

Estructura Electrónica de algunas cumarinas I. Fluorescencia y Fosforescencia a 77 K

L. A. MONTERO* y E. FANGHÄNEL**

*Instituto Cubano de Investigaciones de Derivados de la Caña
de Azúcar y C.N.I.C., Habana*

Recibido en: Diciembre 1970

ABSTRACT. The fluorescence and phosphorescence spectra were obtained from three coumarins and three linear furocoumarins in n-alkanes at 77 K according to Shpolski's method. The substances studied were coumarin, citropten, 5 geranoxi 7 methoxy coumarin, oxypeucedanin glycol, iso-oxypeucedanin and isopimpinelin. Coumarin exhibited line-like spectra in fluorescence but the others did not. All substances exhibited fine structure spectra in phosphorescence, and a vibrational analysis was carried out. The C=C double bond vibration was present in all spectra at 1520-1600 cm^{-1} .

RESUMEN. Se obtienen los espectros de fluorescencia y fosforescencia de tres cumarinas y tres furocumarinas lineales en alcanos normales a 77 K de acuerdo al método de Shpolski. Las sustancias estudiadas son: cumarina, citropteno, 5 geranoxi 7 metoxi cumarina, el glicol de la oxipeucedanina, la iso-oxipeucedanina y la isopimpinelin. La cumarina presenta espectro cuasi-lineal en la fluorescencia mas no así las otras. Todas las sustancias presentan estructura fina en fosforescencia y se hace un análisis vibracional. La vibración del doble enlace CC se presenta en todos los casos en 1520-1600 cm^{-1} .

INTRODUCCION

Es sabido que las moléculas con sistemas de electrones π presentan absorciones de luz en la zona UV y visible del espectro y que la energía luminosa absorbida es aprovechada en transiciones del nivel electrónico base de la molécula a sus estados excitados de mayor contenido energético. Esa energía se disipa y la molécula retorna a su estado normal por dos vías fundamentales: mediante la emisión de luz y por transiciones no radiantes debido a interacciones con el medio circundante. En el primer caso tenemos dos tipos de fenómenos: la fluorescencia y la fosforescencia moleculares. La fluorescencia ocurre con un tiempo de emisión muy breve. Esto se debe a que el estado excitado es muy poco estable ya que por ser de la misma

* Dirección actual: Viceministerio de Educación Superior Ministerio de Educación, La Habana.

** Dirección actual: Universidad Técnica de Dresden, RDA.

multiplicidad de spin que el estado base no existe prohibición cuántica alguna que impida la realización de la transición de activación. Sin embargo la fosforescencia se efectúa a partir de un estado excitado de mayor multiplicidad de spin que el estado base y ocurre vía interacción spin-orbital que elimina algo la prohibición cuántica de la transición. De aquí el mayor tiempo de vida del estado excitado triplete —del que proviene la fosforescencia— y por lo tanto su mayor estabilidad. Entre otras cosas, su gran importancia fotoquímica es por esta característica.

Al pasar la molécula de nuevo al estado base, tras la emisión de luz, podría quedar en diversos subestados vibracionales de aquél. Por ello en el espectro de emisión se obtendrá una subdivisión de la banda electrónica que comprenderá desde la banda llamada 0-0, de nivel vibracional nulo para el estado base, hasta otras que presenten características vibracionales diferentes de mayor energía. La diferencia entre los diversos máximos de la subestructura vibracional del espectro y el valor de la energía 0-0 de transición dará una idea de las vibraciones moleculares del estado no excitado de la molécula y por lo tanto de su estructura.

Sin embargo las condiciones para que se pueda diferenciar la subestructura en la banda de emisión molecular deben seleccionarse cuidadosamente. En 1952 (*Shpolski, et al., 1952*) se obtuvieron y sistematizaron por vez primera estas condiciones para las soluciones utilizando solventes n-parafínicos y reduciendo la temperatura de la muestra a la del nitrógeno líquido (77 K). Posteriormente un gran número de científicos han utilizado estos recursos no sólo en hidrocarburos aromáticos condensados sino también en compuestos con heteroátomos lo que ya ha sido debidamente reseñado hace poco tiempo (*Nurmujaetov, 1969*).

La selección del solvente no consiste en otra cosa que buscar concordancia geométrica entre la longitud de la cadena parafínica de éste y la molécula de soluto que debe quedar aprisionada en su retículo cristalino a bajas temperaturas. En el presente trabajo se han tomado núcleos aromáticos heterocíclicos condensados del tipo cumarínico que presentan cierto interés fotoquímico además de la importancia que tienen como productos naturales que han sido extraídos de la limeta criolla. Respecto a la utilidad de la cumarina no sustituida como agente gustativo y de perfumería se tienen múltiples experiencias (*Abernethy, 1969*).

