ЛАТВИЙСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Химия Гетероциклических Соединений

2001 • 5 (407) 577—720

Май

Научно-теоретический журнал
Выходит 12 раз в год с января 1965 г.

РИГА

ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 2001. — № 5. — С. 686—698

А. О. Дорошенко, Е. А. Посохов, К. М. Сытник[a], С. Н. Коваленко[a]

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 5-(*орто*-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-2-(КУМАРИНИЛ-3)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Изучены спектрально-люминесцентные свойства *орто*-гидроксипроизводных 2-(кумаринил-3')-5-фенил-1,3,4-оксадиазола. Показано, что основной причиной уменьшения квантового выхода испускания для исследуемых соединений является протекающий с высокой скоростью (согласно оценкам, ~10^9 c^{-1}) фотоперенос протона. Флуоресценция продуктов этой реакции (фототаутомерных форм) не наблюдается. Подтверждено квантово-химическими расчетами предположение, что увеличение эффективности безызлучательного рассеивания энергии электронного возбуждения в фототаутомерных формах *орто*-гидроксикумаринилоксадиазолов в основном обусловлено усилением внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия при введении в молекулу кумаринового фрагмента. Вследствие высокой эффективности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний исследуемые *орто*-гидроксипроизводные являются перспективными для использования в качестве УФ фотостабилизаторов полимерных материалов.

Ключевые слова: 5-(*орто*-гидроксифенил)-2-(кумаринил-3)-1,3,4-оксадиазол, внутримолекулярный перенос протона, тушение флуоресценции.

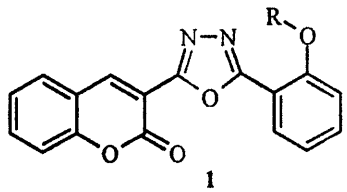
Внутримолекулярный фотоперенос протона (ВМФПП) является одним из достаточно изученных адиабатических фотохимических процессов [1–3], интерес к которому не ослабевает уже более 40 лет [4–8]. Определяется это не только важностью данного процесса в химии возбужденных состояний и фотобиологии, но и рядом технических приложений, в которых может использоваться ВМФПП (упомянем лишь фотохромные материалы на основе ВМФПП-молекул [9], органические сцинтилляторы [10, 11], фотостабилизаторы полимерных материалов, защищающие их от воздействия ультрафиолетового излучения [12, 13], компоненты активных сред лазеров на органических люминофорах [14–16], концентраторы солнечной энергии [17] и т. д.).

Главным структурным фактором, необходимым для ВМФПП, является наличие в органической молекуле сопряженных друг с другом электронодонорной и электроноакцепторной группировок, связанных внутримолекулярной водородной связью. Если при переходе в возбужденное состояние кислотность протонодонорной группы и основность протоноакцепторной группировки возрастают, создаются условия для фотопереноса протона между ними. Продукт реакции ВМФПП (фототаутомерная форма) характеризуется существенно более длинноволновым спектром испускания и аномально большим Стоксовым сдвигом флуоресценции по сравнению с присущими исходной "нормальной" (или енольной) форме. Как правило, ВМФПП сопровождается эффективным безызлучательным

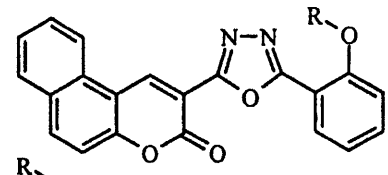
рассеиванием энергии электронного возбуждения, происходящим, главным образом, в фототаутомерной форме [3–5, 18–20]. В результате этого квантовые выходы флуоресценции ВМФПП-молекул редко превышают 0.2, а в большинстве случаев оказываются на уровне нескольких процентов. Впрочем, для одного из важных технических применений внутримолекулярного фотопереноса протона – фотостабилизации полимерных материалов – именно эффективное тушение образующихся возбужденных состояний играет определяющую роль.

Объектами наших предыдущих исследований были *орто*-гидроксипроизводные 2,5-дифенилоксазола [18, 19] и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола [20], для которых была рассмотрена связь между внутримолекулярным перераспределением электронной плотности при переходе в возбужденное состояние и эффективностью ВМФПП, а также тушением флуоресценции в фототаутомерной форме.

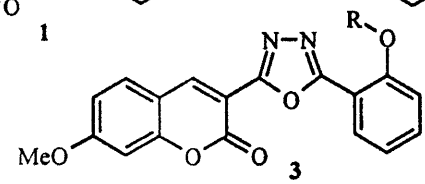
В данной работе будут рассмотрены *орто*-гидроксипроизводные 2-(кумаринил-3')-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (**1a–5a**, R = H), а также соответствующие метоксипроизводные (**1b–5b**, R = Me), выступающие в качестве модельных соединений.



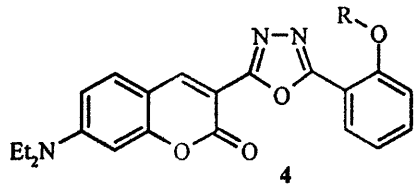
1



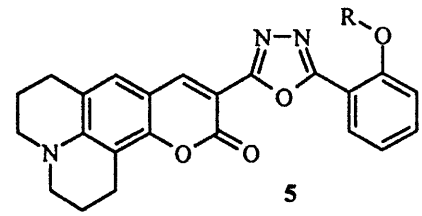
2



3



4



5

Замена одного из бензольных колец в *орто*-гидроксидифенилоксадиазоле на электроноакцепторный кумариновый фрагмент должна привести не только к увеличению размеров π-сопряженной системы молекулы, но и к заметному усилению внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, как, например, в описанном нами случае [21]. Это, в свою очередь, вызовет существенное изменение спектральных характеристик, в значительной степени определяющихся процессом ВМФПП и связанным с ним последующим безызлучательным рассеиванием энергии электронного возбуждения.

