

УДК 547.7/8

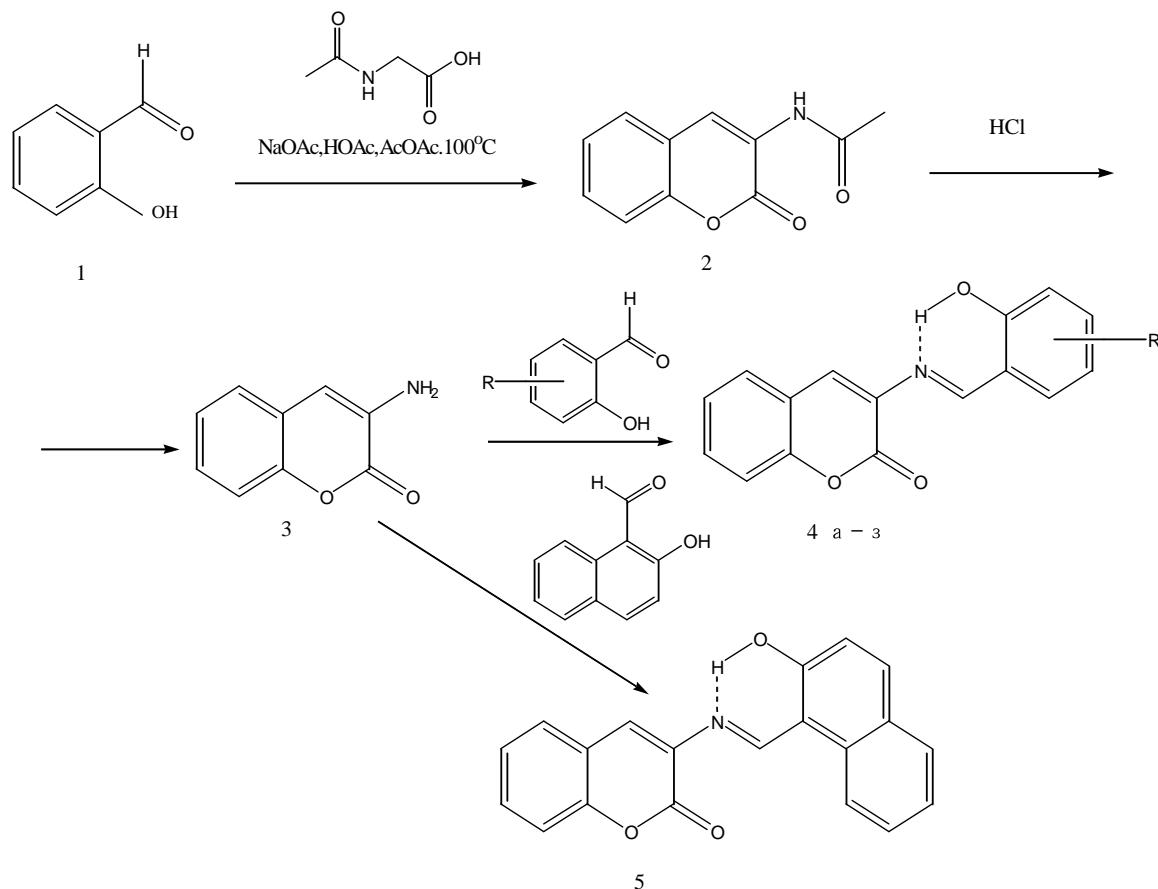
## ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ. VI. 3-N-(R-САЛИЦИЛИДЕН)АМИНОКУМАРИНЫ

© 2002 А.П.Шкумат, А.Ю.Бережной

Синтезирован и исследован систематический ряд 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов. Обсуждены данные спектров поглощения и люминесценции.

