

УДК 547.751:[535.34+535.372

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛОВЛ. В. ЧУРСИНОВА, П. Б. КУРАПОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ  
(Кафедра органической химии)

Изучение спектрально-люминесцентных характеристик ряда хинолилиндолов показало [2—4], что в таких системах реализуется значительное сопряжение между гетарильными ядрами, при этом  $\pi$ -электронная плотность смещается от  $\pi$ -избыточного индольного ядра к  $\pi$ -дефицитному хинолиновому фрагменту. Образование сопряженной системы хинолилиндола приводит к появлению длинноволновой полосы поглощения в УФ-спектре, при этом возрастает квантовый выход флуоресценции ( $\phi_f$ ). Соединения, обладающие высокими значениями  $\phi_f$ , можно рассматривать как потенциальные органические люминофоры. В связи с отмеченным представляет интерес изучить спектрально-люминесцентные характеристики пирролохинолинов — молекул, в которых индольное и пиридиновое ядра составляют единую максимально сопряженную жесткую ароматическую систему.

Целью настоящей работы являются исследование электронных спектров поглощения и испускания ряда производных индола, а также определение квантового выхода флуоресценции растворов этих соединений при комнатной температуре.

УФ-спектры (табл. 1) замещенных пирроло[2,3-f]хинолинов (а) и пирроло[3,2-h]хинолинов (б) имеют однотипные кривые поглощения в отличие от соответствующих изомеров бензиндола, которые существенно различаются по своим спектральным характеристикам<sup>1</sup>. Наиболее интенсивная полоса поглощения в области 217—220 нм ( $\lg \epsilon \sim 4,5$ ) наблюдается в УФ-спектрах как самого индола, так и его производных. В длинноволновой части спектра пирролохинолинов есть довольно интенсивная полоса поглощения, которой нет в индоле. Ее появление связано с увеличением числа сопряженных связей в молекуле.

<sup>1</sup> Авторы благодарят А. П. Грязнова и Р. С. Сигитулина за предоставление части веществ для проведения эксперимента.

Как видно из данных табл. 1, спектры флуоресценции соединений II—V по сравнению с индолом ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 316$  нм) и соответствующими бензиндолами ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 340—360$  нм) [1, 4] сильно смещены в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 410$  нм). Значения  $\phi_f$  соединений II—V несколько меньше, чем у индола [1] и 3-(пиридил-4')индола (VI),

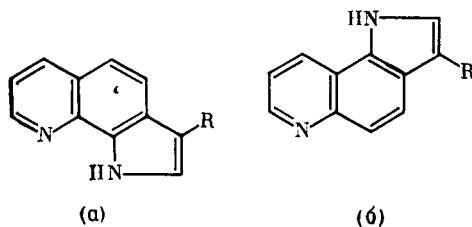


Схема 1.

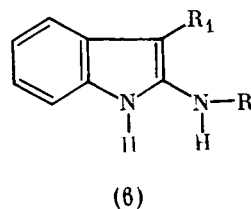


Схема 2.

причем производные пирроло[2,3-f]хинолина (II—Va) люминесцируют хуже изомерных пирроло[3,2-h]хинолинов (II—Vб).

Молекулы пирролохинолина и пиридиндола состоят из  $\pi$ -избыточного и  $\pi$ -дефицитного ядер. В этом случае (табл. 1) по сравнению с построенными по типу дифенила пиридил- или хинолилиндолами [2, 3] образование жесткой системы пирролохинолина приводит к значительному снижению  $\phi_f$ .

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики пирролохинолинов и модельных соединений

