,85D). При небольшом отклонении ориентации альдегидного фрагмента от строгой ортогональности можно получить пол-

ное соответствие расчета и эксперимента. Вероятной причиной незначительного занижения экспериментального значения по сравнению с теоретическим может быть образование в. м. в. с. между $C=O$ и $N-H$ группами [3]:

Для соединения VIII дипольный момент рассчитывали аналогично таковому кумарина VII как сумму моментов альдегидной группы в ортогональной ориентации (или в состоянии свободного вращения) и соединения III. Полученное значение дипольного момента (8,46D) хорошо совпадает с экспериментальным (8,64D).

Дипольный момент кумарина IX рассчитывали как сумму дипольных моментов соединения I и дифенилового эфира [6]. В предположении свободного вращения этого фрагмента рассчитанный дипольный момент соединения IX составляет 6,05D, что почти совпадает с экспериментальным значением (6,19D). Это позволяет заключить, что либо в молекуле реализуется свободное вращение эфирного фрагмента, либо эфирная группа ориентирована ортогонально плоскости молекулы.

Расчет дипольного момента соединения X заключался в суммировании дипольных моментов кумарина XIII и анилина [6] с учетом пирамидальности аминогруппы. Дипольный момент взаимодействия, рассчитанный так же, как и в случае кумарина XIII и в предположении равной заселенности различных положений аминогруппы, составляет 1,31D. Это значение практически совпадает со значением того же момента взаимодействия для диэтиламиногруппы кумарина I.

Дипольный момент кумарина XI почти равен дипольному моменту кумарина I, что свидетельствует о сходном строении этих соединений

и о близости электронодонорных свойств диэтиламиногруппы и юлолидинового фрагмента в соединении XI.

В случае соединения XII векторная картина аналогична таковой производных XI и I. Как и следовало ожидать, дипольные моменты соединений XII и IV практически совпадают.

Сравнение полученных значений дипольных моментов (таблица) позволяет сделать некоторые выводы о специфике соединений I—XIV. Прежде всего молекулы 7-аминокумаринов I—XII являются значительно более поляризованными по сравнению с незамещенным кумарином и даже 7-оксикумарином (различие в дипольных моментах достигает 1,3—4,3D). Значения дипольных моментов 7-аминокумаринов возрастают по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителя в положении 3, находящегося в прямом сопряжении с 7-аминогруппой (сравним соединения I и II; VI и VII). Возрастание электронодонорной способности заместителя в положении 4 также приводит к увеличению значения дипольного момента, что прослеживается, в частности, в ряду $H \rightarrow CH_3 \rightarrow N(CH_2)_5 \rightarrow NHCH_2C_6H_5$ для кумаринов I, IV, V и VI. Учитывая направление вектора дипольного момента 7-аминокумаринов, при прочих равных условиях можно ожидать более сильное влияние на результирующий дипольный момент заместителя в положении 3 по сравнению с положением 4. Действительно, переход от кумарина I к 3-хлоркумарину II сопровождается более существенным изменением дипольного момента ($\Delta\mu$ 1,1D), чем при переходе к 4-хлорпроизводному III ($\Delta\mu$ 0,1D).

На основании полученных экспериментальных и расчетных данных

можно констатировать наличие значительных электроноакцепторных свойств кольца Б в соединениях I—XIV. Наличие в них достаточно ощутимых моментов взаимодействия (более 2,00D) доказывает факт сопряжения, что важно для реализации люминесцентных свойств этих соединений. Единообразия строения и электронной природы соединений I—XIV подтверждается сохранением корректности общей аддитивной схемы расчета дипольных моментов всех соединений на основе экспериментальных значений моментов кумаринов I и XIII. Четкое соответствие рассчитанных и найденных экспериментально дипольных моментов свидетельствует о сохранении во всех исследованных соединениях моментов взаимодействия, направленных в кольцо Б. Сами величины рассчитанных моментов взаимодействия не достигают значений, позволяющих говорить о существенном разделении зарядов в молекулах соединений I—XIV в основном состоянии. Этот факт объясняет большие Stokes-сдвиги, наблюдаемые обычно в электронных спектрах 7-аминокумаринов, для которых высокое разделение заряда достигается лишь в возбужденном состоянии [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Горожанкин С. К., Кирпиченок М. А., Фомина Л. Ю., Гранд-

берг И. И. Синтез, реакции и физико-химические свойства 7-аминокумаринов.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 2, с. 148—177.— 2. Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов.— М.: Наука, 1989.— 3. Кирпиченок М. А., Бакулев В. М. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства производных 3-формил-7-аминокумаринов.— Тез. докл. на VI Всесоюз. конф. «Люминофоры 90». Харьков, 1990, с. 103.— 4. Минкин В. И., Осипов О. А., Гарновский А. Д., Симонов А. М. Дипольные моменты имидазола и его производных.— Журн. физической химии, 1962, т. 36, № 3, с. 469—473.— 5. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии.— Л.: Химия, 1968, с. 19.— 6. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам.— М.: Высшая школа, 1971.— 7. Ferve C. G., Ferve R. J. W.— J. Chem. Soc., 1937, p. 1088—1090.— 8. Griffiths V. S., Westmore J. B.— J. Chem. Soc., 1963, p. 4941—4945.— 9. Harnisch H.— Pat. 2413281 (BRD); C. A., 1976, vol. 84, N 4, p. 19193.— 10. Harnisch H.— Pat. 2413371 (BRD); C. A., 1976, vol. 84, N 8, p. 46052.— 11. Leaver I. H., Ramsay G. C.— Photochem. Photobiology, 1969, vol. 9, p. 531—536.— 12. Maeda M. Laser Dyes. Tokyo-Osaka-Kyoto: Acad. Press, 1984.— 13. Maroncelli M., Fleming G. R.— J. Chem. Phys., 1987, vol. 86, N 11, p. 6221—6239.

Статья поступила 8 января 1991 г.

SUMMARY

Dipole moments of 12 7-aminocoumarine derivatives have been experimentally measured and calculated theoretically. It is shown that molecules examined consist of donor and acceptor structural parts.