Гипотеза об усилении внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в исследуемом ряду кумаринилоксадиазолов подтверждена на примере соединения **1b**, для которого оценены влияние полярности растворителя на спектральные характеристики и дипольный момент в возбужденном состоянии (табл. 1). Выбор данной молекулы

(незамещенное в кумариновом ядре метоксипроизводное) и использованного набора растворителей обусловлены желанием по возможности избежать влияния специфических внутри- и межмолекулярных взаимодействий, поэтому нами были исключены такие полярные протонодонорные растворители, как вода, спирты, формамид и т. п. Необходимые молекулярные параметры для оценки характера внутримолекулярного перераспределения электронной плотности методом спектральных сдвигов в модификации Н. Г. Бахшиева [22, 23] (радиус Онзагеровской полости (~7.2 Å) и дипольный момент в основном состоянии (~3.9 D)) были определены в полуэмпирическом квантово-химическом приближении AM1 [24].

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики* 2-(3'-кумаринил)-5-(2''-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазола (1b) в апротонных растворителях различной полярности

Растворитель	ε	n	ν_a	ν_f	$\Delta\nu_{ST}$	φ_f	τ_f	k_f	k_d
Диоксан	2.21	1.4224	29220	21950	7270	0.56	2.62	$2.1\cdot10^8$	$1.7\cdot10^8$
Бензол	2.28	1.5011	28500	22110	6390	0.46	2.24	$2.1\cdot10^8$	$2.4\cdot10^8$
Толуол	2.38	1.4961	28640	22180	6460	0.54	2.60	$2.1\cdot10^8$	$1.8\cdot10^8$
Ксилол	2.57	1.5055	28620	22020	6600	0.56	2.34	$2.4\cdot10^8$	$1.9\cdot10^8$
Хлороформ	4.70	1.4459	29400	21980	7420	0.54	2.73	$2.0\cdot10^8$	$1.7\cdot10^8$
Бутилацетат	5.01	1.394	29040	21940	7100	0.62	3.13	$2.0\cdot10^8$	$1.2\cdot10^8$
Этилацетат	6.02	1.3723	29080	21850	7230	0.55	3.12	$1.8\cdot10^8$	$1.4\cdot10^8$
Метиленхлорид	8.90	1.4242	28620	21950	6670	0.54	2.73	$2.0\cdot10^8$	$1.7\cdot10^8$
Ацетонитрил	36.2	1.3441	29280	21110	8170	0.48	3.42	$1.4\cdot10^8$	$1.5\cdot10^8$
Диметилформамид	36.7	1.4303	29020	20400	8620	0.28	2.04	$1.4\cdot10^8$	$3.5\cdot10^8$

* ε и n – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя; ν_a, ν_f и $\Delta\nu_{ST}$ – положения максимумов в спектрах поглощения и флуоресценции, Стоксовский сдвиг флуоресценции (см$^{-1}$); φ_f – квантовый выход флуоресценции; τ_f – время жизни флуоресценции (нс); k_f и k_d – константы скорости первичных фотофизических процессов – испускания флуоресценции и безызлучательной дезактивации возбужденного состояния (с$^{-1}$), вычисленные по соотношениям $k_f = \varphi_f / \tau_f$ и $k_d = (1-\varphi_f)/\tau_f$.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, для соединения **1b** характерны достаточно высокие квантовые выходы люминесценции, не очень существенно снижающиеся в растворителях высокой полярности. Времена затухания флуоресценции также достаточно велики и даже в высокополярных растворителях не ниже 2 нс. Эти факты свидетельствуют об отсутствии сколько-нибудь серьезного негативного влияния $n\pi^*$-состояний, вносимых в систему термов этой молекулы при введении кумаринового фрагмента, на спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений. По-видимому, триплетные уровни $n\pi^*$-типа, локализованные на карбонильной группе кумаринила, лежат по энергии значительно выше нижнего синглетного возбужденного состояния молекул **1–5** (a,b), и интеркомбинационная конверсия с их участием не может конкурировать с флуоресценцией при комнатной температуре. Возможно, эффективность интеркомбинационной конверсии в условиях

термической активации будет повышаться, приводя к снижению квантового выхода и времени жизни испускания, однако подобные исследования выходят за рамки настоящей работы.

Стоксовы сдвиги флуоресценции соединения **1b** даже в неполярных растворителях достаточно велики, что может быть интерпретировано как свидетельство изменения конформации этой молекулы в возбужденном состоянии. Впрочем, причиной этого также может быть и перераспределение интенсивности отдельных колебательных компонент в спектре испускания, обусловливающее подробно рассмотренное нами ранее [25] кажущееся увеличение Стоксова сдвига незамещенного 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола по сравнению с его оксазольным аналогом.

Оценка величины дипольного момента в возбужденном состоянии μ_e показала существенное увеличение полярности молекулы **1b**: дипольный момент возрос от 3.9 D (S_0, μ_G) до 9.4 D (S_1^*), при этом векторная разность $\Delta\mu = \mu_e - \mu_G$ составила 7.9 D. Это приблизительно соответствует перемещению 0.2–0.25 *e*, если считать пироновый цикл основным электроноакцепторным, а метоксизамещенное боковое бензольное кольцо – электронодонорным центром (расстояние между полюсами вектора $\Delta\mu$ усреднялось по четырем возможным конформациям соединения **1b**). Для сравнения, абсолютная величина вектора $\Delta\mu$ для *пара*-OCH_3-замещенного 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола всего 3.8 D и только для соответствующего *пара*-$N(CH_3)_2$ производного достигает 7.6 D [26].

