

УДК 547.587.51

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 7-АМИНОКУМАРИНОВ В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. С. ПАТАЛАХА, М. А. КИРПИЧЕНОК, Н. А. ГОРДЕЕВА,
И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Изучены фотохимические реакции [9] 7-аминокумариновых красителей с хлороформом, хлористым метилом, четыреххлористым углеродом и 1,2-дихлорэтаном. Показано, что реакции идут по ион-радикальному механизму и сопровождаются образованием хлористого водорода, что приводит к обесцвечиванию красителей.

Исследованы абсорбционные и эмиссионные спектры данных соединений в различных растворителях, обсуждается влияние полярности растворителя на спектральные характеристики.

7-Аминокумарины представляют класс лазерных красителей, генерирующих обычно в диапазоне 400—500 нм [1]. Несмотря на повышенное внимание к спектрально-люминесцентным свойствам данных соединений, сведения об их фотохимическом поведении довольно немногочисленны и ограничиваются в основном реакциями фотоокисления [12] и взаимодействия с олефинами [3]. Недостаточно изучена также зависимость между спектральными характеристиками 7-аминокумаринов и природой органических растворителей [10].

В настоящей работе, которая является продолжением систематических исследований фотохимических реакций 7-аминокумариновых красителей, представлены сведения о фотодеградации кумаринов I — IX в растворах хлоруглеродов CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 и $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ при облучении УФ-светом. Выбор соединений I — VI был продиктован желанием более точной оценки различий в поведении близких молекул с небольшими структурными модификациями — различными по электронным свойствам заместителями в 3-фенильной группе. В качестве сравнительных моделей были изучены также широко используемые [9] лазерные красители VII — IX (схема 1).

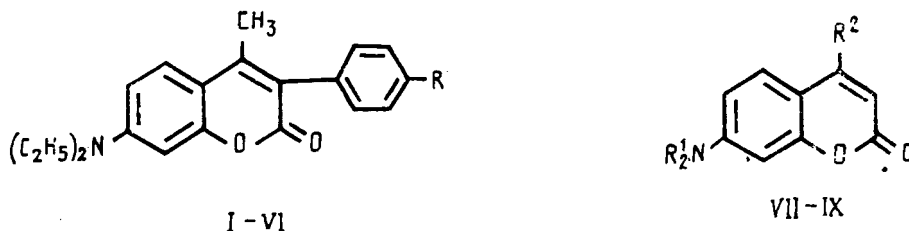


Схема 1. I — R = H; II — R = CH₃; III — R = Cl; IV — R = F; V — R = CN; VI — R = OC₆H₅; VII — R¹ = C₂H₅, R² = H; VIII — R¹ = H, R² = CH₃; IX — R¹ = C₂H₅, R² = CH₃.

В спектрах поглощения кумаринов I — VI в хлороформе имеется длинноволновый максимум в области 375—387 нм, соответствующий S_{1,лл} переходу [4]. Соединения I — VI обладают интенсивной флуоресценцией при 445—470 нм. Основные спектральные характеристики кумаринов I — VI, а также красителей VII — IX в хлорсодержащих растворителях приведены в табл. 1.

Спектрально-люминесцентные характеристики кумаринов I—IX в хлорсодержащих растворителях