Ранее нами [1] был синтезирован и исследован систематический ряд 3-(N-арилформимиоил)-4-гидрокси-R-кумаринов, для которых характерна интенсивная люминесценция в твердом состоянии. Представляло интерес исследовать изомерные им азометины 3-N-(R-салицилиден)аминокумарини и сравнить их спектрально-люминесцентные свойства с таковыми для ранее изученных 3-(N-арилформимиоил)-4-гидрокси-R-кумаринов. Указанные азометины могут быть использованы для аналитических целей при проведении тест-мониторинга, как пигменты, а также как многофункциональные соединения для дальнейших химических превращений.

3-N-(R-салицилиден)аминокумарины можно получить взаимодействием 3-амино-кумара и замещенных салициловых альдегидов (см. схему 1).



где R= H- (4a), 4-HO- (4б), 4-CH<sub>3</sub>O- (4в), 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O- (4г), 4-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N- (4д),

3-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>- (4е), 5-O<sub>2</sub>N- (4ж), 5-Br- (4з)

Схема 1. Синтез 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов

Синтез одного из полупродуктов – 3-аминокумарина (**3**) – проводился в соответствии с рекомендациями, имеющимися в литературе [2-5], а также с использованием варианта, предлагаемого нами (см. экспериментальную часть). Азометины получали взаимодействием 3-аминокумарина (**3**) и соответствующих R-салициловых альдегидов в спиртовом растворе, а в случае трудно растворимого 2-гидрокси-1-нафтальдегида – в растворе ДМФА. Степень превращения контролировали с помощью ТСХ микропроб реакционной среды. Подробные сведения об условиях синтеза приведены в таблице 3 экспериментальной части. Взаимодействие R-салициловых альдегидов и 3-аминокумарина процесс обратимый и поэтому для полного протекания прямой реакции требуется избыток одного из реагентов (оптимально – R-салицилового альдегида), применение специально обезвоженных растворителей, проведение реакции в минимальном количестве растворителя, а также использование безводных растворителей не только в ходе синтеза, но при перекристаллизации.

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества с окраской, изменяющейся от оранжево-желтого до пурпурно-красного оттенка, люминесцирующие в твердом состоянии (табл.1), но не флуоресцирующие в растворах, как и большинство ранее описанных диарилазометинов [6-8].

В ИК спектрах синтезированных соединений, как и следовало ожидать, присутствуют полосы поглощения в области  $1610\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к азометиновому фрагменту, и полоса при  $1703\text{-}1765\text{ см}^{-1}$ , обусловленная поглощением C=O группы кумаринового фрагмента. Вместе с тем, в ИК-спектрограммах отмечаются и другие характеристические для кумаринового фрагмента частоты ( $\nu_{\text{ret}}$ ) [9]:  $1530\text{-}1570\text{ см}^{-1}$  и около  $1250\text{ см}^{-1}$ , что не противоречит предложенному строению продуктов.

Электронные спектры поглощения синтезированных азометинов изучены в ацетонитрильных и насыщенных *изо*-октановых растворах, а спектры отражения и люминесценции в твердом состоянии – путем нанесения их на матовую стеклянную подложку. Как видно из приведенных в табл.1 и на рис.1 данных, спектры поглощения *изо*-октановых растворов характеризуются наличием длинноволновой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{ макс}}$  в области  $368\text{-}415\text{ нм}$ , имеющей колебательную структуру. Влияние заместителей в альдегидной составляющей в основном соответствует теоретическим представлениям – введение электродонорных заместителей в положение **4** и брома в положение **5**, а также замена фенила на нафтил, приводят к удлинению цепи сопряжения, что способствует смещению длинноволновой полосы поглощения батохромно, аллильный заместитель в положении **3**, имеющий изолированную  $\pi$ -систему, мало влияет на положение  $\lambda_{\text{ макс}}$ , нитрогруппа способствует смещению полосы гипсохромно. Указанная длинноволновая полоса, как показывают расчеты по методу PPP-