Los derivados sustituidos de la cumarina también tienen algunas utilidades. Las furocumarinas, por otra parte, suelen usarse como protectores de la piel contra los rayos UV solares al activar la secreción de melanina y causar así el oscurecimiento de aquélla. También la isopimpinellina ha mostrado cierta actividad anti-tuberculosa (*Jenkins, et al., 1957*).

En la cera de la limeta se conoce la existencia (Caldwell, et al., 1945) de citropteno, 5 geranoxi 7 metoxi cumarina, isopimpinlina y traza de bergaptol aunque se afirma que también posee bergamotina (Rogers, 1963). Para este trabajo se aislaron los tres componentes primarios mencionados y un componente inicialmente desconocido (f. 130,5-132) que se ha identificado como el glicol de la oxipeucedanina (Kusnetsova, 1955). Además se ha estudiado la iso-oxipeucedanina (f. 145) y la cumarina no sustituida que no aparecen en la limeta como tales. Las fórmulas estructurales de las sustancias estudiadas pueden verse en la Fig. 1.

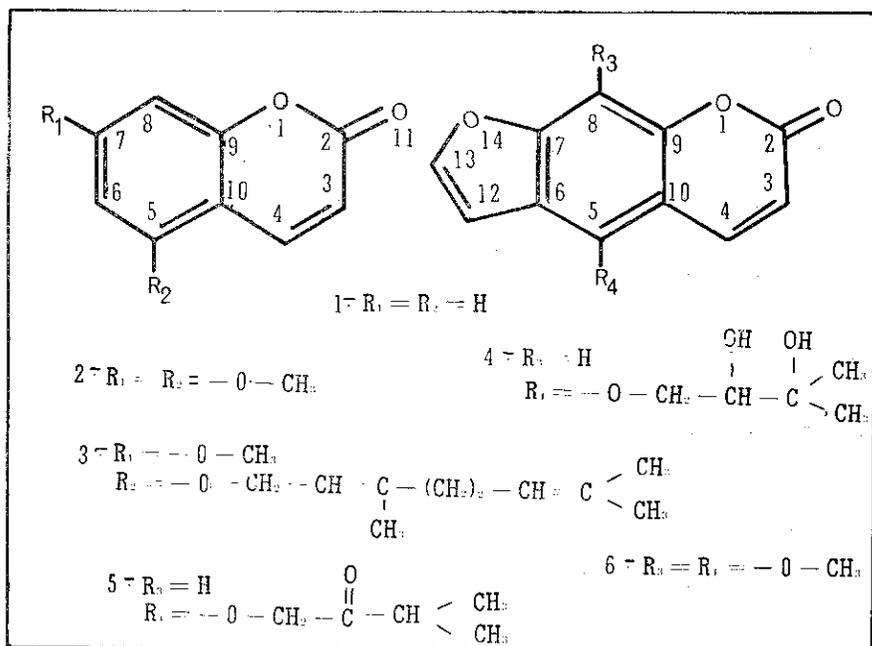


FIG. 1. Moléculas estudiadas con la numeración de sus posiciones y sustituyentes. 1. cumarina; 2. citropteno; 3. 5 geranoxi 7 metoxi cumarina (gmc); 4. glicol de la oxipeucedanina; 5. iso-oxipeucedanina; 6. isopimpinlina.

MATERIALES Y METODO

Las soluciones que se utilizaron deberían haber tenido como solvente principal a la parafina n más apropiada. Sin embargo, es notable la insolubilidad de las cumarinas

sustituidas en hidrocarburos. De ahí que se trabajara con las soluciones que se enuncian en la tabla I. Se procuró la utilización del hexano n para las cumarinas y el heptano n para las furocumarinas.

TABLE I
CONDICIONES DE DISOLUCION DE LAS MUESTRAS
PARA LOS ESPECTROS DE EMISION

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración Molar</i>	<i>Solvente</i>
1 Cumarina	1×10^{-4}	hexano n
2 Citropteno	5×10^{-4}	CHCl ₃ -hexano n (7:493)
3 GMC	1×10^{-4}	CHCl ₃ -hexano n (1:624)
4 Glicol de la Opc.	$9,3 \times 10^{-5}$	CHCl ₃ -heptano n-hexano n (3:17:180)
5 Cetona de la Opc.	$5,9 \times 10^{-4}$	CHCl ₃ -heptano n (2:23)
6 Isopimpinellina	2×10^{-4}	CHCl ₃ -heptano n (1:249)

El equipo utilizado para la luminiscencia ya se ha descrito (*Kozlov y Montero, 1970*) y consta en lo fundamental de dos monocromadores, uno SF-4 para la excitación y otro Beckman DU para la detección de la emisión; un fotomultiplicador RCA 1P28 con su calibración de respuesta vs. longitud de onda; un potenciómetro registrador EPPO9 para 47 mv. Las muestras se congelaron a la temperatura del nitrógeno líquido en frascos dewar de cuarzo o de vidrio borosilicato transparentes (*Montero, 1969*). Las cubetas con la solución muestra fueron evacuadas cuidadosamente. Como fuente de luz para la excitación se usaron lámparas de mercurio de alta presión del tipo DRSH250-3 y SVD120A de 250 y 120 watts respectivamente. La obtención aislada del espectro de fosforescencia se logró gracias a un rotor con tres ventanillas en sectores de 120° de separación mutua, dispuestas con la fuente de excitación de forma que el fotomultiplicador no recibiera luz durante la excitación de la muestra al cesar la misma. (*Winefordner, 1969*).