Соединение	Растворитель	Поглощение. λ_{max} , нм (lg ϵ)	Люминесценция		Время полураспада в CHCl_3 ($\tau_{1/2}$), мин*
			λ_{max} , нм	Относительный квантовый выход (Φ_f)	
I	CH_2Cl_2	282 (3,54), 309 (3,56), 320 (3,64), 380 (4,46)	460	0,61	108
	CHCl_3	281 (3,64), 308 (3,61), 320 (3,68), 380 (4,48)	454	0,53	
	CCl_4	283 (3,41), 310 (3,49), 320 (3,59), 382 (4,41)	446	0,1	
	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	283 (3,43), 310 (3,50), 320 (3,59), 378 (4,45)	459	0,41	
II	CHCl_3	260 (4,13), 311 (3,61), 321 (3,70), 383 (4,48)	456	0,39	84
III	CHCl_3	257 (4,14), 310 (3,60), 320 (3,66), 387 (4,52)	455	0,44	67
IV	CHCl_3	309 (3,69), 320 (3,74), 381 (4,38)	455	0,64	93
V	CH_2Cl_2	283 (3,59), 311 (3,51), 322 (3,54), 392 (4,45)	476	0,74	179
	CHCl_3	282 (3,95), 315 (3,82), 322 (3,83), 380 (4,41)	470	0,96	
	CCl_4	284 (3,46), 312 (3,40), 325 (3,55), 383 (4,43)	460	0,1	
	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	283 (3,46), 309 (3,39), 322 (3,47), 389 (4,39)	480	0,64	
VI	CH_2Cl_2	281 (3,68), 309 (3,57), 320 (3,66), 380 (4,47)	451	0,97	57
	CHCl_3	280 (3,73), 310 (3,55), 320 (3,75), 380 (4,49)	455	0,59	
	CCl_4	281 (3,72), 308 (3,69), 321 (3,84), 367 (4,46), 377 (4,43)	432	0,1	
	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	280 (3,67), 310 (3,61), 320 (3,66), 380 (4,51)	449	0,45	
VII	CHCl_3	282 (3,76), 311 (3,47), 323 (3,60), 379 (4,35)	440	0,42	95
VIII	CHCl_3	268 (3,03), 298 (3,66), 339 (4,23)	406	0,67	149
	CCl_4	265 (3,37), 306 (3,88), 336 (4,25)			
IX	CHCl_3	280 (3,33), 308 (3,53), 318 (3,65), 375 (4,42)	429	0,44	45

* Измерено при концентрации кумаринов I—VII и IX $4,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л и кумарина VIII $5,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При регистрации спектров поглощения и флуоресценции кумаринов I — IX в рассматриваемых растворителях непосредственно в кювете спектрофотометра неожиданно было обнаружено протекание фотохимической реакции деградации красителя под действием анализирующего луча монохроматора. В результате были установлены довольно быстрое снижение флуоресценции кумаринов I — IX, уменьшение длинноволнового поглощения и увеличение нового максимума поглощения в коротковолновой области при 315—325 нм. Время полупревращения ($\tau^{1/2}$) исходных 7-аминокумаринов в зависимости от растворителя и структуры красителя варьировало в пределах 0,5—3,5 ч. Дополнительная специальная очистка и обескислороживание применяемых хлоралканов не приводили к существенному изменению скорости процесса.

На рис. 1 в качестве характерного примера представлены данные об изменении спектров поглощения раствора кумарина I в CHCl_3 . Наличие изобестических точек при 272 и 343 нм свидетельствует о вероятном присутствии в растворе в процессе превращения исходного соединения двух основных форм.

Для получения более объективной информации о наблюдаемой скорости процессов фоторазложения соединений I — VI желательным было стандартизировать условия проведения изучаемых фотореакций. С этой целью были приготовлены растворы красителей I — VI с одинаковой концентрацией ($4,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л), которые подвергли облучению монохроматическим светом ($\lambda=370$ нм) известной интенсивности ($I_0=4,94 \cdot 10^{-10}$ Эйнштейн/с).

