

02

## Взаимосвязь структуры и спектрально-генерационных свойств кумаринов — производных бензопирилия

© С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, А.В. Лавыш, В.В. Тарковский

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
230023 Гродно, Республика Беларусь

e-mail: anufrick@grsu.by

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

В окончательной редакции 08.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Исследованы спектральные и генерационные параметры новых кумаринов — производных бензопирилия — в этаноле и ацетонитриле при когерентном возбуждении. Показано, что данные соединения являются бихромофорами. На основе квантово-химических расчетов установлено, что для всех исследованных соединений основное состояние ( $S_0$ ) характеризуется практически плоской конформацией ароматической части их молекул. В то же время для первого возбужденного состояния ( $S_1$ ) характерным является поворот перилиевого фрагмента на определенный торсионный угол. Определены пространственная ориентация молекулярных орбиталей структурных элементов исследуемых молекул, дипольные моменты и силы осцилляторов электронного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ . Установлена взаимосвязь данных параметров со спектральными и генерационными характеристиками. Показано, что природа заместителей в 6-м и 7-м положениях кумариновой основы и ядра бензопирилия определяет их генерационные свойства. Получена генерация в спектральной области 715–740 нм на красителях кумаринового класса.

**Ключевые слова:** кумарины, производные бензопирилия, спектры поглощения и флуоресценции, бихромофоры, квантово-химические расчёты, молекулярные орбитали, генерационные характеристики.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57396.5033-23

### Введение

В настоящее время существует более 60 пирилевых соединений, на которых получена генерация [1]. Эти соединения характеризуются большим стоксовым сдвигом и обладают достаточно высокой эффективностью генерации (до 20%) [2]. В работах [3,4] исследованы производные бензопириана и бензопирилия. Показано, что конденсация бензоимидазольного цикла с производными бензопириана позволяет не только повысить эффективность генерации, но и существенно увеличить фотостойкость активных сред [3]. Такие соединения позволяют сдвинуть спектральный диапазон генерации производных кумарина в красную область спектра и существенно увеличить диапазон плавной перестройки длины волны генерации [4].

Как известно, большое влияние на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики лазерных красителей оказывает характер сольватного окружения [5–8]. Эффективность флуоресценции полярных и неполярных растворов красителей зависит существенно от вида аниона [5]. В полярных растворах квантовый выход флуоресценции от вида аниона может зависеть несущественно. Это характерно для солевых форм красителей, в том числе и для солей пирилия. В полярных растворах происходит полная диссоциация соли красителя, и в силу лабильности первого возбужденного синглетного уровня анионы не

успевают диффундировать к молекуле красителя, находящейся в возбужденном состоянии [6]. Если в качестве окружения используется неполярный растворитель, то молекулы диссоциируют значительно слабее и тушащий анион остается в контакте с катионом. Это, в конечном итоге, уменьшает квантовый выход флуоресценции. Кроме того, от типа растворителя зависит положение полос поглощения, флуоресценции и генерации [7]. Влияние растворителя, например, зависит от того меняется или не меняется при переходе  $S_0 \rightarrow S_1$  дипольный момент молекулы и её пространственная ориентация. Изменение полярности растворителя при этом может влиять на перекрытие полос поглощения и флуоресценции. В [8] показано, что протонодонорные растворители оказывают наиболее сильное влияние на спектрально-флуоресцентные и генерационные характеристики производных бензопириана. Проведенный авторами анализ их флуоресцентных характеристик показал, что закрепление диэтиламиногруппы двумя насыщенными шестичленными циклами приводит к изменению процесса безызлучательной дезактивации электронного возбуждения и стабилизирует молекулу, что отражается на генерационных свойствах.

В этой связи актуальными представляются исследования взаимосвязи спектральных и генерационных характеристик новых производных бензопирилия с их молекулярной структурой в различных растворителях.

## Экспериментальная установка, объекты и методика измерений

Спектры поглощения исследуемых соединений измерялись на спектрофотометре Specord 200, а спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре SM2203 SOLAR при возбуждении в максимум основной полосы поглощения кумаринов. Для исследования генерационных характеристик производных бензопирилия использовался лазер на красителях (ЛК) с когерентным возбуждением (рис. 1). Источником накачки ЛК служил электроразрядный эксимерный ХеС1-лазер с энергией генерации 200 мДж, длиной волны 308 нм и длительностью импульса 60 нс. Излучение ХеС1-лазера фокусировалось цилиндрической линзой ( $f = 10$  см) на кварцевую кювету размерами  $10 \times 10$  мм. Резонатор ЛК с базой  $L = 15$  см был образован зеркалами с коэффициентами отражения  $R_1 \sim 100\%$  и  $R_2 \sim 30\%$ . Измерение энергии генерации ЛК и контроль энергии накачки осуществлялись измерителями ИМО-2Н. Спектр широкополосной генерации регистрировались спектрографом СТЭ-1 со световодной транспортировкой излучения.

Объектами исследования являлись новые кумарины — производные бензопирилия (рис. 2) при когерентном возбуждении в этаноле и ацетонитриле. Данные соединения отличаются тем, что в положении 3 кумариновой основы содержат ядро бензопирилия с определёнными заместителями.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты исследования производных бензопирилия представлены в табл. 1, где приведены название, структурная формула соединения, растворитель (этанол — EtOH, ацетонитрил — ACN), спектры поглощения и флуоресценции, КПД —  $\eta_{\text{gen}}$ , и спектральный диапазон длины волны генерации —  $\Delta\lambda_{\text{gen}}$ .

