

Константы скорости гидролиза различных ациламидов изменяются симбатно значениям σ и K_A для соответствующих кислот (см. таблицу). Если кислотность $RCOON$ больше кислотности уксусной кислоты ($\sigma > 0$), первая стадия гидролиза в основном протекает по C^1-N связи, в обратном случае ($\sigma < 0$) первичный процесс осуществляется по C^2-N связи.

Исходя из зависимости $\lg K_{85}$ от σ (рис. 3), находили константу реакции ρ , равную 0,499 при 85° . Линейный характер этой зависимости с удовлетворительным коэффициентом корреляции $r=0,93$, рассчитанным методом наименьших квадратов, указывает на общность механизмов гидролиза ААКК, несмотря на значительную варибельность R . Меньшая, чем следовало ожидать, константа скорости гидролиза N,N' -диацетилмалонамида (отклонение точки 5 от прямой), по-видимому, является следствием резонансной стабилизации этого соединения в результате кето-енольной таутомерии, менее выраженной у других ААКК.

Таким образом, направление и скорость реакции гидролиза изученных ААКК определяется относительной силой образующих их кислот. Найденные закономерности и константы позволяют теоретически предсказать направление и скорость гидролиза других соединений подобного строения.

1. Ясницкий Б. Г., Снегирев В. П. Зависимость направления гидролиза ациламидов карбоновых кислот от их строения.— Укр. хим. журн., 1985, 51, № 3, с. 310—313.
2. Горбачев С. В. Изучение скорости гидратации уксусного ангидрида методом электропроводности: Практикум по физической химии.— М.: Высш. шк., 1974.—495 с.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.—359 с.

ВНИИ химии и технол. лекарств. средств,
Харьков

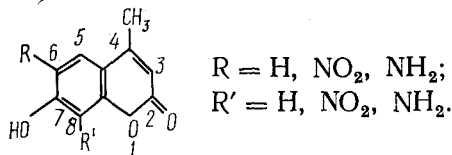
Поступила 25.04.84

УДК 535.37:541.65

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 6- И 8-ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-7-ОКСИКУМАРИНА

С. А. Иваницкая, П. А. Кондратенко, И. П. Федорова

Многочисленные исследования свидетельствуют о существенном влиянии заместителей на люминесцентные характеристики производных кумарина [1—4]. Наиболее широко изучены 7-амино- и 7-оксизамещенные кумарина в связи с их использованием в качестве активных сред жидкостных ОКГ. В данной работе исследована люминесценция еще не изученных в этом отношении amino- и нитропроизводных 4-метил-7-оксикумарина с замещением в 6-м или 8-м положениях.



4-Метил-6-нитро-7-оксикумарин (6-НК) и 4-метил-8-нитро-7-оксикумарин (8-НК) были получены нитрованием 4-метил-7-оксикумарина [5] с последующим разделением смеси изомеров. Однако разделение смеси изомеров по известной методике [5] не привело к получению индивидуальных соединений. В связи с этим для разделения смеси изомеров нитросоединений был разработан способ, необходимой стадией которого является удаление примесного продукта с т. пл. 211° (экстракция бензолом при кипячении с обратным холодильником). Выделенное из реакци-

онной смеси вещество интенсивно желтого цвета было дважды перекристаллизовано из метилэтилкетона, затем несколько раз промыто горячим спиртом. Температура плавления этого вещества 262° , а его ацетилпроизводного 173° , что соответствует 4-метил-6-нитро-7-оксикумарину. Кроме этого, из смеси выделено вещество тускло-желтого цвета. Температура его плавления после кристаллизации из нитробензола и многократной из спирта равна 256° (у ацетилпроизводного т. пл. 201°). Это вещество является 4-метил-8-нитро-7-оксикумарином [5]. Восстанов-