Во всех испытываемых растворителях под действием света наблюдалось линейное снижение логарифма оптической плотности со време-

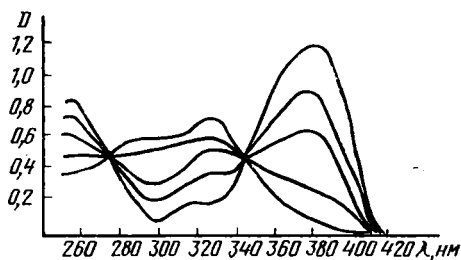


Рис. 1. Изменение спектров поглощения растворов кумарина I ($C=4,72 \times 10^{-5}$ моль/л) в CHCl_3 при облучении монохроматическим светом ($\lambda=370$ нм).
 1 — $\tau_{\text{обл}}=0$ мин; 2 — $\tau_{\text{обл}}=9$ мин; 3 — $\tau_{\text{обл}}=24$ мин; 4 — $\tau_{\text{обл}}=132$ мин; 5 — $\tau_{\text{обл}}=198$ мин.

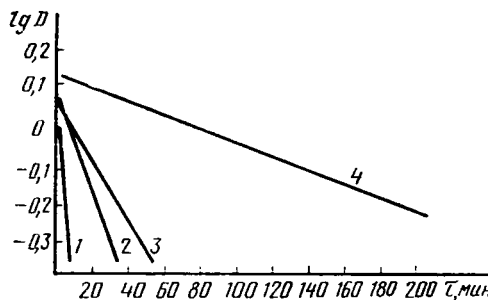


Рис. 2. Зависимость между поглощением кумарина I и временем облучения монохроматическим светом ($\lambda=370$ нм; $I_0=4,94 \times 10^{-10}$ Эйнштейн/с) в растворах хлоралканонов
 1 — CCl_4 ; 2 — CHCl_3 ; 3 — $\text{C}_7\text{H}_4\text{I}$ 4 — CH_2Cl_2 .

нем, причем скорость деградации заметно возросла при переходе от CH_2Cl_2 к $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_3 и CCl_4 . В случае CCl_4 фотохимическая реакция протекала настолько быстро, что становилась заметной уже на рассеянном солнечном свете, поэтому для получения корректной информации о спектральных свойствах растворов были необходимы специальные меры предосторожности. О зависимости между поглощением в точке длинноволнового максимума и временем облучения соединения I в рассматриваемых растворителях можно судить по данным, представленным на рис. 2. Данные о времени полупревращения соединения I приведены в табл. 1.

Увеличение скорости фотореакций при переходе от CH_2Cl_2 к CCl_4 согласуется с повышением их способности быть одноэлектронными окислителями. Как показали результаты изучения относительной реакционной способности кумаринов I—VI в растворах CHCl_3 , скорость деградации красителей, в принципе, возрастает в ряду заместителей $\text{CN} < \text{H} < \text{F} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{OC}_6\text{H}_5$ (табл. 1). В этом же ряду, очевидно, увеличивается способность кумаринов выступать в качестве одноэлектронных восстановителей. Различия в скорости обесцвечивания растворов различных красителей довольно существенны. Так, время полуразложения кумарина VI ($\lambda^{1/2}$ 57 мин) в хлороформе почти в 3 раза меньше, чем кумарина V ($\lambda^{1/2}$ 179 мин).

В табл. 1 представлены также параметры $\lambda^{1/2}$, для лазерных красителей VIII — IX¹. Из сравнения величин $\lambda^{1/2}$, можно сделать вывод, что при наличии алкильных групп в положении 4 и особенно при 7-N-атоме резко увеличивается реакционная способность молекул аминокумаринов. Напротив, введение фенильной группы в положение 3 приводит к заметной стабилизации красителя (соединения I и IX).

Исходя из высокой склонности 7-аминокумаринов к одноэлектронному окислению [6], мы предполагаем, что при облучении растворов соединений I — IX происходит фотоперенос электрона, приводящий к образованию катион-радикала исходного кумарина и анион-радикала соответствующего хлоруглеводорода. Возможные пути дальнейшего развития реакции представлены ниже на примере взаимодействия кумарина IX с хлороформом (схема 2).