Таким образом, введение кумаринового ядра в молекулу *орто*-метокси- (а значит и *орто*-гидрокси)производного 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола действительно приводит к существенному усилению внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, что, в соответствии с выводами [18–20], должно заметно повлиять на спектральные характеристики исследуемых *орто*-гидроксипроизводных. При этом возможные негативные (с точки зрения эффективности люминесценции) последствия от внесения (в систему энергетических состояний молекул **1–5**) уровней $n\pi^*$-типа, локализованных на группе CO кумаринового фрагмента, по-видимому, проявляться не будут.

Основные спектральные характеристики и параметры первичных фотофизических процессов, протекающих в возбужденных состояниях исследуемых соединений, представлены в табл. 2. Несколько неожиданным для нас оказалось отсутствие длинноволнового излучения в случае фототаутомерных форм, наличия которого мы ожидали у *орто*-гидроксипроизводных **1a–5a**: положение и даже форма полос в их спектрах испускания мало отличались от характерных для модельных *орто*-метоксипроизводных **1b–5b**. Имеющая место определенная асимметрия спектральных полос оказалась подобной для обеих групп соединений. По нашему мнению, это обусловлено не наличием в спектре еще одной малоинтенсивной полосы флуоресценции продукта реакции ВМФПП, а лишь проявлением колебательной структуры. Попытки обнаружить излучение фототаутомерных форм, которые могли бы образоваться в случае соединений **1a–5a** и проявиться в их времяразрешенных спектрах флуоресценции, также оказались неудачными.

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики производных кумаринилфенилоксадиазола*

Соединение	Растворитель	ν_a	ν_f	$\Delta\nu_{ST}$	φ_f	τ_f	k_f	k_d
1a	Толуол	28120	23100	5020	0.12	0.44	$2.7\cdot10^8$	$2.0\cdot10^9$
	Диоксан	28620	22210	6410	0.009	–	–	–
	Ацетонитрил	28960	21820	7150	0.003	–	–	–
	Диметилформамид	28840	21600	7240	0.0003	–	–	–
1b	Толуол	28640	22180	6460	0.54	2.60	$2.1\cdot10^8$	$1.8\cdot10^8$
	Ацетонитрил	29280	21110	8170	0.48	3.42	$1.4\cdot10^8$	$1.5\cdot10^8$
	Диметилформамид	29020	20400	8620	0.28	2.04	$1.4\cdot10^8$	$3.5\cdot10^8$
2a	Толуол	25340	21080	4260	0.11	0.74	$1.5\cdot10^8$	$1.2\cdot10^9$
	Ацетонитрил	25660	21360	4300	0.07	0.37	$1.9\cdot10^8$	$2.5\cdot10^9$
	Диметилформамид	25500	21240	4260	0.03	0.42	$1.0\cdot10^8$	$2.3\cdot10^9$
2b	Толуол	25660	21200	4460	0.53	3.43	$1.5\cdot10^8$	$1.4\cdot10^8$
	Ацетонитрил	26140	21390	4750	0.74	3.85	$1.9\cdot10^8$	$0.7\cdot10^8$
	Диметилформамид	26080	21020	5060	0.55	3.60	$1.5\cdot10^8$	$1.3\cdot10^8$
3a	Толуол	26960	22040	4920	0.13	0.86	$1.5\cdot10^8$	$1.0\cdot10^9$
	Ацетонитрил	27220	22320	4900	0.09	0.36	$2.5\cdot10^8$	$2.5\cdot10^9$
	Диметилформамид	27220	22250	4970	0.05	0.24	$2.1\cdot10^8$	$4.0\cdot10^9$
3b	Толуол	27380	21620	5760	0.58	2.48	$2.3\cdot10^8$	$1.7\cdot10^8$
	Ацетонитрил	27860	22420	5440	0.74	2.59	$2.9\cdot10^8$	$1.0\cdot10^8$
	Диметилформамид	27500	22090	5410	0.78	2.49	$3.1\cdot10^8$	$0.8\cdot10^8$
4a	Толуол	23280	20720	2560	0.48	2.34	$2.1\cdot10^8$	$2.2\cdot10^8$
	Ацетонитрил	22850	20380	2470	0.42	1.58	$2.7\cdot10^8$	$3.7\cdot10^8$
	Диметилформамид	22760	20000	2760	0.31	1.48	$2.1\cdot10^8$	$4.7\cdot10^8$
4b	Толуол	23760	20730	3030	0.49	2.33	$2.1\cdot10^8$	$2.2\cdot10^8$
	Ацетонитрил	23240	20370	2870	0.53	2.08	$2.5\cdot10^8$	$2.3\cdot10^8$
	Диметилформамид	23120	20100	3020	0.44	1.82	$2.4\cdot10^8$	$3.1\cdot10^8$
5a	Толуол	22480	20300	2180	0.42	2.64	$1.6\cdot10^8$	$2.2\cdot10^8$
	Ацетонитрил	21830	19700	2130	0.55	3.36	$1.6\cdot10^8$	$1.4\cdot10^8$
	Диметилформамид	21780	19460	2320	0.46	3.66	$1.3\cdot10^8$	$1.5\cdot10^8$
5b	Толуол	22920	20460	2460	0.43	2.57	$1.7\cdot10^8$	$2.2\cdot10^8$
	Ацетонитрил	22220	19890	2330	0.52	3.14	$1.7\cdot10^8$	$1.5\cdot10^8$
	Диметилформамид	22120	19650	2470	0.48	3.02	$1.6\cdot10^8$	$1.7\cdot10^8$

* Обозначения те же, что в табл. 1.