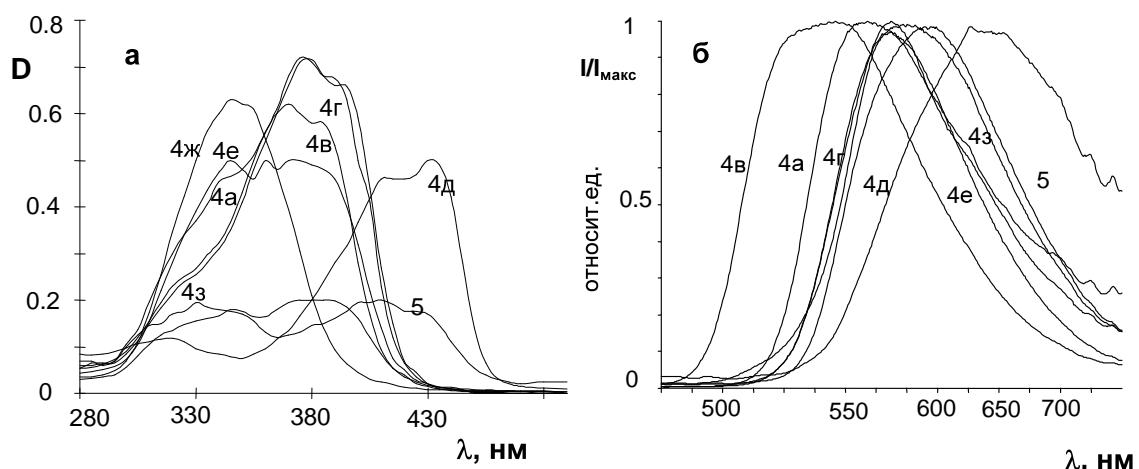


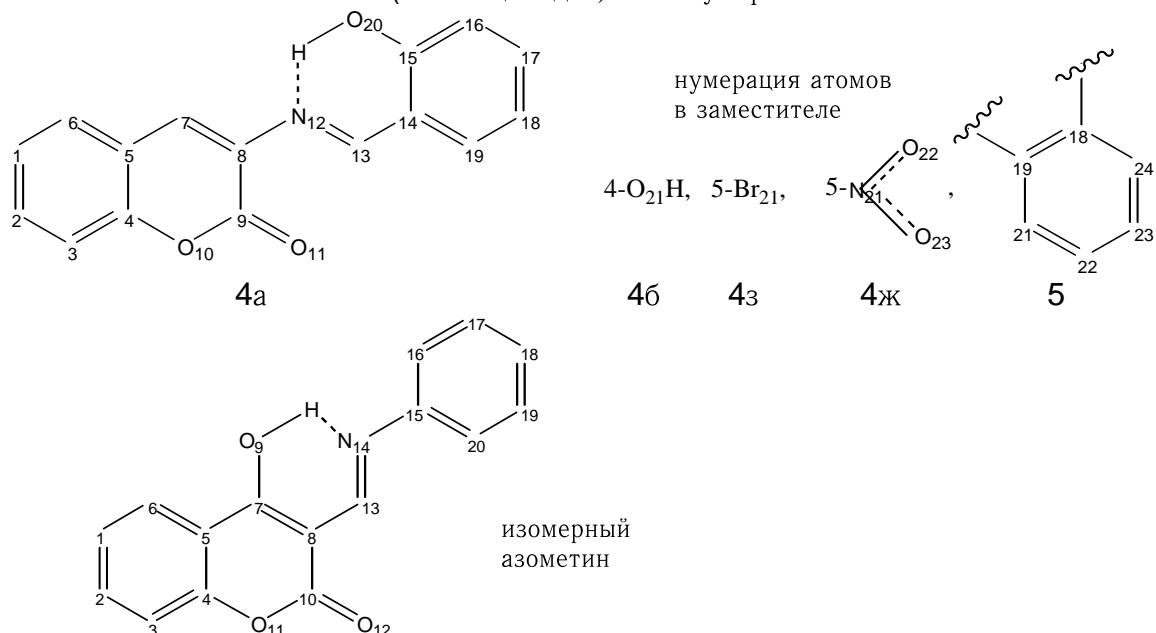
Рис.1. Спектры поглощения в *изо*-октановом растворе (а) и люминесценции в кристаллическом состоянии (б) 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов.

