

И.В. Соколова, Л.И. Лобода, Н.Ю. Васильева

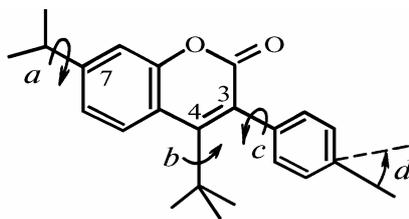
### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФОТОПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРНО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ КУМАРИНОВ

Методами ЧПДП и МЭСП рассчитаны электронная структура, спектры поглощения К1 и его 3-фтор-, 3-фторфенил-замещенных. Подробный анализ электронной структуры возбужденных состояний и возможных путей фотохимических реакций, а также стереоэффектов, полученных при замещении, позволил нам создать фотостабильные лазерно-активные среды для сине-зеленой области спектра.

Производные кумарина занимают одно из первых мест среди наиболее эффективных лазерных красителей для сине-зеленой области спектра, известных в настоящее время, однако связь их строения со спектрально-люминесцентными и фотохимическими свойствами изучена еще недостаточно.

Ранее нами было показано [1], что зависимость величины квантового выхода флуоресценции 7-диэтиламино-4 метилкумарина (кумарина 1-К1) от полярности растворителей является кривой с экстремумом, максимум излучательной способности приходится на растворители с малой полярностью, но достаточной вязкостью. Что касается зависимости от строения, то показано, что излучательные свойства алкиламинокумаринов коррелируют с рассчитанной теоретически величиной вклада электронной плотности электронодонорного заместителя в седьмом положении в переход  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Добавление электроноакцепторных заместителей в пириновое кольцо может увеличить перенос заряда (ПЗ) и эффективность излучения, однако свойства 3-замещенных-7-алкиламинокумаринов изучены слабо, хотя третье положение является одним из фотохимически активных [2]. На кафедре органической химии Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева под руководством Кирпичёнка М.А. освоен синтез 3-замещенных-7-аминокумаринов с помощью фотохимических реакции с алкил- и арилгалогенидами [3].



Четыре возможных канала дезактивации энергии в кумаринах с незакрепленной диэтиламиногруппой

Такое замещение, казалось бы, должно приводить к появлению дополнительного канала безызлучательной дезактивации С, связанного с вращением группы в 3-м положении (рисунк). Однако многие 3-замещенные кумарины обладают хорошими излучательными свойствами. При наличии заместителя в 4-м положении объемные фенильные и пиридилные кольца в 3-м положении не могут располагаться в плоскости молекулы из-за стерических препятствий. По данным рентгеноструктурного анализа, углы между бициклической системой кумарина и плоскостью заместителя достигают значительных ( $\sim 60^\circ$ ) величин [4]. Однако если 4-е положение свободно (замещенные кумарина 1Н), то безызлучательные потери из-за вращения вокруг связи, соединяющей бициклическую систему с фенильным заместителем, в

ряде растворителей могут играть заметную роль. С другой стороны, в этих системах возможно уплощение системы и улучшение излучательных свойств из-за увеличения цепи сопряжения и усиления ПЗ.

Методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией изучено влияние заместителей в третьем положении (фтор, фторфенил, фенил) на свойства К1 и К1Н. Сравнение таких молекул с 4-CF<sub>3</sub>-замещенными кумарина 1 позволяет выявить влияние уникальных электронных эффектов атомов фтора на протекание фото процессов на примере новых аминокумаринов с различным типом и местом фторзамещения. Получено, что наиболее сильно фторирование сказывается на свойствах именно возбужденных состояний из-за сильного ПЗ в них. И 4-трифторметильный, и 3-фтор, и 3-фторбензольный заместители влияют индуктивно на распределение электронной плотности остальной части молекулы, делокализуя отрицательный заряд внутри пиринового фрагмента. Спектрально это проявляется в батохромном сдвиге и увеличении силы осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, возрастает и дипольный момент в  $S_{1,\pi\pi^*}$ -состоянии (табл. 1). Причем введение в молекулу К1 хотя и неплоского ( $\alpha = 60^\circ$ ), слабо участвующего в сопряжении п-фторфенильного заместителя, но обладающего своей системой  $\pi$ -электронов оказывает больший эффект на положение и интенсивность  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, чем простое введение атома фтора в 3-е положение. В том же направлении действует на спектры и введение фенильного заместителя. Для соединения, не имеющего объемного СН<sub>3</sub>-заместителя рядом с третьим положением (К1Н), происходит, очевидно, уплощение структуры в  $S_0$ -состоянии, т.к. к экспериментальному значению  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода ближе вариант расчета, полученный нами при плоской геометрии молекулы 3Ph-К1Н (табл. 1). А сравнение экспериментальных данных по положениям максимумов полос флуоресценции для 3Ph-К1 и 3Ph-К1Н позволяет предположить, что плоская структура сохраняется для последней молекулы и в нижнем возбужденном состоянии.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики и дипольные моменты ( $\mu$ ) замещенных кумаринов

