

УДК 541.14

ФОТОХИМИЯ КУМАРИНОВ

© 1992 г.

Кузнецова Н.А., Калия О.Л.

Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства, фотофизические особенности и важнейшие фотохимические реакции люминофоров кумаринового ряда и природных фурокумаринов.

Библиография – 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1243
II. Спектры и возбужденные состояния.....	1243
III. Фотохимические свойства.....	1252

I. ВВЕДЕНИЕ

Для большинства производных кумарина характерна превосходная люминесценция в сине-зеленой области спектра. Благодаря этому свойству кумарины нашли широкое применение в качестве оптических отбеливателей [1], для создания активных сред перестраиваемых лазеров [2], люминесцентных меток [3]. Фурокумарины или псоралены являются эпидермальными фотосенсибилизаторами и используются при фототерапии кожных заболеваний [4]. Производные кумарина также представляют интерес в плане создания фотохромных материалов [5]. В последнее время появилось большое количество работ, посвященных синтезу, свойствам и применению соединений этого класса. В работе [6] дан обзор основных методов синтеза, реакционной способности и генерационных характеристик 7-аминокумаринов. Поскольку основные применения кумаринов связаны с преобразованием излучения, решающее значение для поиска их новых более эффективных и фотостабильных производных имеют исследования в области фотохимии. В настоящем обзоре дан краткий анализ спектрально-люминесцентных свойств кумаринов и систематизированы данные по их фотохимии, главным образом опубликованные в литературе за последние 10 лет.

II. СПЕКТРЫ И ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

1. Спектры поглощения и флуоресценции

Мы не ставили целью дать исчерпывающий обзор спектрально-люминесцентных свойств всех известных производных кумарина [7–11], остановимся лишь на наиболее общих закономерностях их зависимости от структуры красителя.

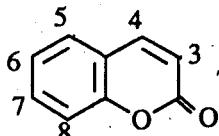
Спектрально-люминесцентные свойства кумаринов определяются относительным расположением низших электронно-возбужденных состояний $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типа. Незамещенный кумарин не флуоресцирует – он имеет нижнее возбужденное

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные параметры кумаринов в этаполе

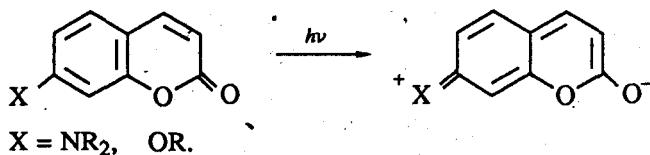
Кумарин	Длина волны, нм		Квантовый выход флуоресценции	Ссылки
	поглощения	флуоресценции		
3-Аминокумарин*	324	—	—	[14]
6-Аминокумарин	370	—	—	[15]
Кумарин 120	354	435	—	[16]
8-Аминокумарин	300	—	—	[15]
4-Метил-6-оксикумарин	340	427	—	[17]
4-Метилумбелиферон	320	385	0,208	[18]
Кумарин 1	353	450	0,73	[16, 19]
Кумарин 102	387	473	0,95	[19]
Кумарин 153	421	531	0,38	[19]
Кумарин 504	436	480	—	[16]
Кумарин 510	452	—	—	[16]

*Растворитель – метанол.

синглетное состояние $\pi\pi^*$ -типа с энергией 3,4 эВ [12].

Кумарин

Наиболее распространенными люминофорами из рассматриваемых соединений являются 7-амино- и 7-оксипроизводные. Введение электронодонорного заместителя в положение 7 кумарина слабо влияет на энергию $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний, энергия же $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -состояний при этом значительно уменьшается вследствие сопряжения донорного заместителя с ароматической системой, и они становятся **нижними** [12] со значительным вкладом состояния с внутримолекулярным переносом заряда за счет промотирования электрона с электронодонорного заместителя на карбонильную группу:

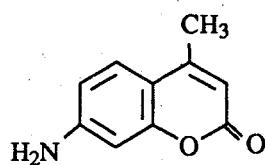


О поляризации молекулы при возбуждении свидетельствует более сильное длинноволновое смещение полос флуоресценции 7-аминокумаринов относительно полос поглощения при увеличении полярности растворителя [7]. Оценка изменения дипольного момента при возбуждении в состояние S_1 дает величины $\Delta\mu = 6,84$ и $8,02$ Д для 7-амино- и 7-диэтиламино-4-метилкумаринов соответственно [13].

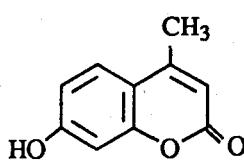
Данные, приведенные в табл. 1 для некоторых кумаринов, иллюстрируют следующие закономерности влияния структурных факторов на электронные спектры поглощения и флуоресценции. При сравнении спектральных параметров следует учитывать, что метильная группа в положении 4 пиронового цикла не влияет на положение длинноволновых полос.