Вместе с тем обнаружено значительное падение квантового выхода флуоресценции соединений **1a–3a** по сравнению с их метоксианалогами, практически не наблюдаемое для диметиламино- и хинолизинилпроизводных **4a** и **5a**. Следует также отметить близость спектральных характеристик систем **4a,b** и **5a,b** в растворителях различной полярности. Это говорит о крайне малом влиянии на их флуоресцентные свойства возможно образующихся нелюминесцирующих TICT-состояний, которые традиционно рассматриваются в качестве основной причины снижения эффективности люминесценции ароматических диалкиламинопроизводных в полярных растворителях [27, 28]. Таким образом, можно выдвинуть предположение, что за падение интенсивности испускания соединений **1a–3a** в основном ответственны ВМФПП и последующее эффективное внутримолекулярное тушение флуоресценции образующихся фототаутомерных форм. Определить эффективность фотопереноса протона в исследуемом ряду соединений позволяют, к сожалению, лишь косвенные методы, так как более или менее достоверная прямая оценка скорости

этого процесса по данным кинетики флуоресценции возможна только в том случае, когда наблюдается испускание нормальной и фототаутомерной форм.

К первичным фотопроцессам, приводящим к "расходованию" возбужденных метоксипроизводных, относятся флуоресценция (константа скорости k_f^M) и различные безызлучательные процессы, например внутренняя и интеркомбинационная конверсия (константа скорости k_d^M). О протекании последних говорит тот факт, что для соединений **1b–5b** квантовые выходы флуоресценции заметно меньше единицы; время жизни возбужденного состояния метоксипроизводного зависит от констант скорости первичных фотофизических процессов:

$$1/\tau_M = k_f^M + k_d^M. \quad (1)$$

Для гидроксипроизводных к указанным фотофизическим процессам, приводящим к рассеиванию энергии электронного возбуждения нормальной формы, добавляется первичный фотохимический процесс – реакция фотопереноса протона (константа скорости k_{ESIPT}). Аналогичное соотношение может быть получено для времени затухания флуоресценции возбужденной нормальной формы:

$$1/\tau_{OH} = k_f^{OH} + k_d^{OH} + k_{ESIPT}. \quad (2)$$

Если предположить, что константы скорости первичных фотопроцессов в рядах гидрокси- и метоксипроизводных достаточно близки друг к другу ($k_f^{OH} \sim k_f^M$ и соответственно $k_d^{OH} \sim k_d^M$), то скорость фотопереноса протона может быть оценена из комбинации выражений (1) и (2):

$$k_{ESIPT} = (\tau_M/\tau_{OH} - 1)/\tau_M. \quad (3)$$

Полученные таким образом оценки для растворов в толуоле приведены в табл. 3. Высокоосновные полярные растворители, как и протонодонорные растворители, были исключены из рассмотрения, поскольку они могут образовывать с молекулами исследуемых гидроксипроизводных межмолекулярные водородные связи. В подобных сольватных комплексах внутримолекулярный фотоперенос протона становится невозможным [1–8], следовательно, для растворителей, образующих межмолекулярные водородные связи, необходимо рассматривать более сложную схему первичных фотофизических, а также внутри- и межмолекулярных фотохимических процессов, анализ которой выходит за рамки данной публикации.

Альтернативная косвенная оценка скорости ВМФПП возможна, если принять, что основным безызлучательным процессом, приводящим к расходованию нормальных форм соединений **1a–5a**, является фотоперенос протона, а остальные возможные безызлучательные процессы не могут с ним конкурировать [1–8, 29] (впрочем, для **4a** и **5a** это предположение, по-видимому, не является справедливым). Тогда

$$k_{ESIPT} = 1/\tau_{OH} - k_f^{OH}. \quad (4)$$

Величины k_f^{OH} оценены из спектров поглощения согласно [30] (табл. 4), k_f^M и k_{ESIPT} получены по формулам (3) и (4). Константы скорости фотопереноса протона для кумаринилпроизводных дифенилоксадиазола кажутся несколько заниженными по сравнению с аналогичными величинами для исследованных нами производных оксазола и оксадиазола [18–20], а также с известными из литературы [1–8]. С одной

Таблица 3

Константы скорости* внутримолекулярного фотопереноса протона (k_{ESIPT}) в *орто*-гидроксипроизводных 1a–5a в толуоле

орто-Гидроксипроизводные			*орто*-Метоксипроизводные			k_{ESIPT} (формула)	
Соединение	τ_f^{OH}	k_f^{OH} (ЭСП)	Соединение	τ_f^{M}	k_f^{M} (ЭСП)	(3)	(4)
1a	0.44	$2.85 \cdot 10^8$	**1b**	2.60	$2.80 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^9$
2a	0.74	$2.60 \cdot 10^8$	**2b**	3.43	$2.02 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^9$
3a	0.86	$2.62 \cdot 10^8$	**3b**	2.48	$3.37 \cdot 10^8$	$7.7 \cdot 10^8$	$9.1 \cdot 10^8$
4a	2.34	$2.31 \cdot 10^8$	**4b**	2.33	$2.45 \cdot 10^8$	–	($2.0 \cdot 10^8$)
5a	2.64	$2.28 \cdot 10^8$	**5b**	2.57	$2.33 \cdot 10^8$	–	($1.5 \cdot 10^8$)

* k_f (ЭСП) – константы скорости испускания флуоресценции, оцененные по электронным спектрам поглощения согласно [30]. В скобках приведены оценки, для которых не соблюдается принятое при выводе формулы (4) допущение о превышении скорости ВМФПП над скоростями остальных первичных фотопроцессов.