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro registrador de doble haz Unicam SP700 en soluciones alcohólicas.

RESULTADOS

Una característica para los espectros de emisión fue el hecho de que la fluorescencia no presentó estructura fina en las condiciones ya expuestas con la sola excepción de la cumarina no sustituida. En ésta, la subestructura vibrónica es abundante y se pueden presuponer varias series. Sus valores se reportan en la Tabla II. Es notable la presencia de la vibración de 1600 cm^{-1} debida probablemente al doble enlace del anillo de lactona que debe estar bastante localizado. También aparece una posible vibración en 1730 cm^{-1} que se debería al grupo $\text{C}=\text{O}$. Las relaciones de intensidades de fluorescencia se ven afectadas por las vibraciones estructurales que sufre el sistema cumarínico con los sustituyentes y el anillo furánico condensado. Las Figs. 2, 3, 4 y 5 dan idea de las intensidades entre los espectros de fluorescencia y fosforescencia aunque allí no son numéricamente precisas dichas relaciones.

TABLA II
 ESTRUCTURA VIBRACIONAL DE LA FLUORESCENCIA
 DE LA CUMARINA

$\bar{\nu}_m$	$\bar{\Delta\nu}$	I		II	
31 100 h	0	0-0			
30 840 h	260	---		0-0	
30 580	520	520	ν_1	---	
30 350	750	750	ν_2	490	ν_1
29 370	1 730	1 730	ν_5	1 470	ν_3
29 240	1 860	---		1 600	ν_4
28 610	2 490	$\nu_2 + \nu_5$		---	
28 370	2 730	---		---	
28 090	3 010	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_5$		---	
27 820	3 280	---		$\nu_3 + \nu_4$	
27 030	4 070	$3\nu_2 + \nu_5$		---	
26 500	4 600	$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_5$		---	
26 140	4 960	---		---	
25 750	5 350	$\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_5$		---	
25 480	5 620	---		$\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_5$	

$\bar{\nu}_m$: Número de onda de los máximos (cm^{-1}).

$\bar{\Delta\nu}$: Diferencia energética de cada máximo con respecto al de referencia (cm^{-1}).

I y II: Posibles sistemas de bandas con sus respectivas asignaciones parciales.