СЕ (табл.2), является общемолекулярной с примерно равной локализацией на кумариновом ( $L_{1-11}$ ) и R-альдегидном ( $L_{12-n}$ ) фрагментах. В качестве меры характеризующей делокализованный характер возбуждения на молекуле предлагается дисперсия средней локализации на атоме ( $\sigma$ ). Величина  $\sigma^2$  тогда характеризует в данной системе удаленность возбуждения от идеально делокализованного. Вычисленные нами значения среднеквадратичного отклонения ( $\sigma^2 = \sum_{\mu} (L_{\mu} - \bar{L})^2$ ) чисел локализации на каждом атоме ( $L_{\mu}$ ) от среднемолекулярного значения чисел локализации ( $\bar{L} = 1/N$ , где  $N$  - число  $\pi$ -электронных центров в молекуле; тогда  $\bar{L}$  – локализация в представлении строго равномерного распределения по атомам) показывают, что для

Таблица 1. Основные физико-химические свойства 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов

№ соед инен ия	R	$T_{пл}$ , °C	ИКС $\nu_{C=O}$ , $\nu_{C=N}$ , cm <sup>-1</sup>	ЭСП в изо- окта- но- вом р-ре $\lambda_{макс}$ , нм	ЭСП в р-ре CH <sub>3</sub> CN $\lambda_{макс}$ , нм	Спек- тры отраже- ния (в тв. сост.) $\lambda_{макс}$ , нм	Кв.-хим. расчеты		Спектры люминес- ценции, (в тв.сост.) $\lambda_{макс}$ , нм
							PPP $\lambda$ , нм	ZINDO/s $\lambda$ , нм	
4а	H-	197- 198	1612 1714 1723	368	361	490	392	344	566
4б	4-HO-	>145 разл.	1610 1620 1700	–	380	600	394	392	Слабая люминес- ценция (~ 650)
4в	4-CH <sub>3</sub> O-	168- 169	1630 1665 1715	376	370 474	510	–	391	550
4г	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	154- 155	1610 1615 1710	377	360 476	565	–	392	580
4д	4- (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	177- 178	1630 1657 1677 1765	415	424	585	–	371	635
4е	3- CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	104- 105	1613 1712 1725	370	>345 486	480	–	373	585
4ж	5-O <sub>2</sub> N-	134- 135	1617 1687 1703	348	368	520	391	391	Отсутству- ет люминес- ценция
4з	5-Br-	229- 230	1613 1713	376	>345 455	480	399	–	605
5		204- 205	1620 1714	411	418 457	570	434	424	580
–	изомер- ный азометин [1]	206	1650 1735	–	364	–	395	384	455

**Таблица 2.** Результаты квантово-химического расчета PPP-СЕ  
3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов



№ атома	Доля участия атома соединения в переходе S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub> * (L <sub>μ</sub> )					
	Соединения					изомер- ный азометин
	4a	4б	4ж	4з	5	
1	0.0064	0.0057	0.0078	0.0051	0.0035	0.0048
2	0.0609	0.0601	0.0600	0.0535	0.0446	0.0565
3	0.0035	0.0035	0.0032	0.0035	0.0024	0.0040
4	0.0580	0.0559	0.0570	0.0502	0.0429	0.0499
5	0.0327	0.0287	0.0331	0.0264	0.0190	0.0272
6	0.0476	0.0456	0.0434	0.0426	0.0367	0.0475
7	0.1493	0.1513	0.1442	0.1394	0.1297	0.1918
8	0.0961	0.0937	0.1002	0.0829	0.0642	0.1178
9	0.0045	0.0059	0.0041	0.0043	0.0035	0.0287
10	0.0059	0.0053	0.0051	0.0050	0.0038	0.0043
11	0.0269	0.0213	0.0281	0.0210	0.0166	0.0050
12	0.0978	0.1029	0.0967	0.0975	0.1096	0.0300
13	0.1504	0.1482	0.1462	0.1439	0.1155	0.0875
14	0.0477	0.0529	0.0341	0.0522	0.0708	0.1533
15	0.0654	0.0597	0.0703	0.0818	0.0891	0.0333
16	0.0083	0.0027	0.0052	0.0148	0.0131	0.0485
17	0.0596	0.0604	0.0761	0.0719	0.0919	0.0035
18	0.0170	0.0277	0.0080	0.0281	0.0035	0.0543
19	0.0485	0.0473	0.0351	0.0474	0.0231	0.0035
20	0.0134	0.0114	0.0109	0.0176	0.0159	0.0485
21		0.0098	0.0105	0.0108	0.0248	
22			0.0129		0.0313	
23			0.0127		0.0075	
24					0.0310	

