

УДК 541.65:535.34:535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 7-АМИНОКУМАРИНОВ

Л. А. КАРАНДАШОВА, Н. С. ПАТАЛАХА, П. Б. КУРАПОВ,
М. А. КИРПИЧЕНОК, С. К. ГОРОЖАНКИН, И. И. ГРАНДБЕРГ, Л. К. ДЕНИСОВ
(Кафедра органической химии)

Методами УФ и люминесцентной спектроскопии изучены спектрально-люминесцентные свойства 3,4-дизамещенных 7-диэтиламинокумаринов. Показано, что электронодонорные заместители приводят к гипсохромному сдвигу максимума поглощения и люминесценции. Методом спектрофотометрии определена основность молекул в основном и возбужденном состоянии. Электронное влияние заместителей на положение полосы испускания в спектрах люминесценции симбатно их влиянию на длинноволновую полосу поглощения.

Известно [3], что большинство 7-аминокумаринов интенсивно люминесцируют в растворах. В этой связи перспективным представляется направленный синтез соединений данного класса с высокими значениями квантовых выходов флуоресценции.

Целью настоящей работы являются изучение спектрально-люминесцентных характеристик замещенных 7-аминокумаринов I—XXIII и выработка рекомендаций по дальнейшему синтезу эффективных люминофоров этого ряда. Прежде всего нас интересовало влияние заместителей, содержащихся в положениях 3 и 4 кумаринового фрагмента.

В табл. I приведены электронные спектры поглощения и испускания в этаноле и

ацетонитриле, а также значения стоксовых сдвигов изучаемых соединений. В электронных спектрах поглощения кумаринов I—XXIII можно выделить две группы интенсивных полос: при 250—280 нм и в области 380—460 нм. Согласно данным [15], обе группы полос соответствуют я, я*-переходам. Длинноволновая полоса поглощения довольно чувствительна к электронному воздействию заместителей, имеющих в положениях 3 и 4. Электронодонорные заместители в целом обуславливают гипсохромный сдвиг максимума поглощения по сравнению с поглощением незамещенного кумарина I. Наиболее сильно ($\Delta\lambda, \sim 25\text{—}30$ нм) эффект выражен для соединений II—IV, имеющих в положении

Таблица 1

Электронные спектры поглощения и испускания 3-R₁-4-R₂-дизамещенных 7-диэтиламинокумаринов I—XXIII