1. На примере аминокумаринов с различным расположением аминогруппы в молекуле (табл. 1) продемонстрировано, что максимальное смещение спектров поглощения

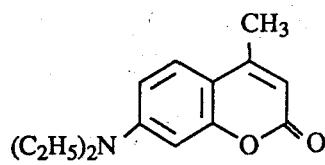
в красную область наблюдается при введении электронодонорного заместителя в положения 6 и 7 (причем эффект 6-замещения более сильный [20]) вследствие большей стабилизации переноса заряда при возбуждении.



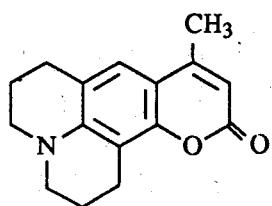
Кумарин 120



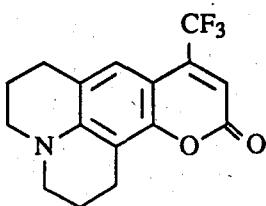
4-Метилумбеллиферон



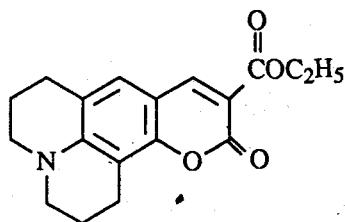
Кумарин 1



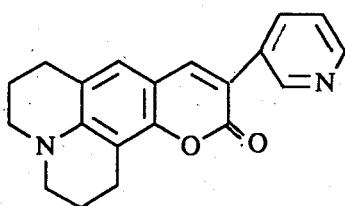
Кумарин 102



Кумарин 153



Кумарин 504



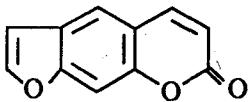
Кумарин 510

2. Величина батохромного и батофлорного смещения спектров поглощения и флуоресценции зависит от электронодонорных свойств заместителя. Так, аминогруппа, более сильный донор электронов, чем оксигруппа, сильнее последней влияет на энергию S_1 -состояния кумарина. Алкилирование аминогруппы усиливает донорные свойства заместителя и приводит к дальнейшему последовательному сдвигу полос поглощения и флуоресценции в ряду кумаринов 120, 1, 102 в длинноволновую область.

3. Введение акцепторного заместителя, например, трифторметил-, карбетокси-, арил-, гетарил- и других групп в пироновый фрагмент молекулы вызывает еще большее смещение максимумов поглощения и флуоресценции в красную область вследствие дальнейшего усиления степени переноса заряда. Этот вывод подтверждается приведенными в табл. 1 спектральными данными для кумарина 102, с одной стороны, и для кумаринов 153, 504, 510 – с другой. Введение в пироновый фрагмент 7-аминокумаринов электронодонорных заместителей приводит к противоположному эффекту [21].

Указанные закономерности относятся к влиянию структурных факторов на поглощение и флуоресценцию нейтральных форм производных кумарина, кислотно-основные превращения которых позволяют значительно расширить спектральную область люминесценции [22–25].

Большой интерес представляют фурокумарины – производные псoralена, обладающие фототерапевтическим эффектом.



Псорален

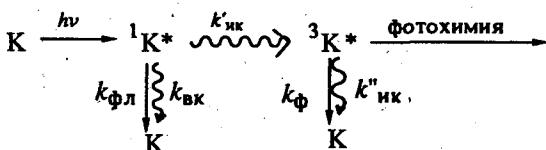
Спектры поглощения большинства фурокумаринов близки к спектру поглощения псоралена, нижнее возбужденное $S_{\text{пл}}^{**}$ -состояние которого лежит немного ниже $S_{\text{пл}}^{**}$ - состояния [4].

2. Эффективность флуоресценции

Квантовые выходы флуоресценции соединений кумаринового ряда определяются как внутренними факторами (безызлучательные процессы внутренней конверсии в основное состояние и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние), так и внешними (взаимодействие возбужденных молекул с другими молекулами).

Рассмотрим роль внутренних факторов, к которым относятся процессы дезактивации возбужденных состояний, представленные на схеме 1.

Схема 1



где K , ${}^1K^*$ и ${}^3K^*$ – производные кумарина в основном, первом возбужденном синглетном и триплетном состояниях, $k_{\text{фа}}$, k_{Φ} , $k_{\text{вк}}$ и $k_{\text{ик}}$ – константы скоростей флуоресценции, фосфоресценции, внутренней и интеркомбинационной конверсий соответственно.

Из схемы 1 следует, что низкий выход флуоресценции наблюдается в случае преимущественной дезактивации синглетного возбужденного состояния в безызлучательных процессах внутренней конверсии в основное состояние ($k_{\text{вн}}$) или интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние ($k'_{\text{вн}}$).

