

УДК 539.19

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МОЛЕКУЛ 3-ПИРИДИН-7-ГИДРОКСИ-2-ИМИНОКУМАРИНА  
И 3-(2-МЕТИЛТИАЗОЛ)-7-ГИДРОКСИ-2-ИМИНОКУМАРИНА**

© 2007 Л.Г. Самсонова<sup>1\*</sup>, Н.И. Селиванов<sup>1</sup>, Р.М. Гадиров<sup>1</sup>, В.В. Ищенко<sup>2</sup>, О.В. Хиля<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, Томск

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

Статья поступила 9 апреля 2007 г.

Спектрально-люминесцентные свойства 3-пиридил-7-гидрокси-2-иминокумарина и 3-(2-метилтиазол)-7-гидрокси-2-иминокумарина исследованы в этанольном растворе при различных значениях pH, а также в других растворителях различной химической природы и полярности. Установлено, что в этанольном растворе соединения могут существовать в виде нейтральной молекулы, аниона, катиона и цвиттер-иона. Исследованы спектральные свойства и геометрия всех возможных форм соединений квантовохимическим методом INDO/S.

**Ключевые слова:** иминокумарины, протолитические формы, спектрально-люминесцентные свойства, геометрия молекул, квантовохимические расчеты.

### ВВЕДЕНИЕ

Кумарины — обширный класс соединений, имеющих как искусственное, так и природное происхождение. Многие иминокумарины нашли широкое применение в качестве активных сред в лазерах на красителях сине-зеленого диапазона [1—6]. Некоторые кумарины природного происхождения являются биологически активными веществами и применяются для профилактики и лечения тромбозов. Кумарины — соединения, различные свойства которых (в том числе спектральные и излучательная способность) очень сильно зависят от природы заместителей во 2-м, 3-м и 7-м положениях остова молекулы. 3-Замещенные 7-гидрокси-2-иминокумарины изучены слабо. В настоящей работе исследованы экспериментально и методами квантовой химии спектральные свойства 3-пиридил-7-гидрокси-2-иминокумарина (3-ПИК) и 3-(2-метилтиазол)-7-гидрокси-2-иминокумарина (3-МТИК) (рис. 1).

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектрально-люминесцентные свойства 3-ПИК и 3-МТИК были исследованы в этанольных растворах при концентрации  $10^{-5}$  М. Для изучения протолитических форм молекул использованы добавки в раствор этанола небольших порций соляной кислоты или щелочи. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре СМ2203 (Беларусь). Квантовый выход флуоресценции определен методом сравнения со стандартом [7], в качестве

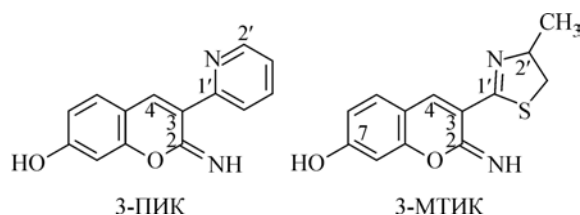


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

\* E-mail: slg@phys.tsu.ru

которого использовали кумарин 102 в этаноле с  $\varphi = 0,95$  и кумарин 1 с  $\varphi = 0,73$  [8]. Этанол, диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО) перед использованием очищали перегонкой с предварительной сушкой над гранулами NaOH, толуол (марки "ОСЧ"), циклогексан (ЧДА), этилацетат (ОСЧ) использовали без предварительной очистки.

Квантовохимические исследования выполнены с использованием пакета программ, основой которого является полуэмпирический метод ЧПДП (INDO) с оригинальной спектроскопической параметризацией. Пакет программ позволяет рассчитать энергию молекулярных орбиталей, энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силу осциллятора и поляризацию электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекулы, дипольный момент в основном и возбужденных состояниях, константы скорости безызлучательных процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсии) [9]. Пакет программ включает также программу расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), позволяющую делать оценку протонакцепторных свойств молекул и способности к межмолекулярным взаимодействиям как в основном, так и в возбужденных состояниях. Оптимизацию геометрии молекул проводили с использованием стандартного метода AM1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Спектральные свойства этанольных растворов.** В длинноволновой области спектра (300—500 нм) этанольных растворов исследуемых соединений имеются две полосы поглощения (рис. 2, а, в, полосы 1 и 4), причем слабое подкисление раствора соляной кислотой приводит к исчезновению более длинноволновой полосы. Поскольку для гидроксикумаринов в полярных растворителях характерна частичная диссоциация молекул по связи O—H с образованием анионной (А) формы молекулы [10], можно было бы ожидать, что длинноволновая полоса принадлежит аниону, тем более что она исчезает в кислой среде. Однако при подщелачивании раствором NaOH ( $10^{-3}$  М) ион-нейтральное равновесие сдвигается в сторону образования