Соединение	R ₁	R ₂	Поглощение				Испускание, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (Φ_f)		Стоксов сдвиг, Δ см	
			$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)		f		C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN
			C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN				
I	H	H	380 (4, 48)	375 (4, 49)	0,50	0,52	462 (0,29)	450 (0,34)	4670	4440
II	H	NH ₂	350 (4, 44)	352 (4, 45)	0,35	0,39	410 (0,58)	400 (0,64)	4180	3410
III	H	OH	352 (4, 38)	353 (4, 46)	0,41	0,39	385 (0,52)	406 (0,46)	2440	3700
IV	H	N-морфолино	365 (4, 45)	360 (4, 44)	0,42	0,32	445 (0,70)	434 (0,54)	4930	4740
V	i-C ₃ H ₇	CH ₃	371 (4, 34)	365 (4, 47)	0,39	0,52	460 (0,49)	442 (0,39)	5220	4770
VI	CH ₂ =CH	CH ₃	375 (4, 29)	368 (4, 34)	0,33	0,37	460 (0,54)	447 (0,62)	4930	4800
VII	1,4-диоксианил	CH ₃	385 (4, 47)	378 (4, 44)	0,49	0,46	464 (0,61)	454 (0,60)	4420	4430
VIII	CH ₂ COOH	CH ₃	375 (4, 35)	372 (4, 39)	0,40	0,41	456 (0,67)	450 (0,60)	4740	4660
IX	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₃	376 (4, 57)	373 (4, 57)	0,65	0,63	457 (0,74)	446 (0,77)	4710	4390
X	CH ₂ COCH ₃	CH ₃	377 (4, 50)	373 (4, 23)	0,53	0,29	465 (0,69)	450 (0,42)	5020	4590
XI	CH ₂ CN	CH ₃	385 (4, 46)	380 (4, 42)	0,48	0,43	470 (0,36)	456 (0,45)	4700	4390
XII	Циклогексен-2-ил	CH ₃	375 (4, 35)	369 (4, 40)	0,39	0,42	460 (0,60)	448 (0,53)	4930	4780
XIII	CH ₂ =C-C ₆ H ₅	CH ₃	376 (4, 38)	371 (4, 47)	0,41	0,50	466 (0,74)	458 (0,32)	5140	5120
XIV	C ₆ H ₅	CH ₃	383 (4, 49)	377 (4, 57)	0,53	0,64	488 (0,61)	475 (0,86)	5620	5470
XV	3,4-диметоксифенил	CH ₃	379 (4, 55)	375 (4, 50)	0,60	0,54	460 (0,66)	422 (0,39)	4650	4040
XVI	4-метил-7-диэтиламинокумарин-3-ил	CH ₃	402 (4, 48)	395 (4, 57)	0,81	0,96	478 (0,11)	479 (0,17)	3955	4440
XVII	Cl	CH ₃	388 (4, 36)	385 (4, 40)	0,40	0,43	476 (0,81)	466 (0,74)	4760	4510
XVIII	Br	CH ₃	390 (4, 47)	386 (4, 53)	0,50	0,59	479 (0,51)	479 (0,18)	4760	5030
XIX	I	CH ₃	390 (4, 49)	392 (4, 49)	0,53	0,55	—	—	—	—
XX	SCN	CH ₃	409 (4, 55)	405 (4, 57)	0,51	0,52	474 (0,09)	466 (0,09)	3350	3230
XXI	COOH	H	463 (4, 49)	454 (4, 46)	>0,4	>0,4	515 (0,41)	515 (0,45)	2180	2610
XXII	NO ₂	H	457 (4, 67)	467 (4, 76)	0,50	0,53	—	—	—	—
XXIII	NO ₂	CH ₃	413 (4, 43)	420 (4, 41)	0,54	0,55	—	—	—	—

труппы, обладающие +M-эффектом (ОН, NR₂). Влияние алкильных групп существенно меньше ($\Delta\lambda$ — 5 нм, соединения V—XI). Напротив, введение электроноакцепторного заместителя в положение 3 или 4 сопровождается bathochromным сдвигом максимума поглощения, который для соединений XXI—XXIII смещается в красную область более чем на 30 нм. Довольно неожиданным является сильное смещение максимума поглощения для кумарина XX ($\Delta\lambda=29$ нм), содержащего тиоцианогруппу. Значительный bathochromный сдвиг максимума длинноволнового поглощения для кумарина XXI ($\Delta\lambda=77$ нм), вероятнее всего, объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи.

Положение и интенсивность коротковолновой полосы поглощения не зависит однозначно от характера заместителей в положениях 3 и 4. В связи с этим в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только длинноволновой полосы поглощения. В табл. 1 приведены также значения силы осциллятора (f) для длинноволновых полос поглощения, рассчитанные по приближенному уравнению (1) [12]:

$$f \approx 4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\text{макс}} \cdot \Delta\lambda_{1/2} \quad (1)$$

Для исследуемых соединений f составляет 0,3—0,6. Следовательно, переход, соответствующий указанной полосе, не является запрещенным.

В электронных спектрах испускания аминокумаринов I—XVIII, XX, XI (табл. 1) имеется единственная полоса в области 300–500 нм, лишенная колебательной структуры. Электронное влияние заместителей на положение эмиссионной полосы в целом симбатно их влиянию на длинноволновую полосу поглощения. Так, при введении электронодонорных заместителей (соединения II—VI и др.) в положения 3 и 4 наблюдается заметный гипсофлорный сдвиг максимума флуоресценции по сравнению с поглощением кумарина I. Электроноакцепторные заместители (соединения XVII, XVIII) оказывают прямо противоположный эффект. При наличии нитрогруппы (кумарины XXII и XXIII), как и следовало ожидать [5], люминесценция отсутствует. Известно [1], что присутствие «тяжелых» атомов заметно увеличивает скорость процессов «синглет—триплет», что приводит к снижению квантового выхода флуоресценции (ϕ_f). Действительно, в ряду галогенопроизводных XVII—XIX интенсивность флуоресценции резко уменьшается. Невысокий квантовый выход люминесценции ($\phi_f=0,09$) имеет также 3-тиоцианопроизводное XX. У 3-карбоксикумарина XXI образование внутримолекулярной водородной связи стабилизирует разделение заряда между атомом азота диэтиламиногруппы и карбонильным атомом кислорода. Такая поляризация молекулы в основном состоянии моделирует «предвозбужденное состояние», в результате редко уменьшается величина стока сдвига (соединения I и XXI). Это свидетельствует о том, что молекулы 7-аминокумаринов в возбужденном состоянии должны иметь сильно поляризованную структуру с внутримолекулярным переносом заряда [4]. Литературные данные [9—11] подтверждают указанное предположение. Следует ожидать, что вве-