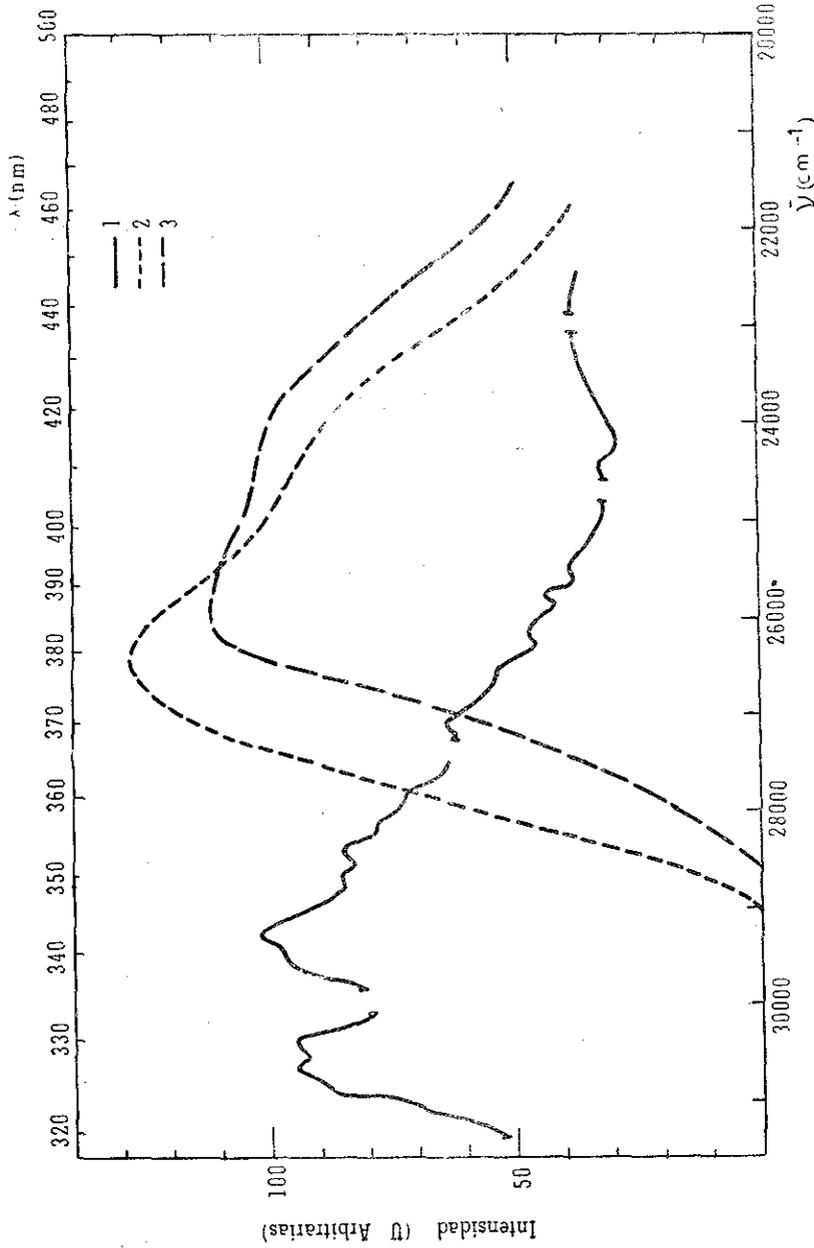


Fig. 2. Espectros de fluorescencia de la cumarina y las cumarinas sustituidas en 5 y 7. 1. cumarina; 2. citropteno; 3. 5 geranoxi 7 metoxi cumarina. Las discontinuidades en el espectro de la cumarina se deben a las rayas de Hg de la luz de excitación difusa ($T = 77 \text{ K}$).