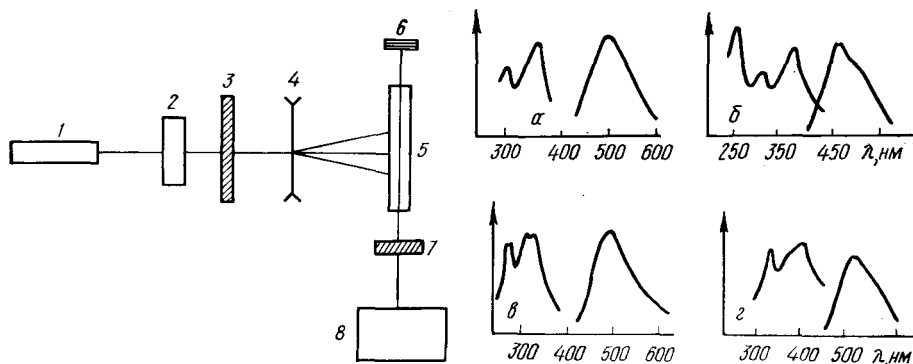


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — моноимпульсный рубиновый лазер; 2 — кристалл для генерации второй гармоники; 3 — фильтр, поглощающий излучение первой гармоники рубинового лазера; 4 — цилиндрическая линза с $f=12$ см; 5 — кювета с красителем; 6, 7 — зеркала резонатора лазера на красителе с коэффициентами отражения 100 и 90 % соответственно; 8 — спектрограф СТЭ-1

Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции растворов 6-АК в этаноле (а), 6-АК в эфир-этанольной смеси (3:1) (б), 8-АК (в) и 6-НК (г) при 20° (а) и 77 К (б, в, г)

лением 6- и 8-нитропроизводных были получены соответствующие аминопредельные 6-амино-4-метил-7-оксикумарин (6-АК) и 8-амино-4-метил-7-оксикумарин (8-АК) [6]. Степень чистоты полученных производных кумарина контролировали по спектрам люминесценции их растворов при различной длине волны возбуждающего света и по спектрам возбуждения. В качестве растворителей использовали этанол и его смесь с эфиром в соотношении 1 : 3 (для измерений при 77 К).

Измерения скорректированных спектров возбуждения и флуоресценции проводили на спектрофлуориметре Fica-55 при температуре 300 и 77 К. Спектры люминесценции и фосфоресценции измеряли на установках, описанных в работе [7].

Для изучения генерационной способности использовали установку, блок-схема которой представлена на рис. 1. Частота основной гармоники рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности, удваивалась кристаллом КДП. Энергия второй гармоники ($\lambda_{\text{макс}}=346$ нм) составляла $0,08$ — $0,1$ Дж. Это излучение фокусировалось цилиндрической линзой на кювету с красителем активной длиной 7 мм. Резонатор лазера на красителе с базой 24 мм был образован плоскими зеркалами с коэффициентами отражения 100 и 90 %. Спектры генерации красителя регистрировали на спектрографе СТЭ-1.

Кумарин, как известно, не флуоресцирует при комнатной температуре, а при 77 К отношение квантового выхода фосфоресценции к выходу флуоресценции составляет 5 [4]. Введение ОН-заместителя в 7-е положение существенно меняет люминесцентные свойства: 4-метил-7-оксикумарин слабо фосфоресцирует [4], но флуоресцирует с высоким квантовым выходом [8]. Нами установлено, что введение амино- или нитрогрупп в 6-е или 8-е положение молекулы 4-метил-7-оксикумарина вызывает различное изменение люминесцентных свойств исследуемых производных. Спектры возбуждения и люминесценции растворов 6-НК, 6-АК, 8-АК при 300 и 77 К представлены на рис. 2. У 8-НК люминесценция не обнаружена ни при 300 , ни при 77 К. Растворы 6-НК при

комнатной температуре не флуоресцируют, а при 77 К у них обнаружена флуоресценция с $\lambda_{\text{макс}}=517$ нм и слабая фосфоресценция с $\lambda_{\text{макс}}=585$ нм со временем жизни $\tau=30$ мс.

