

7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methyleumarin, ein neuer, von 429 nm bis 466 nm abstimmbarer Laserfarbstoff

Lumineszierende Heterocyclen, 7. Mitt.¹

Otto S. Wolfbeis

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich,
und I.N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin

(Eingegangen 27. September 1977)

7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methyleumarin, a New Laser Dye, Tunable From 429 nm to 466 nm

7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methyleumarin is a useful laser dye in aqueous and alcoholic solutions with a lasing maximum at 434 nm. In acidified solutions its longwave absorption band at 356 nm disappears due to protonation of the dimethylamino group, the fluorescence, however, not being quenched entirely: With increasing acidity its maximum is shifted continuously towards 457 nm, thus providing a simple method for tuning the lasing frequency. Such acid induced bathochromic emission shifts are also found with 7-aminolepidone ("carbostyryl 124"), 7-methoxylepidone, 7-ethoxy-4-methylcoumarin and with Eastman Kodak coumarin 102 and are interpreted in terms of concurring ground state N-versus excited state O-protonation.

Die Einführung einer 4-Hydroxygruppe in das Cumaringerüst verschiebt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren zu kürzeren Wellenlängen, verleiht den Verbindungen bessere Wasserlöslichkeit und erhöht ihre Fluoreszenzintensität². Aus diesem Grunde wurde das 7-Dimethylamino-4-hydroxy-cumarin synthetisiert³, dessen Absorptions- und Emissionsspektren kürzlich untersucht wurden². Wegen seiner Reaktivität in 3-Stellung (es geht alle typischen 1,3-Diketon-Reaktionen ein³) ist es als Laserfarbstoff wenig geeignet. Blockiert man aber diese Stelle mit einer Methylgruppe, so erhält man das wenig reaktive, gut alkohollösliche 7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methyleumarin, dessen Absorptions-, Emissions- und Laserspektren im folgenden beschrieben werden.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Typ Hitachi 200, die der Emissionsspektren auf einem Fica spectrofluorimètre différentiel absolu (quantenkorrigiert). Die Laserspektren wurden durch Anregung mit einem frequenzverdreifachten Nd^{3+} -Laser in einer Meßanordnung bestimmt, wie sie in der voranstehenden Arbeit beschrieben ist¹.

Zur Aufnahme der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden etwa 10^{-3} molare Stammlösungen in Ethanol mit käuflich erhältlichen Puffern oder Normallösungen (Merck) auf das hundertfache verdünnt. Die Laserspektren wurden von Lösungen aufgenommen, welche durch Verdünnen von etwa $10^{-2} M$ -Stammlösungen mit Puffern oder Normalösungen im Verhältnis 1:1 (V/V) bereitet wurden. Sie waren luftgesättigt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elektronenabsorptionsspektren der behandelten Verbindung sind wegen der vorhandenen Hydroxyl- und Dimethylaminogruppe pH-abhängig.

In alkalischen Lösungen findet man das längstwellige Absorptionsmaximum bei 339 nm (Abb. 1), welches man dem Anion **A** zuschreiben kann. Im pH-Bereich 6—4 liegt das Neutralmolekül **N** vor, das bei 356 nm absorbiert. In stärker sauren Lösungen beginnt die langwellige Absorptionsbande bei 356 nm wegen der beginnenden Protonierung am N-Atom zu verschwinden. In 1*N*-HCl liegt ausschließlich das Kation **K** vor (Abb. 1).

Auch das Fluoreszenzmaximum verschiebt sich (Abb. 1) beim Übergang vom Anion **A** zum Neutralmolekül **N** längerwellig, nämlich von 402 nm zu 416 nm. Überraschenderweise wird nun die Fluoreszenz in stärker saurer Lösung nicht vollständig gelöscht, was wegen der Protonierung der Dimethylaminogruppe und der dadurch verhinderten *charge—transfer*-Anregung zu erwarten wäre. Vielmehr verschiebt sich das Maximum zu größeren Wellenlängen (447 nm bei pH 2). Die Fluoreszenzbande liegt auch dann noch in diesem Bereich, wenn nach Ausweis des UV-Spektrums in Grundzustand nur mehr das Kation **K** vorliegt (pH 0), und dadurch nicht mehr mit Licht der Wellenlänge 353 nm angeregt werden muß.