Кумарины (К)	Расчет							Эксперимент			
	$\mu(S_0), D$		$S_{1,\pi\pi^*}$			$S_{\pi\pi^*}$			$\lambda_n, \text{нм}$	$\lambda_\phi, \text{нм}$	$\phi_\phi$
	$\mu, D$	$D$	$\lambda, \text{нм}$	$f$	$\mu, D$	$\lambda, \text{нм}$	$f$				
К1	12,2	13,2	354	0,60	7,2	270	0,000	370	457	0,50	
3F-К1	15,5	20,6	358	0,90	9,8	287	0,001	376	476	0,75	
3πF Ph-К1	13,8	18,3	371	1,00	10,0	270	0,003	387	465	0,97	
3Ph-К1	11,8	14,6	368	1,00	11,1	273	0,009	375	461	0,86	
4CF <sub>3</sub> -К1	13,1	20,4	374	0,90	10,9	282	0,010	410	510	0,10	
К1Н	11,9	16,4	359	0,80	6,3	288	0,001	372	461	0,29	
3F-К1Н	15,3	21,0	365	0,90	10,2	294	0,001	374	490	-	
3Ph-К1Н	12,1	15,2	395	1,22	3,1	348	0,000	398	477,5	0,92	
Плоский $\alpha = 60^\circ$	11,3	16,3	373	1,04	7,9	277	0,002	-	-	-	

Примечания:  $f$  – сила осциллятора,  $\lambda_n, \lambda_\phi$  – положения максимумов поглощения и флуоресценции, соответственно,  $\phi_\phi$  – квантовый выход флуоресценции.

Введение в молекулы К1 и К1Н рассматриваемых нами заместителей приводит к изменению сольватационных процессов, особенно в возбужденных состояниях, что подтверждается экспериментально увеличением стоксова сдвига (в этаноле 5600 и 6300 см<sup>-1</sup> для 3F-К1 и 3F-К1Н по сравнению с 5100 см<sup>-1</sup> для К1). Мы видим, что максимальные изменения наблюдаются при прямом введении атома фтора в 3-е положение, именно в этих системах величина дипольных моментов достигают в возбужденном  $S_1$ -состоянии наибольших значений.

Сдвиги максимумов флуоресценции соединений (2Ph-К1) и 3πFPh-К1 меньше, чем у простых 3F-соединений по сравнению с их незамещенными аналогами. Здесь играет роль как неплоское строение фенильных заместителей в 3-м положении К1, так и возможность выхода из плоскости связи С-Ф в них, как было показано П.В. Счастливым с соавторами [5].

Значительное перераспределение электронной плотности при замещении приведет, очевидно, и к изменению вероятности протекания фотохимических реакций. В качестве индексов реакционной способности по отношению к процессам переноса протона (ПП) можно ис-

пользовать величины молекулярных электростатических потенциалов (МЭСП) [6], рассчитанных нами на волновых функциях метода ЧПДП (табл. 2).

Таблица 2

Значение МЭСП (ккал/моль) аминокумаринов в основном ( $S_0$ ) и возбужденных состояниях

Кумарины	Протоноакцепторные центры	$S_0$	$S_{1,\pi\pi^*}$	$S_{\pi\pi^*}$	$T_{1,\pi\pi^*}$	$T_{\pi\pi^*}$
K1	C = 0	-129	-141	-	-141	-
	*	-	-	-25	-	-32
3F-K1	F	-119	-138	-100	-135	-100
	C = 0	-118	-134	-	-128	-
3pF Ph-K1	*	-	-	-23	-	-23
	C = 0	-124	-141	-	-139	-
	*	-	-	-19.9	-	-20
4CF <sub>3</sub> -K1	F	-45	-51	-10.5	-46	-10
	C = 0	-110	-137	-	-134	-
	CF <sub>3</sub>	-76	-96	-	-90	-
K1H	*	-	-	-85	-	-80
	C = 0	-126	-146	-	-143	-
3F-K1H	*	-	-	-30	-	-22
	F	-119	-142	-104	-140	-104
	C = 0	-115	-134	-	-	-
	*	-	-	-21	-	-21

Звездочка – минимум МЭСП на бензольном кольце.