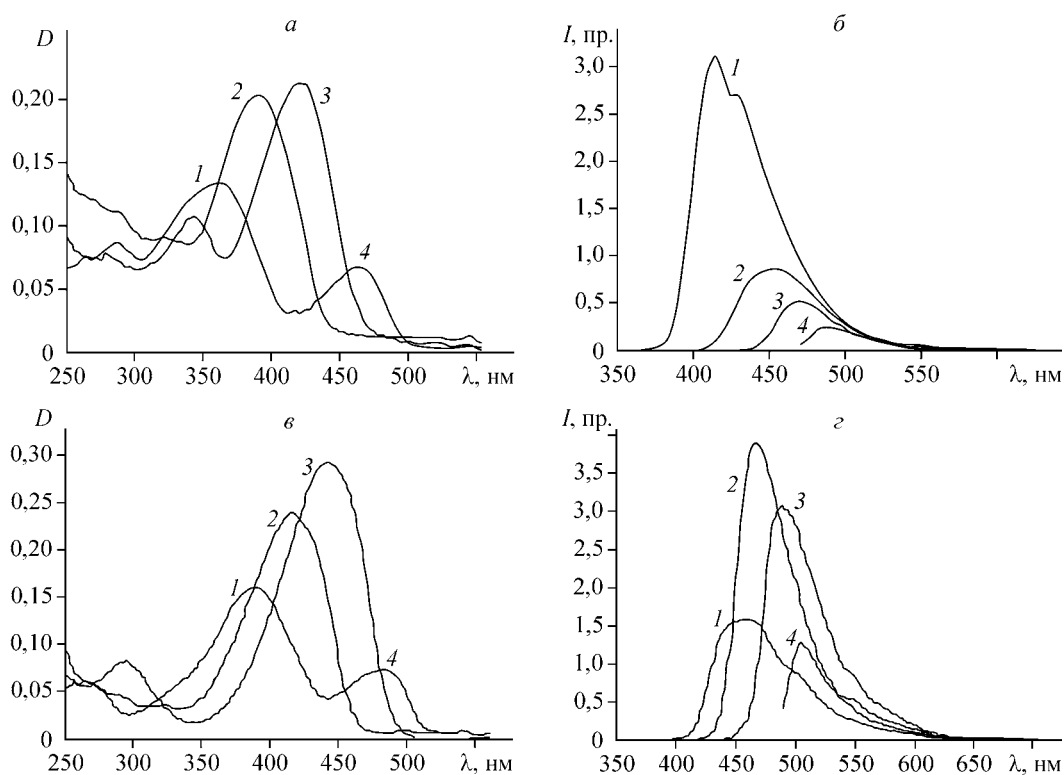


Рис. 2. Поглощение (а, в) и флуоресценция (б, г) в этаноле нейтральной (1), катионной (2), анионной (3) форм и цвиттер-ионов (4) соединений 3-ПИК (а, б) и 3-МТИК (в, г)

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные методом INDO/S спектральные характеристики протолитических форм иминокумаринов

Форма иминокумаринов	Эксперимент				Расчет					
	$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$ ( $\nu_{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\eta_{\text{фл}}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}, \text{см}^{-1}$	Конформер	$\varphi, \text{град.}$	$S_0 \rightarrow S_1, \text{см}^{-1}$	$f$	$\mu, (S_0), \text{Д}$	$\mu, (S_1), \text{Д}$
3-ПИК										
НФ	360 (27780)	422	0,81	3620	I	47	28520	0,85	4,7	4,3
						0	26115	0,0015	5,28	2,04
					II	47	28960	0,85	3,2	3,5
						0	20480	0,002	3,87	9,23
A	420 (23800)	472	0,35	2620	I	47	24100	0,92	9,0	14,7
					II	47	24500	0,9	7,0	14,2
K	390 (25640)	452	0,36	3520	I	35	26020	0,64	21,6	21,1
					II	54	26230	0,57	22,4	21,1
ЦВ	462 (21640)	488	–	1150	I	0	22060	0,75	15,9	12,3
					II	0	22020	0,5	16,4	12,6
					I	20	21850	0,65	15,6	11,7
3-МТИК										
НФ	388 (25770)	460	0,82	4030		0	26646	1,03	2,9	1,2
A	444 (22520)	490	0,28	2110		0	23754	1,02	8,2	11,31
K	416 (24040)	468	0,77	2670		62	24470	0,3	21,7	32,14
ЦВ	484 (20660)	506	–	900		0	21873	0,59	13,9	13,12