При поглощении света возникает возбужденное синглетное состояние (S_1) исходного кумарина, которое является состоянием с переносом заряда [6]. Участие красителя в возбужденном состоянии как донора в процессе переноса электрона при взаимодействии с акцептором в основном (S_0) состоянии известно [11] и в том числе

¹ Концентрация кумарина VIII была выбрана такой, чтобы поглощение раствора при 370 нм соответствовало поглощению раствора кумарина IX (табл. 1).

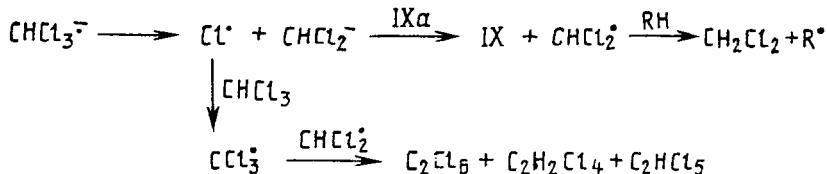
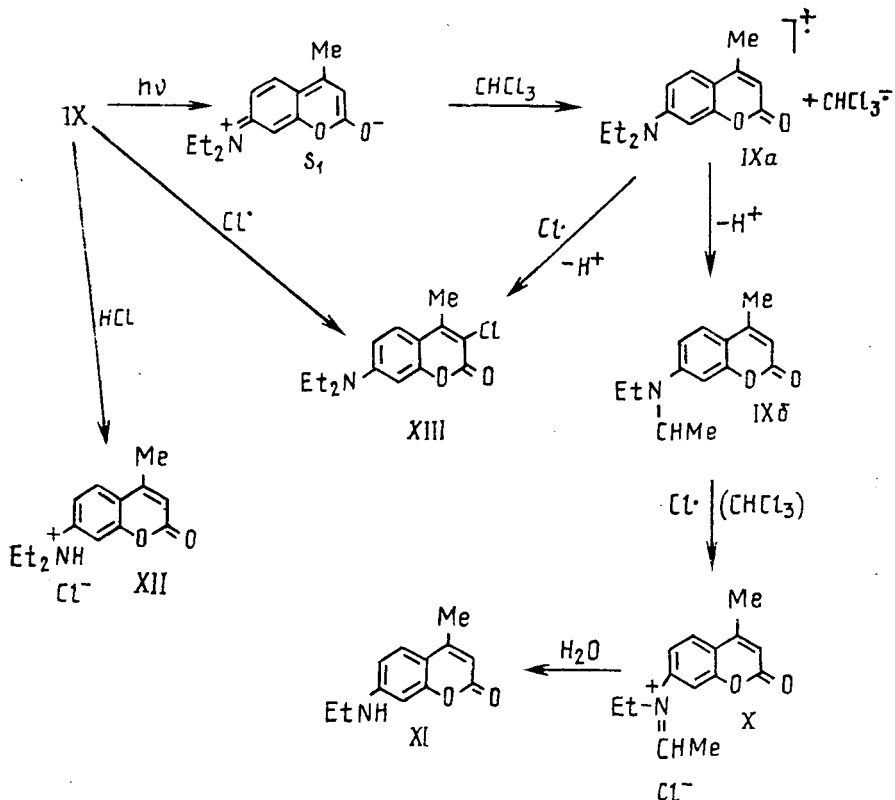


Схема 2.

предполагается при фотоокислении ряда 7-аминокумаринов [12]. Катион-радикал IXa в результате элиминирования протона и последующего окисления радикала IXб может давать иминиевую соль X, гидролиз которой должен приводить к образованию продукта N-дезэтилирования XI. Наиболее вероятные пути превращений анион-радикала флороформа ведут к образованию полихлорэтанов, при этом выделяется HCl. Таким образом, в ходе фотолиза по различным каналам накапливается хлористый водород, который, в свою очередь, способен протонировать атом азота в положении 7 и давать гидрохлорид VII. Обе соли X и XII по сравнению с исходным кумарином должны поглощать в более коротковолновой области, кроме того, они не будут обладать флуоресценцией. В то же время спектральные характеристики обеих солей, по-видимому, настолько близки, что картина изменений в спектрах поглощения содержит изобестические точки.