Растворы 8-АК при комнатной температуре не флуоресцируют. При понижении температуры до 77 К появляется интенсивная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}}=502$ нм). Фосфоресценция растворов 8-АК не обнаружена. Растворы 6-АК, в отличие от 8-АК, интенсивно флуоресцируют при комнатной температуре ($\lambda_{\text{макс}}=518$ нм). При 77 К наблюдается интенсивная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}}=460$ нм) и слабая фосфоресценция ($\lambda_{\text{макс}}=512$ нм) со временем жизни 125 мс.

У кумарина положение $S_{\text{пл}^*}$ -состояния только незначительно выше самого низкого $S_{\text{пл}}$ -уровня, а $T_{\text{пл}^*}$ -уровень ниже по энергии, чем $S_{\text{пл}}$ [4, 9]. У оксизамещенных энергетический зазор между синглетными пл^* - и пл^* -состояниями увеличивается, а энергия $T_{\text{пл}^*}$ -уровня повышается так, что он становится выше $S_{\text{пл}}$ [4, 10].

Можно полагать, что у 6-АК относительное расположение электронных уровней подобно тому, что имеется у оксипроизводных. В пользу этого свидетельствует довольно высокий квантовый выход флуоресценции ($\sim 0,3$), очень низкая величина отношения выхода фосфоресценции к выходу флуоресценции ($\sim 0,004$). Сравнительно продолжительное время жизни фосфоресценции (125 мс) указывает также на то, что фосфоресценция обусловлена переходами из $T_{\text{пл}^*}$ -состояния.

У 8-АК, как следует из спектров поглощения при комнатной температуре ($\lambda_{\text{макс}}=320$ нм), уровень $S_{\text{пл}^*}$ расположен выше по энергии, чем у 6-АК ($\lambda_{\text{макс}}=360$ нм). В таком случае $S_{\text{пл}^*}$ -уровень 8-АК может оказаться рядом с $T_{\text{пл}^*}$ -уровнем или несколько выше его, в результате чего может реализоваться процесс безызлучательной дезактивации по каналу $S_{\text{пл}^*} \rightarrow T_{\text{пл}^*} \rightarrow T_{\text{пл}}$. При температуре 77 К появляется длинноволновый переход в области 360—420 нм, то есть энергия $S_{\text{пл}^*}$ -уровня снижается и возможна флуоресценция.

Можно предположить, что отсутствие флуоресценции при комнатной температуре и появление ее при 77 К у 8-АК обусловлены температурной зависимостью, связанной с термической активацией безызлучательного перехода. Все иные возможные причины отсутствия флуоресценции 8-АК при комнатной температуре — протекание фотохимической реакции, тушащее действие кислорода — надо полагать, не являются существенными. Так, фотохимическая реакция практически не наблюдается, а при удалении из растворов 8-АК кислорода если и появляется флуоресценция, то ее интенсивность чрезвычайно мала, чтобы тушение флуоресценции кислородом было единственной причиной.

Отсутствие флуоресценции при комнатной температуре у нитропроизводных, по-видимому, связано с потерей энергии возбуждения в результате обратимого переноса заряда в возбужденном состоянии между сильной электронодонорной окси- и сильной электроноакцепторной нитрогруппами. Для 6-НК в принципе возможна фосфоресценция из $\text{лон} \rightarrow \text{лн} \text{но}_2$ -состояния (самый длинноволновый переход). Однако интенсивность фосфоресценции для 6-НК очень мала и время жизни фосфоресценции (30 мс) мало отличается от такового для 6-АК, поэтому можно предположить, что в случае 6-НК фосфоресценция обусловлена переходом из $T_{\text{пл}^*}$ -уровня.