Таблица 2. Продолжение.

	4a	4б	4ж	4з	5	изомерный азометин
E, eV	3.17	3.11	3.17	2.85	3.15	3.14
v, см <sup>-1</sup>	25500	25100	25600	23000	25400	25300
$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	392	394	399	391	434	395
f	1.49	1.35	1.31	1.51	1.57	1.11
$\sigma^2$	0.0379	0.0402	0.0431	0.0357	0.0377	0.0511
L <sub>1-11</sub>	0.49	0.43	0.49	0.37	0.52	L <sub>1-12</sub> = 0.57
L <sub>12-n</sub>	0.51	0.57	0.51	0.63	0.48	L <sub>13-20</sub> = 0.43

соединений 4б (вследствии приближения метода PPP-СЕ это распространяется и на соединения 4в, 4г) и 4ж по сравнению с 4а в процессе перехода S<sub>0</sub> – S<sub>1</sub>\* наблюдаются большие различия в локализации возбуждения (до 20% для 4ж).

Несмотря на то, что по методу PPP-СЕ невозможно учесть внутримолекулярную водородную связь (BBC), рассчитанные частоты возбуждения все же удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. С целью получения большего согласия с экспериментом, а также желая учесть влияние BBC, метокси, этокси, диэтиламино и аллильной групп, был предпринят расчет по методу ZINDO/s. Приведенные в таблице 2 данные показывают, что для остальных соединений длинноволновая полоса с  $\lambda_{\text{макс}}$  в области 368 – 415 нм имеет ту же природу.

Для ацетонитрильных растворов помимо полосы при 348 – 411 нм, наблюдаемой при 368 – 418 нм для изо-октановых растворов, обнаруживается менее интенсивная полоса с  $\lambda_{\text{макс}}$  при 465 – 474 нм (см. рис.2, кривая б), которая не предсказывалась теоретически. В монографии [8] отмечается спор – некоторые исследователи связывают наличие в протонодонорных растворителях аналогичной полосы для диарилазометинов с хиноидной структурой, а другие – с полным или частичным переносом протона на атом азота или

