

3-Substituierte Umbelliferone: Eine Gruppe blau emittierender, photostabiler und leicht pumpbarer Laserfarbstoffe

Lumineszierende Heterocyclen, 6. Mitt.¹

Otto S. Wolfbeis^{*·a}, Werner Rapp und Ernst Lippert*

I. N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin

(Eingegangen 27. September 1977)

3-Substituted Umbelliferones: A Class of Blue Emitting, Photostable and Easily Pumpable Laser Dyes

Umbelliferones (7-hydroxycoumarines) having phenyl-, ethoxycarbonyl-, cyano- or benzothiazolyl substituents in 3-position are excellent and water soluble laser dyes, emitting in the 440 to 525 nm region, when pumped with a frequency tripled Q-switch Nd³⁺-laser. In carefully adjusted slightly alkaline aqueous solutions, wherein the dyes are readily soluble, a particular good lasing performance is observed without any photodecomposition of the coumarin.

Der organische Farbstofflaser erfüllt viele der an den optimalen Laser gestellten Forderungen, wie kontinuierliche Abstimmungsmöglichkeit, wahlweise kurze Pulsdauer oder Dauerstrichbetrieb, schmale Bandbreite und hohe Leistung, noch am besten, besonders was den kurzwelligen Spektralbereich (350—500 nm) betrifft². Gerade in diesem Spektralbereich sind aber auch noch verhältnismäßig wenige wirklich gute Laserfarbstoffe bekannt. Diese leiten sich ausschließlich von drei Grundsubstanzen, dem Phenyloxazol, dem Cumarin bzw. Carbostyryl und — in weit geringerem Maße — dem Stilben³ ab. Gute Laserfarbstoffe sollen die folgenden Eigenschaften besitzen:

a) Genügende Löslichkeit in Wasser (wegen dessen großer spezifischer Wärme und geringer Temperaturabhängigkeit des Brechungsin dex),

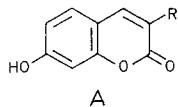
^a Gastwissenschaftler vom Institut für Organische Chemie der Universität in Graz, A-8010 Graz, Österreich.

- b) leichte Pumparbeit.
 - c) Photostabilität,
 - d) großer Emissions- und damit Abstimmungsbereich.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, neue Laserfarbstoffe, hauptsächlich auf Cumarin- und Carbostyrylbasis, zu synthetisieren⁴⁻⁸. Besonderes Interesse haben in letzter Zeit Systeme gefunden, welche im 480 nm-Bereich lasern, da diese auch in Unterwasserexperimenten eingesetzt werden können^{5,8}. Dieser Wellenlängenbereich wird als das optische Fenster des Meerwassers angesehen.

Allen bisher bekannten Cumarin- und Carbostyryl-laserfarbstoffen ist eine Elektronendonorfunktion, z. B. eine Hydroxyl- oder (substituierte) Aminogruppe in 7-Stellung des Moleküls eigen³. Es ist aber bekannt, daß auch ein elektronendelokalisierender Substituent in 3-Stellung (z. B. COOR) die Fluoreszenzintensität stark erhöhen kann⁹.

Die Kombination elektronenliefernder und elektronenstabilisierender Gruppen am Cumaringerüst führt zu Molekülen mit sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, was in Form der optischen Aufheller zu breitester Anwendung auf industrieller Basis geführt hat¹⁰.



Verbindung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Rest: R	<chem>CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>C#N</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>-N1C(Cl)=NC=C1</chem>	<chem>-N1C(N)=NC=C1</chem>	<chem>Nc1ncsc1</chem>

Wir haben einige Cumarine mit einer 7-Hydroxyfunktion und einem entsprechenden Substituenten in 3-Stellung (Formel A) auf ihre Brauchbarkeit als Laserfarbstoffe untersucht und finden, daß sie in dieser Hinsicht ausgezeichnet geeignet sind. Im Gegensatz zu den 7-Acetoxy- und 7-Alkoxyecumarinderivaten werden die 7-Hydroxycumarine nicht als optische Aufheller verwendet, da sie alkalilöslich sind. Dieser Umstand ist aber bei der Verwendung als Laserfarbstoff willkommen, zumal 7-Hydroxycumarine in alkalischer Lösung besonders stark fluoreszieren^{11, 12}. Auch vom Lösungsmittel ist die Fluoreszenzquantenausbeute der Umbelliferone stark abhängig, und gerade in Wasser ist diese in den meisten Fällen am höchsten.