Отметим, что в рамках предлагаемой схемы можно представить протекание и многих других радикальных процессов, например хлорирование в положение 3 (схема 2), в а-положение по отношению к атому азота или в 4-метильную группу; рекомбинацию радикалов и т. п. Тем не менее только процессы образования гидрохлоридов (ти-

па XII) или иминиевых солей (типа X) должны сопровождаться тушением флюоресценции и исчезновением полосы длинноволнового поглощения в УФ-спектрах исходных кумаринов.

Для проверки предлагаемой схемы мы изучали фотолиз кумарина IX в CHCl_3 в условиях облучения ртутной лампой среднего давления (ПРК-2) через стеклянный фильтр ($\lambda > 350$ нм). В качестве основных продуктов из реакционной смеси в этом случае были выделены соединения XI — XIII. Образование соли XII и этиламинокумарина XI (после гидролиза смеси) является прямым подтверждением предлагаемой схемы. Присутствие в небольших количествах 3-хлорпроизводного XIII подтверждает возникновение в реакционной смеси атомов хлора, способных атаковать незанятое положение 3 в 7-аминокумарининовом фрагменте. Структура соли XII была подтверждена превращением ее в исходный кумарин при обработке основаниями.

Отметим также, что подкисление растворов исходных кумаринов I—IX HCl приводит к тем же спектральным изменениям, которые наблюдаются и при фотооблучении этих соединений.

Из предлагаемой схемы становится понятным, почему при отсутствии алкильных групп у атома азота скорость деградации красителя существенно замедляется ($\lambda^{1/2}$, кумарина VIII и IX). В случае кумарина VIII активным структурным участком трансформации красителя становится, по всей вероятности, пириновый цикл (4- CH_3 -группа и положение 3). Близкие наблюдаемым реакции, затрагивающие 7-диалкиламино- или 4-метильную группу [12], а также положение 3 [8] хорошо известны для процессов фотоокисления различных 7-аминокумаринов.

Для косвенной проверки гипотезы об одноэлектронном переносе в рассматриваемых фотореакциях мы изучали влияние добавок различных одноэлектронных окислителей и восстановителей на скорость деградации кумарина I в CHCl_3 . Исследования показали, что в то время как добавки ($4,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л) типичных одноэлектронных окислителей (1,4-дицианобензол, нитробензол, п-бензохинон, тетрацианохинодиметан) или триплетных сенсбилизаторов (ацетофенон, бензофенон) существенно не влияли на скорость обесцвечивания красителя, одноэлектронные восстановители (триэтиламин, диметиланилин) сильно тормозили фотореакции. Можно предположить, что «стабилизирующее» влияние третичных аминов обусловлено их непосредственным участием в радикальных реакциях окисления, что предохраняет от разрушения молекулы красителя. Следует также иметь в виду сильные основные свойства третичных аминов, которые параллельно должны приводить к высвобождению исходного 7-аминокумарина из гидрохлорида XII. Однако одних этих свойств недостаточно для объяснения наблюдаемого замедления фотореакций. Подтверждением может служить незначительное влияние на скорость процесса пиридина, который является сильным основанием, но не проявляет восстановительных свойств.

Учитывая необычное поведение 7-аминокумаринов I—VI в хлоралканах, для получения общих выводов желательно было исследовать свойства этих соединений при использовании широкого круга органических растворителей. Дополнительное изучение спектрально-люминесцентных характеристик кумаринов I—VI в гексане, бензоле, 1,4-диоксане, ацетонитриле, диметилформамиде и этаноле показано (табл. 2), что закономерности в положениях адсорбционных ($\nu_{\text{max}}^{\text{ab}}$) и эмиссионных ($\nu_{\text{max}}^{\text{em}}$) максимумов в целом неплохо описываются с помощью сольватохромного уравнения [7] с учетом полярности растворителя (π^*), а также способности к образованию водородных связей (параметры α и β [7]). При увеличении полярности растворителя в электронных спектрах соединений I — VI наблюдаются батохромный сдвиг максимума длинноволнового поглощения и батофлорное смещение максимума флюоресценции. Регрессионные