Как видно из табл. 1, спектры поглощения в этаноле и ацетонитриле соединения № 1, не обладающего генерационной способностью, и хорошо генерирующего соединения № 3 отличаются. Наличие в ядре бензопирилия диэтиламиногруппы в положении  $R_7$  (соединение № 3) привело к существенному различию структуры и расположению главных и побочных максимумов в спектрах поглощения. В этаноле (соединение № 1) главный максимум поглощения расположен в области 420 нм, а побочный — при 660 нм. В ацетонитриле наоборот — основной максимум соответствует 610 нм, а побочный — 410 нм. У соединения № 3 главный максимум соответствует 660 нм, а побочные — 480 и 395 нм. Наличие двух полос поглощения в синей и красной областях спектра подтверждает бихромофорную природу этих соединений. Однако наличие только одной полосы в спектре флуоресценции может быть

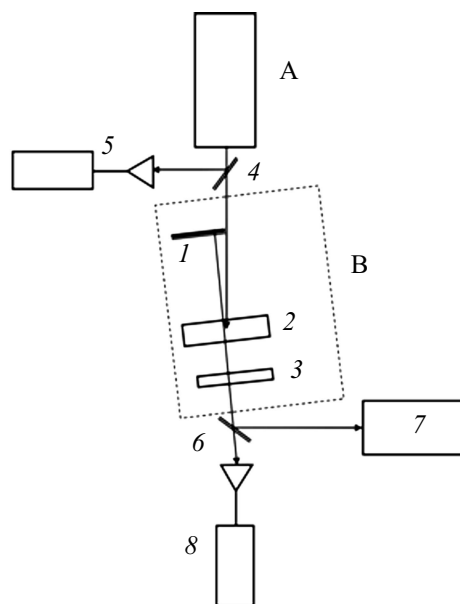


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: А — эксимерный лазер; В — лазер на красителях: 1, 3 — зеркала резонатора, 2 — кювета с красителем, 4, 6 — поворотные пластинки, 5, 8 — измерители энергии, 7 — спектрограф.

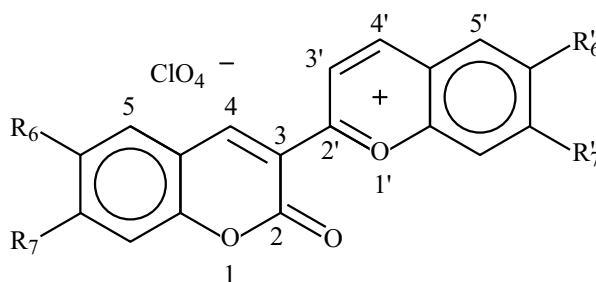
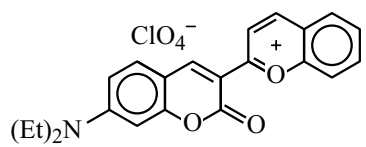
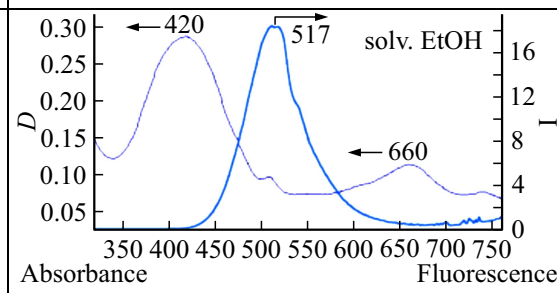
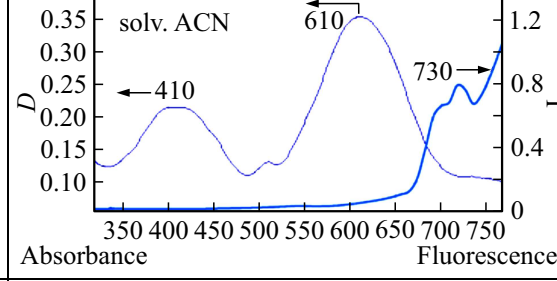
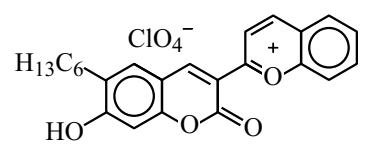
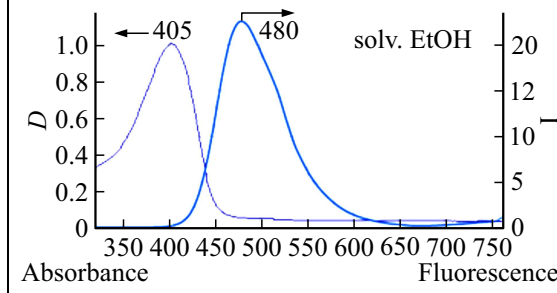
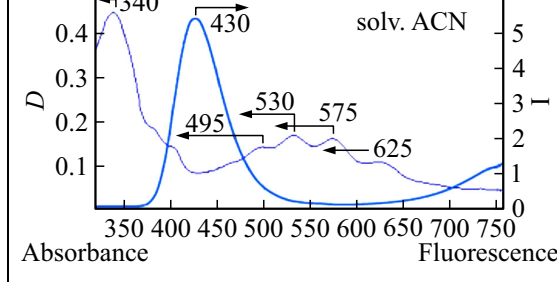


Рис. 2. Общая схема строения производного бензопирилия:  $R_6$  —  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $R_7$  —  $(\text{Et})_2\text{N}$ ,  $\text{OH}$ ;  $R'_6$  —  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $R'_7$  —  $(\text{Et})_2\text{N}$ ,  $\text{OH}$ .

связано с локализацией возбуждения только на кумариновой основе вследствие эффективного переноса заряда с ядра бензопирилия. Спектры флуоресценции являются бесструктурными и стоксов сдвиг составляет 97 и 40 нм соответственно. Аналогичная трансформация спектра поглощения в ацетонитриле наблюдается и для соединения № 3.

Для соединения № 2, содержащего в структуре кумаринового ядра гидроксильную  $-\text{OH}(R_7)$ - и гексильную  $-\text{C}_6\text{H}_{13}(R_6)$ -группы, спектры поглощения и флуоресценции в этаноле имеют только один главный максимум с длиной волны 405 и 480 нм соответственно. Наличие только одной коротковолновой полосы поглощения свидетельствует о том, что поглощение излучения обеспечивает хромофор кумарина без участия бензопирилия. Этому способствует гексильная группа, находящаяся в 7-м положении кумариновой основы. В ацетонитриле, однако, ситуация изменяется: в спектре поглощения появляется коротковолновый максимум ( $\lambda = 340$  нм)