В первую очередь необходимо рассмотреть возможность взаимодействия по карбонильному кислороду, которое, как было показано ранее [7], является одним из основных каналов фотопревращений. Нами было установлено [8], что фторирование метальной группы в 4-м положении приводит к уменьшению значений МЭСП на карбонильном кислороде, то есть вероятность протолитических реакций по карбонильной группе падает. В результате значительного электроноакцепторного воздействия 3F-заместителя (3F-K1 и 3F-K1H) величина минимума МЭСП около атома фтора при возбуждении как в  $S_{1-}$ ,  $T_{1-}$ , так и в  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояния сильно растет и становится самой глубокой в молекуле, протоноакцепторная способность карбонильной группы при этом снижается по сравнению с нефторированными аналогами (K1 и K1H) (табл. 2). Но лазерная фотостабильность 3F-K1 и K1 одинакова ( $E_{1/2} = 112 \div 119$  фотон/мол [8]), это объясняется многоканальностью фотодеградации кумаринов. Введение фтора несколько ослабляет связь одного из водородов в алкильной цепочке и в группе  $-CH_3$ , а также связь одной алкильной цепочки с атомом азота (это результаты нашего анализа энергий связей по программе «Bond» [9]). Таким образом, положительный эффект атома F на фотораспад в канале по C = 0-группе нивелируется увеличением фотопревращений по другим каналам. Появление же в системе между атомом фтора и остальной частью молекулы фенильного кольца, не участвующего в сопряжении, резко уменьшает значение минимума МЭСП в районе этого атома во всех состояниях и не влияет на протоноакцепторную способность карбонильной группы (табл. 2). Тем не менее, фотостабильность 3pFPh-K1 высокая ( $E_{1/2} = 160$  фотон/мол), так как уменьшается вероятность фотопревращений по другим вышеуказанным каналам. Кроме того, усиливается здесь и роль стереоэффектов в увеличении фотостабильности (C = 0-группа и 4-е положение).

Анализ теоретических расчетов схемы электронно-возбужденных состояний и экспериментальных данных для аминокумаринов позволил установить важную роль в процессах фотораспада  $\pi\pi^*$ -состояния [10], энергия которого ( $30000 \div 35000 \text{ см}^{-1}$ ) близка к частоте возбуждающего излучения ХеС1\*-лазера ( $\lambda_r = 308 \text{ нм}$ ,  $\nu = 32500 \text{ см}^{-1}$ ).

Переход  $n \rightarrow \pi^*$  в исследуемых замещенных кумарина достаточно локализован и соответствует возбуждению  $n$ -электронов кислорода карбонильной группы на  $\pi^*$ -орбитали углеродов ароматических колец, главным образом, в 3-, 4-, 5-, 7-м положениях. Поэтому замещение в эти положения существенно влияет на энергию  $\pi\pi^*$ -состояния. Анализ вакантных  $\pi^*$ -орбиталей показал, что положение  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода во многом зависит от вклада атомных

орбиталей (АО) заместителя в  $\pi^*$ -молекулярные орбитали (МО). Например, вклад АО 3F-группы в нижнюю  $\pi^*$ -орбиталь на порядок больше, чем АО других исследуемых заместителей. И в результате энергия  $n\pi^*$ -состояния 3F-производных ниже, чем у 3-фенилзамещенных кумаринов (табл. 1). Прямой вклад АО—CH<sub>3</sub>-, —CF<sub>3</sub>-групп в формирование нижней вакантной  $\pi^*$ -орбитали не так велик, но индуктивное их влияние значительно, это объясняется различным участием АО C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> в данной МО и в результате мы наблюдаем зависимость энергии  $n\pi^*$ -уровня от введения в молекулу даже —CH<sub>3</sub>-группы (табл. 1).