Теоретические расчеты производных 7-аминоокумарина показали, что они принадлежат к пятому люминесцентному типу молекул с гетероатомами с более высоким энергетическим расположением $S_{\text{кк}^*}$ -состояний по отношению к триплетным термам $\pi\pi^*$ -типов [12]. Поскольку интеркомбинационный переход между этими состояниями запрещен [26], заселение триплетных уровней (основной канал потерь энергии флуоресцентного состояния гетероароматических соединений) в случае 7-аминоокумаринов невелико (квантовый выход триплетных возбужденных состояний (Φ_T) < 0.05 [19]).

Вероятность интеркомбинационной конверсии кроме природы нижних синглетного и триплетного возбужденных состояний определяется также величиной энергетического интервала между ними, увеличиваясь при уменьшении величины S — T -расщепления. В работе [12] рассчитаны величины энергетических интервалов между S_1 -состоянием и ближайшем к нему триплетным термом для ряда производных 7-аминокумарина. Показано, что для соединений кумаринового ряда наблюдается зависимость между квантовыми выходами флуоресценции и взаимным расположением синглетных и триплетных термов, согласующаяся с изложенными представлениями.

Безызлучательная дезактивация через внутреннюю конверсию – второй важный канал потерь энергии флуоресцентного состояния – в основном происходит благодаря переходам между колебательно-вращательными уровнями S_1 - и S_0 -состояний и через

водородные связи. Сравнение квантовых выходов флуоресценции кумарина 1 и кумарина 102 (табл. 1) подтверждает вывод авторов работ [27–29] о том, что закрепление алкиламиногрупп путем включения алкильных заместителей в цикл позволяет уменьшить безызлучательные потери энергии возбуждения при вращении аминогрупп в возбужденном состоянии и существенно увеличить квантовый выход флуоресценции.

Дезактивация флуоресцентного состояния через водородные связи 7-амино-кумаринов с растворителем предполагается для объяснения некоторых экспериментальных данных [7, 29], однако она, по-видимому, менее эффективна по сравнению с другими путями дисsipации энергии возбуждения. Так, в работах [13, 19, 27, 30] детально изучены зависимости положения полос, квантовых выходов и времен жизни флуоресценции от полярности растворителя. Оказалось, что в случае 7-алкиламинокумаринов с незакрепленной аминогруппой в полярных растворителях наблюдается аномально слабая, сдвинутая в красную область флуоресценция, причем это явление имеет место и в растворителях, не образующих водородные связи [30]. На основании этих наблюдений для 7-алкиламинокумаринов с незакрепленной аминогруппой была предложена следующая новая модель безызлучательной дезактивации энергии возбуждения. Предполагаются два возбужденных состояния с внутримолекулярным переносом заряда – плоское, излучающее с высокой эффективностью, и «скрученное», деградация энергии возбуждения из которого осуществляется в основном безызлучательным путем [13, 19, 30, 31]. Активационный барьер конверсии излучающего плоского состояния в «скрученное» уменьшается с ростом полярности растворителя. Для 7-амино-кумаринов с закрепленной аминогруппой (кумарины 102, 153 и др.) возможно существование только плоского возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. При увеличении полярности растворителя флуоресценция таких соединений смещается в длинноволновую область, эффективность и время жизни флуоресценции при этом изменяются мало. В случае 7-амино-кумаринов с незакрепленной аминогруппой в полярных растворителях возможно образование нелюминесцирующего «скрученного» возбужденного состояния, проявлениями которого являются существенное уменьшение эффективности и времени жизни флуоресценции и ее сдвиг в длинноволновую область при увеличении полярности растворителя. Для 7-амино-кумаринов с закрепленной аминогруппой образование «скрученного» нелюминесцирующего возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда возможно при наличии в молекуле других заместителей, способных к вращению [32]. Следует отметить, что развитая в работах [13, 19, 30, 31] концепция существования у кумаринов с незакрепленной аминогруппой двух типов возбужденных состояний не получила экспериментального подтверждения при изучении спектров наведенного поглощения и испускания этих соединений методом пикосекундной спектроскопии [33].

Для производных кумарина с близко расположеннымными нижними $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями вероятность безызлучательной дезактивации резко возрастает вследствие колебательных взаимодействий, приводящих к смещению уровней («эффект близости»). В рамках этих представлений интерпретирована эффективная безызлучательная деградация энергии возбуждения 4-метилумбеллиферона в аprotонных средах [18] и фурокумаринов [34].

Крайне важными являются также процессы дезактивации энергии флуоресцентного состояния, определяемые внешними факторами, к которым относят взаимодействие возбужденных молекул с молекулами тушителей.

