

UDC 544.431.13 + 535.372 + 574.814.1

E. Sanin, PhD student
 V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv,
 SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv,
 A. Novikov, PhD
 National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
 A. Roshal, Dr. Hab.
 V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv,
 SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv

INVESTIGATIONS OF BIS-CHROMOPHORE SYSTEMS: RELATIONSHIP BETWEEN SPECTRAL BEHAVIOUR AND CHARGE TRANSFER IN 2-(3-COUMAROYL)-BENZOPYRYLIUM PERCHLORATES

The dependence of spectral properties and interfragmental charge transfer (ICT) on excitation, relaxation and excited state deactivation of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates has been analyzed. It was found that the positions of emission bands and rate constants of radiationless deactivation linearly correlate with ICT upon excited state deactivation, and Stokes' shifts of fluorescence demonstrate linear dependence on ICT upon structural relaxation in the excited state.

Key words: coumarin derivatives, benzopyrylium cation, electronic spectroscopy, charge transfer.

Introduction. Bis-chromophore systems are suitable models for photometric investigations of the interfragmental charge transfer and energy transfer, as well as they could be used for construction of new indicators, photochromes and biological probes [1]. The present work is devoted to investigations of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates (CBP) – bis-chromophore systems including coumarin (**C**) and benzopyrylium (**BP**) fragments (Scheme

1). The majority of dyes containing coumarin chromophore have high quantum yields of fluorescence, that's why they are frequently used as fluorescent markers and indicators [2; 3]. Coumarin derivatives often demonstrate solvatochromic effects [2; 4], that permits to use them as medium polarity sensors. Benzopyrylium derivatives are sensitive to medium nucleophilicity, demonstrate photochromism and have a pH-dependent fluorescence [5].

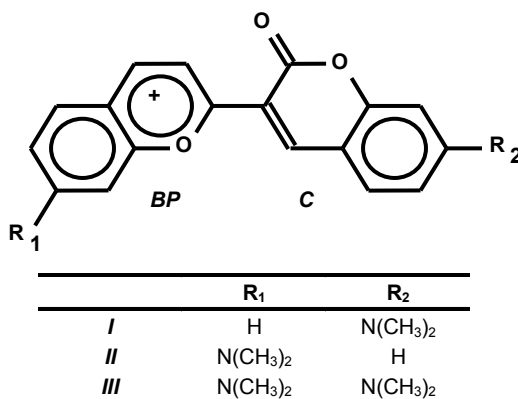


Fig. 1. Structures of the investigated CBP.

The dihedral angle between **C** and **BP** in the CBP cations is close to zero that ensures maximal coupling of the fragments. The linkage of **C** and **BP** leads to the transfer of negative charge from **C** to **BP** fragment that results in the growth of the positive charge on the coumarin moiety. The electronic structure of the fragments, thus, differs from that of the unconnected benzopyrylium and coumarin chromophores, which explains the unusual spectral behaviour of the CBP cations. The excitation of CBP changes electron-donating and electron-withdrawing properties of **C** and **BP** that leads to an additional interfragmental charge transfer (ICT).

The present work was aimed to investigate the electronic structure and spectral properties of CBP dimethylamino derivatives with different redistribution of the positive charge between fragments in the ground state and ICT upon excitation.

Results and discussion. Theoretical estimations of charge redistribution between **C** and **BP** in the ground state and upon excitation were carried out using DFT and TD DFT methods. The charge redistribution in the ground state was determined relatively to a model CBP system, where the dihedral angle between **C** and **BP** is 90°, and the charge on **BP** fragment is +1. The value $1 - q_{BP}$ corresponds to the quantity of negative charge going from **C** to **BP** fragment. The interfragmental charge transfer upon excitation was

calculated relatively to the charge on the **BP** fragment in the ground state. The obtained results are listed in Table 1.

In the case of non-substituted CBP investigated previously [6], **BP** has charge +0.706e corresponding to the transfer of 0.294e from **C** to **BP**, followed by the CBP ion flattening. The introduction of the electron-donating dimethylamino group in **C** increases the electron-donating ability of this fragment, whereas the dimethylamino group connected to **BP** decreases its electron-accepting ability.