Вследствие слабого перекрытия локализованного электронного облака *n*-электронов с  $\pi$ -системой молекул  $n \rightarrow \pi^*$  переходы исследуемых кумаринов имеют малую вероятность (табл. 1). Введение неплюских заместителей в 4 положение (—CF<sub>3</sub>), а особенно объемного заместителя в 3 положение (бензол- и фторбензол-), приводит к большему перекрытию электронного облака *n*-электронов с  $\pi$ -системой молекул, увеличению силы осциллятора  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода (табл. 1) и появлению смешанных переходов  $n\pi^* + \pi\pi^*$ -типов.

В  $n\pi^*$ -состоянии происходит сильное, иногда полное, стекание отрицательного заряда с карбонильного кислорода. При 3F—4CF<sub>3</sub>-замещении заряд на карбонильном кислороде становится +0,08,  $\Delta E (S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}) = 0,7$ . Введение фтора через бензольное кольцо не увеличивает переноса электронной плотности с *n*-электронов  $\Delta E (S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}) = 0,5$  и у K1, и у 3FPh—K1, что является еще одним свидетельством о малом сопряжении 3-фторфенола со всей молекулой.

Анализ энергий связей по программе «Bond» показывает, что при возбуждении в  $n\pi^*$ -состояние происходит сильное ослабление связи C=O на 140–180 ккал/моль. В случае объемного заместителя в 3 положении уменьшает эту величину до 80÷120 ккал/моль. Следовательно, вероятность превращения по радикальному механизму фоторазложения в  $n\pi^*$ -состоянии у 3Ph-замещенных K1 меньше. Кроме того, как нами было показано ранее [10], уменьшение локализации  $n\pi^*$ -состояния на карбонильной группе (в результате 3CN- и 3-пиридил-замещения) также существенным образом увеличивает фотоустойчивость ( $E_{1/2} = 483$  фотон/мол).

Таким образом, подобное рассмотрение электронной структуры сложных производных кумарина с использованием методов квантовой химии позволяет, учитывая как электронное строение возбужденных состояний и возможное соотношение различных каналов фотохимических реакций, так и возникающие при замещении стереоэффекты, получать лазерноактивные среды с повышенным ресурсом работы для сине-зеленой области спектра.

1. Лобода Л. И., Соколова И. В., Фофонова Р. М., Хочкина О. И. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 2. С. 353–355.
2. Kunjappu J. T., Rao K. M. // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 135–143.
3. Кирпиченко М. А., Мельникова Л. М., Денисов Л. К., Грандберг И. И. // Химия гетероцикл. соед. 1990. № 8. С. 1028–1032.
4. Юфит Д. С., Кирпиченко М. А., Грандберг И. И. // Всесоюзное совещание «Дифракционные методы в химии» (Тезисы докл.). Суздаль, 1988. С. 141.
5. Starichenko V. F., Shchegoleva L. N., Efremova N. Y. et al. // Chem Phys. 1985. V. 100. № 1. p. 78–87.
6. Артюхов В. Я. // Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. № 13. С. 418–422.
7. Кузнецова Р. Т., Фофонова Р. М., Копылова Т. Н. и др. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 5. С. 893–996.
8. Лобода Л. И., Соколова И. В., Копылова Т. Н. и др. // VII Всесоюз. координационное совещание «Фотохимия лазерных сред на красителях» (Тезисы докл.). Луцк, 1990. С. 54.
9. Артюхов В. Я., Данилова В. И. Пакет программ для расчетов электронной структуры, электронных спектров, внутри- и межмолекулярных взаимодействий в молекулах. Томск, 1985. 17 с. Деп. в ВИНТИ 12.11.85. № 7918-В.
10. Васильева Н. Ю., Соколова И. В., Васильев Н. Ф. // Изв вузов. Физика. 1991. № 10. С. 31–43.

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
при Томском государственном университете

Поступила в редакцию  
21 декабря 1992 г.

I. V. Sokolova, L. T. Loboda, N. Yu. Vasil'eva. **The Electronic Structure and Photoprocesses in the Laser-Active Media on the Basis of Coumarines.**

Using the INDO and ESP methods the electronic structure, absorption spectra of K1 and its 3-fluor-, 3-fluorophenyl-substitution derivatives have been calculated. Detailed analysis of lie electronic structure of excited states and possible ways of photochemical reactions as well as of stereo effects, appearing due to substitution, allowed us to create photo stable laser-active media in the blue-green region of spectrum.