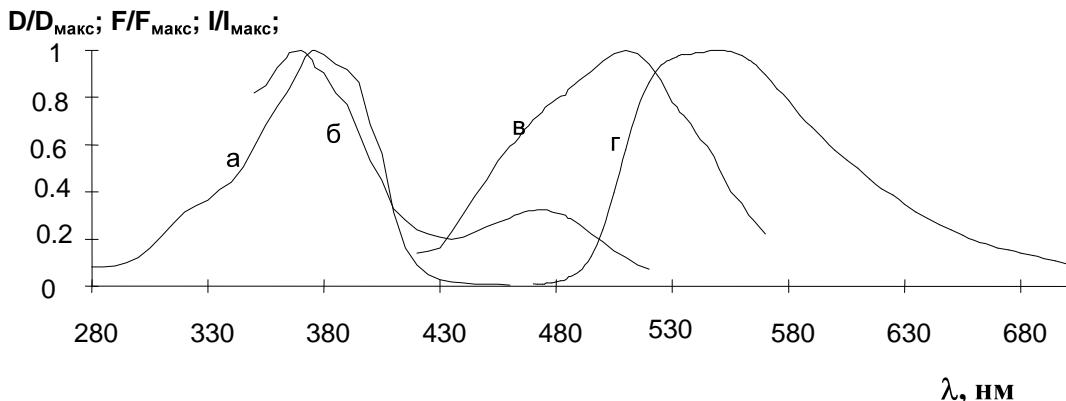


Рис.2. Спектры поглощения изо-октанового (а), ацетонитрильного (б) растворов, спектры диффузного отражения (в) и люминесценции (г) кристаллических образцов соединения 4в

переносом его на растворитель. Однако, следует обратить внимание на тот факт, что указанная новая полоса поглощения становится основной в спектрах диффузного отражения для кристаллического образца (см. рис.2, кривая в). Не исключая вышеупомянутые объяснения, можно сказать, что, вероятно, эта полоса обусловлена поглощением агрегированных молекул по типу донорно-акцепторного взаимодействия ароматического гидроксипроизводного с его хиноидной формой. Безусловно, что это требует дальнейших исследований.

Большинство синтезированных в исследуемой работе азометинов интенсивно люминесцируют (особенно 4а, 4в, 4г, 4з) в кристаллическом состоянии (рис. 1б) с небольшим стоксовым сдвигом относительно полосы отражения (рис. 2, сравни кривые г и в). Следует отметить, что для твердого состояния трудно оценить квантовый выход люминесценции, поэтому интенсивность люминесценции оценивалась по показаниям

прибора в максимуме полосы люминесценции при условии одинаковой плотности нанесения люминофора на подложку. По интенсивности люминесценции изученные азометины располагаются в ряд:  $4\alpha > 4\beta > 4\gamma > 4\delta > 5$ . Слабо люминесцирует 3-N-(4-гидроксисалицилиден)аминокумарин (4б), а 3-N-(5-нитросалицилиден)аминокумарин (4ж), как и следовало ожидать [8], не обладает люминесценцией.

Сравнивая данные для 3-N-салицилиденаминокумарина с таковыми для ранее изученного азометина [1], следует отметить, что наряду с большой общностью их физико-химических характеристик и возможностями их практического и синтетического использования, соединения 4а получается, хотя и с меньшим выходом (значительные потери при перекристаллизации), в результате последовательности простых химических операций. Как видно из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, изомерный азометин люминесцирует в более коротковолновой области, переход  $S_0 - S_0^*$ , с которым связана длинноволновая полоса поглощения, является также общемолекулярным со значительной локализацией на гидроксикумариновом фрагменте ( $L = 0.57$ ,  $\sigma^2 = 0.0511$ ). Однако, соединения 4а – 4з, 5 по сравнению с изомерными азометинами [1] люминесцируют в более длинноволновой области (550 – 650 нм против 455 – 567 нм).

**Таблица 3.** Синтез 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов

№ соединения	R	Данные о реакции				Выход после перекристаллизации, г (%)
		3-амино-кумарин, г (ммоль)	R-салициловый альдегид, г (ммоль)	Растворитель, мл	Время нагрева, мин	
4а	H-	0.2 (1.2)	0.6 (4.8)	ИПС, 5	20	0.31 (73)
4б	4-HO-	1.5 (9.0)	1.5 (10.0)	ИПС, 4	20	0.21 (8.1)
4в	4-CH <sub>3</sub> O-	1 (6.2)	1.5 (9.8)	ИПС, 5–6	20	0.31 (18)
4г	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	0.8 (5.0)	1 (6.0)	ЭС, 5	20	0.35 (30)
4д	4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	0.2 (1.2)	0.3 (1.6)	ЭС, 5	20	0.124(30)
4е	3-CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	0.5 (3.0)	1.2 (0.007)	ИПС, 3	30	0.68 (75)
4ж	5-O <sub>2</sub> N-	0.2 (1.2)	0.3 (2.0)	ЭС, 5	20	0.11 (30)
4з	5-Br-	1 (6.0)	2 (10.0)	ИПС, 5	15	0.5 (24)
5		1.5 (9.0)	2 (1.2)	ДМФА 3	15	1.07 (51)

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения 3-N-(R-салицилиден)аминокумаринов (в таблетках KBr) измеряли на спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-26 в растворе ацетонитрила и изо-октана, спектры отражения на приборе «Spekol-1» с приставкой для измерения спектров диффузного отражения (Carl Zeiss, Jena), а спектры флуоресценции на спектрофотометре "Hitachi-4010" (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения).