In the result, **I** with the dimethylamino group introduced to **C** demonstrates a substantial growth of the interfragmental redistribution of the positive charge (the charge on BP is +0,589 e), and, when the dimethylamino group is connected to **BP**, the delocalization of the positive charge is minimal, and the charge on **BP** (+0,793e) is higher than in unsubstituted CBP. **III** with dimethylamino groups in both **C** and **BP** fragments shows similar charge redistribution to that for unsubstituted CBP, although the N(CH₃)₂ group in **C** demonstrates higher electron-donating ability.

In the Franck-Condon excited state ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) the influence of dimethylamino groups increases. The data in Table 1 show that the intensity of ICT upon excitation linearly depends on the redistribution of positive charge in the ground state (Fig. 2): the higher the charge on the BP fragment, the lower the ICT. In the case of **II** with the maximal positive charge on **BP**, ICT C→BP upon excitation is blocked.

Table 1

Charges on the benzopyrylium fragment, inter-fragmental charge transfer (ICT) and dipole moments in the ground and excited states obtained by DFT/TD DFT methods*

	Charges on the benzopyrylium fragment, (\bar{e})				ICT upon excitation, (\bar{e})	ICT upon relaxation in the excited state, (\bar{e})	ICT upon excited state deactivation, (\bar{e})	$\Delta\mu_{S_0 \rightarrow S_1^{FC}}$, (D)
	S_0	S_1^{FC}	S_1	S_0^{NR}				
<i>I</i>	0.589	0.487	0.505	0.666	0.102	-0.018	-0.161	0.67
<i>II</i>	0.793	0.797	0.891	0.734	-0.004	-0.094	0.157	1.59
<i>III</i>	0.685	0.637	0.543	0.741	0.048	0.094	-0.198	1.90

*Positive charges are given for the ground state (S_0), Frank-Condon excited state (S_1^{FC}), relaxed excited state (S_1) and non-relaxed excited state (S_0^{NR}). ICT values correspond to the transfer of the negative charge from coumarin to benzopyrylium fragment.

$\Delta\mu_{S_0 \rightarrow S_1^{FC}}$ – dipole moment changes upon excitation ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$).

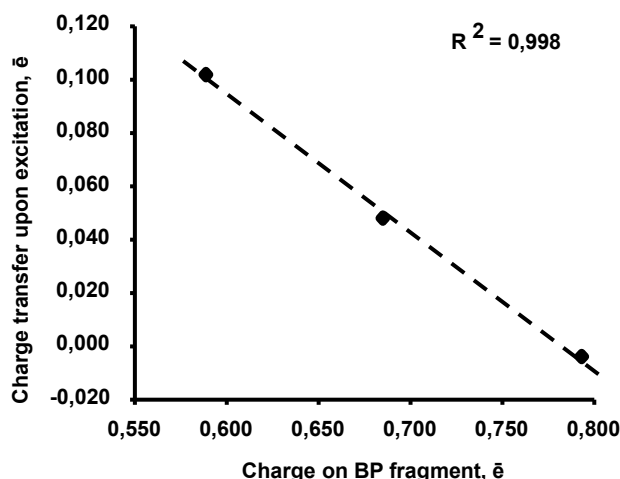


Fig. 2. Plot of the $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$ charge transfer against the value of positive charge on BP

During the structural relaxation process in the excited state ($S_1^{FC} \rightarrow S_1$) directions and intensities of ICT are individual for each compound. No dependence of ICT on the charges on fragments in S_0 and S_1^{FC} was found.

ICT upon excited state deactivation ($S_1 \rightarrow S_0^{NR}$) is proportional ($R^2 = 0.981$) to the sum of charges transferred upon excitation ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) and excited-state structural relaxation

process ($S_1^{FC} \rightarrow S_1$), but it occurs in the opposite direction. The dependence found can be described by the following equation: $\Delta q(S_1 \rightarrow S_0^{NR}) = -0.636 \times (\Delta q(S_0 \rightarrow S_1^{FC}) + \Delta q(S_1^{FC} \rightarrow S_1))$.

To estimate the relationship between ICT processes upon excitation, relaxation, deactivation of the excited state and spectral behaviour, we have measured spectral parameters of CBP in dichloromethane and acetonitrile (Table 2).