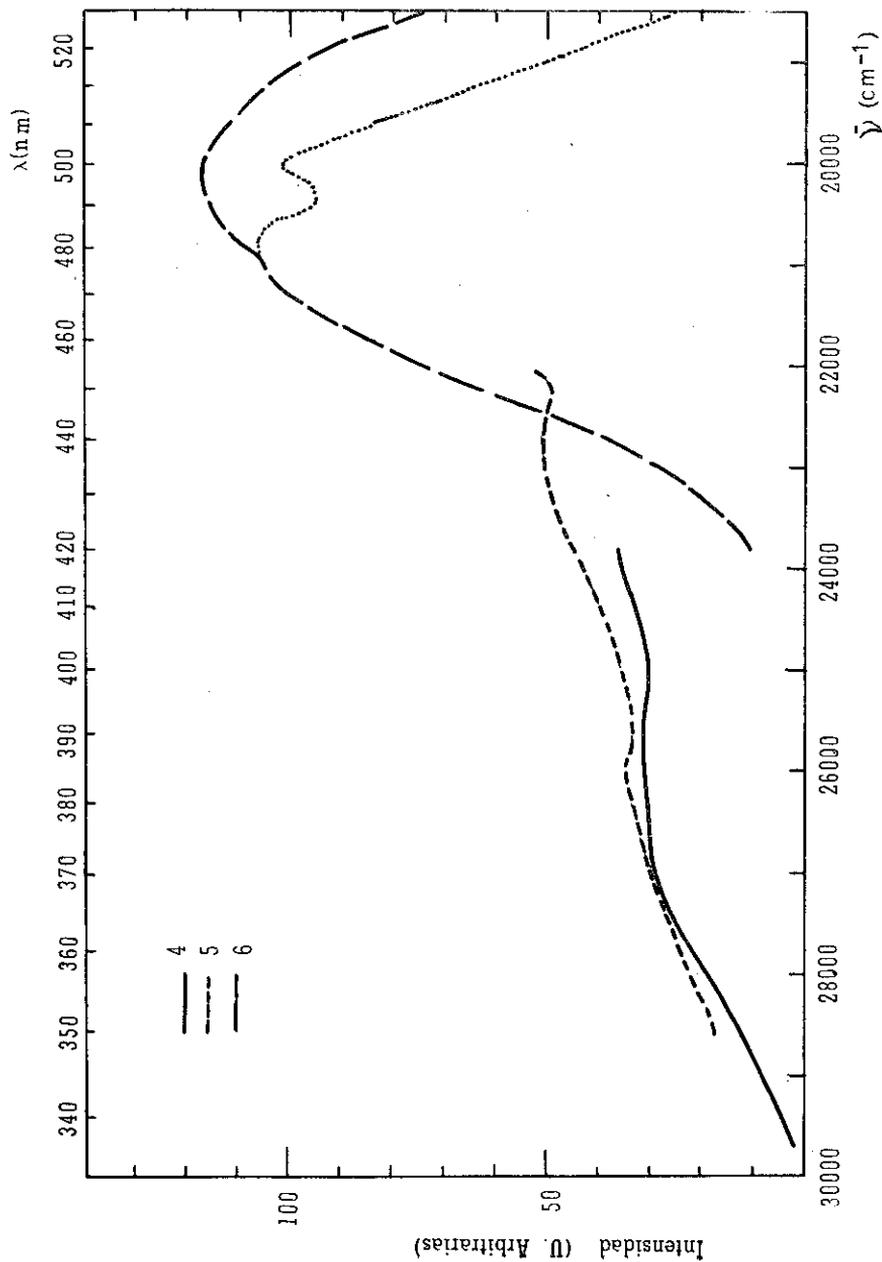


FIG. 3. Espectros de fluorescencia de las furcoumarinas estudiadas. 4, glicol de la oxipeucedanina; 5, iso-oxipeucedanina; 6, isopimpinélica ($T = 77 \text{ K}$).

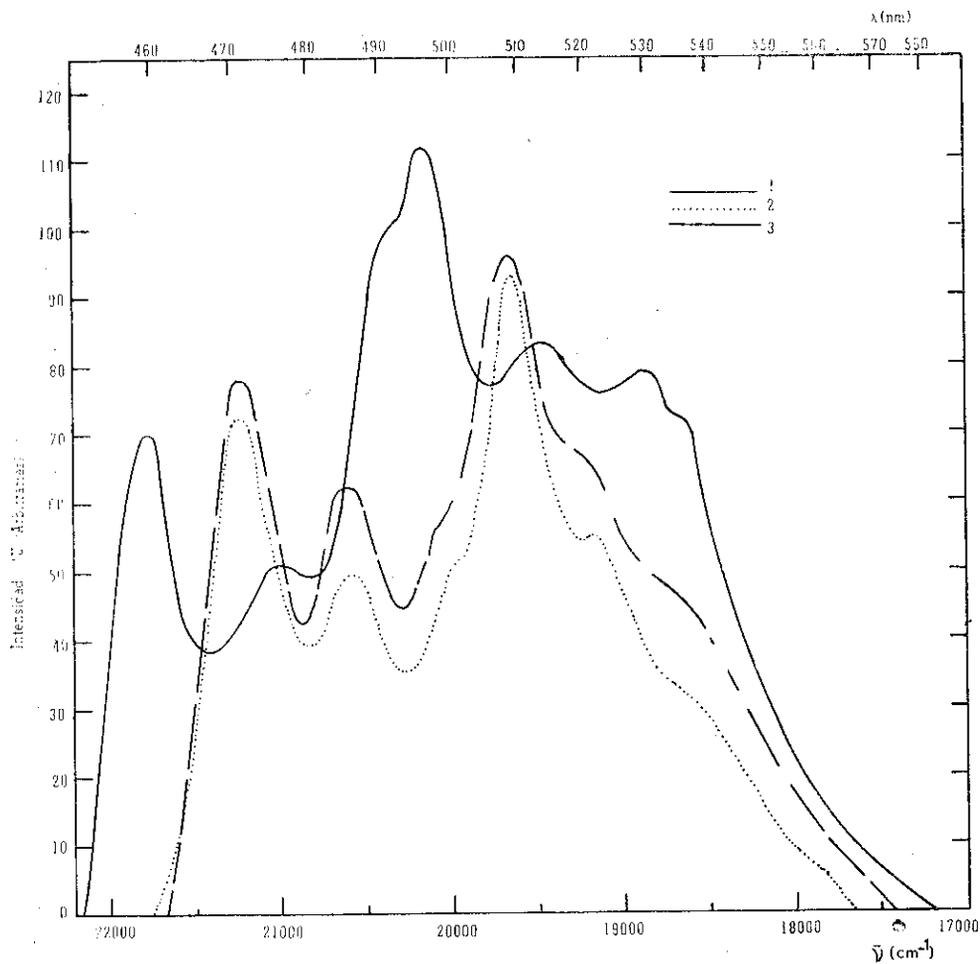


FIG. 4. Espectros de fosforescencia de la cumarina y las cumarinas sustituidas en 5 y 7. 1, cumarina; 2, citropteno; 3, 5 geranoxi 7 metoxi cumarina ($T = 77$ K).