Спектрально-люминесцентные свойства кумаринов I—VI в других растворителях

Соединение	Гексан	Бензол	1,4-Диоксан	CH ₂ CN	ДМФА	C ₂ H ₅ OH
I	363 (4,50)	373 (4,47)	372 (4,48)	377 (4,57)	380 (4,47)	383 (4,48)
	439; 0,1	453; 0,20	454; 0,18	468; 0,61	469; 0,53	475; 0,81
II	363 (4,50)	375 (4,48)	371 (4,48)	384 (4,48)	384 (4,48)	384 (4,47)
	442; 0,1	454; 0,15	455; 0,22	465; 0,30	472; 0,76	468; 0,71
III	369 (4,54)	380 (4,49)	377 (4,51)	383 (4,53)	378 (4,50)	387 (4,51)
	410; 0,1	452; 0,30	448; 0,39	470; 0,58	473; 0,66	472; 0,51
IV	360 (4,24)	375 (4,25)	375 (4,23)	378 (4,44)	386 (4,44)	386 (4,44)
	425; 0,54	440; 0,99	442; 0,99	474; 0,57	465; 0,94	465; 0,91
V	379 (4,47)	386 (4,45)	383 (4,43)	386 (4,59)	392 (4,47)	394 (4,44)
	454; 0,1	470; 0,28	468; 0,54	486; 0,45	482; 0,99	485; 0,71
VI	360 (4,51)	372 (4,48)	370 (4,49)	378 (4,49)	380 (4,48)	385 (4,48)
	432; 0,34	441; 0,85	442; 0,63	460; 0,63	457; 0,73	464; 0,91

Примечание. В числителе — максимум длинноволновой полосы поглощения $\lambda_{\max}^{\text{ab}}$ нм (lge), в знаменателе — максимум флюоресценции $(\lambda_{\max}^{\text{em}})$, нм, и квантовый выход флюоресценции (ϕ_f).

уравнения (1) — (12), характеризующие эти зависимости в перечисленных растворителях и в хлороформе, представлены ниже.

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{I}) = 27,50 - 1,33\pi^* + 0,06\alpha - 0,90\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,99, \quad (1)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{I}) = 22,75 - 1,00\pi^* - 0,85\alpha - 0,60\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,98, \quad (2)$$

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{II}) = 27,50 - 1,42\pi^* + 0,06\alpha - 0,93\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,95, \quad (3)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{II}) = 22,61 - 0,91\pi^* - 0,81\alpha - 0,39\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,98, \quad (4)$$

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{III}) = 26,98 - 1,13\pi^* + 0,60\alpha - 1,17\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,99, \quad (5)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{III}) = 24,14 - 3,17\pi^* - 0,43\alpha - 1,05\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 1,00, \quad (6)$$

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{IV}) = 27,65 - 1,59\pi^* - 0,32\alpha - 0,79\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,98, \quad (7)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{IV}) = 23,56 - 2,08\pi^* - 0,25\alpha - 1,02\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,91, \quad (8)$$

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{V}) = 26,38 - 0,60\pi^* - 0,92\alpha - 0,40\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,93, \quad (9)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{V}) = 22,00 - 1,14\pi^* - 0,45\alpha - 0,48\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,95, \quad (10)$$

$$v_{\max}^{\text{ab}}(\text{VI}) = 27,40 - 1,20\pi^* + 0,10\alpha - 0,98\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,95, \quad (11)$$

$$v_{\max}^{\text{em}}(\text{VI}) = 23,18 - 0,91\pi^* - 0,75\alpha - 0,70\beta \left(\cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \right), \quad n = 7, \quad r = 0,94. \quad (12)$$