Присутствующий в растворе кислород, индуцируя интеркомбинационную конверсию в триплетное состояние обменными взаимодействиями, обычно является причиной тушения флуоресценции красителей разных классов [35]. Флетчер и соавт. [36] определили относительные квантовые выходы флуоресценции ($\Phi_{фл}$) ряда кумариновых красителей в этаноле в зависимости от концентрации кислорода. Ими было установлено, что флуоресценция всех исследованных соединений существенно умень-

шается в присутствии кислорода, например, в случае кумарина 1 величины $\Phi_{\text{фл}}$ составили 0,57, 0,79 и 0,85 в этаноле, насыщенном кислородом, воздухом и аргоном соответственно [36]. Авторы работы [35] отмечают высокие значения констант тушения флуоресценции 7-аминокумаринов кислородом ($k \geq 10^{10}$ л/моль·с) при небольших величинах констант скоростей их интеркомбинационной конверсии ($k_{\text{ик}} = 0,3 \cdot 10^7$ и $0,4 \cdot 10^7$ с⁻¹ для кумаринов 1 и 102), что не согласуется с тушением флуоресцентного состояния по механизму индуцированной кислородом интерконверсии в триплет. В то же время величины констант скоростей тушения флуоресценции кумаринов кислородом находятся в согласии с относительным положением состояний с переносом заряда от красителя на кислород [35]. Основываясь на этой зависимости, авторы работы [35] делают вывод о том, что механизмом тушения флуоресценции кумариновых красителей кислородом являются донорно-акцепторные взаимодействия.

Тушение флуоресценции производных умбеллиферона неорганическими ионами исследовалось в работах [37–40]. Поскольку полученные результаты не удалось объяснить эффектом тяжелого атома [39], наиболее вероятным механизмом в этом случае, по мнению авторов [39], является тушение путем переноса электрона. Метильная группа в 4-м положении пиронового цикла частично экранирует тушение флуоресценции кумаринов ионами галогенов [39].

Константы скоростей тушения донорами и акцепторами увеличиваются с уменьшением свободной энергии переноса электрона с участием 7-аминокумаринов в синглетном возбужденном состоянии, причем для доноров с $E_{1/2}^{\text{ox}} < 1,0$ В и акцепторов с $E_{1/2}^{\text{red}} > -1,5$ В (относительно насыщенного каломельного электрода) константы скоростей тушения 7-аминокумаринов в S_1 -состоянии близки к диффузионным [41].

3. Триплетные возбужденные состояния

В спектре триплет-триплетного поглощения незамещенного кумарина в этаноле, который был измерен в нескольких работах [42–44], наблюдается интенсивный длинноволновый переход $T_1 \rightarrow T_3$ с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 459$ нм и молекулярным коэффициентом экстинкции (ϵ_T) 13000 л/моль·см. Этот переход поляризован в молекулярной плоскости вдоль длинной оси молекулы. Слабый $T_1 \rightarrow T_2$ -переход находится в области меньших частот. Квантовый выход интерконверсии в воде и энергия первого триплетного состояния кумарина составляют $\Phi_T = 0,054$ [45] и 262 кДж/моль [46] соответственно. Согласно теоретическому рассмотрению [47] для состояния T_1 кумарина характерна сильная поляризация связи между третьим и четвертым атомами углерода. Времена жизни триплетных возбужденных состояний как кумарина, так и его производных, лежащие в микросекундном диапазоне [19, 45, 48], зависят от концентрации раствора. При низких концентрациях триплетные возбужденные состояния деградируют по первому порядку. Например, в случае незамещенного кумарина константа скорости этого процесса в бензоле составляет $2,6 \cdot 10^5$ с⁻¹ [45]. При повышении концентрации кумарина τ_T уменьшается вследствие тушения триплетов при взаимодействии с основным состоянием, константа скорости тушения по реакции второго порядка для кумарина в бензоле равна $1,5 \cdot 10^8$ л/моль·с [45].

Лазерные 7-аминокумарины имеют низкие выходы интерконверсии в триплетное возбужденное состояние ($\Phi_T < 0,05$ [19], для кумарина 1 в этаноле $\Phi_T = 0,006$ [49]). Времена жизни фосфоресценции этих соединений при 77 К лежат в секундном диапазоне [42], что характерно для триплетных возбужденных состояний ππ*-типа.

На рис. 1 приведен спектр поглощения кумарина 1 в триплетном возбужденном состоянии, полученный методом лазерного импульсного фотолиза [42]. Сходные спектры получены для ряда других 7-замещенных кумаринов. Можно видеть (рис. 1), что $T-T$ -поглощение этих соединений представляет собой широкую полосу, коротковолновый склон которой перекрывается со спектром люминесценции. С целью

оценки потерь энергии генерации на поглощение по триплетным уровням в работе [50] определены молекулярные коэффициенты экстинкции $T-T$ -поглощения в области люминесценции для важнейших генерирующих кумариновых красителей в этаноле.