№	Соединение	Электронные спектры			
		поглощение		испускание	
		$\lambda_{\text{макс}}'$ нм	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}'$ нм	$\Phi_f$
I	Индол	217	4,51		
		272	3,75	316	0,19
		279	3,73		
		283	3,64		
IIa	R=H	214	4,48		
		240	3,76	404	<0,05
		267	4,65	484	
		339	3,53		
IIб	R=H	217	4,32		
		241	3,89	416	0,08
		271	4,46		
		340	3,52		
IIIa	R=—CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	217	4,52		
		244	3,85	420	<0,05
		270	4,65		
		340	3,60		
IIIб	R=—CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	220	4,56		
		245	4,05	406	0,11
		272	4,63	510	
		339	3,65		
IVa	R=CH <sub>2</sub> CN	215	4,58		
		242	3,87	He лю-	
		267	4,74	мин.	
		334	3,61		
IVб	R=CH <sub>2</sub> CN	217	4,50		
		242	4,04	410	0,15
		270	4,61		
		334	3,60		
Va	R=CH <sub>2</sub> COOH	218	4,49		
		240	3,93	He лю-	
		271	4,63	мин.	
		348	3,61		
Vб	R=CH <sub>2</sub> COOH	221	4,44		
		240	4,05	432	0,12
		274	4,52		
		345	3,59		
VI	3-(пиридил-4')индол	220	4,41		
		276	4,12	373	0,39
		314	4,35		

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики бисиндолов и модельных соединений

№	Соединение	Электронные спектры			
		поглощение		испускание	
		$\lambda_{\text{макс}}'$ нм	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}'$ нм	$\Phi_f$
VII	3-фенилин- дол	224	4,67	356	0,22
		272	4,34	364	
		281	4,31		
VIII	2,3-дифени- линдол	226	4,16		0,26
		243	4,11		
		250	4,12	400	
		257 (пл)	4,08		
IX	1,2,3-трифе- нилиндол	310	4,00		0,59
		225	4,43		
		250 (пл)	4,33	380	
X	3,3'-диндол	257 (пл)	4,33	400	0,08
		305	4,20		
		220	4,84		
		235	4,87	360	
XI	3,5'-диндол	245	4,79		0,03
		308	4,18		
		216	4,79		
		232	4,79	358	
XIII	Бис(индо- лил-5')метан	244	4,72		0,14
		304	4,16		
		226	4,75		
		274	4,12	303 (пл)	
XIV	Бис(индо- лил-5')оксид	285	4,08	320	<0,05
		296	3,88		
		225	4,95	330	
		277	4,14	352	
XV	1Н,6Н-индо- ло[7,6-g]ин- дол	290	4,05	369	0,32
		309 (пл)	3,67	389	
		256	4,73		
		265	5,04		
XII	5,5'-бин- дол*	285	4,07	363	0,32
		296	4,18	376	
		325 (пл)	3,40		
		330 (пл)	3,47		
		338	3,66		
		353	3,65		
XII	5,5'-бин- дол*	217	4,2		0,32
		250	4,8		
		288 (пл)			
		297 (пл)			

\* Раствор в метаноле; данные заимствованы из работы [6].

В молекуле бииндолов (X—XV) соединены между собой два л-избыточных индольных ядра. Интересно проследить, как спектральные свойства будут зависеть от характера сочленения индольных ядер.

УФ-спектры изомерных бисиндолов (X, XI, XII) несколько отличаются от спектра индола (табл. 2). Эти изменения связаны с образованием сопряженной гетероциклической системы, что проявляется в наличии новой длинноволновой полосы поглощения и смещении максимума люминесценции (табл. 2).

Длинноволновая полоса в электронном спектре поглощения индола [7,6-g]индола (XV) смещена в красную область на 50 нм по сравнению с бииндолами (X—XII) и на

70 нм по сравнению с индолом (I). Соединение XV хорошо люминесцирует в этаноле при комнатной температуре (табл. 2).

Таким образом, анализ электронных спектров бииндолов и индола [7,6-g]индола показал, что в этом случае в отличие от пиридилидола и пирролохинолинов образование жесткой конденсированной системы приводит к росту значения  $\Phi_f$ .

Нами были также изучены спектрально-люминесцентные свойства ряда производных 2-аминоиндола ( $\epsilon$ ). Среди них мы не обнаружили веществ с высоким квантовым выходом люминесценции ( $\Phi_f < 0,2$ ), поэтому данные модели вряд ли уместно использо-