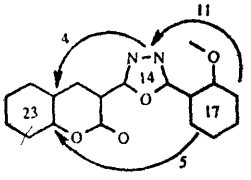
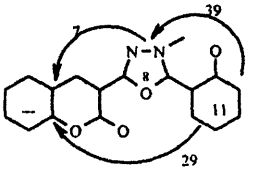
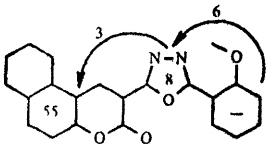
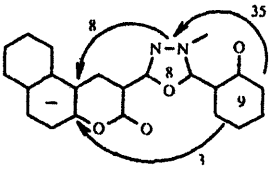
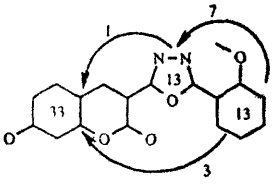
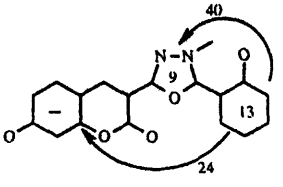
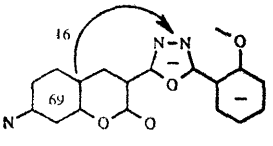
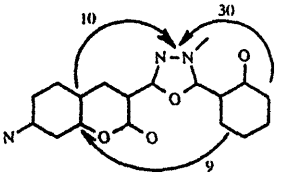
стороны, это обстоятельство может быть вызвано уменьшением основности протоноакцепторных атомов N оксадиазольного цикла в результате введения электроноакцепторного кумаринового фрагмента, которое, в свою очередь, снижает вероятность фотопереноса протона. Кроме того, нельзя отрицать, что допущения при выводе соотношений (3) и (4) являются достаточно грубыми, хотя вряд ли можно предположить, что ошибка в выполненных оценках даже в самых неблагоприятных случаях превысит 50%. Тем не менее, тенденция к снижению скорости фотопереноса протона в ряду соединений **1a–5a** с увеличением электронодонорного характера заместителя, введенного в кумариновый фрагмент изучаемых молекул, прослеживается по данным табл. 3 достаточно явно.

Для выяснения причин описываемых явлений и подтверждения сделанных на качественном уровне предположений нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках π-электронного метода ППП КВ со специальным набором параметров [31], показавшим свою применимость и эффективность для описания спектральных свойств и характера перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии молекулярных систем с ВМФПП [18–20]. Были рассчитаны также специальные квантово-химические индексы – числа локализации электронного возбуждения L_i и числа переноса заряда (ПЗ) l_{ij} [32] (табл. 4). В молекулах **1a–5a** условно были выделены три структурных фрагмента: кумариновый, оксадиазольный и *орто*-гидроксибензольный. На диаграммах табл. 4 общая локализация электронного возбуждения показана над соответствующими фрагментами. Числа ПЗ, характеризующие внутрифрагментное перемещение электронной плотности, помещены внутрь фрагментов, числа межфрагментного ПЗ расположены около стрелок, показывающих направление переноса электронной плотности при переходе в возбужденное состояние.

Как уже было отмечено, введение в молекулу диарилоксадиазола кумаринового ядра существенно изменяет характер внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. Имеющий значительные размеры

Таблица 4

Квантово-химические расчеты нормальных и фототаутомерных форм соединений 1а–4а с определением чисел локализации электронного возбуждения и чисел переноса заряда [32]

Соединение	Нормальная форма*			Фототаутомерная форма	
	$\nu_{S0\text{-}S1}$	Δq_O	схемы перераспределения электронной плотности	$\nu_{S0\text{-}S1}$	схемы перераспределения электронной плотности
1а	29080	0.086	36.0 33.8 30.2 	19160	21.0 33.0 46.1 
2а	27000	0.028	67.4 21.9 10.7 	18810	24.9 30.8 44.3 
3а	28760	0.065	43.8 31.9 24.3 	19570	19.0 34.1 46.9 
4а	23630	0.004	80.3 15.3 4.4 	19410	33.8 31.3 34.9 

* $\nu_{S0\text{-}S1}$ – относительные энергии возбужденных состояний (см$^{-1}$); Δq_O – изменения заряда на атоме О гидроксильной группы в нормальной форме, отражающие увеличение кислотности гидроксигруппы при переходе в возбужденное состояние (изменения основности оксадиазольного цикла оказались во всех случаях примерно одинаковыми). Комментарии к молекулярным диаграммам приведены в тексте статьи.

кумариновый фрагмент начинает играть заметную роль в формировании возбужденных состояний соединений **1–5** – общая локализация электронного возбуждения на нем оказывается достаточно высокой для всех изучаемых молекул. В отличие от *орто*-гидроксипроизводных дифенилоксазола и оксадиазола, в которых в перераспределении электронной плотности при электронном возбуждении принимают участие, главным

образом, гетероцикл и боковое бензольное кольцо с введенной в *орто*-положение гидроксильной группой, в ряду **1–4** вклад кумаринового ядра во всех случаях достаточно велик. Как и в рядах производных оксазола и оксадиазола, у исследуемой группы соединений проявляется тенденция к уменьшению ПЗ с бокового 2-бензольного кольца на остальную часть молекулы при усилении электронодонорного характера заместителей, введенных в противоположное кольцо-5.

Отмеченное уменьшение ПЗ в конечном счете приводит к падению скорости ВМФПП [18–20]. Более того, в исследуемом ряду соединений этот эффект усугубляется снижением локализации электронного возбуждения на боковом фениле при введении донорных заместителей в кумариновый фрагмент или при расширении его π-системы (например, в результате аннелирования, соединение **2**). В случае диалкиламинопроизводных этот эффект проявляется настолько сильно, что можно утверждать, что боковое бензольное кольцо соединений **4** и **5** практически не принимает участия в формировании возбужденного состояния: общая локализация на этом фрагменте ~4%. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что фотоперенос протона должен существенно тормозиться при введении электронодонорных заместителей, вплоть до полного блокирования в диметиламино-, а тем более в хинолизинилзамещенном *орто*-гидроксикумаринилфенилоксадиазоле.