Как и в случае $S_0 \rightarrow S_1$ -переходов, метильная группа в положении 4 пиронового цикла не изменяет положение максимума в спектре $T-T$ -поглощения, тогда как введение электронодонорных заместителей в положение 7 молекулы сдвигает максимумы спектров в низкочастотную область [42]. Характеристики спектров $T-T$ -поглощения некоторых лазерных кумариновых красителей — $\lambda_{\text{макс}}^{T-T}$, нм (ε_T , л/моль·см):

кумарин 1 — 570 (15050) [51], кумарин 102 — 580 (14000) [48], кумарин 153 — 580 (10000) [52] в бензоле, 7-оксикумарин — 510 (18500) в замороженном спирте [44]. Энергии

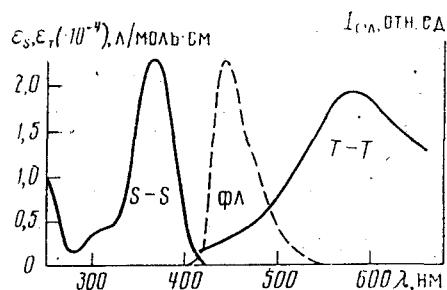


Рис. 1. Спектры $S-S$, $T-T$ поглощения и флуоресценции кумарины 1 [42]; $I_{\text{фл}}$ — интенсивность флуоресценции

триплетных уровней, определенные путем переноса энергии с использованием различных триплетных доноров и акцепторов, для кумаринов 1, 102, 153 и 7-диэтиламино-4-трифторметилкумарина составляют 240, 240, 210 и 217 кДж/моль соответственно [48, 51, 52]. Как и в случае синглетных возбужденных состояний, энергии триплетных уровней 7-аминокумаринов снижаются при замене CH_3 -группы на электроноакцепторную CF_3 - в пироновой части молекулы, и, следовательно, T_1 носит характер состояния с переносом заряда.

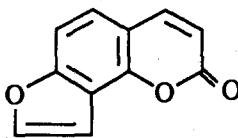
Фурокумарины или псоралены, другая важная группа кумаринов, подобно многим ароматическим карбонилсодержащим соединениям, имеют $\pi\pi^*$ -уровни, близко расположенные по отношению к низшим возбужденным состояниям $\pi\pi^*$ -типа [34]. Это явление, так называемый «эффект близости», ведет к интенсивной безызлучательной деградации энергии возбуждения как в основное, так и в триплетное возбужденное состояние. Зависимостью эффективности безызлучательной деградации от взаимного расположения уровней объясняют закономерности влияния структуры фурокумаринов на квантовый выход интерконверсии, которые иллюстрируются примерами, приведенными в табл. 2. Фотофизические и спектральные параметры триплетных возбужденных состояний для более широкого круга фурокумаринов содержатся в работах [34, 54]. Квантовые выходы интерконверсии фурокумаринов в зависимости от

Таблица 2

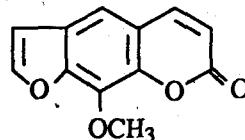
Характеристики триплетных возбужденных состояний фурокумаринов в бензоле [34, 53]

Фурокумарин	$\phi_T \pm 10\%$	$\lambda_{\text{макс}}^{T-T}$, нм	ε_T , л/моль·см	E_T , кДж/моль
Псорален	0,03	450	8100	278
Ангелицин	0,03	430	5500	—
8-Метоксипсорален	0,01	480	10000	270
4, 5', 8-Триметилпсорален	0,21	450	7750	—
6, 4, 4'-Триметилангелицин	0,13	450	6300	—
3-Карбоксипсорален	0,30	410	11500	271
3-Ацетоангелицин	0,54	430	13200	—

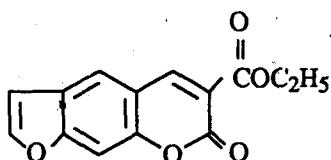
структуры изменяются в широких пределах – от 0,01 для 8-метоксисоралена до 0,54 для 3-ацетилангелицина (табл. 2).



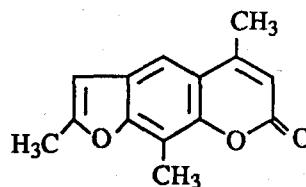
Ангелицин



8-Метоксисорален



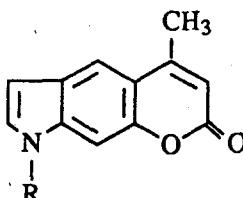
3-Карбэтоксисорален



4,5',8-Триметилпсорален

Введение метильной группы увеличивает Φ_T . Например, у 4, 5', 8-триметилпсоралена $\Phi_T = 0,21$, тогда как у незамещенного псоралена гораздо более низкая величина выхода интерконверсии, равная 0,03. Аналогично 6, 4, 4'-триметилангелицин имеет $\Phi_T = 0,13$ в сравнении с $\Phi_T = 0,03$ для ангелицина. Величины Φ_T увеличиваются также при введении в молекулы фурокумаринов дополнительной карбонильной группы. Так, квантовый выход интерконверсии возрастает от $\Phi_T = 0,03$ до значений $\Phi_T = 0,30$ и 0,54 при замещении атома водорода в положении 3 псоралена и ангелицина на карбэтокси- и ацетильную группы соответственно. Величины молярных коэффициентов экстинкции при переходе к фурокумаринам, содержащим дополнительную сопряженную карбонильную группу, также увеличиваются. Энергии триплетных уровней фурокумаринов снижаются при введении в молекулу как электронодонорных заместителей, так и групп, содержащих сопряженный с ароматической системой карбонил (табл. 2).