дение электронодонорных групп в положения 3 и 4 кумаринового ядра должно способствовать уменьшению времени жизни возбужденного состояния и увеличению значения ϕ_f о чем можно также судить по спектрам алкилпроизводных V—XII. Разветвленность и дальнейшее замещение в структуре алкильного заместителя не оказывают закономерного влияния на ϕ_f и $\Delta\nu$. Для соединений V—XI значения ϕ_f составляют 0,4—0,8, $\Delta\nu=5000$ см⁻¹.

В кумаринах XIII—XVI, имеющих способность к π -сопряжению группу в положении 3, существует дополнительный канал для делокализации электронной плотности в возбужденном состоянии, что приводит к сдвигу максимума флуоресценции в красную область. Для данных соединений при возрастании π -донорной способности заместителя (в ряду XVI—XIV—XIII—XV) в целом наблюдается гипсофлорный сдвиг максимума испускания.

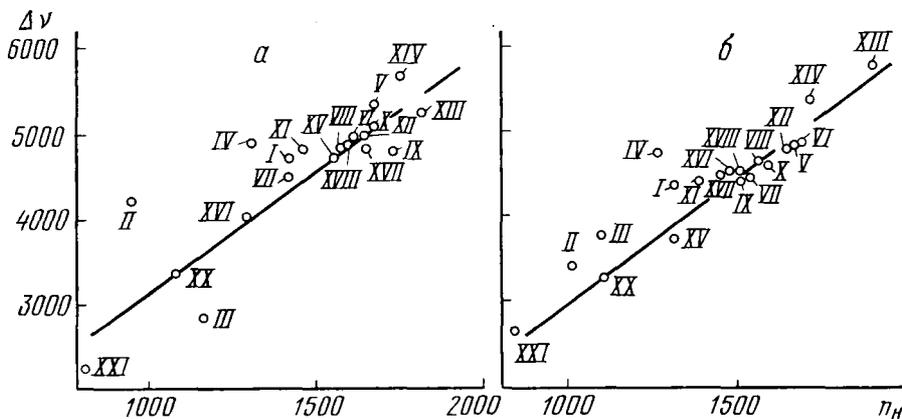
Учитывая интенсивную люминесценцию и сходное строение кумаринов I—XVIII, XX, XI, мы оценили зависимость стока сдвига ($\Delta\nu$) от полуширины полосы поглощения (n_n) при $\epsilon=0,5 \epsilon_{\text{макс}}$ для указанных соединений. Для параметров $\Delta\nu$ и n_n обычно соблюдается правило Пестемера [13], справедливое при отсутствии сильных взаимодействий молекулы красителя в возбужденном состоянии с растворителем и выражаемое уравнением (2):

$$\Delta\nu = K_0 \cdot n_n \quad (2)$$

где K_0 — некоторый коэффициент. Сопоставление экспериментальных значений $\Delta\nu$ и n_n показывает, что коэффициенты K_0 для большинства соединений находятся в довольно узком интервале $K_0=3,1 \pm 0,3$, причем это значение соблюдается для обоих исследуемых растворителей. На рисунке приведена графическая зависимость значений $\Delta\nu$ и n_n для кумаринов I—XVIII, XX, XXI в этаноле (а) и ацетонитриле (б). Наиболее сильные отклонения $\Delta K = K - K_0 > 0,75$ наблюдаются в этаноле в случае соединений II и III, что, вероятно, связано с взаимодействием с растворителем групп в положении 4, которые способны к образованию водородных связей.