аниона, имеющего собственный спектр поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  420 и 444 нм для 3-ПИК и 3-МТИК соответственно. Таким образом, вторая полоса (см. рис. 2, а, в, полосы 4) не принадлежит аниону, и ее природу предстояло выяснить. Предположено, что поглощение в этой области обязано существующему в нейтральном этаноле (без добавок кислоты или щелочи) цвиттер-иону (ЦВ).

Постепенное увеличение содержания кислоты в растворе сопровождалось сдвигом первой полосы, принадлежащей нейтральной форме (НФ) молекулы, в красную область, что свидетельствовало о смещении ион-нейтрального равновесия в сторону образования катиона (К), и при концентрации  $\text{HCl} \sim 10^{-1} \text{ М}$  все молекулы были ионизированы. На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции всех протолитических форм исследуемых молекул. Так как в молекулах существует два наиболее вероятных для протонирования центра (атом азота иминогруппы и атом азота пиридилового или тиазольного циклов), то предстояло выяснить, по какому из этих центров происходит наблюдаемое в эксперименте образование катиона и цвиттер-иона.

В этанольных растворах при возбуждении в НФ одновременно наблюдается флуоресценция как НФ, так и ЦВ исследуемых соединений. При возбуждении в полосу поглощения ЦВ наблюдается его слабая флуоресценция (см. рис. 2, б, г, кривые 4). Спектральное положение протолитических форм соединений и их излучательная способность представлены в табл. 1. Видно, что наиболее сильно флуоресцируют нейтральные формы кумаринов.

**Влияние растворителей на спектрально-люминесцентные свойства кумаринов.** Помимо этанольных растворов спектральные свойства соединений 3-ПИК и 3-МТИК были изучены также в других органических растворителях для того, чтобы подтвердить существование ранее обнаруженных форм и проследить изменение спектральных свойств этих кумаринов с изменением химической природы растворителя. Для этих целей были использованы неполярный циклогексан, малополярные этилацетат и толуол, полярные и обладающие основными

Спектрально-люминесцентные свойства иминокумаринов в различных растворителях

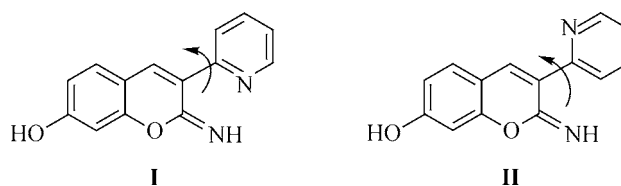
Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{см}^{-1}$	Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$ , $\text{см}^{-1}$
3-ПИК	Этанол	360	422	3620	3-МТИК	388	460	4030
	Циклогексан	360	420	3970		384	454	4010
	Толуол	358	420	4120		384	448	3720
	Этилацетат	360	420	3970		382	452	4050
	ДМСО	368	432	4030		394	466	3920
	ДМФ	366	432	4170		392	466	4050

свойствами диметилформамид (ДМФ) и диметилсульфоксид (ДМСО).

В спектрах поглощения инертных растворителей (циклогексан, толуол), как и следовало ожидать, не наблюдалось поглощения, соответствующего ионным формам, из-за отсутствия диссоциации по ОН-связи в апротонных неполярных и малополярных растворителях. В этих растворителях молекулы кумаринов существуют только в виде нейтральных форм. Аналогичную картину наблюдали и в растворах этилацетата, что, возможно, связано с его низкой диэлектрической проницаемостью, которой недостаточно для диссоциации НФ кумаринов.