Таблица 1. Спектральные и генерационные характеристики производных бензопирилия

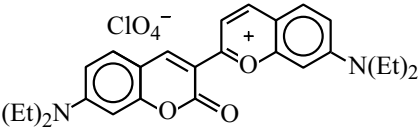
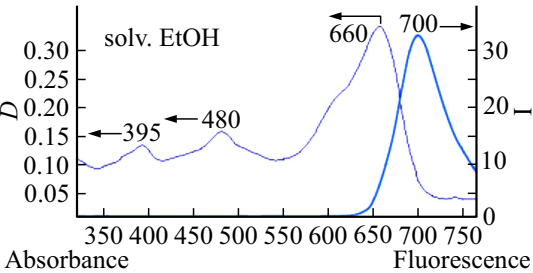
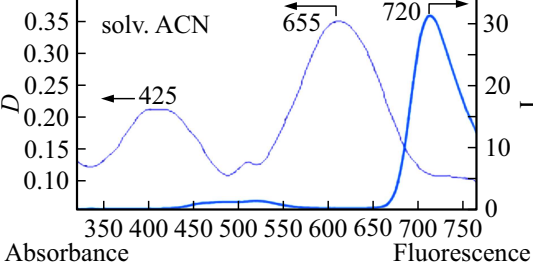
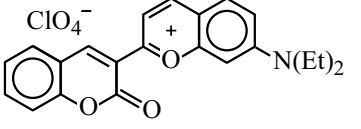
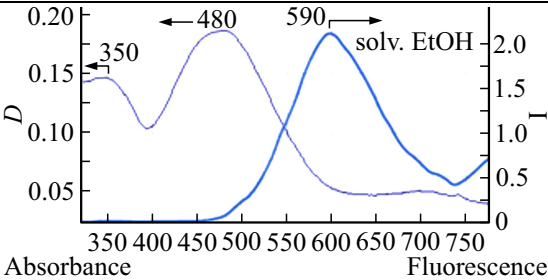
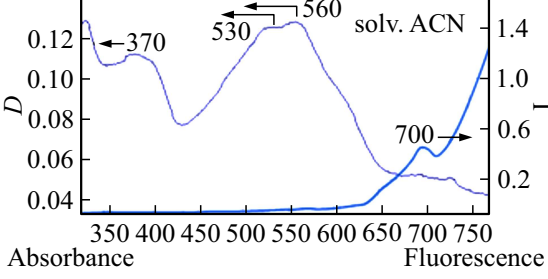
| № | Соединение  | Спектры поглощения, флуоресценции, растворитель  | $\eta_{\text{gem}}$ , % | $\Delta\lambda_{\text{gem}}$ , nm |
|---|---|--|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2   | 3  | 5                       | 6                                 |
| 1 |  <p>7-диэтиламино-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат</p>         |      | Нет генерации           | –                                 |
| 2 |  <p>7-гидрокси-6-гексил-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат</p> |   | Нет генерации           | –                                 |

и длинноволновая структурированная полоса поглощения ( $\lambda = 495\text{--}625\text{ nm}$ ) меньшей интенсивности. Особенность ацетонитрила определяется тем, что он является *n*-донорным растворителем, обладающим несвязывающими неподелёнными парами *n*-электронов и, следовательно, основными свойствами. Вследствие этого возрастает осциляция заряда по цепи сопряжения, включающей и бензопирилиевый фрагмент. Спектр флуоресценции при этом имеет типичный вид с основным максимумом в области 430 nm, а также возрастающую интенсивность в длинноволновой области ( $\lambda > 700\text{ nm}$ ).

Отсутствие генерации соединений № 1 и № 2 может быть связано с наличием широкой полосы поглощения в области флуоресценции.

Для соединения № 4 (по сравнению с соединением № 3) характерно отсутствие диэтиламиногруппы в положении R<sub>7</sub> кумаринового ядра. Это привело к исчезновению длинноволновой полосы поглощения ( $\lambda = 660\text{ nm}$ , соединение № 3) и существенному росту интенсивности коротковолновой полосы поглощения с максимумами 480 и 350 nm в этаноле. Наличие только одной гипсохромной полосы поглощения у данного соединения

Таблица 1. (продолжение).

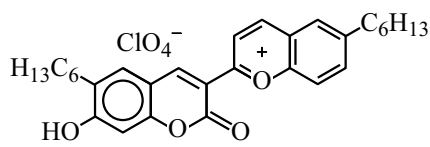
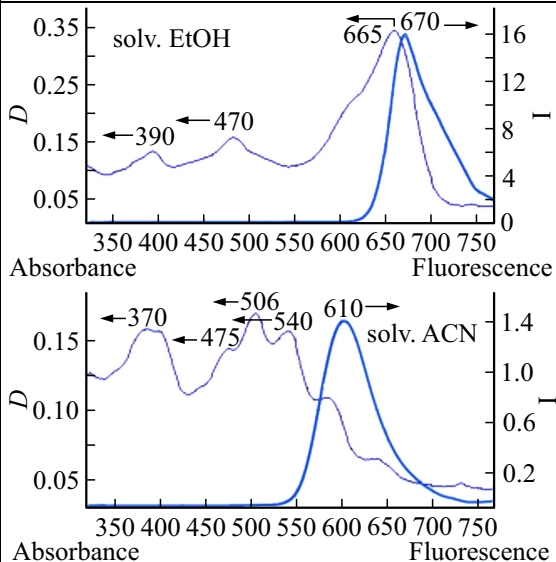
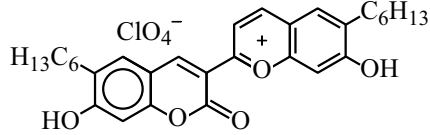
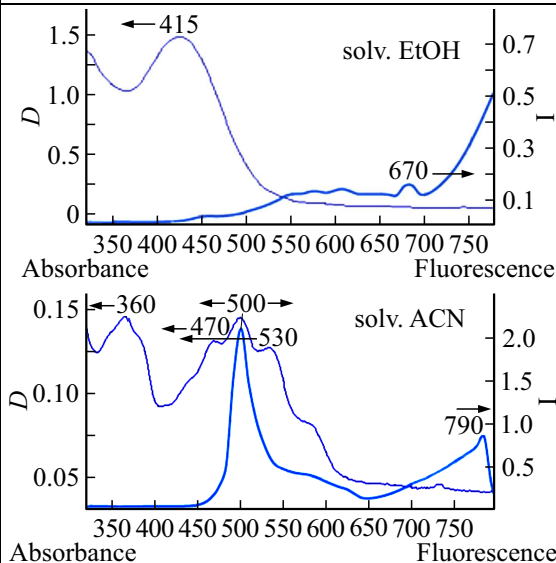
| № | Соединение  | Спектры поглощения, флуоресценции, растворитель   | $\eta_{\text{gem}}$ , % | $\Delta\lambda_{\text{gem}}$ , nm |
|---|---|---|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2   | 3   | 5                       | 6                                 |
| 3 |  <p>7-диэтиламино-3-(7-диэтиламино-бензопирирей-2)-кумарин перхлорат</p> |  <p>sol. EtOH</p>  <p>sol. ACN</p>    | 3                       | 715–730                           |
| 4 |  <p>3-(7-диэтиламино- бензопирирей-2)-кумарин перхлорат</p>            |  <p>sol. EtOH</p>  <p>sol. ACN</p> | Нет генерации           | –                                 |