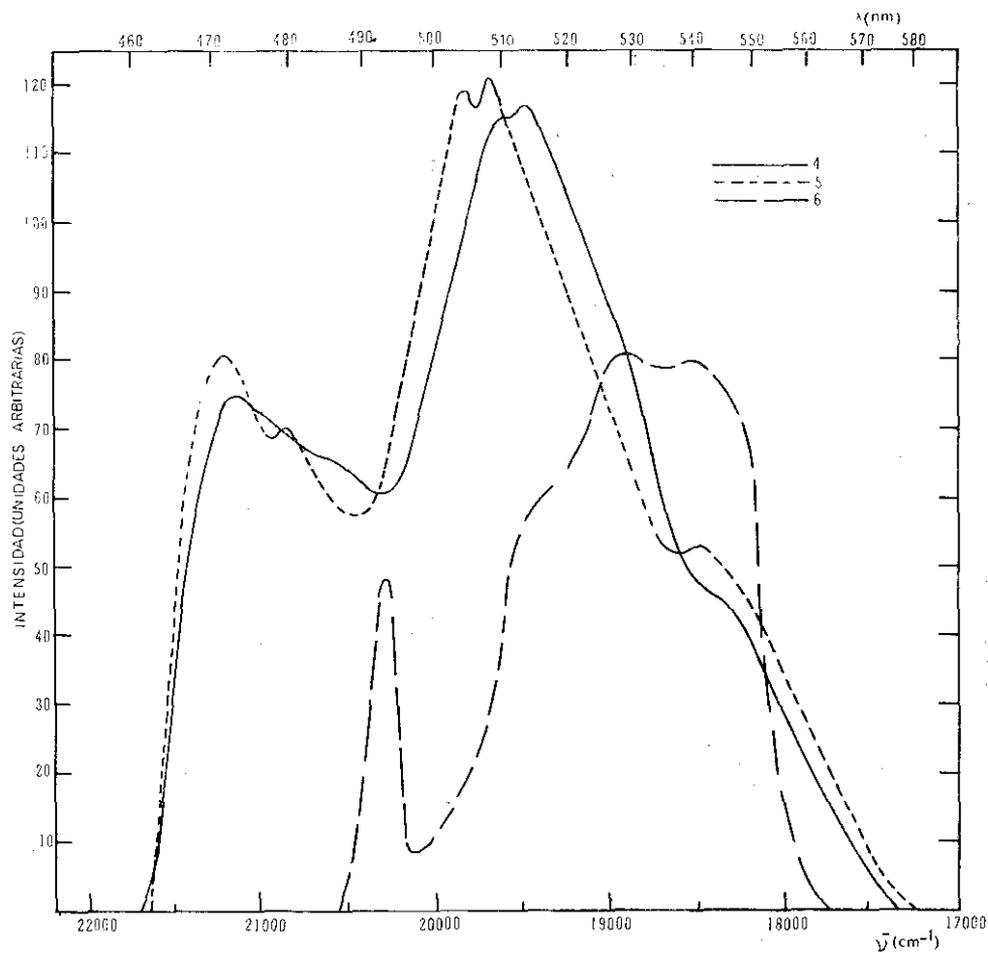


Fig. 5. Espectros de fosforescencia de las furcoumarinas estudiadas. 4. Glicol de la oxipeucedanina; 5. iso-oxipeucedanina; 6. isopimpinlina ($T = 77$ K).

TABLA III

VALORES DE LOS ESPECTROS DE FOSFORESCENCIA DE LAS CUMARINAS ESTUDIADAS
Y SU ESTRUCTURA FINA1.—*cumarina*2.—*citropteno*3.—*gmc*

$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT	$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT	$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT
E _t 21 760	0	0-0	21 230	0	0-0	21 230	0	0-0
21 010	750	ν_2	20 580	650	ν_2	20 600	630	ν_2
20 300 h	1 460	ν_3	19 970 h	1 260	ν_6	20 080 h	1 150	ν_6
20 160	1 600	ν_4	19 650	1 580	ν_4	19 660	1 570	ν_4
19 470	2 290	$\nu_4 + \nu_1$	19 160	2 070	$\nu_3 + \nu_1$	19 160 h	2 070	$\nu_3 + \nu_1$
18 700 h	3 060	$\nu_4 + \nu_3$						

6.—*isopimpinilina*4.—*glicol de la oxipeucedanina*5.—*iso-oxipeucedanina*

$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT	$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT	$\bar{\nu}_m$	$\Delta\bar{\nu}$	EVT
E _t 20 280	0	0-0	21 170	0	0-0	21 210	0	0-0
19 380 h	900	900				20 860	350	
18 900	1 380	1 380	19 610	1 560	1 560	19 820	1 390	
18 520	1 760	1 760	19 490	1 680	1 680	19 690	1 520	1 520
			18 320 h	2 850		18 480	2 730	

 $\bar{\nu}_m$: Número de onda de los máximos de emisión (cm⁻¹). $\Delta\bar{\nu}$: Diferencia energética de cada máximo con respecto al primero (cm⁻¹).E_t: Energía del estado triplete de la molécula (cm⁻¹).

h: Máximo no definido perfectamente (hombro).

EVT: Estructura vibracional tentativa.