Введение кумаринового ядра существенно изменяет также характер внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в продукте реакции ВМФПП – фототаутомерной форме. В результате фотопереноса протона на боковом бензольном кольце возникает существенный избыток электронной плотности, который затем перераспределяется с участием остальной части молекулы. В одной из наших работ [20] высказано предположение о связи эффективности тушения флуоресценции в фототаутомерной форме с интенсивностью внутримолекулярного межфрагментного ПЗ в ней. Введение электроноакцепторного кумаринового ядра, по данным расчетов, существенно усиливает обсуждаемое перераспределение электронной плотности, которое для исследуемых соединений в 1.5–2 раза выше, чем для изучавшихся ранее производных оксазола и оксадиазола [20]. В случае диалкиламинопроизводных наличие столь сильных электронодонорных заместителей в противоположной части молекулы могло бы лишь незначительно уменьшить подобное перераспределение зарядов. Таким образом, на основании результатов проведенных расчетов можно прогнозировать существенное увеличение эффективности внутримолекулярного тушения флуоресценции фототаутомерных форм изучаемых соединений.

Экспериментальные данные (табл. 2, 3) подтверждают высказанные предположения. Так, отсутствие полос испускания для фототаутомерных форм **1а–3а** обусловлено значительным увеличением эффективности их безызлучательной дезактивации, в то время как отсутствие ВМФПП в соединениях **4а** и 5а отражает еще и локализацию электронного возбуждения преимущественно на их 7-диалкиламинозамещенных кумариновых фрагментах. Возрастание эффективности флуоресценции по

Таблица 5

Некоторые физико-химические характеристики синтезированных производных кумаринилфенилоксадиазола

Соединение	Брутто-формула (молекулярная масса)	Найдено N, % / Вычислено N, %	Т. пл., °С	ИК спектры, ν, см$^{-1}$ (отнесение)	Спектры ЯМР ^{1}H, химический сдвиг, δ, м. д. (отнесение)				Выход, %
					1H, с, OH	1H, с, 4-H	$H_{аром}$	другие протоны	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1a	$C_{17}H_{10}N_2O_4$ (306.28)	9.23 / 9.15	229–231	3155 (O-H) 1744 (C=O) 1607 C=C)	10.15	9.01	7.04 (1H, т, 4'-H); 7.09 (1H, д, 3'-H) 7.40–7.49 (3H, м, 6-,7-,8-H) 7.74 (1H, т, 5'-H); 7.89 (1H, д, 6'-H) 7.96 (1H, д, 5-H)	–	79
1b	$C_{18}H_{12}N_2O_4$ (320 30)	8 71 / 8 75	157–159	1744 (C=O) 1606 (C=C)		8.91	7.17 (1H, т, 4'-H); 7.30 (1H, д, 3'-H) 7 46 (1H, т, 6-H); 7.50 (1H, д, 8-H) 7.64 (1H, т, 5'-H); 7.76 (1H, т, 7-H) 7.93 (1H, д, 6'-H); 8 00 (1H, д, 5-H)	3.95 (3H, с, $OC\underline{H}_3$)	57
2a	$C_{21}H_{12}N_2O_4$ (356.34)	7.89 / 7.86	246–248	3180 (O-H) 1744 (C=O) 1623, 1563 (C=C)	10.18	9.61	7.08 (1H, т, 4'-H); 7.12 (1H, д, 3'-H) 7.44 (1H, т, 5'-H) 7.59–7.68 (2H, м, 7-, 10-H) 7.80 (1H, т, 6-H) 8.01–8.10 (2H, м, 6'-, 5-H) 8.31 (1H, д, 8-H); 8.71 (1H, д, 9-H)	–	82
2b	$C_{22}H_{14}N_2O_4$ (370.36)	7.49 / 7.56	225–228	1735 (C=O) 1606, 1563 (C=C)	–	9.54	7.15 (1H, т, 4'-H); 7.24 (1H, д, 3'-H) 7.56–7.69 (3H, м, 5'-,7-,10-H) 7.80 (1H, т, 6-H); 8.00 (1H, д, 6'-H) 8.07 (1H, д, 5-H); 8.29 (1H, д, 8-H) 8.64 (1H, д, 9-H)	3.97(3H, с, $OC\underline{H}_3$)	78
3a	$C_{19}H_{14}N_2O_5$ (350.33)	8.09 / 8.00	259–260	3198 (OH) 3058, 2988 (CH) 1743 (C=O) 1615 (C=C)	10.11	8.90	6.96 (1H, д, 6-H); 7.03 (1H, с, 8-H) 7.07–7.14 (2H, м, 3'-,4'-H) 7.46 (1H, т, 5'-H); 7.84 (1H, д, 5-H) 7.89 (1H, д, 6'-H)	1.44 (3H, т, $OCH_2C\underline{H}_3$) 4.19 (2H, к, $OC\underline{H}_2CH_3$)	69

Таблица 5

Некоторые физико-химические характеристики синтезированных производных кумаринилфенилоксадиазола