Недавно синтезированные [55] пирролокумарины (I)–(III) близки к псораленам по структуре.



$R = H(I)$, $CH_3(II)$, $C_2H_5(III)$

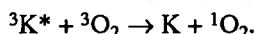
Фотофизическое поведение этих двух групп соединений также имеет много общего. Обладая слабой флуоресценцией ($\Phi_{\text{фл}} \sim 10^{-2}$), пирролокумарины интенсивно фосфоресцируют в области 480–600 нм. В спектре триплет-триплетного поглощения соединения (I) наблюдаются полосы с максимумами $\lambda_{\text{макс}}^{T-T} = 380, 500$ и ~ 600 нм [55].

Времена жизни триплетных возбужденных состояний пирролокумаринов типичны для кумаринов и составляют ~ 5 мкс. Экспериментальные данные [55] указывают на сильный внутримолекулярный перенос заряда при возбуждении соединений (I)–(III) вследствие высокой донорности пиррольного кольца.

4. Генерирование синглетного кислорода

Важной характеристикой кумаринов является квантовый выход генерирования ими синглетного кислорода. Предполагают, что часть фототерапевтических эффектов фурокумаринов, являющихся эпидермальными фотосенсибилизаторами и применяющихся при фототерапии ряда кожных заболеваний, может быть обусловлена образованием синглетного ${}^1\Delta_g$ кислорода (${}^1\text{O}_2$) [56, 57]. Лазерные 7-аминокумарины окисляются синглетным кислородом по механизму самосенсибилизированного окисления [58, 59]. Для количественной оценки эффективности как перечисленных, так и других процессов, протекающих с участием ${}^1\text{O}_2$, генерированного кумаринами, необходимо знать его квантовый выход (Φ_{O_2}).

Образование ${}^1\text{O}_2$ обычно происходит при переносе энергии возбуждения с T_1 -уровня сенсибилизатора (кумарина) к кислороду в основном триплетном состоянии:



Энергии триплетных уровней кумарина и его производных (см. выше) превышают энергию синглетного кислорода ${}^1\Delta_g$ (94,4 кДж/моль), следовательно, рассматриваемый процесс переноса энергии является возможным. Тушение кислородом триплетных возбужденных состояний кумаринов, как и большинства других соединений, протекает с константами скоростей, близкими к контролируемому диффузии пределу, и приводит к образованию ${}^1\text{O}_2$ [60].

Для незамещенного кумарина величина Φ_{O_2} , определенная сравнительным методом по люминесценции генерированного синглетного кислорода, составляет $\sim 0,015$ в D_2O и 0,03 в CH_3OH [61]. Нокс и соавт. [34] определили квантовые выходы генерирования ${}^1\text{O}_2$ для ряда фурокумаринов в бензоле. Величины Φ_{O_2} некоторых из них приведены в

Таблица 3

Характеристики генерирования синглетного кислорода фурокумаринами в бензоле [34]

Фурокумарин	Φ_{O_2} $\pm 10\%$	θ_{O_2} $\pm 25\%$
Псорален	0,01	0,33
Ангелицин	0,01	0,33
8-Метоксипсорален	0,004	0,40
5, 8-Диметоксипсорален	0,004	0,10
4, 5', 8-Триметилпсорален	0,08	0,38
6, 4, 4'-Триметилангелицин	0,02	0,16
3-Карбэтоксипсорален	0,30	1,00
3-Ацетоангелицин	0,40	0,73

табл. 3, из данных которой следует, что эффективность генерирования ${}^1\text{O}_2$ фурокумаринами может быть различной. Установлено, что величина Φ_{O_2} определяется не только квантовым выходом триплетных возбужденных состояний фурокумаринов, но и вероятностью образования ${}^1\text{O}_2$ при тушении их T_1 -состояний кислородом (θ_{O_2}), которая в ряду исследованных фурокумаринов изменяется в пределах от 0,1 до 1 (табл. 3).

Квантовые выходы генерирования ${}^1\text{O}_2$ лазерными 7-аминокумаринами невелики – для кумаринов 1 и 102, определенные при использовании рубрена в качестве ловушки ${}^1\text{O}_2$, составляют 0,08–0,025 в бензоле [62].

III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Фотоперенос электрона и протона

Фотоперенос электрона предполагается в качестве первичного элементарного акта ряда фотопревращений производных кумарина. Этот аспект проблемы будет отражен в соответствующих разделах обзора.