В высокополярных и обладающих основными свойствами растворителях ДМСО и ДМФ исследуемые иминокумарины находятся в сильно ионизованной форме (~50%). Экспериментально определенные спектрально-люминесцентные свойства исследуемых соединений в различных растворителях представлены в табл. 2, из которой видно, что положение полос поглощения и флуоресценции не изменяется при переходе от неполярного циклогексана до полярного этанола. Небольшой батохромный сдвиг (~8 нм в спектрах поглощения и 12 нм в спектрах флуоресценции) наблюдается только в очень полярных ДМСО и ДМФ. Эти данные говорят о довольно слабых сольватохромных свойствах этих кумаринов как в основном, так и возбужденном состояниях, а стоксов сдвиг (~4000  $\text{см}^{-1}$ ) обусловлен, прежде всего, внутримолекулярным изменением геометрии после поглощения кванта света.

**Квантовохимический расчет.** Оптимизация геометрии молекул методом AM1 показала, что для НФ молекулы 3-ПИК минимальной энергией обладают такие конформеры, в которых пиридиловый заместитель повернут на угол  $47^\circ$  относительно остова молекулы. При этом, как показал расчет, для этой молекулы можно предложить два возможных конформера, отличающихся различной взаимной ориентацией атомов азота. В одном случае атомы расположены по одну, а в другом — по разные стороны относительно связи, соединяющей остов молекулы и заместитель:



3-ПИК в растворе, вероятно, находится в виде смеси этих двух форм. Значения минимумов потенциальной энергии обоих конформеров близки:  $-3233,6$  и  $-3234,8$  ккал/моль соответственно для I и II. Рассчитанные спектры поглощения для обоих конформеров также очень близки и хорошо согласуются с результатами эксперимента. Поскольку пиридиловое кольцо не лежит в плоскости остова молекулы, то значения энергии перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ , силы осциллятора  $f$ , дипольного момента  $\mu$  отличаются незначительно для этих двух конформеров (см. табл. 1).

Метод AM1 дает неплоскую геометрию молекулы 3-ПИК, однако были также рассчитаны спектры поглощения плоских конфигураций I и II. Энергия перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  для таких молекул заметно понижается, особенно у конформера II из-за увеличения сопряженной системы, и их спектры расположены в более длинноволновой области по отношению к экспериментально на-

Т а б л и ц а 3

*Энергии минимумов МЭСП и величины зарядов на атомах азота иминокумаринов в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях*

Молекула, НФ	Заместитель	Состояние $S_0$		Состояние $S_1$	
		Минимум МЭСП, кДж/моль	Заряд на атоме N/фрагменте	Минимум МЭСП, кДж/моль	Заряд на атоме N/фрагменте
3-ПИК Конформер II $\varphi = 47^\circ$	Пиридил Иминогруппа	-190,54	-0,438/0,08	-191,22	-0,446/0,092
		-322,78	-0,616/-0,486	-279,8	-0,562/-0,432
3-ПИК Конформер I $\varphi = 47^\circ$	Пиридил Иминогруппа	-201,05	-0,419/-0,008	-183,26	-0,405/0,047
		-424,86	-0,613/-0,473	-369,29	-0,535/-0,400
3-МТИК $\varphi = 0^\circ$	Тиазол Иминогруппа	-258,73	-0,495/-0,018	-210,72	-0,508/0,344
		-280,59	-0,640/-0,500	-260,08	-0,631/-0,491

блюдаемым (см. табл. 1). Эти расчеты дополнительно подтверждают неплоскую структуру молекулы 3-ПИК, так как квантовохимический расчет имитирует свободную молекулу в газовой фазе, и достаточно хорошим согласием расчетных и экспериментальных данных, полученных в неполярном растворителе, считается расхождение значений энергии от 1000 до 2000  $\text{см}^{-1}$ , причем вычисленные значения энергии электронных переходов всегда выше.

Исследования показали, что при переходе молекулы в форму аниона не происходит изменения исходной геометрии молекул, а расчет энергии перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  аниона хорошо согласуется с экспериментом (см. табл. 1).

Для молекулы 3-МТИК, напротив, минимум потенциальной энергии соответствует структуре, в которой тиазольный заместитель находится в плоскости остова молекулы, причем из-за электростатического отталкивания между одинаково заряженными атомами азота тиазольного заместителя и иминогруппы они находятся по разные стороны связи  $C_3-C_{1'}$ . При переходе молекулы в форму аниона, как и в случае с 3-ПИК, геометрия молекулы не изменяется.