свидетельствует о преобладающей роли хромофора 7-диэтиламинобензопирирея и слабой связи с кумариновой основой вследствие отсутствия заместителя в положении R<sub>7</sub> кумаринового ядра. Вероятно, отсутствие группы N(Et)<sub>2</sub> в кумариновой основе не обеспечивает формирование единой цепи  $\pi$ -электронного сопряжения между кумариновым и бензопирановым фрагментами. Стоксов сдвиг спектра флуоресценции составил 110 nm, данное соединение не обладает генерационной способностью. В ацетонитриле (по сравнению с этанольным раствором) наблюдается раздвоение основного максимума поглощения и батохромное смещение полосы

поглощения на 80 nm. Спектр флуоресценции имеет нетипичный вид, аномально большой стоксов сдвиг (110 nm) по отношению к слабому максимуму (700 nm) и возрастающую интенсивность в области > 750 nm.

Сравнивая спектры поглощения и флуоресценции соединений № 4 и № 1, замечаем их сходство. Перенос 7-диэтиламиногруппы с кумариновой основы на ядро бензопирирея фактически не изменяет формы полос поглощения и флуоресценции бихромофора, а приводит лишь к батохромному смещению максимумов в их спектрах (~ 50 nm) в этаноле и их гипсохромному смещению в ацетонитриле (~ 30–50 nm).

Таблица 1. (продолжение).

| № | Соединение  | Спектры поглощения, флуоресценции, растворитель                                     | $\eta_{gem}, \%$ | $\Delta\lambda_{gem}, nm$ |
|---|---|---|------------------|---------------------------|
| 1 | 2   | 3   | 5                | 6                         |
| 5 |  <p>7-гидрокси-6-гексил-3-(6-гексил-бензопирилий-2)-кумарин перхлорат</p>              |   | Порог            | 725                       |
| 6 |  <p>7-гидрокси-6-гексил-3-(7-гидрокси-6-гексил-бензопирилий-2)-кумарин перхлорат</p> |  | Порог            | 600                       |

Для соединений № 5 и № 6, содержащих в структуре кумариновой основы и ядра бензопирилия гексильные группы в положениях  $R_6$  и  $R'_6$  и гидроксильную группу в положении  $R_7$ , вид спектров поглощения в этаноле и ацетонитриле также существенно различается (табл. 1). В этаноле (соединение № 5) спектр поглощения является достаточно широкими — кроме основной полосы ( $\lambda = 665 nm$ ) содержит максимумы меньшей интенсивности, расположенные в областях 470 и 390 nm. При этом спектр флуоресценции является достаточно узким и его особенностью является большое перекрытие с длинноволновой полосой поглощения. Стоксов сдвиг со-

ставляет  $\sim 5 nm$ . В ацетонитриле происходит уширение, резкая структуризация и коротковолновый сдвиг основной полосы поглощения на  $\sim 160 nm$  и флуоресценции на  $\sim 60 nm$ . Стоксов сдвиг составляет 100 nm. Также существенно возрастает по интенсивности максимум поглощения в области 370 nm в ацетонитриле. Соединение генерирует излучение вблизи порога в области 720 nm (этанол) и 608–627 nm (ацетонитрил). Появление генерации на длинноволновом крыле спектра флуоресценции связано с меньшим собственным поглощением.

Наличие гидроксильной группы ( $R'_7$ ) в ядре бензопирилия (соединение № 6) привело к трансформации и

появлению только одного главного максимума (415 nm) в этанольном спектре поглощения. Спектр флуоресценции содержит слабый максимум в области 670 nm и резко возрастает по интенсивности в длинноволновой области (700–800 nm). В ацетонитриле, как и у соединения № 5, наблюдается уширение, структурирование и батохромное смещение полосы поглощения. Основным структурированным максимумом поглощения с полушириной  $\sim 100$  nm находится в области 500 nm, а коротковолновый, более узкий, при 360 nm. Характерно, что спектр флуоресценции также содержит две полосы — первая, наиболее узкая, соответствует главному максимуму поглощения (500 nm), и вторая, меньшей интенсивности, с максимумом в области 790 nm. Существенно, что спектр флуоресценции бихромофора является аномально широким, и основная полоса флуоресценции практически полностью перекрывается со спектром поглощения. Несмотря на это, спектр генерации соединения № 6 расположен в области 555–567 nm.

На примере генерирующих и не генерирующих соединений (табл. 1) прослеживается важная роль заместителей в 6-м и 7-м положениях кумаринового ядра, а также в положениях 6' и 7' ядра бензопирилия. Наличие или отсутствие только электронодонорных заместителей в положении 7 и незамещённого в положениях 6' и 7' ядра бензопирилия приводит к трансформации спектров поглощения и флуоресценции и потере генерационной способности соединений. И, наоборот, наличие электронодонорных заместителей в положениях 6 или 7 кумариновой основы и электроноакцепторных заместителей -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и -ОН в положении 7' ядра бензопирилия обеспечивает эффективную осцилляцию  $\pi$ -электронов по цепи сопряжения и появление генерации.

При этом наибольшей генерационной эффективностью обладают соединения, у которых в положении 7 кумариновой основы и в положении 7' ядра бензопирилия находится N(Et)<sub>2</sub>-группа. Наиболее эффективная генерация получена на соединении № 3, излучающим в дальней красной области спектра (730–740 nm) с достаточно высоким КПД — 12.6% (ацетонитрил). Меньшим КПД генерации характеризуются соединения, содержащие в этих положениях гидроксильную ОН-группу. Наличие гексильной группы в положениях 6 и 6' не оказывает существенного влияния на генерационную способность исследованных соединений.