3-Аминокумарин (3) получали исходя из салицилового альдегида (1) и ацетиламиноуксусной кислоты по методикам, приведенным в сообщениях [2-5] или по измененной нами методике: раствор 3-ацетамидокумарина (3) 6г (0.0288 моля) в 400мл 10 % HCl (111мл HCl конц., 118 мл изо-пропилового спирта, 171 мл воды) кипятили 20 минут в колбе с обратным холодильником. Охлажденную реакционную смесь переносили в стакан с 200 мл воды, осторожно нейтрализовали насыщенным раствором соды до pH=5–6 (при этом цвет раствора изменялся от темно-красного до светло-желтого). Через 2-3 часа выпадали блестящие желтовато-коричневые кристаллы 3-аминокумарина с  $t_{пл}=130-132$  °С. Выход сырого 3-аминокумарина составляет 4,42г

(92% от теоретического). После перекристаллизации из воды получали блестящие лепестки-кристаллы кремового цвета с  $t_{пл}=133-134^{\circ}C$ .

Общая методика получения азометинов: раствор 3-аминокумарина (3) и соответствующего R-салicyлового альдегида (или 2-гидроксинафтальдегида) в изопропиловом (ИПС) или этиловом (ЭС) спирте (или ДМФА) кипятили с обратным холодильником в течении 15-30 минут (количества реагентов и растворителей приведены в таблице 3). Образующийся продукт выделяли и перекристаллизовывали из подходящего растворителя (бензол – 4a, 4b – 4z, нитрометан – 4б, 5).

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена тонкослойной хроматографией на пластинках "Silufol" (элюент –  $CHCl_3$ ).

Результаты анализа на содержание азота в синтезированных соединениях соответствуют вычисленным.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ «Hyper Chem Pro 6.0» со стандартной параметризацией (серийный № 99-999-999999999, evalution copy).

Авторы выражают благодарность Иванову В.В. за полезное обсуждение.

### Литература

1. Шкумат А.П. Вестник Харьковского университета. Химия. 1999. №454. Вып 4(27). С.150-153.
2. Trivedi K.N., Sethna S. J.Org. Chem. 1960. V.25, No.10. P.1817.
3. Shaw K.N., Millan A.V., Armstrong V.D. J. Org. Chem. 1956. V.21, No.6. P.601.
4. Reppel L., Schmollack W. Arch. Pharmazie. 1963, No.6. P.365. – РЖХим. 1964. 10Ж205.
5. Chakravarty D., Dutta S.R., Mitra A.K. Current. Sci. 1965. V.34, No.6. P.177. – РЖХим. 1967. 10Ж267.
6. Минбаев Б.У. Шиффовы основания. Алма-Ата: Наука, 1989. 140 с.
7. Минбаев Б.У., Яшнова И.И. Физико-химические свойства шиффовых оснований. Алма-Ата: Наука, 1990. 232 с.
8. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1984. 336 с.
9. Физические методы в химии гетероциклических соединений /Под ред. Катрицкого А. М.-Л.: Химия, 1966. С.554-555.

Поступила в редакцию 17 сентября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). A.P.Shkumat, A.Y.Berezhnoy. The search for new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. VI. 3-N-(R-salicylidene)aminocoumarins.

The systematic series of 3-N-(R-salicylidene)aminocoumarins has been synthesized and examined. The data of the absorption and luminescence spectra are discussed.