Table 2

Spectral characteristics of CBP in dichloromethane and acetonitrile

	Solvent	λ_{abs} , (nm)	ν_{abs} , (cm^{-1})	λ_{fl} , (nm)	ν_{fl} , (cm^{-1})	$\Delta\nu_{st}$, (cm^{-1})	ϕ	τ , (ns)	$k_f \times 10^7$, (s^{-1})	$k_d \times 10^8$, (s^{-1})
<i>I</i>	CH ₂ Cl ₂	627	15950	689	14515	1435	0.12	2.8	4.3	3.1
	CH ₃ CN	612	16340	695	14390	1950	0.02	2.2	0.9	4.5
<i>II</i>	CH ₂ Cl ₂	554	18050	668	14970	3080	0.01	1.1	0.9	9.0
	CH ₃ CN	548	18250	683	14640	3610	0.009	1.5	0.7	6.6
<i>III</i>	CH ₂ Cl ₂	670	14925	695	14390	535	0.57	3.6	16.0	2.6
	CH ₃ CN	653	15315	700	14285	1030	0.35	2.4	15.0	2.7

* λ_{abs} , λ_{fl} – wavelengths of absorption and emission band maxima, ν_{abs} , ν_{fl} – wave numbers of absorption and fluorescence band maxima, $\Delta\nu_{st}$ – Stokes' shifts of fluorescence, ϕ , τ – quantum yield and lifetime of fluorescence, k_f and k_d – emission and rate constants of the radiationless deactivation.

The data presented in Table 2 show that long-wavelength bands in absorption spectra undergo a hypsochromic shift on going from dichloromethane to acetonitrile. Taking into account the growth of CBP dipole moment upon excitation (Table 1) the observed spectral phenomenon cannot be explained by influence of the medium polarity. The most probable cause of hypsochromic shift seems to be the formation of nucleophile complexes between the BP fragment and acetonitrile molecules, which were found earlier in solutions of 2-phenylbenzopyrylium salts [5, 7]. The strength of a nucleophile complex increases with a growth of positive charge on BP fragment. Upon excitation, the charge on BP decreases, therefore the stability of the nucleophile complex of CBP (and stabilizing effect of nucleophile solvent) must be lower in the excited state than in the ground one. This results in the increase of

the long-wavelength transition energy in the absorption spectra. In the case of *II*, where, according to the calculations, the positive charge delocalization upon excitation does not take place, the minimal hypsochromic shift in absorption spectra has been found.

On going to acetonitrile, *I* and *III* show bathochromic shifts of emission bands and, simultaneously, a substantial decrease of quantum yields of fluorescence and lifetimes in the excited state. *II* demonstrates a greater bathochromic shift of emission band under the increasing of medium polarity, however it has low fluorescence intensity independent on solvent nature. Stokes' shifts of fluorescence of *II* are 2-3 times greater, than those of *I* and *III*, which indicates more significant structural relaxation of *II* in the excited state.

It is worth to note a linear plot ($R^2 = 0.982$ for dichloromethane and 0.965 for acetonitrile) of the rate constants of the

Э. Санін, асп.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків,
А. Новиков, канд. хім. наук
Национальный технический университет "ХПИ", Харків,
А. Рошаль, канд. хім. наук
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ И ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПЕРХЛОРАТАХ 2-(3-КУМАРОИЛ)-БЕНЗОПИРИЛИЯ

Изучена зависимость спектральных свойств перхлоратов 2-(3-кумароил)-бензопирилия от интенсивности внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) при возбуждении, релаксации и дезактивации возбужденного состояния. Было установлено, что положения максимумов полос флуоресценции и константы скорости безызлучательной дезактивации линейно коррелируют с ВПЗ при дезактивации возбужденного состояния, а Стоксовы сдвиги флуоресценции демонстрируют линейную зависимость от величины ВПЗ при структурной релаксации в возбужденном состоянии.

Ключевые слова: производные кумаринов, катион бензопирилия, электронная спектроскопия, перенос заряда.