Для дальнейшего выяснения особенностей влияния указанных заместителей, причин различия спектральных и генерационных свойств производных бензопирилия были проведены квантово-химические расчёты их молекулярной структуры, дипольных моментов и сил осцилляторов перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ . Квантово-химические расчёты исследуемых соединений выполняли в программном пакете Firefly 8.0.1 [9]. При расчетах применяли метод функционала электронной плотности с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP [10,11] и базисного набора функций 6-31G(d,p) [12]. Расчёты выполняли для одиночных молекул

кумаринов, находящихся в газовой фазе (в вакууме) при отсутствии электростатических полей. Вначале производили оптимизацию геометрии молекул в основном синглетном ( $S_0$ ) электронном состоянии с получением равновесной геометрии, соответствующей минимуму энергии. Полученную равновесную геометрию использовали для расчетов равновесной структуры молекул в первом возбужденном синглетном ( $S_1$ ) состоянии. Расчёты и анализ франк-кондоновских состояний молекул не проводились.

В результате оптимизации состояния  $S_1$  исследуемых молекул было установлено, что основные изменения геометрии молекул при поиске минимума энергии в возбужденном состоянии связаны с поворотом бензопирилиевого фрагмента (БП) относительно кумаринового (К) фрагмента молекул. Для определения положения фрагментов друг относительно друга введем угол  $\varphi$  между плоскостями  $m$  и  $n$  (рис. 3). Данный угол будем рассматривать как основной числовой параметр, характеризующий геометрию молекул. Положение плоскости  $m$  определяется атомами C2, C3 и C2', а положение плоскости  $n$  — атомами C3, C2' и O1'. Таким образом, угол  $\varphi$  представляет собой торсионный угол C2–C3–C2'–O1'. Значение угла  $\varphi$ , дипольного момента  $d$  для исследуемых производных бензопирилия в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  и силы осциллятора перехода  $f$  представлены в табл. 2.

Результаты расчета возбужденного состояния  $S_1$  производных бензопирилия показали, что соединения № 2 и 3 характеризуются плоской конформацией ароматической части (угол  $\varphi$  для них даже меньше, чем в состоянии  $S_0$ ), в то время как соединения № 1, 4, 5 и 6 имеют неплоскую конформацию ароматической части, при этом торсионный угол  $\varphi$  для данных производных близок к 90°. Анализ граничных молекулярных орбиталей ВЗМО (верхняя заполненная молекулярная орбиталь) и НВМО (нижняя вакантная молекулярная орбиталь) показывает, что в равновесном возбужденном состоянии для соединений № 1, 4, 5, 6 они локализованы на различных ароматических фрагментах (табл. 3), вследствие чего пространственное перекрытие между ними пренебрежимо мало. Это является причиной предельно низкого значения силы осциллятора  $f$  электронного перехода  $S_1-S_0$ . Следовательно, эти производные бензопирилия должны иметь очень низкое значение квантового выхода флуоресценции ( $\gamma$ ), которое и подтверждается в эксперименте и составляет порядка нескольких процентов. Это также может являться причиной отсутствия или слабости генерации этих соединений. Поскольку у данных производных бензопирилия граничные молекулярные орбитали локализованы на различных ароматических фрагментах, то распределение электрического заряда у этих молекул неравномерное и приводит к увеличению электрического дипольного момента  $d$  по сравнению с состоянием  $S_0$  более чем в 2 раза (и более чем в 3 раза для соединения № 6). В свою очередь, производные № 2 и 3 имеют весьма

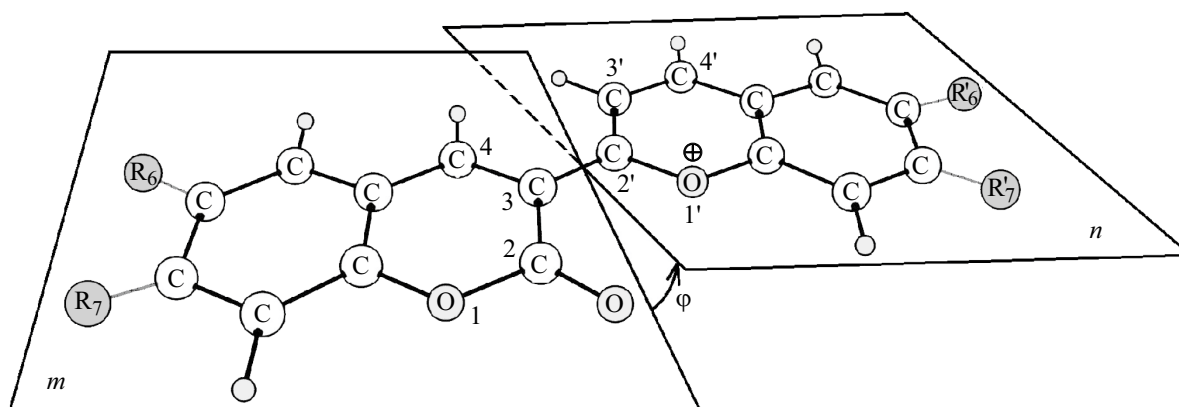


Рис. 3. Пространственная структура ароматической части молекул производных бензопирилия:  $R_6, R_7, R'_6, R'_7$  — боковые заместители (табл. 2).

Таблица 2. Значение торсионного угла  $\varphi$ , дипольного момента  $d$  и силы осциллятора  $f$  перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  производных бензопирилия

| № п/п | Название соединения   | Заместители |               |             |               | $\varphi$      |               | $d, D$ |       | $f$                   |
|-------|---|-------------|---------------|-------------|---------------|----------------|---------------|--------|-------|-----------------------|
|       |   | $R_6$       | $R_7$         | $R'_6$      | $R'_7$        | $S_0$          | $S_1$         | $S_0$  | $S_1$ | $S_1 \rightarrow S_0$ |
| 1     | 7-диэтиламино-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат                          | H           | $N(C_2H_5)_2$ | H           | H             | $1.70^\circ$   | $89.66^\circ$ | 13.88  | 28.97 | $10^{-5}$             |
| 2     | 7-гидрокси-6-гексил-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат                    | H           | $N(C_2H_5)_2$ | H           | $N(C_2H_5)_2$ | $-12.53^\circ$ | $-0.47^\circ$ | 5.99   | 3.92  | 0.427                 |
| 3     | 7-диэтиламино-3-(7-диэтиламино-бензопирилий-2)-кумарин перхлорат            | H           | H             | H           | $N(C_2H_5)_2$ | $-27.38^\circ$ | $-0.0^\circ$  | 6.85   | 10.66 | 0.221                 |
| 4     | 3-(7-диэтиламино-бензопирилий-2)-кумарин перхлорат                          | $C_6H_{13}$ | ОН            | H           | H             | $7.53^\circ$   | $88.79^\circ$ | 9.44   | 24.50 | $10^{-4}$             |
| 5     | 7-гидрокси-6-гексил-3-(6-гексилбензопирилий-2)-кумарин перхлорат            | $C_6H_{13}$ | ОН            | $C_6H_{13}$ | H             | $10.20^\circ$  | $88.81^\circ$ | 9.16   | 25.17 | $10^{-4}$             |
| 6     | 7-гидрокси-6-гексил-3-(7-гидрокси-6-гексилбензопирилий-2)-кумарин перхлорат | $C_6H_{13}$ | ОН            | $C_6H_{13}$ | ОН            | $14.82^\circ$  | $88.38^\circ$ | 7.60   | 25.32 | $10^{-4}$             |