Experimentelles

Die Verbindungen **1** bis **8** wurden nach Literaturvorschriften aus 2,4-Dihydroxybenzaldehyd hergestellt (**1**, **2**, **3**, **4**, **7**) oder von der Firma Bayer AG (Leverkusen) zur Verfügung gestellt. Nach mehrfacher Umlkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln zeigten sie konstante, teilweise knapp über den Literaturangaben liegende Schmelzpunkte. Von diesen Substanzen wurden wässrige oder alkohol.-wässr. Lösungen mit einer optischen Dichte von etwa 10—15 in 10 mm-Quarzküvetten bereitet.

Die Anregung erfolgte mit frequenzverdreifachtem ($\lambda = 353$ nm) Nd³⁺-Laserlicht in folgender Versuchsordnung: Das 1060 nm-Licht des blitzlampen-gepumpten Q-Switch-Nd³⁺-Lasers wurde in einer KDP-Kristallkombination frequenzverdreifacht, restliche 1060 nm und 530 nm-Strahlung mit Hilfe geeigneter Filter (BG 18, UG 1, Schott, Mainz) entfernt. Zusätzlich konnten an dieser Stelle auch Schwächungsfilter (NG 11) eingesetzt werden. Der Strahl wurde mit einer Zylinderlinse ($f = 124$ mm) so fokussiert, daß der Brennpunkt etwa 2 mm vor der Küvette lag, welche transversal gepumpt wurde. Die beiden dielektrischen Spiegel M_1 und M_2 hätten bei 450 nm eine Durchlässigkeit von 99 bzw. 90 % und einen Abstand von 10,5 cm. Das Farbstofflaserlicht wurde in einem Gittermonochromator (Perkin-Elmer E 1) spektral zerlegt und auf Polaroid-Film (Type 410) photographiert. Zur Eichung diente das Spektrum einer CdHg-Dampflampe.

Die Energie der Laser-riesenpulse (Dauer 15 nsec) betrug vor der Frequenzverdreifachung 2,6 J (entsprechend einer Leistung von 173 MWatt). Nach der Frequenzverdreifachung (Konversionsfaktor $2,5 \times 10^{-3}$) standen 6,5 mJ (entsprechend einer Leistung von 0,4 MWatt) Blitzenergie zur Verfügung, welche mit der Zylinderlinse auf die Küvette fokussiert werden konnte.

Diese Pumpenergie genügte, um alle untersuchten Umbelliferone (mit Ausnahme des Acetylnderivates **4**) zum Lasern zu bringen. Das Lasermanimum ist dabei naturgemäß von der Acidität der Lösung abhängig und verschiebt sich in alkalischer Lösung zu größeren Wellenlängen (Tab. 1).

Ergebnisse

Die Fluoreszenzquantenausbeute von Umbelliferonen ist in alkalischen Lösungen besonders hoch^{12, 13}. In stark basischem Milieu nimmt andererseits die Photostabilität rapid ab. Durch Einstellen eines kritischen pH-Bereiches von 8—9 gelang es, die Dissoziation der phenolischen Hydroxylgruppen (pK-Werte 6,5—7,5) zu erreichen, ohne auch nach längeren Belichtungszeiten photochemisch gebildete Folgeprodukte nachweisen zu können¹⁴.

Die Laseraktivität schwach alkalischer Lösungen ist so stark, daß die Intensität des Anregungsblitzes durch Filter (Faktor 2,36—4,22) geschwächt werden mußte, um die photographische Auswertung der Laserspektren vornehmen zu können.

Der Übergang zu wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) als Solvens bewirkt, daß die Laserschwellen heraufgesetzt und bei einigen Verbindungen mit der relativ geringen, zur Verfügung stehenden

Tabelle 1. *Fluoreszenz- und Lasermaxima einiger 3-substituierter Umbelliferone in 95proz. Äthanol, Tetrahydrofuran (THF) und wässr.-alkohol. Lösungen (1:1, V/V) unterschiedlicher Acidität*

Verb. Nr.	Äthanol	pH 9	pH 1	THF
1 ^a	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 409	446	412	407
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 440	459	440	411
2	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 411	453	452, 420	405
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 452	461	452	415
3	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 430	462	465, 433	422
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 470	478	471	495 ^b
4	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 423	459	454, 427	428
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 460 ^c	474	460 ^c	— ^d
5	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 428	481	432	—
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 471	488	473	— ^d
6	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 422	476	424	—
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 472	480	473	— ^d
7	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 465, 450, 486	490	508, 466	438, 462, 485
	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 517	416	512	525
7-Aethoxy-	$\lambda_{\text{max}}(\text{flu})$ 435	—	437	—
3-phenyl-	$\lambda_{\text{max}}(\text{las})$ 478	—	476	— ^d
cumarin				

^a Diese Verbindung wurde bereits mit der 2. Harmonischen des Rubinlaser zur stimulierten Emission angeregt. Als Lasermaxima wurden 442 nm (in Äthanol) und 460 nm (in Äthanol/KOH) gefunden. Die angegebene Laserschwelle beträgt 3.5 mJ¹³.