Поляризация молекул 7-аминокумаринов в возбужденном состоянии S_1 должна приводить к значительному снижению основности атома азота по сравнению с основным состоянием S_0 . Эта закономерность в принципе подтверждается результатами квантово-химических расчетов [14]. Для дополнительного выяснения природы рассматриваемых полос поглощения и испускания кумаринов I—XXIII мы специально исследовали основность кумаринов I, XVI и XVII в основном и возбужденном состояниях, а также кумаринов XXIV—XXVII, в которых варьируют заместители при атоме азота, сильно влияющие на длинноволновую полосу поглощения у этих соединений и полосу испускания (табл. 2). В качестве растворителя использовали 80 % водный метилцеллозоль.

значение pK_a и pK_a 7-аминокумаринов I, XVI, XVII, XXIV—XXVII (табл. 2) были определены спектрофотометрическим методом и на основании цикла Ферстера [8]. Указанные кумарины в спектрах поглоще-



Зависимость стоксова сдвига ($\Delta\nu$) от полуширины длинноволновой полосы поглощения (π_n) для соединений I—XXI в растворах этанола (а) и ацетонитрила (б).

ния имеют длинноволновую полосу в области 350—400 нм ($\lg \epsilon_{4,5}$). Положение этой полосы зависит от количества алкильных групп, содержащихся у атома азота. Так, например, для соединений XXIV—XXVI при введении каждой дополнительной этильной группы происходит bathochromный сдвиг на 11 нм. Протонирование кумаринов I, XVI, XVII, XXIV—XXVII приводит к исчезновению длинноволновой полосы (табл. 2). Катион поглощает в области 310—330 нм, причем в данном случае введение этильных групп практически не влияет на спектр поглощения. Это подтверждает тот факт, что длинноволновая полоса поглощения в спектре 7-аминокумаринов связана с переносом заряда от атома азота аминогруппы.

Учитывая склонность молекул 7-аминокумаринов к внутримолекулярному переносу заряда в основном состоянии, можно также ожидать, что основность 7-аминокумаринов

будет ниже, чем, например, β -нафтиламина. Действительно, измерения показывают, что значение pK_a соединений I, XVI, XVII, XXIV—XXVI находится в интервале pH 0,2—0,8 в 80 % водном метилцеллозолье и приближается к 2 в 50 % этаноле. Для сравнения—основность (pK_a) β -нафтиламина в воде равна 4,07 [8]. Исключение составляет кумарин XXVII, основность которого существенно понижена ($pK_a = -0,26$). Этот факт, очевидно, связан с наличием двух дополнительных циклов, препятствующих реализации тетраэдрической конфигурации, которую стремится принять протонированный атом азота.

В синглетном возбужденном состоянии основность p -нафтиламинов находится в интервале pH 1,5—2,9 [7], т. е. возбуждение приводит к изменению значения pK_a на 5,5—7,0 порядка. Используя метод Ферстера — Веллера [7, 8], мы определили кон-

Таблица 2

Спектральные и кислотно-основные свойства 7-аминокумаринов I, XVI, XVII, XXIV—XXVII в 80 % водном метилцеллозолье

Соединение	Поглощение нейтральной молекулы, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$)	Поглощение катиона, $\lambda_{\text{макс}}$ нм ($\lg \epsilon$)	pK_a	pK_a^*
I — 7-диэтиламинкумарин	248 (4,03), 253 (4,04), 323 (3,56), 380 (4,36)	270 (4,07), 278 (4,01), 309 (3,81)	0,73±0,12	—12,2
XVI — бис-(4-метил-7-диэтиламинкумарин-3-ил)	254 (4,28), 320 (3,63), 402 (4,64)	284 (4,14), 320 (4,24), 330 (4,11)	0,89±0,04	—10,7
XVII — 3-хлор-4-метил-7-Диэтиламинкумарин	255 (4,17), 322 (3,40), 394 (4,34)	280 (4,08), 290 (4,06), 318 (3,98), 332 (3,69)	0,82±0,06	—12,2
XXIV — кумарин-120	232 (4,18), 301 (3,59), 354 (4,31)	269 (4,04), 276 (4,01), 303 (3,86), 308 (3,88)	0,79 + 0,09	—8,2
XXV — 4-метил-7-этиламинкумарин	240 (4,22), 314 (3,68), 365 (4,37)	271 (4,05), 279 (4,02), 304 (3,89), 310 (3,91)	0,74±0,07	—9,9
XXVI — кумарин-47	245 (4,13), 248 (4,12), 316 (3,48), 376 (4,39)	270 (4,00), 277 (3,95), 304 (3,82), 312 (3,86)	0,70±0,01	—11,0
XXVII — кумарин-102	252 (4,01), 316 (3,41), 325 (3,42), 396 (4,32)	248 (3,58), 278 (4,05), 316 (3,70)	—0,26±0,02	—12,3