Как было отмечено выше, возбужденные синглетные [37–41], а также триплетные [41] состояния кумаринов тушатся донорами и акцепторами. Ускорение гибели триплетов кумарина и псоралена в присутствии тимина и других оснований ДНК, аминокислот, в частности триптофана, также интерпретировано как тушение по механизму с переносом электрона [45]. Однако попытки зарегистрировать ион-радикалы кумаринов как продукты полного переноса электрона в этих экспериментах оказывались неудачными [41, 45]. Только при изучении тушения триплетных возбужденных состояний кумарина и 4', 5'-дигидропсоралена триптофаном методом лазерного импульсного фотолиза было зарегистрировано относительно долгоживущее поглощение, которое было предположительно отнесено к поглощению смеси анион-радикала кумарина и катион-радикала триптофана [45].

Надежные данные о спектрах поглощения ион-радикалов производных кумарина были получены методом импульсного радиолиза [45, 53, 63]. В электронных спектрах поглощения анион-радикалов кумаринов и псораленов в воде регистрируется интенсивный пик поглощения вблизи 360 нм и широкая бесструктурная полоса в области длин волн более 500 нм с размытым максимумом около 600 нм ($\epsilon \sim 2000$ моль/л·см) [45, 53]. Катион-радикалы кумаринов поглощают в более коротковолновой области: $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} = 460$ нм у катион-радикала кумарина 153 в циклогексане [63], $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} =$

480–500 нм в случае катион-радикалов псоралена и его производных в водном растворе [53].

Фотоперенос протона исследовался для многих, главным образом лазерных кумариновых красителей. Образующиеся в этом процессе новые ионные формы в целом ряде случаев обладают хорошей люминесценцией, что позволяет существенно расширить область перестройки лазера. Идентифицированы спектры, структура фотопротолитических форм, изучена кинетика реакций фотопереноса-протона для 7-оксикумарина [22, 64, 65], его 4-метил- [22, 64], 4-трифторметилпроизводных [23], эскулина (6, 7-дигидроксикумарин-6-глюкозид) [66]. Возбуждение 7-оксикумаринов в состояние S_1 приводит к резкому усилинию кислотных свойств гидроксильной группы и основных свойств карбонильного кислорода, что и определяет направление фотопереноса протона. Если заместитель CH_3 в 4-м положении пиронового цикла не изменяет эффективность образования различных протолитических форм, то CF_3 сильно влияет на ход реакций с отрывом, присоединением и переносом протона в оксикумаринах. В синглетном возбужденном состоянии благодаря индуктивному влиянию трифторметила значительно увеличивается вероятность отрыва протона от оксигруппы, но присоединение его к карбонилу затрудняется. В случае 3-оксикумарина протолитическое равновесие в возбужденном состоянии не успевает установиться вследствие быстрой деградации энергии возбуждения [67].

Кислотно-основные формы аминокумаринов люминесцируют значительно хуже нейтральных [14, 25]. Остановимся на особенностях фотопротолитических реакций известного лазерного красителя кумарина 102. При протонировании молекулы кумарина 102 в основном состоянии первой протонируется аминогруппа, а затем – карбонильная [24]. Во флуоресцентном S_1 -состоянии протоноакцепторная способность карбонила значительно возрастает и порядок протонирования меняется. Авторы работы [24] полагают, что за время жизни возбужденного состояния в подкисленных растворах кумарина 102 происходит отрыв протона от атома азота аминогруппы и присоединение его к атому кислорода карбонильной через среду.

В работе [25] 7-аминокумарины по фотопротолитическим свойствам были разделены на 3 группы: 1) кумарины 102, 120 и другие, присоединение протона к кислороду карбонила у которых осуществляется адиабатически; 2) 7-аминокумарины, содержащие заместитель CF_3 в 4-м положении пиронового цикла, где фотоперенос протона сопровождается потерей возбуждения; 3) 7-алкиламинокумарины, фотопротолитические формы которых не люминесцируют вследствие нарушения плоской конфигурации катиона подвижными алкильными группами, присоединенными к атому азота.

Следует отметить, что реакции фотопереноса протона полностью обратимы: потеря возбуждения сопровождается быстрым превращением красителя в первоначальную форму.

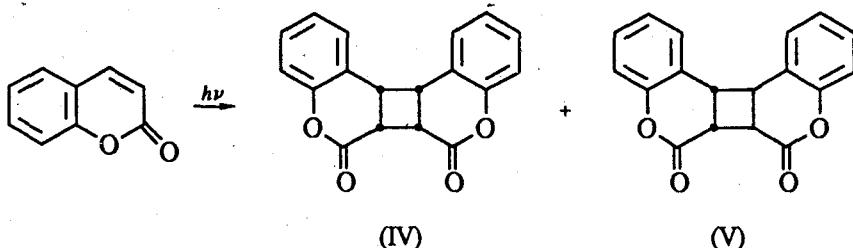
2. Фототрансформация хромофора

К реакциям фототрансформации хромофора относятся фотопревращения, приводящие к разрушению бензпиронового фрагмента, являющегося хромофором соединений кумаринового ряда. Поглощение и люминесценция в видимой и ближней УФ областях спектра при этом исчезают. В данном разделе обзора будут рассмотрены реакции раскрытия пиронового цикла, фотовосстановления, а также весьма характерные для кумаринов реакции [2 + 2]-фотоциклического присоединения по двойной связи между третьим и четвертым атомами углерода.