Коэффициенты корреляции во многих случаях довольно высокие ($r = 0,98 \div 1,00$). Наибольшие отклонения от зависимостей, описываемых уравнениями (1) — (12), наблюдаются в CHCl₃. Более того,, привлечение к данной серии других хлорсодержащих растворителей существенно ухудшает корреляции, и значения r в ряде случаев понижаются до 0,75—0,80. В табл. 1 приведены также сведения о спектрах поглощения и флюоресценции кумаринов I, V и VI во всех изучаемых хлоралканах.

Подводя итоги, можно утверждать, что фотохимическое поведение 7-аминокумаринов I — IX в хлорорганических растворителях представляет особый случай, который связан с протеканием необратимых окислительно-восстановительных процессов, этот факт необходимо учитывать при изучении спектрально-люминесцентных свойств других 7-аминокумариновых красителей.

Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования проводили на спектрофотометре Hitachi EPS-3T, снабженном флюоресцентной приставкой G-3. Относительные квантовые выходы флюоресценции (ϕ_f) определяли по методике [5], в качестве эталона использовали 3-аминофтали-мид ($\phi_f = 0,60$).

Кинетические исследования проводили при облучении монохроматическим светом, полученным с помощью монохроматора Shimadzu NGF-16. Интенсивность источника I_0 определена стандартным методом [5] и при 370 нм составляла $4,94 \cdot 10^{-10}$ Эйнштейн/с.

Продукты фотолиза идентифицировали с помощью ТСХ путем сравнения с известными [2] образцами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грайдберг И. И., Денисов Л. К., Попова О. А. 7-Аминокумарины. — ХГС, 1987, № 2, с. 147—174. — 2. Кирпиченко М. А., Левченко С. Л., Грайдберг И. И. Реакции 4-метил-7-диэтиламинокумарина с электрофильными реагентами. — ХГС, 1987, № 10, с. 1324—1332. — 3. Кирпиченко М. А., Мельникова Л. М., Юфит Д. С. и др. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. 2. [2+2]-Циклоаддукты со стиролом. — ХГС, 1988, № 9, с. 1176—1184. — 4. Лобода Л. И., Соколова И. В., Ильченко А. Я., Ковальчук В. Е. Влияние замещения и среды на спектрально-люминесцентные свойства аминокумаринов. — Журн. прикладной спектроскопии, 1984, т. 40, № 6, с. 954—957. — 5. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 6. Jones G., Jackson W. R., Choi Ch-yoo, Bergmark W. R. — J. Phys. Chem., 1985, vol. 89, N 2, p. 294—300. — 7. K a s h l e t M. J., A b b o u d J.-L. M., A b r a h a m M. N., T a f t R. W. — J. Org. Chem., 1983, vol. 48, N 17, p. 2877—2887. — 8. K u n j a p p u J. T., R a o K. N. — J. Photochem., 1987, vol. 39, N 1, p. 135—143. — 9. Maeda M. — Laser Dyes. — N. Y.: Academic Press, 1984, p. 183—238. — 10. Maroncelli M., Fleming G. R. — J. Chem. Phys., 1987, vol. 86, N 11, p. 6221—6239. — 11. Mattay J. — Angew. Chem., 1987, ' Bd. 89, N 9, S. 849. — 12. T r e b e r R. J., K o c h T. H. — J. Photochem., 1986, vol. 35, N 1, p. 33—46.

Статья поступила 5 мая 1989 г.

SUMMARY

Photochemical reactions of nine 7-aciinocoumarin derivatives with chloroform, carbon tetrachloride, dichloromethane, and 1,2-dichloroethane have been investigated. It is shown that photodegradation of these laser dyes is connected with formation of hydrogen chloride in solution. The UV and fluorescence spectra of compounds contained in different solvents are discussed.