Соединение	Брутто-формула (молекулярная масса)	Найдено N, % / Вычислено N, %	Т. пл., °С	ИК спектры, ν, см$^{-1}$ (отнесение)	Спектры ЯМР ^{1}H, химический сдвиг, δ, м. д. (отнесение)				Выход, %
					1H, с, OH	1H, с, 4-H	$H_{аром}$	другие протоны	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1a	$C_{17}H_{10}N_2O_4$ (306.28)	9.23 / 9.15	229–231	3155 (O-H) 1744 (C=O) 1607 C=C)	10.15	9.01	7.04 (1H, т, 4'-H); 7.09 (1H, д, 3'-H) 7.40–7.49 (3H, м, 6-,7-,8-H) 7.74 (1H, т, 5'-H); 7.89 (1H, д, 6'-H) 7.96 (1H, д, 5-H)	–	79
1b	$C_{18}H_{12}N_2O_4$ (320.30)	8.71 / 8.75	157–159	1744 (C=O) 1606 (C=C)	–	8.91	7.17 (1H, т, 4'-H); 7.30 (1H, д, 3'-H) 7.46 (1H, т, 6-H); 7.50 (1H, д, 8-H) 7.64 (1H, т, 5'-H); 7.76 (1H, т, 7-H) 7.93 (1H, д, 6'-H); 8.00 (1H, д, 5-H)	3.95 (3H, с, $OC\underline{H}_3$)	57
2a	$C_{21}H_{12}N_2O_4$ (356.34)	7.89 / 7.86	246–248	3180 (O-H) 1744 (C=O) 1623, 1563 (C=C)	10.18	9.61	7.08 (1H, т, 4'-H); 7.12 (1H, д, 3'-H) 7.44 (1H, т, 5'-H) 7.59–7.68 (2H, м, 7-, 10-H) 7.80 (1H, т, 6-H) 8.01–8.10 (2H, м, 6'-,5-H) 8.31 (1H, д, 8-H); 8.71 (1H, д, 9-H)	–	82
2b	$C_{22}H_{14}N_2O_4$ (370.36)	7.49 / 7.56	225–228	1735 (C=O) 1606, 1563 (C=C)	–	9.54	7.15 (1H, т, 4'-H), 7.24 (1H, д, 3'-H) 7.56–7.69 (3H, м, 5'-,7-,10-H) 7.80 (1H, т, 6-H); 8.00 (1H, д, 6'-H) 8.07 (1H, д, 5-H); 8.29 (1H, д, 8-H) 8.64 (1H, д, 9-H)	3.97(3H, с, $OC\underline{H}_3$)	78
3a	$C_{19}H_{14}N_2O_5$ (350.33)	8.09 / 8.00	259–260	3198 (OH) 3058, 2988 (CH) 1743 (C=O) 1615 (C=C)	10.11	8.90	6.96 (1H, д, 6-H), 7.03 (1H, с, 8-H) 7.07–7.14 (2H, м, 3'-,4'-H) 7.46 (1H, т, 5'-H), 7.84 (1H, д, 5-H) 7.89 (1H, д, 6'-H)	1.44 (3H, т, $OCH_2C\underline{H}_3$) 4.19 (2H, к, $OC\underline{H}_2CH_3$)	69

мере усиления электронодонорной способности введенных заместителей свидетельствует об уменьшении скорости фотопереноса протона в ряду H – OCH_3 – $N(C_2H_5)_2$-хинолизинилпроизводных, вплоть до практически полного его блокирования в двух последних случаях.

Принимая во внимание высокую эффективность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния молекул **1a–3a**, соединения этого типа представляются перспективными для использования в качестве УФ протекторов полимерных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные кумаринилфенил-1,3,4-оксадиазола синтезированы по описанному ранее методу [33]. В качестве исходных реагентов использованы замещенные 2-иминокумарин-3-карбоксамиды и гидразиды салициловой или 2-метоксибензойной кислот. Данные элементного анализа об азоте соответствуют вычисленным значениям (табл. 5).

ИК спектры синтезированных соединений в таблетках KBr при концентрации образца 1% зарегистрированы на спектрометре Specord M-80. В зарегистрированных ИК спектрах проявляется сильная полоса группы C=O лактонного цикла при 1719–1744 $см^{-1}$. В области 1578–1623 $см^{-1}$ наблюдаются полосы колебаний связей C=C, ароматических и гетероциклов. Кроме того, для *орто*-гидроксипроизводных характерно наличие слабой уширенной полосы колебаний ассоциированной связи O–H в области 3155–3230 $см^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian VXR-400 в ДМСО-d_6, с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. В спектрах ЯМР ^1H синтезированных соединений наблюдаются сигналы ароматических протонов в области 6.58–8.71 м. д. Синглетный сигнал протона в положении 4 кумаринового цикла проявляется в области 8.43–9.61 м. д. Сигнал протона группы OH наблюдается при 10.09–10.18 м. д. Для соответствующих метоксипроизводных этот сигнал исчезает и появляется синглетный сигнал метоксигруппы при 3.92–3.97 м. д.

Спектры поглощения измерены на спектрофотометрах Hitachi U-3210 и Specord M-40, спектры и квантовые выходы флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi-F4010. В качестве эталона при определении квантовых выходов флуоресценции использовался раствор бисульфата хинина в 1 н. H_2SO_4 (φ_f = 0.546) [34]. Во всех случаях вводилась квадратичная поправка на различия в показателях преломления измеряемого и эталонного растворов [35].