Сходство в относительном расположении энергетических уровней 4-метил-7-оксикумарина и 6-АК, относительно высокий квантовый выход флуоресценции 6-АК при комнатной температуре, а также значительный стоксовый сдвиг спектра флуоресценции по отношению к спектру поглощения позволили сделать предположение о возможности осуществления генерации вынужденного излучения на этом соединении. При накачке лазерным излучением спиртовых, ацетоновых и водно-ацетоновых (16 % воды) растворов 6-АК (концентрация 10^{-3} м/л) получена генерация с $\lambda_{\text{макс}}=530, 501, 516$ нм соответственно. Область перестройки генерации в каждом из растворителей составляла приблизительно 28 нм.

1. Федорин Г. Ф., Георгиевский В. П. Влияние заместителей на спектры флуоресценции простых кумаринов.— Журн. прикл. спектроскопии, 1974, 20, № 1, с. 153—154.
2. Петрович П. И., Борисевич Н. А. Спектры и квантовые выходы флуоресценции некоторых производных кумарина.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, 27, № 5, с. 703—707.
3. Mattoo B. N. Absorption and fluorescence spectra of coumarins.— Trans. Faraday Soc., 1956, 52, N 9, p. 1184—1194.
4. Mantulin W. W. Pill-Soon Song. Excited states of skin-sensitizing coumarins and psoralens. Spectroscopic studies.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 16, p. 5122—5129.
5. Shah N. M., Mehta D. H. Nitration of 7-hydroxy-4-methyl coumarin and its methyl ether.— J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, N 10, p. 784—786.
6. Pechmann H., Obermiller J. Über Abkömmlinge des β -Methyl umbelliferons (Studien über Cumarine. IX. Mittheilung).— Berichte, 1901, 34, N 1, p. 660—674.
7. Фосфоресценция свободных оснований порфиринов и их комплексов с легкими металлами / М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников.— Оптика и спектроскопия, 1975, 38, № 4, с. 705—713.
8. Hayton S. C. Absorption and fluorescence spectra of coumarins.— Spectrosc. Lett., 1975, 8, N 11, p. 815—817.
9. Harrigan E. T., Chakrabarti A., Hirota N. Single crystal EPR, Zero-Field ODMR and phosphorescence studies of the T_1 state of coumarin.— J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 12, p. 3460—3465.
10. Bryan R. Henry, Lawler E. A. Substituent effects on the triplet-triplet absorption spectra of coumarin and its derivatives.— J. Mol. Spectrosc., 1973, 48, N 1, p. 117—123.

Киев. ун-т

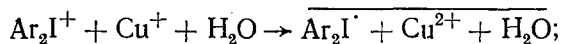
Поступила 16.04.84

УДК 547.539.4'9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ДИАРИЛИОДОНИЯ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, Е. П. Ковальчук, Б. С. Федоров

Каталитическое взаимодействие ароматических солей диазония с непредельными соединениями протекает с участием арильных радикалов, образующихся при восстановлении диазокатиона солями меди (I) [1, 2] или железа (II) [3]. Вместе с тем известно, что гидролиз солей диарилиодония, катализируемый хлоридом меди (I), протекает через ряд окислительно-восстановительных реакций с образованием иодбензола и фенола [4]:



Поскольку при каталитическом разложении солей диазония и диарилиодония образуются арильные радикалы, интересно было исследовать неописанную ранее реакцию солей диарилиодония с непредельными соединениями в условиях купро- или феррокатализа. В качестве реагентов нами использованы хлориды дифенил- и 4,4'-диметилдифенилиодония, а также борфторид дифенилиодония общей формулы $(4\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\text{Ap}^-$, где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{Ap}=\text{Cl}, \text{BF}_4$, в качестве субстратов — акрилонитрил, метилметакрилат, акриламид, стирол и 1,1-дифенилэтилен.

Попытки провести арилирование непредельных соединений хлоридом дифенилиодония в условиях реакции Меервейна (водно-ацетоновая среда, CuCl_2 или FeCl_2) ожидаемых продуктов реакции не дали. Были выделены непрореагировавший субстрат и продукты разложения соли иодония — иодбензол и хлорбензол. Варьирование условий реакции (количество катализатора, температура, растворитель) также не при-