

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-R<sub>1</sub>-4-R<sub>2</sub>-дизамещенных 7-диэтиламинокумаринов I—XXIII

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Поглощение				Испускание, $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\Phi_f$ )		Стоксов сдвиг, $\Delta$ см	
			$\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg $\epsilon$ )		f		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	371 (4, 34)	365 (4, 47)	0,39	0,52	460 (0,49)	442 (0,39)	5220	4770
VI	CH <sub>2</sub> =CH	CH <sub>3</sub>	375 (4, 29)	368 (4, 34)	0,33	0,37	460 (0,54)	447 (0,62)	4930	4800
VII	1,4-диоксирил	CH <sub>3</sub>	385 (4, 47)	378 (4, 44)	0,49	0,46	464 (0,61)	454 (0,60)	4420	4430
VIII	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	375 (4, 35)	372 (4, 39)	0,40	0,41	456 (0,67)	450 (0,60)	4740	4660
IX	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	376 (4, 57)	373 (4, 57)	0,65	0,63	457 (0,74)	446 (0,77)	4710	4390
X	CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	377 (4, 50)	373 (4, 23)	0,53	0,29	465 (0,69)	450 (0,42)	5020	4590
XI	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub>	385 (4, 46)	380 (4, 42)	0,48	0,43	470 (0,36)	456 (0,45)	4700	4390
XII	Циклогексен-2-ил	CH <sub>3</sub>	375 (4, 35)	369 (4, 40)	0,39	0,42	460 (0,60)	448 (0,53)	4930	4780
XIII	CH <sub>2</sub> =C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	376 (4, 38)	371 (4, 47)	0,41	0,50	466 (0,74)	458 (0,32)	5140	5120
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	383 (4, 49)	377 (4, 57)	0,53	0,64	488 (0,61)	475 (0,86)	5620	5470
XV	3,4-диметоксифенил	CH <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	402 (4, 48)	395 (4, 57)	0,81	0,96	478 (0,11)	479 (0,17)	3955	4440
XVII	Cl	CH <sub>3</sub>	388 (4, 36)	385 (4, 40)	0,40	0,43	476 (0,81)	466 (0,74)	4760	4510
XVIII	Br	CH <sub>3</sub>	390 (4, 47)	386 (4, 53)	0,50	0,59	479 (0,51)	479 (0,18)	4760	5030
XIX	I	CH <sub>3</sub>	390 (4, 49)	392 (4, 49)	0,53	0,55	—	—	—	—
XX	SCN	CH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	H	457 (4, 67)	467 (4, 76)	0,50	0,53	—	—	—	—
XXIII	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	413 (4, 43)	420 (4, 41)	0,54	0,55	—	—	—	—

труппы, обладающие +M-эффектом (ОН, NR<sub>2</sub>). 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 ( $\phi_f$ ). 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  $\phi_f$  о чем можно также судить по спектрам алкилпроизводных V—XII. Разветвленность и дальнейшее замещение в структуре алкильного заместителя не оказывают закономерного влияния на  $\phi_f$  и  $\Delta\nu$ . Для соединений V—XI значения  $\phi_f$  составляют 0,4—0,8,  $\Delta\nu=5000$  см<sup>-1</sup>.

В кумаринах XIII—XVI, имеющих способность к  $\pi$ -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  $\pi$ -донорной способности заместителя (в ряду XVI—XIV—XIII—XV) в целом наблюдается гипсофлорный сдвиг максимума испускания.

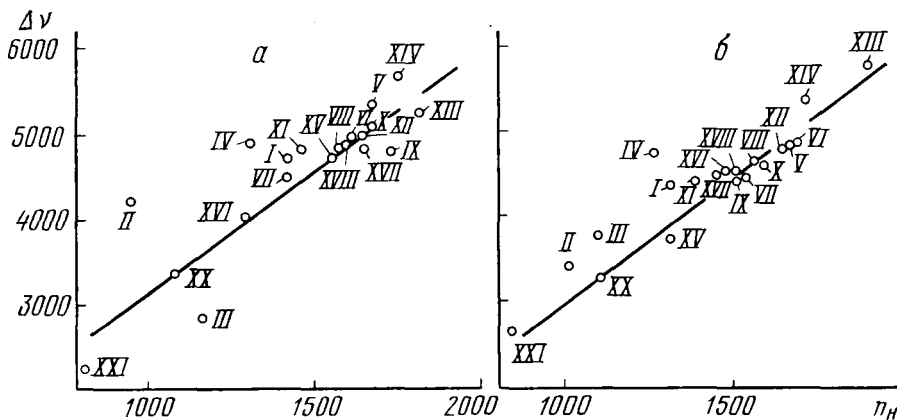
Учитывая интенсивную люминесценцию и сходное строение кумаринов I—XVIII, XX, XI, мы оценили зависимость стока сдвига ( $\Delta\nu$ ) от полуширины полосы поглощения ( $n_n$ ) при  $\epsilon=0,5 \epsilon_{\text{макс}}$  для указанных соединений. Для параметров  $\Delta\nu$  и  $n_n$  обычно соблюдается 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 ( $\pi_n$ ) 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,  $\beta$ -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 ( $pK_a$ )  $\beta$ -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  $\beta$ -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 ( $\phi_f$ ) 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. Барлтроп 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. M a t o o 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.