высокие значения силы осциллятора и низкие значения электрического дипольного момента, поскольку орбитали для данных производных локализованы практически равномерно по всей молекуле.

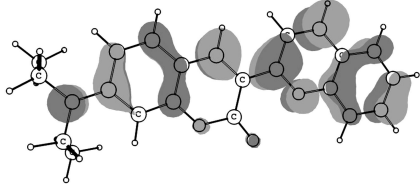
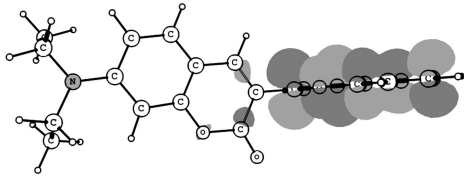
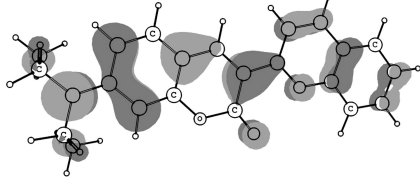
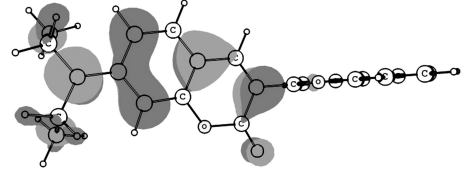
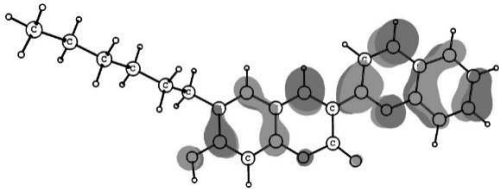
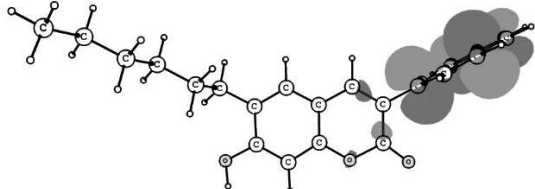
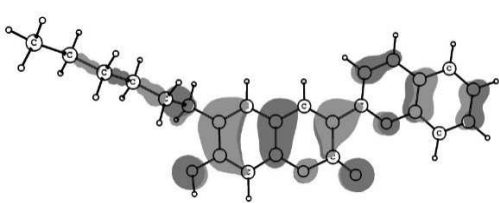
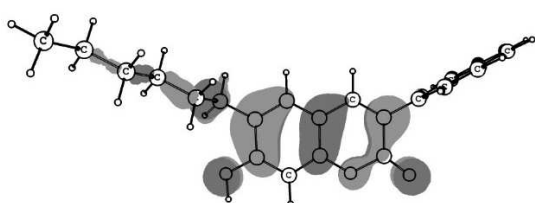
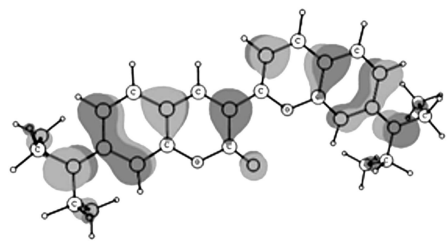
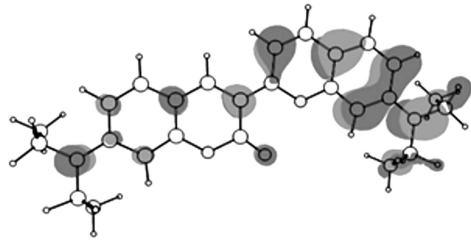
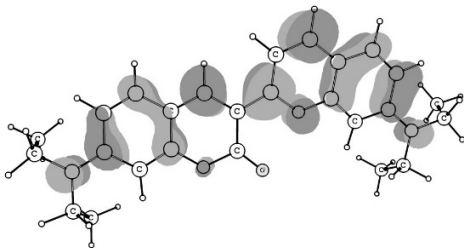
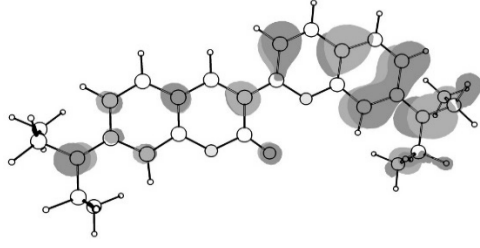
Из табл. 3 следует, что наличие и вид заместителей в положениях  $R_6, R_7, R'_6, R'_7$  существенным образом влияет на пространственное положение и распределение электронной плотности по молекулярным орбиталям кумариновых и бензопириловых фрагментов.

Для соединения № 1, не содержащего заместителей в положениях  $R'_6, R'_7$  ядра бензопирилия, пространственная ориентация граничных МО показывает, что состояние  $S_0$  характеризуется практически плоской конформацией НВМО и ВЗМО ( $\varphi \sim 1.7^\circ$ ). Однако в состоянии  $S_1$  НВМО локализована только на бензопирилиевой основе, а ВЗМО — на кумариновом ядре, при этом угол поворота составляет  $\sim 90^\circ$ . Дипольные моменты состояний  $S_1$  и  $S_0$  различаются в  $\sim 2$  раза,

а сила осциллятора ничтожно мала ( $\sim 10^{-5}$ ). Данные соединения не обладают генерационной способностью.