Кинетика и время-разрешенные спектры флуоресценции измерены на установке [36, 37], работающей в режиме счета фотонов в наносекундном диапазоне. Времена жизни флуоресценции рассчитывались с использованием нелинейного метода наименьших квадратов [38, 39]. Для оценки дипольного момента молекулы **1b** в основном состоянии квантово-химические расчеты проведены полуэмпирическим методом AM1 с оптимизацией геометрии различных планарных конформаций этого соединения, отличающихся взаимной ориентацией кумаринового фрагмента, оксадиазольного цикла и *орто*-метоксизамещенного фенильного фрагмента. Эффективный дипольный момент структуры **1b** (~3.9 D) оценен как взвешенное среднее геометрическое дипольных моментов четырех возможных конформаций, взятых со статистическими весами, обратными квадратам разностей их теплот образования, причем вес наиболее энергетически выгодного конформера приравнен единице. Радиус Онзагеровской полости принят равным радиусу сферы, в которую может быть помещен конформер, имеющий максимальный линейный размер (7.2 Å). Квантово-химические расчеты в π-электроном приближении проведены методом ППП КВ с учетом до 100 однократно возбужденных конфигураций и использованием набора полуэмпирических параметров [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.Weller, *Progr. React. Kinet.*, 1, 188 (1961).
2. W. Klopffer, *Adv. in Photochem.*, 10, 311 (1977).
3. J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **12**, 131 (1976).
4. И. Ю. Мартынов, А. Б. Демянко и Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, *Успехи химии*, **46**, 3 (1977).
5. S. J. Formosinho, L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **75**, 21 (1993).

6. S. M. Ormson, R. G. Brown, *Progr. React. Kinet.*, **19**, 45 (1994).
7. D. LeGourrierec, S. M. Ormson, R. G. Brown, *Progr. React. Kinet.*, **19**, 211 (1994).
8. A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.*, **207**, 477 (1996).
9. M. E. Kletskii, A. A. Milov, A. V. Metelitsa, M. I. Knyazhansky, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **110**, 267 (1997).
10. M. L. Martinez, W. C. Cooper, P. T. Chou, *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 151 (1992).
11. J. M. Kaufmann, P. T. Litak, W. J. Boyko, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 1541 (1995).
12. J. Rieker, E. Lemmert-Schmitt, G. Goeller, M. Roessler, G. J. Stueber, H. Schettler, H. E. A. Kramer, J. J. Stezowski, H. Hoier, S. Henkel, A. Schmidt, H. Port, M. Wiechmann, J. Rody, G. Rytz, M. Stiongo, J.-L. Birbaum, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10225 (1992).
13. G. J. Stueber, M. Kieninger, H. Schetter, W. Busch, B. Goeller, J. Franke, H. E. A. Kramer, H. Hoier, S. Henkel, P. Fisher, H. Port, T. Hirsch, G. Rytz, J.-L. Birbaum, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10097 (1995).
14. M. Kasha, *Acta Phys. Polon.*, A, **71**, 717 (1987).
15. D. A. Patthenopolous, D. McMorrow, M. Kasha, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2668 (1991).
16. P. T. Chou, M. L. Martinez, J. H. Clements, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 395 (1993).
17. F. Vollmer, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **95**, 143 (1996).
18. А. О. Дорошенко, Е. А. Посохов, В. М. Шершуков, В. Г. Митина, О. А. Пономарев. *Химия высоких энергий*, 31, 395 (1997).
19. A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, V. M. Shershukov, *XVIIIth Intern. Conf. on Photochem.*, 3–8 August 1997, Warsaw, Poland, 1997, 211.
20. A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, A. A. Verezubova, L. M. Ptyagina, *The Jablonski Centennial Conf. on Luminescence and Photophysics*, 23–27 July, 1998, Torun, Poland, 1998, 217.
21. А. О. Дорошенко, В. В. Иванов, С. Н. Коваленко, И. А. Журавель, С. Н. Ярмоленко, О. А. Пономарев, *Хим. физика*, 16, № 11, 40 (1997).
22. Н. Г. Бахшиев. *Оптика и спектроскопия*, **13**, 43 (1962).
23. Н. Г. Бахшиев, *Оптика и спектроскопия*, **19**, 345 (1965).
24. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
25. А. О. Дорошенко, В. Г. Скрипкина, Е. А. Посохов, Е. Н. Обухова, В. М. Шершуков, *ХГС*, 988 (1997).
26. Н. А. Попова, Э. Г. Юшко, Б. М. Красовицкий, В. И. Минкин, А. Э. Любарская, М. Л. Гольдберг, *ХГС*, 26 (1983).
27. Z. R. Grabowski, *Acta Phys. Polon.*, A, 71, 743 (1987).
28. F. Vollmer, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol.*, **95**, 143 (1996).
29. P. T. Smith, K. A. Zaklika, K. Thakur, G. C. Walker, K. Tominaga, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10465 (19[illegible])
30. А. Н. Теренин, *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*, Наука, Ленинград, 1967.
31. J. Griffith, *Dyes Pigm.*, 3, 211 (1982).
32. А. В. Лузанов, *Успехи химии*, 49, 2086 (1980).
33. С. Н. Коваленко, К. М. Сынник, В. М. Никитченко, С. В. Русанова, В. П. Черных, А. О. Порохняк, *ХГС*, 19[illegible] (199[illegible])
34. W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, 65, 229 (1961).
35. S. I. Kotelevskiy, *J. Lumin.*, 79, 211 (1998).
36. О. А. Пономарев, А. А. Дорошенко, В. Г. Митина, *Хим. физика*, **8**, 1369 (1989).
37. A. O. Doroshenko, A. S. Kitchenko, V. G. Mitina, O. A. Ponomaryov, *J. Photochem. Photobiol.*, **94**, 15 (1996)
38. W. R. Ware, L. J. Doemeny, T. L. Nemzek, *J. Chem. Soc.*, **77**, 2038 (1973).
39. С. К. Башарин, Г. А. Г[illegible]ко, Н. Н. Кивач, С. А. Маскевич, А. А. Маскевич, В. Р. Удовыдченко, *Журн. прик. спектроскопии*, 52, 48 (1990).

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина, Харьков 61077, Украина

Поступило в редакцию 28.05.99

[a]*Украинская фармацевтическая академия,*
Харьков 61001
e-mail: andrey.o.doroshenko@univer.kharkov.ua