En la cumarina las intensidades de fluorescencia y fosforescencia son similares. Sin embargo la sustitución del anillo con grupos metoxi en 5 y 7 favorece las fluorescencia y reduce considerablemente la intensidad de fosforescencia. Esto puede ser un indicio de que la aparición de sustituyentes en el sistema en posiciones meta con respecto al OH lactonizado aumenta la prohibición del "cruzamiento entre sistemas". Sin embargo si el grupo metoxi de 7 se transforma en viniloxi y se cicliza en la posición 6 ocurre totalmente lo contrario en cuanto a que la fluorescencia se extingue bastante y favorece la fosforescencia. Este es el caso del glicol de la oxipeucedanina y su derivado que son furocumarinas sustituidas en 5. Al haber un nuevo sustituyente metoxi en 8 además del anillo furánico y el ya existente en 5 se vuelven a desplazar las intensidades hacia la fluorescencia, aunque en este caso puede influir notablemente la cercanía de los estados singlete y triplete. En la Fig. 3 aparece con trazo discontinuo el espectro de luminiscencia total de la isopimpinelinea y en línea de puntos la probable conformación del espectro de fluorescencia obtenido por simple resta de intensidades a frecuencia constante.

La disposición de las bandas de fosforescencia en los espectros de todas las sustancias, salvo la isopimpinelinea, es similar, aunque en la Tabla III se muestran las energías de las diversas transiciones vibracionales que pueden distinguirse con respecto a la primera para cada uno. A ésta se le atribuye el valor de la energía del estado triplete (transición 0.0). Puede notarse para la cumarina y las otras el predominio del posible máximo de doble enlace $C=C$ con diversos valores que van desde 1520 cm^{-1} para el derivado de la oxipeucedanina hasta 1600 cm^{-1} para la propia cumarina. En la isopimpinelinea sin embargo no existe esta banda y sí una en 1760 cm^{-1} que puede deberse al carbonilo lactónico.

TABLA IV
VALORES DE LOS ESPECTROS DE FLUORESCENCIA
DE LAS CUMARINAS ESTUDIADAS

		$\bar{\nu}_s$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_m$ (cm^{-1})
1	Cumarina	31 100 30 840	29 240
2	Citropteno		26 320
3	GMC		25 970
4	Glicol de la Opc.		26 320
5	Iso-oxipeucedanina		25 970
6	Isopimpinelinea		20 830

$\bar{\nu}_s$: Energía de la banda 0-0.

$\bar{\nu}_m$: Máximo de emisión del singlete.

Los valores de los máximos de fluorescencia y fosforescencia, así como la energía del triplete se muestran en la Tabla IV y la figura 6. Es notable la similitud entre las E_t de todas las sustancias halladas en la limeta criolla salvo el caso de la isopim-pinelina que es menor. Algo similar ocurre con los máximos de fluorescencia y fosforescencia. Mientras los valores de la primera banda singlete varían sustancialmente de un compuesto a otro como puede intuirse de sus espectros de absorción (cuyos valores se dan en la Tabla V), para el sistema triplete se observa cierta uniformidad, sobre todo, como ya hemos dicho, para las sustancias halladas en la limeta.

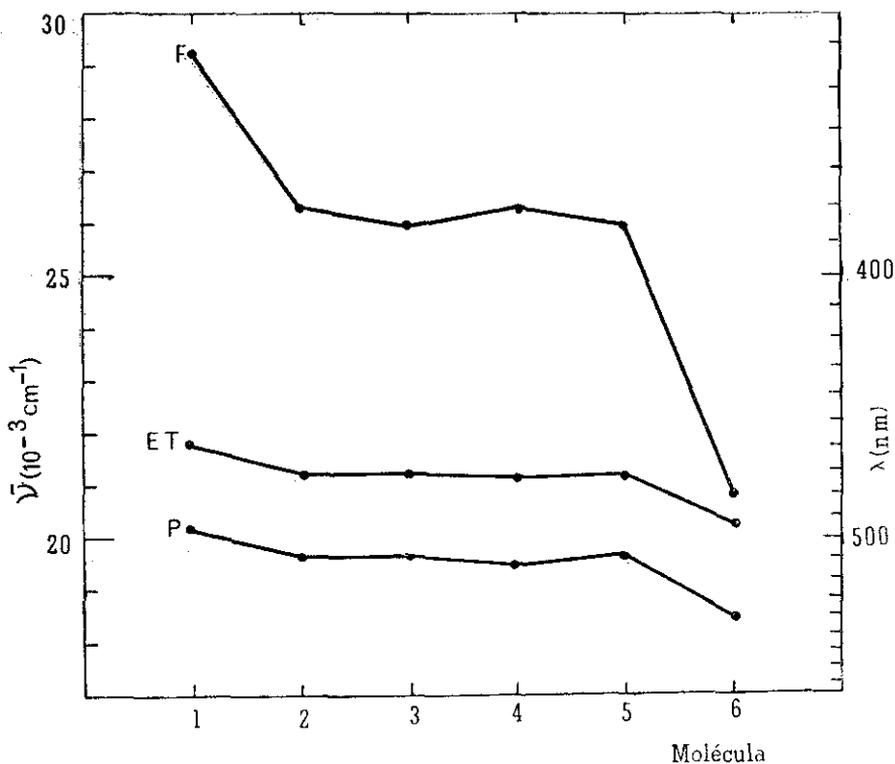


FIG. 6. Diagrama de niveles singlete y triplete de las moléculas estudiadas. F es el máximo de fluorescencia, P el de fosforescencia y E_t la energía del estado triplete en cm^{-1} . Las equivalencias de los números con las moléculas son las de la figura 1.