станты основности замещенных 7-аминокумаринов в первом синглетном возбужденном состоянии S_1 (табл. 2). Значения pK_a соединений I, XVI, XVII, XXIV—XXVII находятся в интервале от -8 до -12 . Исходя из этого, можно заключить, что возбуждение сопровождается снижением основности на $8-12$ порядков. Столь существенное уменьшение основности 7-аминокумаринов при возбуждении по сравнению с основностью β -нафтиламина указывает на значительное смещение электронной плотности от атома азота к атому кислорода карбонильной группы. Следовательно, формально молекулам соединений I—XXVII в состоянии S_1 можно приписать биполярную структуру с внутримолекулярным переносом заряда [9].

Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования соединений I—XXVII проводили при комнатной температуре на спектрофотометре Hitachi EPS-3T, снабженном флуоресцентной приставкой G-3. Относительные квантовые выходы люминесценции (ϕ_f) определяли по известной методике [6]. В качестве эталона использовали раствор 10^{-5} моль/л 2-аминопиридина в 0,1 н. H_2SO_4 ($\phi_f = 0,6$). Значения pK_a измеряли спектрофотометрическим методом [2], значения pH растворов — непосредственно в кювете спектрофотометра на титр-pH-метре ОР-401/1 со стеклянным и каломельным электродами. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барлтруп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии—М.: Мир, 1978. — 2. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л.: Химия, 1975. — 3. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. Гетероциклические соединения — активные среды лазеров. — ХГС, 1980, № 6, с. 723—736. — 4. Лобода Л. И., Соколова И. В., Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е. Влияние замещения и среды на спектрально-люминесцентные свойства аминокумаринов. — Журн. прикладной спектроскопии, 1984, т. 40, № 6, с. 954—957. — 5. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. — М.: Мир, 1972. — 6. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. — 7. Fabian W. — Z. Naturforsch., 1979, Bd. 34, N 6, S. 871—873. — 8. Forster Th. — In Photochemistry in

- the Liquid and Solid States/ Ed. by F. Daniels. — N.-Y.: Wiley, 1960, p. 174. — 9. Jones G., Jackson W. R., Choi Ch. - yoo, Bergmark W. R. — J. Phys. Chem., 1985, vol. 89, N 2, p. 294—300. — 10. Jones G., Jackson W. R., Halpern A. M. — Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 72, N 2, p. 391—395. — 11. Jones G., Jackson W. R., Kanoktanaporn S. — Optics Commun., 1980, vol. 33, N 3, p. 315—320. — 12. Matto B. N. — Trans. Far. Soc., 1956, vol. 52, N 7, p. 1184—1194. — 13. Pestemer M., Berger A., Wagner A. — SVF Fach Organ. Textilveredlung, 1964, vol. 19, N 6, p. 420—425. — 14. Rafie H. A.-E., Bahgat A. H. E.-T. — Can. J. Chem., 1985, vol. 63, N 6, p. 1173—1179. — 15. Reddy A. R., Prasad D. V., Darbarwar M. — J. Photochem., 1986, vol. 32, N 1, p. 69—80.

Статья поступила 21 мая 1987 г.

SUMMARY

The absorption and fluorescence spectra of 23 3,4-substituted 7-diethylaminocoumarins in the ethanol and acetonitrile solutions have been studied. The influence of the electronic nature of the different substituents have been discussed. The basicity of the number of 7-aminocoumarins have been measured in the ground S_0 and excited S_1 states.