Dieser Effekt kann nur dahingehend interpretiert werden, daß man für den angeregten Zustand nicht eine N-, sondern eine O-Protonierung unter Bildung des Photokations **PK** postuliert. Dieses besitzt nicht mehr aromatischen Charakter, sondern ist chinoid und für die auftretende Rotverschiebung der Fluoreszenzfarbe verantwortlich.

Im Bereich von pH 4 bis pH 1 konkurrieren also zwei Prozesse miteinander, nämlich die N-Protonierung im Grundzustand und die O-Protonierung im angeregten Zustand.

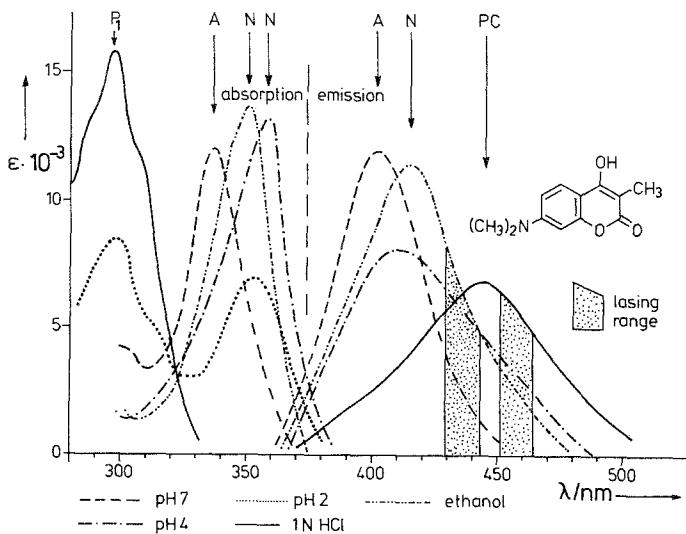
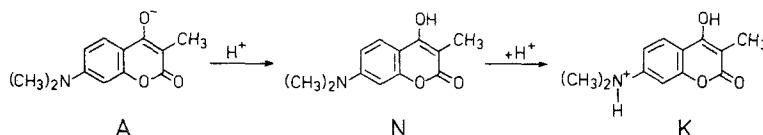


Abb. 1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren des 7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methylcumarins in Ethanol und in wäßrigen Lösungen unterschiedlicher Acidität. Die laseraktiven Spektralbereiche sind punktiert. *A* Anionenbanden, *N* Neutralmolekülbanden, *P₁* N-protoniertes Grundzustandskation, *PC* O-protoniertes Photokation

Der Grund dafür liegt wohl in der drastisch erhöhten Basizität der Carbonylgruppe im ersten angeregten Singulettzustand. Sie führt beim Vorliegen von Hydroxylgruppen in 7-Stellung des Cumarin- oder Carbostyrylgerüstes zur Ausbildung von phototautomeren Neutralmolekülen^{4,5}, in diesem Fall zum Photokation **PK**.

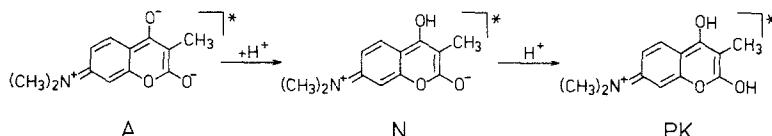
Gleichgewichte im Grundzustand:



N

K

Gleichgewichte im ersten angeregten Singulettzustand:



N

PK

In stark sauren Lösungen treten bei dieser und den im folgenden erwähnten Verbindungen neue, teilweise im UV-Bereich liegende Fluoreszenzbanden auf, deren Natur noch unklar ist.