Отличие пространственного строения наиболее выгодных конформеров 3-ПИК и 3-МТИК можно объяснить тем, что пиридиловый заместитель более объемный, чем тиазольный, поэтому под влиянием стерических препятствий и сил электростатического отталкивания между атомами водорода пиридиловый фрагмент выходит из плоскости кумаринового остова.

Для выяснения центра протонирования молекул 3-ПИК и 3-МТИК был использован метод МЭСП. У обеих молекул наблюдаются два минимума МЭСП, которые связаны с неподеленными парами электронов атомов азота иминогруппы, пиридилового кольца и тиазольного цикла (табл. 3). Видно, что минимум энергии вблизи атома азота иминогруппы более глубокий, чем у азота пиридилового кольца и тиазольного цикла как в основном, так и в возбужденном состояниях. Однако следует заметить, что для 3-МТИК эта разница не столь велика, как для 3-ПИК. На основании этого был сделан вывод, что протонирование в молекулах более вероятно по азоту иминогруппы. Для таких структур имеет место хорошее согласие расчетных и экспериментальных спектров поглощения (см. табл. 1). Спектры поглощения для протонированных молекул по азоту пиридилового и тиазольного циклов были также рассчитаны, однако соответствующие им энергии переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  лежат в более красной области по отношению к экспериментально наблюдаемому. Этот факт также дает основание считать, что присоединение протона идет по азоту иминогруппы.

Анализ значения минимума МЭСП в области иминогруппы в состоянии  $S_1$  свидетельствует о его уменьшении примерно на 15 % в 3-ПИК и на ~8 % в 3-МТИК. Это связано с некоторым оттоком электронной плотности при электронном возбуждении с иминогруппы на остов молекулы, преимущественно на атом углерода  $C_4$  (табл. 4). С обоих заместителей в 3-м положении в возбужденном состоянии также происходит отток электронной плотности. Из анализа перераспределения величины заряда на атомах при возбуждении (см. табл. 4) видно, что тиазоль-

Величины зарядов на атомах в основном и возбужденном состояниях

Соединение	Заряды на атомах в состояниях $S_0/S_1$						
	C2	C3	C4	C1'	N	C2'	S
3-ПИК(I)	0,452/0,338	0,033/0,039	-0,024/-0,133	0,205/0,202	-0,419/-0,405	-0,043/-0,013	
3-ПИК(II)	0,449/0,386	0,014/0,03	-0,008/-0,116	0,218/0,227	-0,438/-0,446	0,163/0,190	
3-МТИК	0,439/0,396	-0,005/-0,033	0,022/-0,123	0,236/0,281	-0,495/-0,508	0,088/0,222	0,119/0,138

ный цикл является более электронодонорным по сравнению с пиридиловым фрагментом и иминогруппой.

Может показаться странным, что у молекулы 3-МТИК в состоянии  $S_1$  значение минимума МЭСП на тиазольном фрагменте заметно падает, в то время как отрицательный заряд на атоме азота немного возрастает. Это связано с сильной экранизацией заряда на азоте положительными зарядами на ближайших атомах  $C_1'$  и  $C_2'$  (см. табл. 4).

Оптимизация геометрии катионов, образованных присоединением протона к азоту иминогруппы, показала, что в случае 3-ПИК наиболее благоприятны конформеры с повернутым пиридиловым циклом, причем угол поворота составляет  $35^\circ$  для структуры I и  $54^\circ$  для структуры II.

Катион молекулы 3-МТИК по сравнению с его НФ и А становится неплоским. В силу электростатического отталкивания между атомами серы и водорода протонированной иминогруппы тиазольный цикл выходит из плоскости на угол  $62^\circ$ .

Поскольку метод МЭСП указывает на то, что иминный атом азота является более основным, то при исследовании цвиттер-иона также была выбрана структура с протоном, присоединенным к этому атому. Оптимизация геометрии молекулы цвиттер-иона 3-ПИК показала, что энергетически более благоприятна для него плоская или почти плоская конформация ( $\varphi = 20^\circ$ ). Для ЦВ и К рассчитанные значения энергии перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными длинноволновой полосы поглощения соответствующих форм (см. табл. 1).