Спектрально-люминесцентные свойства производных 2-аминоиндола

№	Соединение		Поглощение		Испускание	
	R	R <sub>1</sub>	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	lg $\epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\Phi_f$
XVI	—COOCH <sub>2</sub> Ph	—CO—NH—Ph	229	4,56	520	0,21
			238	4,34	550 (пл)	
			302 (пл)	4,26		
			314 (пл)	4,17		
			464	3,59		
XVII	—SO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	—CO—NH—Ph	484	3,54		
			231			
			265	—	—	≤0,02
			278 (пл)			
			296 (пл)			
XVIII	—COOCH <sub>2</sub> Ph	—CS—NH—CH <sub>3</sub>	224 (пл)	4,49		
			259	4,49		
			283	4,43		
			324 (пл)	4,13	—	≤0,02
			344	4,16		
			378 (пл)	3,85		
XIX	—COOEt	—CS—NH—Ph	416	3,46		
			228	4,49		
			266	4,29	—	≤0,02
			286	4,30		
			356	4,16		
XX	—COOCH <sub>2</sub> Ph	—CS—NH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	228	4,58		
			266	4,38		
			286	4,39		
			355	4,23		
			226	4,54		
XXI	—COOEt	—CHPh—CH <sub>2</sub> —CO—Ph	284	4,01	—	≤0,02
			292	3,97		
			216	4,50		
XXII	—COOCH <sub>2</sub> Ph	—CHPh—CH <sub>2</sub> —CO—CH <sub>3</sub>	284	3,95	—	≤0,02
			291	3,93		
			232	4,52		
XXIII	—CO—NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CO—	—	274	4,27	—	≤0,02
			280 (пл)	4,25		
			224	4,51		
XXIV	—CO—NPh—CO—	—	262	4,46	—	≤0,02
			300 (пл)	3,67		
			351	4,42		
			223	4,46		
XXV	—CS—N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )—CO—	—	262	4,40	—	≤0,02
			300 (пл)	3,66		
			338 (пл)	4,21		
			351	4,37		
			265	4,16		
XXVI	—CS—N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> )—CO—	—	286	4,18	—	≤0,02
			350 (пл)	3,96		
			286	4,18		
			380 (пл)	3,81		

вать как органические люминофоры (табл. 3).

#### Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования проводились при комнатной температуре на спектрофотометре Hitachi (модель ESP-3T), снабженном флуоресцентной приставкой G-3. Относительные «абсолютные» квантовые выходы флуоресценции определяли по известной методике [5]. В качестве эталона использовали раствор 10<sup>-5</sup> моль/л бисульфата хинина в 0,1 н. серной кислоте,  $\Phi_f = 0,55$  [5]. Измеряемая на спектрофотометре зависимость сигнала фотоумножителя от длины волны является «кажущимся» спектром флуоресценции, так как не явля-

ется прямой мерой числа квантов, испускаемых на каждой длине волны в полосе флуоресценции. Эту зависимость необходимо было исправить для того, чтобы получить значения, пропорциональные числу квантов в секунду на единичный интервал длин волн. Исправление кажущегося спектра флуоресценции и получение истинного (исправленного) спектра производилось путем умножения ординат кажущихся спектров при каждой длине волны на фактор чувствительности ( $S_\lambda$ ) установки, включающей приемный монохроматор и фотоумножитель. Значения  $S_\lambda$  для спектрофотометра Hitachi ESP-8T были определены с помощью вольфрамовой лампы с известной цветовой температурой.

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Ефимов Т. К., Третьяков Л. Г., Суворов Н. Н., Шагалов Л. Б., Карякин А. В., Аникина Л. И., Ткаченко Т. А. Бензиндолы X. Спектральные свойства ангулярных бензиндолов. — Химия гетероцикл. соедин., 1975, № 7, с. 950—953. — 2. Курапов П. Б., Ключев Н. А. Спектрально-люминесцентное и масс-спектрометрическое исследование индолилхинолинов и индолил-акридинов. — Химия гетероцикл. соедин., 1979, № 9, с. 1237—1242. — 3. Курапов П. Б., Ключев Н. А., Грандберг И. И. О взаимном влиянии ядер в индолилхинолинах и индолилакридинах. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 5, с. 150—153. — 4. Курапов П. Б. Сопряжение в гетероаналогах бифенила. Автореф. канд. дис. М., 1982. — 5. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. — 6. Gossler H., Plieninger H. — Liebigs Ann. Chem., 1977. p. 1953—1958.

*Статья поступила 2 марта 1983 г.*

## SUMMARY

The electron absorption spectra number of substituted indoles were studied and discussed. The fluorescence quantum yields ( $\varphi_f$ ) of this samples were measured in solution.