УДК 547.814.5

О. Шабликіна, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
Н. Шиманська, асп.,
Університет штату Північна Каліфорнія, США
В. Іщенко, канд. хім. наук,
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РЕАКЦИЯ МАНИХА В РЯДУ 3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИЗОКУМАРИНОВ

Розроблено метод одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів та 3-арил-3,4-дигідроізокумаринів шляхом дії аміналей формальдегіду на 3-фенілізокумарини та 3-феніл-3,4-дигідроізокумарини, що містять гідроксильні групи у фенільному заміснику

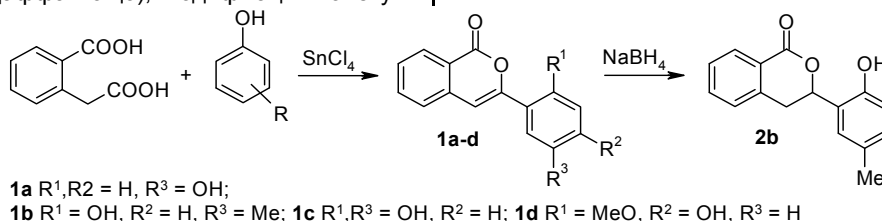
Ключові слова: ізокумарини (1H-ізохромен-1-они), аміналь, основи Маніха

Використання ізокумаринів (1H-ізохромен-1-онів) у синтезі різних класів органічних сполук обумовлене передусім лабільністю та високою реакційною здатністю α -піронового циклу. Так, давно відомі рециклізації ізокумаринів під дією N-нуклеофілів [1] є зручним методом для синтезу речовин ряду хіноліну, що є близькими за будовою до природних алкалоїдів [2]. Взаємодія ізокумаринів із електрофільними агентами, наприклад, заміщення в ароматичному ядрі, відбувається, як правило, зі збереженням ізокумаринової системи та вивчена значно менше, хоча могли б стати інструментом для одержання різноманітних функціоналізованих ізокумаринів.

Раніше нами була проведена реакція сульфохлорування 3-арилізокумаринів та одержано ряд сульфонілхлоридів та сульфоніламідів з ізокумариновим ядром [3]. Дана робота присвячена дослідженню амінометилування за Маніхом ізокумаринів, що містять активний до електрофільної атаки ароматичний замісник. Окрім можливості перетворення амінометильного фрагменту у інші функціональні групи (формільну або хлорометильну за реакцією Даффа тощо), модифікація молекул

шляхом амінометилування часто застосовується для підвищення розчинності та біологічної активності. Серед біологічно активних сполук з амінометильною групою варто згадати природний алкалоїд грамін (3-(диметиламінометил)індол) та препарат для стимуляції дихальної функції димефлін (ремифлін, 8-(диметиламінометил)-3-метил-7-метокси-2-фенілхромен-4-он).

Об'єктами дослідження були 3-(гідроксифеніл)ізокумарини **1a-d**, синтезовані ацилюванням за Фріделем – Крафтсом активних фенолів гомофталевою кислотою в присутності кислот Льюїса (наприклад, SnCl_4) з наступним замиканням піронового циклу [4]. Також, враховуючи те, що ізокумарини у природних об'єктах частіше зустрічаються у відновленій формі (гомаліцин, бергенін), через що 3,4-дигідроізокумарини вважаються більш перспективними в плані дослідження їх біологічної активності, нами була здійснена спроба амінометилування 3-арил-3,4-дигідроізокумарину **2b**. Останній легко отримати відновленням борогідридом натрію відповідного ізокумарину [5].



Провести амінометилування речовин **1a-d** у класичних для реакції Маніха умовах, тобто дією формальдегіду та вторинного аміну в кислому середовищі, не вдалося, ймовірно, з причини зниження активності вихідної сполуки внаслідок протонування. Тому для одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів нами було використано аміналі формальдегіду [6]. Реакція проходить при кип'ятінні у інертному полярному розчиннику (у даному випадку

– абсолютний діоксан, можливе використання тетрагідрофурану) за відносно короткий час (1.5–2 год) та з виходом 56–92%. Відмітимо, що одержані на базі ізокумаринів та дигідроізокумаринів основи Маніха, відповідно, **3a-c** та **5b, 6b** мають значно вищу, порівняно із вихідними сполуками, розчинність, особливо у кислому водному середовищі та у малополярних розчинниках (так, сполука **4b** була перекристалізована із гексану).