TABLA V
VALORES DE LOS ESPECTROS DE ABSORCION EN SOLVENTE POLAR (ETANOL)

Compuesto	λ (nm)	Log ϵ	Referencia
Citropteno	222; 246; 256; 326	3,96; 3,74; 3,74; 4,12	Pérez-Tápanes, 1970
5,7 GMC	218; 247; 256; 327	4,12; 3,85; 3,85; 4,17	ibidem.
Glicol de la opc.	225; 224h; 252; 260; 269; 311	4,15; 4,1; 4,15; 4,12	ibidem.
Iso-oxipeucedanina	225; 251; 263; 270; 313	4,13; 4,07	Dato de este trabajo
Oxipeucedanina	249,5; 266; 306	3,97; 4,03; 4,03	Kuznetsova, 1955
Isopimpinelinea	225; 242; 250; 370; 312	4,49; 4,32; 4,32; 4,42; 4,25	Pérez-Tápanes, 1970
Cumarina	216; 276; 315		Dato de este trabajo (a)

(a) El valor de las λ_m de la literatura es 274; 312 (Kirkiacharian, et al., 1968).

DISCUSION Y CONCLUSIONES

La ausencia de estructura fina en la fluorescencia de las cumarinas sustituidas es explicable por la variedad de nuevas vibraciones que los sustituyentes aportan debidas a su influencia sobre el anillo y a ellos mismos. En la fosforescencia la estructura de bandas sólo aparece algo confusa en la isopimpinolina aunque en las furocumarinas no se definen tan bien como en las cumarinas. En dichas furocumarinas monosustituidas el radical etéreo puede contribuir de forma interesante en la estructura fina y posiblemente se deba a la facilidad en que éste se acomode en el retículo cristalino de la parafina o a la definición o no de aquella.

Si fuera acertada la asignación de la banda de 1600 cm^{-1} al doble enlace CC del anillo β -lactónico, la presencia de diversos sustituyentes en la posición 5 del sistema parece afectar marcadamente la energía de vibración. Así se obtienen valores de 1580 cm^{-1} para el citropteno, de 1570 cm^{-1} para la gmc, etc. (ver Tabla III).

En las furocumarinas monosustituidas aparece favorecida la existencia del estado triplete de energía similar a los de las cumarinas sustituidas en 5 y 7, que sin embargo, no parecen tener un rendimiento cuántico de fosforescencia comparable al de su propia fluorescencia.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen la cooperación del personal del departamento de Espectrometría CNIC y del Laboratorio de Asistencia Técnica del ICIDCA. Hacemos particular mención del Lic. Carlos Pérez, de la Escuela de Química de la Universidad de La Habana, cuyos valiosos consejos mejoraron el presente artículo en su etapa de elaboración final.

REFERENCIAS

- ABERNETHY, J. *Chem Educ.*, **40**, 561, 1969.
CALDWELL AND JONES. *J. Chem. Soc.*, 540, 1945.
JENKINS, HARTUNG AND HAMLIN. *The chemistry of Organic Medicinal Products*, 316, Wiley, N. Y., 1957.

- KOZLOV Y MONTERO. Sobre los derivados. *ICIDCA*, 4, 31, 1970.
- KIRKIACHARIAN, PTAK ET HÉLENE. *Compt. Rend. C266*, 1548, 1968.
- KUZNETZOVA. *Trudy Botan. Inst im. V. L. Komarova Akad. Nauk. SSSR*, 5, 21, 1955.
- MONTERO. Tesis de Licenciatura, Escuela de Química, Universidad de La Habana, 1969.
- NURMUJAMETOV. *Usp. Jim. SSSR*, 38, 351, 1969.
- PÉREZ Y TÁPANES. *Revista Cenic* (en impresión).
- ROGERS. *J. Am. Perfum. Cosmet.* 11, 1963. Ver también Gildemeisster y Hoffman, *Die Atherischen öle III* 617, Akad. Verlag, Berlín, 1966.
- SHPOLSKI, ILINA Y KLIMOVA *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 87, 935, 1952.
- WINEFORDNER. *Acc. of Chem. Research*, 2, 361, 1969.