Для соединения № 2, содержащего в кумариновом ядре гексильную группу ( $R_6$ ), распределение электронной плотности по НВМО и ВЗМО в состоянии  $S_0$  охватывает обе основы, и торсионный угол  $\varphi$  принимает отрицательное значение и равен  $\sim -12.53^\circ$ . При этом гексильная группа НВМО практически не возбуждается. В состоянии  $S_1$  НВМО локализована только на бензопирилиевом фрагменте, а ВЗМО — только на кумариновой основе, включая гексильную группу. При этом бензопирилевый фрагмент повернут относительно кумариновой основы на торсионный угол  $\varphi = 0.47^\circ$  и не возбуждается, дипольные моменты значительно, в 2 ( $S_0$ ) и 7 ( $S_1$ ) раз, уменьшаются, а сила осциллятора перехода возрастает ( $f_{S_1-S_0} \sim 0.427$ ). Таким образом, различие локализации молекулярных орбиталей на кумариновой и бензопирилиевой основах в состояниях  $S_0$

**Таблица 3.** Оптимизированная геометрия молекул производных бензопирилия и их граничные молекулярные орбитали ВЗМО и НВМО в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) равновесных состояниях

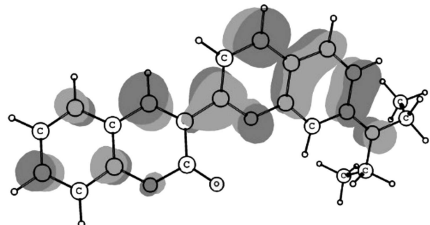
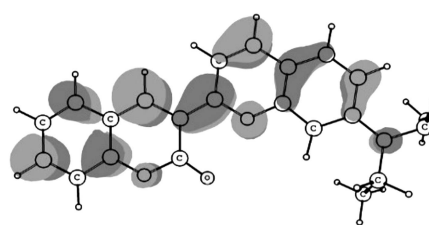
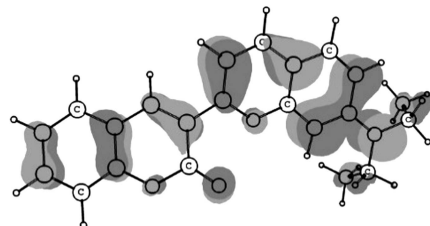
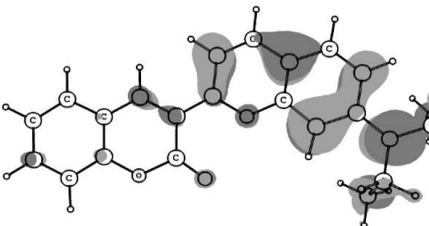
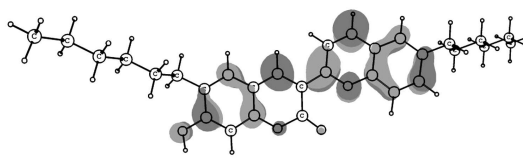
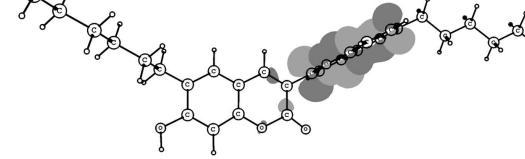
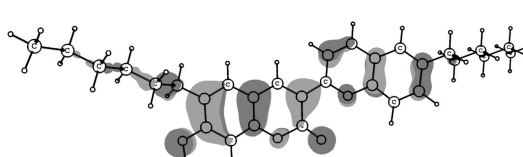
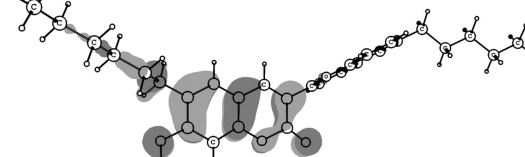
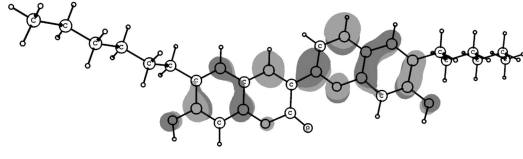
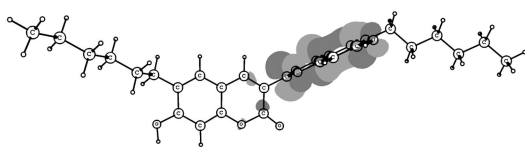
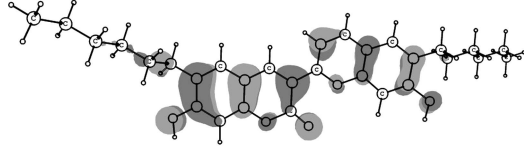
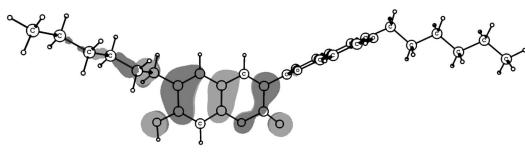
| № соед. | Орбиталь | $S_0$   | $S_1$  |
|---------|----------|---|--|
| 1       | 2        | 3   | 4  |
| 1       | НВМО     |    |    |
|         | ВЗМО     |    |    |
| 2       | НВМО     |   |   |
|         | ВЗМО     |  |  |
| 3       | НВМО     |  |  |
|         | ВЗМО     |  |  |

и  $S_1$  не обеспечивает их сопряжение в возбужденном состоянии, что является возможной причиной значительного гипсохромного сдвига спектра поглощения в ацетонитриле (на  $\sim 100$  nm), отсутствия генерации и слабой флуоресцентной способности данного соединения.

Наличие диэтиламиногруппы в положении R7' ядра бензопирилия (соединение № 3) существенно изменяет ситуацию по сравнению с соединением № 1. Распределение электронной плотности НВМО и ВЗМО в состоянии  $S_0$  осуществляется по кумариновой и бензопирилиевой основам, несмотря на возросшее значение торсионного



Таблица 3. (продолжение)

| №соед. | Орбиталь | $S_0$   | $S_1$  |
|--------|----------|---|--|
| 1      | 2        | 3   | 4  |
| 4      | НВМО     |    |    |
|        | ВЗМО     |    |    |
| 5      | НВМО     |   |   |
|        | ВЗМО     |  |  |
| 6      | НВМО     |  |  |
|        | ВЗМО     |  |  |

угла  $\varphi \sim -27^\circ$ . В возбужденном состоянии  $S_1$  НВМО и ВЗМО локализованы на обоих фрагментах молекулы и находятся в одной плоскости. Малость торсионного угла ( $\varphi \sim -0.05^\circ$ ) способствует установлению цепи сопряжения  $\pi$ -электронных оболочек по обоим основам, включая две концевые диэтиламиногруппы. Как следствие, спектры поглощения и флуоресценции соединения № 3 значительно сдвигаются в красную область и их максимумы расположены в областях 660 и 700 nm соответственно. При этом разность дипольных моментов

перехода в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  уменьшается в  $\sim 1.5$  раза, а сила осциллятора  $f$  значительно возрастает и составляет  $\sim 0.2$ . Данное соединение достаточно хорошо генерирует излучение.