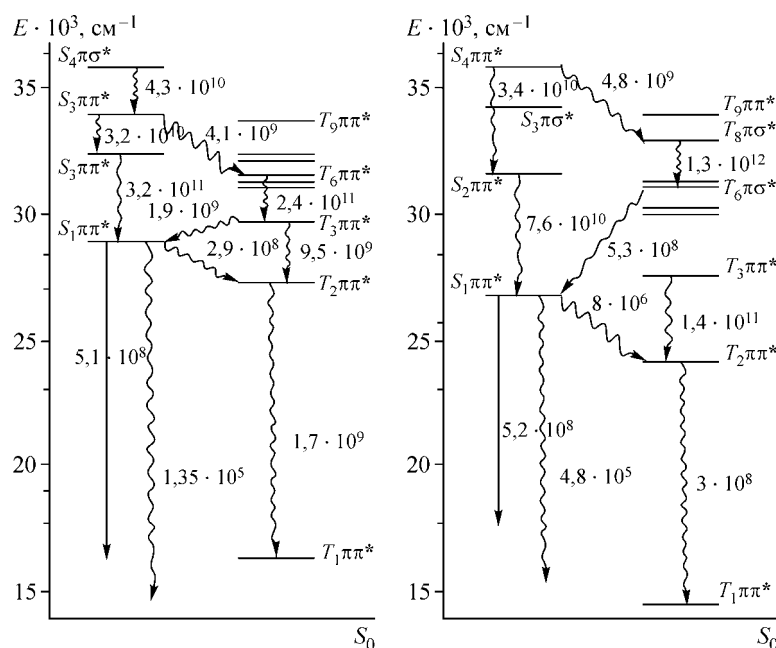


Рис. 3. Схемы электронно-возбужденных состояний молекул: 3-ПИК (слева) и 3-МТИК (справа). Вертикальными волнистыми линиями показаны безызлучательные процессы, сплошными — излучательные. Константы скоростей приведены в  $\text{с}^{-1}$

На основании вычисленных значений энергии электронных состояний и констант фотофизических процессов построены схемы Яблонского (рис. 3). Видно, что для этих молекул основным каналом распада состояния  $S_1$  является флуоресценция, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от pH раствора исследуемые кумарины в полярных растворителях находятся в четырех различных протолитических формах, которые обладают характерными спектрами поглощения и флуоресценции. В нейтральном этанольном растворе существует равновесие между нейтральными формами кумаринов и их цвиттер-ионами. В неполярных растворителях молекулы находятся в неионизированной форме.

Квантовохимическое исследование показало, что наиболее выгодная конформация молекулы 3-ПКИК и его протолитических форм — неплоская: пиридиловый фрагмент расположен под углом к кумариновому остову. У молекулы 3-МТИК тиазольный заместитель лежит в плоскости кумарина. Показано, что протонирование в обеих молекулах более вероятно по азоту иминогруппы. Рассчитанные спектры поглощения протолитических форм находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Проведенный анализ перераспределения электронной плотности при возбуждении показал, что в состоянии  $S_1$  с иминогруппы, тиазольного и в меньшей степени с пиридилового фрагментов происходит отток электронной плотности на кумариновый остов.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. В.Я. Артюхову за предоставленный пакет квантовохимических программ и консультации по его использованию, а также обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maeda Mitsuo. Laser Dyes. V. 2. Academic Press, INC, 1984.
2. Fletcher A.N., Bliss D.E. // Appl. Phys. – 1978. – **16**. – P. 289 – 295.
3. Fletcher A.N. // Ibid. – 1977. – **14**. – P. 295 – 302.
4. Fletcher A.N., Pietrak M.E., Bliss D.E. // Ibid. – 1987. – **B42**. – P. 79 – 83.
5. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Дегтяренко К.М. и др. // Журн. приклад. спектроскоп. – 1990. – **50**, № 6. – С. 1009 – 1012.
6. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т. и др. // Квант. электр. – 1991. – **18**, № 2. – С. 198 – 200.
7. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972.
8. Jones II G., Jackson W.R., Chol Yoo Choi, Bergmark W. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 2. – P. 294 – 300.
9. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997.
10. Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М. и др. // Оптика и спектроскоп. – 2005. – **99**, № 5. – С. 772 – 778.