Diese Bildung von Photokationen ist nicht auf die vorliegende Verbindung beschränkt. Nach unseren Untersuchungen bilden sich Photokationen auch beim 7-Methoxy-4-methylcarbostyryl, dessen Fluoreszenzmaximum bei 358 nm in neutraler Lösung sich zu 381 nm in 1*N*-HCl verschiebt, sowie beim 7-Amino-4-methylcarbostyryl (dem Laserfarbstoff „Carbostyryl 124“, 419 nm → 452 nm), beim 7-Ethoxy-4-methyl-cumarin (383 nm → 417 nm) sowie beim Laserfarbstoff Eastman Kodak Coumarin 102 (481 nm → 533 nm).

Srinivasan beschreibt ähnliche Effekte bei diversen 7-Alkylaminocumarinen in alkoholischen Lösungen⁶. Seine Interpretation durch Annahme von protonierten Excimeren — auf Grund einer später nicht reproduzierbaren Konzentrationsabhängigkeit — ist jedoch auf Kritik gestoßen⁷. Auch die Erweiterung des Laserabstimmungsbereiches durch Säurezugabe ist aus zwei Publikationen bekannt^{8,9}, ihre Natur aber noch nicht gedeutet worden.

In alkoholischen oder wäßrigen Lösungen von pH 5 ist 7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methylcumarin laseraktiv, hingegen nicht in schwach alkalischem Milieu, was wohl auf die fehlende Absorption bei 353 nm zurückzuführen ist. Das Lasermaximum liegt bei 434 nm, der Emissionsbereich zwischen 429 und 439 nm (Abb. 1).

Wir haben die durch Säurezugabe bewirkte bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zur Erweiterung des Laserabstimmungsbereiches genutzt: Durch Zugabe von 0,1*N*-HClO₄ lässt sich das Lasermaximum schrittweise vom violetten in den rein blauen Spektralbereich verschieben: In Lösungen von pH 1,5 liegt das Maximum der stimulierten Emission schließlich bei 457 nm (Bandbreite 17 nm).

Somit erweist sich das 7-Dimethylamino-4-hydroxy-3-methylcumarin als neuer und breit abstimmbarer Laserfarbstoff. Er sollte in der Lage sein, die wenigen in diesem Spektralbereich brauchbaren Substanzen in sinnvoller Weise zu ergänzen.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. *E. Lippert* vom I. N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin gilt mein Dank für die gebotene Möglichkeit zur Durchführung einiger Versuche, die einen wesentlichen Teil dieser Arbeit bilden. Dem österr. Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und dem Amt der Steiermärkischen Landesregierung schulde ich Dank für teilweise finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ¹ 6. Mitt.: *O. S. Wolfbeis, W. Rapp und E. Lippert*, Mh. Chem. **109**, 899 (1978).
- ² *O. S. Wolfbeis und G. Uray*, Mh. Chem. **109**, 123 (1978).
- ³ *O. S. Wolfbeis*, Mh. Chem. **108**, 499 (1977).
- ⁴ Lit. ², und die darin zitierte Literatur über das 4-Methylumbelliferon.
- ⁵ *O. S. Wolfbeis und E. Lippert*, Z. Naturforsch., Teil A, **33**, 238 (1978).
- ⁶ *R. Srinivasan, R. J. von Gutfeld, C. S. Angadiyavar und R. W. Dreyfus*, Chem. Phys. Lett. **25**, 537 (1974).
- ⁷ *G. A. Reynolds und K. H. Drexhage*, Opt. Commun. **13**, 222 (1975), Fußnote S. 225.
- ⁸ *R. Srinivasan*, IEEE J. Quant. Electron. **5**, 552 (1969).
- ⁹ *R. J. von Gutfeld, B. Welber und E. E. Tynan*, IEEE J. Quant. Electron. **6**, 532 (1970).