^b Ist nur bei etwa 30 % höherer Pumpenergie laseraktiv.

^c Ist nur bei etwa 50 % höherer Pumpenergie laseraktiv.

^d In dieser Versuchsanordnung laserinaktiv.

Pumpintensität nicht mehr erreicht werden konnten. Gleichzeitig verschieben sich die Lasermaxima in den kurzweligen Bereich (Tab. 1). Ein Grund für die extrem langwellige (495 nm) Emission des 3-Phenylderivates **3** ist nicht ersichtlich.

Als Erklärung für die in Äthanol oder Wasser auftretenden Rotverschiebungen kann angeführt werden, daß diese Lösungsmittel mit ihren Wasserstoffbrücken bildenden OH-Gruppen den stark polaren ersten angeregten Singulettzustand des Farbstoffmoleküls weitaus besser stabilisieren und somit seine Energie erniedrigen können, als es das unprotische THF vermag.

Das Benzothiazolylderivat **7** zeigt keine markanten pH-Unterschiede seiner Laserlichtfarbe. Als deren Ursache kann das Auftreten phototautomerer Formen im S_1 -Zustand in angesäuerten wässrigen Lösungen angesehen werden, wodurch die Fluoreszenz nicht nur aus dem angeregten Neutralmolekül erfolgen kann¹.

Zu Vergleichszwecken haben wir auch die Laseraktivität der Verbindung **8** untersucht. Das Lasermaximum ist naturgemäß pH-unabhängig, in THF ist **8**

bei unseren relativ niedrigen Pumpintensitäten laserinaktiv. Seine verminderte Löslichkeit in Wasser macht es als Laserfarbstoff weniger attraktiv.

Die ausgezeichnete Qualität der 7-Hydroxycumarin-Laserfarbstoffe **1**—**3** lässt es naheliegend erscheinen, auch 7-Aminoderivate auf ihre Eignung zu untersuchen. 7-(Alkyl)-aminocumarine sind isoelektronisch mit den 7-Hydroxycumarin-Amionen und somit potentielle Laserfarbstoffe. Die Untersuchung bekannter und die Synthese neuer Verbindungen ist geplant.

Einer von uns (*O. S. W.*) dankt dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und dem Amt der Steiermärkischen Landesregierung für teilweise finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt Dr. *C. W. Schellhammer* von der Bayer AG (Leverkusen) für die Überlassung von Substanzproben.

Literatur

- ¹ 5. Mitt.: *O. S. Wolfbeis* und *G. Uray*, Mh. Chem. **109**, 123 (1978).
- ² Topics in Applied Physics (*F. P. Schäfer*, Hrsg.), Vol. I: Dye Lasers. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1973.
- ³ Lit.², S. 144.
- ⁴ *E. J. Schmitzschek, J. A. Trias, M. Taylor* und *J. E. Celto*, IEEE. J. Quant. Electron. **9**, 781 (1973).
- ⁵ *E. J. Schmitzschek, J. A. Trias, P. R. Hammond* und *R. L. Atkins*, Opt. Commun. **11**, 352 (1974).
- ⁶ *G. Reynolds* und *K. H. Drexhage*, Opt. Commun. **13**, 222 (1975).
- ⁷ *K. H. Drexhage, G. R. Erikson, G. H. Hawks* und *G. A. Reynolds*, Opt. Commun. **15**, 399 (1975).
- ⁸ *E. J. Schmitzschek, J. A. Trias, P. R. Hammond, R. A. Henry* und *R. L. Atkins*, Opt. Commun. **16**, 313 (1976).
- ⁹ *C. E. Wheelock*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1348 (1959) und die darin zitierte Literatur.
- ¹⁰ *A. Dorlars, C. W. Schellhammer* und *J. Schroeder*, Angew. Chem. **87**, 693 (1975).
- ¹¹ *R. H. Goodwin* und *F. Kavanagh*, Arch. Biochem. **27**, 152 (1950).
- ¹² *W. R. Sherman* und *E. Robins*, Anal. Chem. **40**, 803 (1968).
- ¹³ *M. I. Dzyubenko, G. S. Vodotyka, V. V. Maslov* und *V. M. Nikitchenko*, Opt. Spektrosk. **39**, 554 (1975); engl. edit. S. 310.
- ¹⁴ Kurzwelligeres UV-Licht bewirkt jedoch Photoreaktionen: *K. H. Pfoertner*, Helv. Chim. Acta **59**, 834 (1976).