Для соединения № 4, отличающегося отсутствием диэтиламиногруппы в кумариновой основе ( $R_7$ ), пространственное распределение молекулярных орбиталей в состоянии  $S_0$  (НВМО и ВЗМО) показывает, что они также локализованы на кумариновом и бензопириле-вом фрагментах, при этом торсионный угол  $\varphi \sim 7.5^\circ$ .

Однако в возбужденном состоянии  $S_1$  ВЗМО локализована только на бензопирилиевой основе и  $-N(C_2H_5)_2$ -группе, которая повернута относительно кумаринового фрагмента на  $\varphi \sim 88.8^\circ$ . Возможно, поэтому наблюдается значительное различие ( $\sim 2.5$  раза) дипольных моментов состояний  $S_0$  и  $S_1$ , а сила осциллятора очень мала ( $f \sim 10^{-4}$ ). Таким образом, различие локализации молекулярных орбиталей кумаринового и бензопириринового фрагментов в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  не обеспечивает формирование единой цепи  $\pi$ -электронного сопряжения молекулы. Это подтверждает наблюдаемое большое гипсохромное смещение спектров поглощения (180 nm) и флуоресценции ( $\sim 100$  nm) по сравнению с соединением № 3.

Для бихромофоров № 5 и № 6, отличающихся только наличием или отсутствием гидроксильной группы  $-OH$  в положении  $R'_7$  ядра бензопиририлия, НВМО- и ВЗМО-состояния  $S_0$  распределены по кумариновой и бензопиририевой основам в главной плоскости молекул, при этом торсионные углы  $\varphi$  равны  $\sim 10.2^\circ$  и  $14.8^\circ$  соответственно. Содержащиеся в структуре обеих основ гексильные группы (в положении  $R'_6$ ) ориентированы перпендикулярно главной плоскости молекул.

В возбужденном  $S_1$ -состоянии НВМО локализована только на бензопиририевом фрагменте и повернута на  $\sim 88.8^\circ$  (соединение № 5) и на  $\sim 88.4^\circ$  (соединение № 6) относительно плоскости кумаринового ядра. Однако ВЗМО в данном состоянии охватывает обе основы, несмотря на различие их пространственной ориентации. Возможно, поэтому обеспечивается цепь  $\pi$ -электронного сопряжения между двумя фрагментами молекулы, что подтверждается более высоким квантовым выходом флуоресценции и генерационной способностью данных соединений. Разность дипольных моментов состояний  $S_0$  и  $S_1$  также существенна и равна  $\sim 16$  и  $\sim 18$  D соответственно.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов показали, что для генерирующих соединений в состоянии  $S_0$  характерной является практически плоская конформация ароматической части этих молекул, которая достигается благодаря малому торсионному углу поворота. В состоянии  $S_1$  возможна как плоская, так и ортогональная конформации молекулы, которые определяются наличием заместителей в определенных положениях ядра кумарина и бензопиририлия и обеспечивают формирование единой цепи  $\pi$ -электронного сопряжения между бензопиририевым и кумариновым фрагментами.

## Заключение

Исследование спектрально-люминесцентных свойств производных бензопиририлия в этаноле и ацетонитриле показало, что их спектры поглощения и флуоресценции содержат несколько максимумов, а структурированность и уширение спектров связано с их бихромофорной структурой, включающей кумариновую основу и ядро

бензопиририлия. Структурированность спектров поглощения проявляется в большей степени в ацетонитриле. Спектры поглощения исследованных соединений расположены в диапазоне 350–750 nm, а спектры флуоресценции — в области 500–800 nm, являются слабоинтенсивными и уширенными.

Изучена взаимосвязь спектральных и генерационных свойств производных бензопиририлия с пространственным расположением молекулярных орбиталей. Показано, что различие локализации и пространственного положения МО кумаринового и бензопиририлевого фрагментов в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  не обеспечивает формирование  $\pi$ -электронного сопряжения между ними, что подтверждается большим гипсохромным смещением спектров поглощения и флуоресценции и соответственно отсутствием генерации.

Показано, что наличие заместителей в определенных положениях кумариновой основы и ядра бензопиририлия изменяет конформацию молекулы и соответственно дипольные моменты и силы осцилляторов перехода. Генерационная способность у кумаринов данного класса проявляется только при наличии в положении 7 наиболее сильных донорных заместителей, например,  $Et_2N$ - и  $-OH$ , а в положении  $R'_6$  и  $R'_7$  — достаточно сильных акцепторов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.И. Земский, Ю.Л. Колесников, И.К. Мешковский. *Физика и техника импульсных лазеров на красителях* (СПбГУ ИТМО, Санкт-Петербург, 2005).
- [2] R. Lapouyade, A. Kuhn, J.-F. Letard, W. Rettig. *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 48 (1993).
- [3] В.В. Маслов, М.И. Дзюбенко, С.И. Коваленко, В.М. Никитченко, А.И. Новиков. *Квантовая электроника*, **14**, 1576 (1987).
- [4] V.V. Maslov, V.M. Nikitchenko. *J. Appl. Spectrosc.*, **73**, 454–457 (2006).
- [5] *Лазеры на красителях*, под ред. Ф.П. Шефера (Мир, Москва, 1976), 190–197.
- [6] *Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений*, под ред. Б.И. Степанова (Институт физики АН БССР, Минск, 1977).
- [7] К. Райхарт. *Растворители и эффекты среды в органической химии: пер. с англ.* (Мир, Москва, 1991).
- [8] В.В. Маслов, М.И. Дзюбенко, В.М. Никитченко. *Квант. электрон.*, **16**, 709–714 (1989).
- [9] A.A. Granovsky. *Firefly computational chemistry program* [Электронный ресурс]. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- [10] R.G. Par, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [11] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (2), 1372–1377 (1993).
- [12] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **54** (2), 724–728 (1971).