а) Реакции [2 + 2]-фотоциклизации

Фотодимеризация. Являясь циклическими эфирами α , β -ненасыщенных карбоновых кислот, кумарины весьма склонны к реакциям фотоциклоприсоединения по связи 3, 4 пиронового цикла, в ходе которых образуются циклобутановые аддукты. К таким реакциям относится фотодимеризация. Фотодимеризация кумарина была предметом многочисленных исследований [68–71], основные выводы которых можно сформулировать следующим образом.

В качестве продуктов фотодимеризации кумарина в растворе образуются главным образом два из четырех возможных стереоизомера:

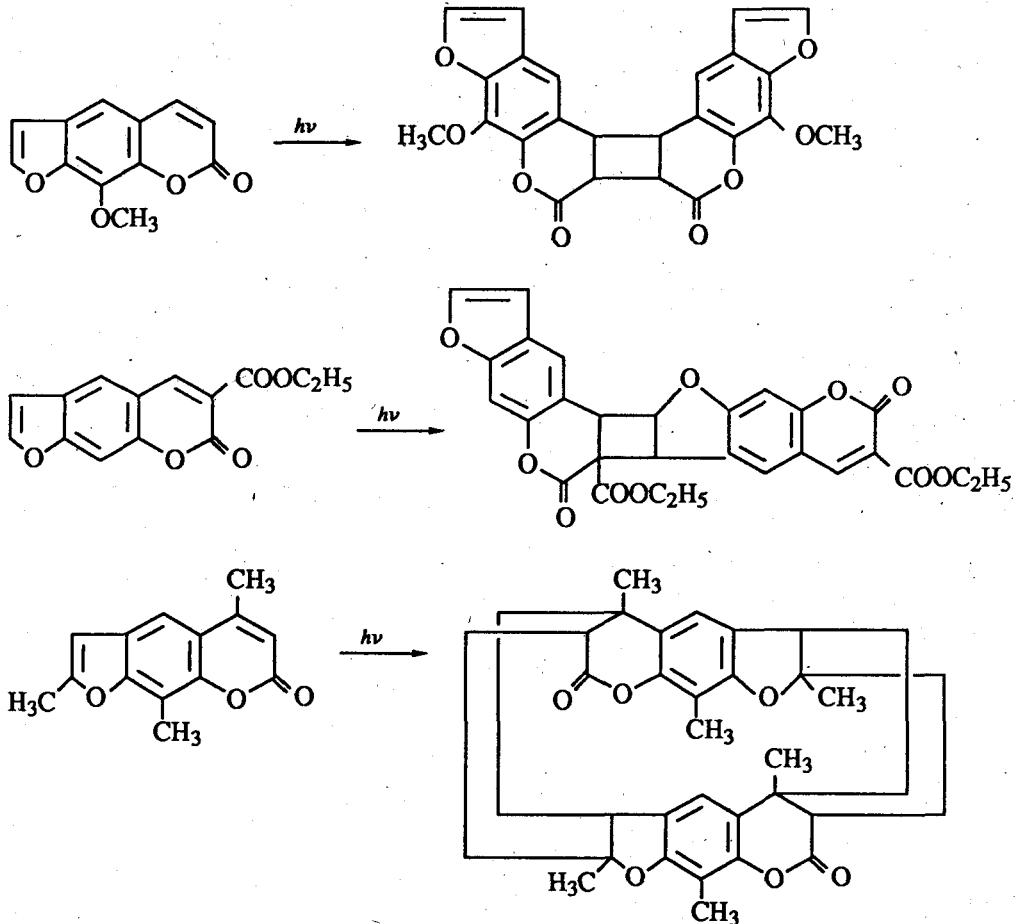


эндо-Димер типа «голова к голове» (IV) является основным продуктом весьма неэффективной реакции кумарина из синглетного возбужденного состояния ($\phi \sim 10^{-3}$ в воде при концентрации кумарина 0,01 моль/л, $\phi < 10^{-5}$ в метаноле и бензоле [70]). Экзо-Аддукт «голова к голове» (V) образуется из триплетного возбужденного состояния со средней эффективностью ($\phi \sim 0,1$ при сенсибилизации бензофеноном [69]). Реакция из синглетного возбужденного состояния катализируется льюисовыми кислотами. Так, квантовый выход эндо-димера в дихлорметане (концентрация кумарина 0,2 моль/л) увеличивается от 10^{-3} до 0,16 в присутствии BF_3 [71].

эндо-Ориентация из синглетного и экзо-ориентация из триплетного возбужденного состояний в реакции фотодимеризации сохраняются и для замещенных кумаринов. Исследования проводились на примере соединений, содержащих алкил-, алcoxис-, ацетокси-, хлор-, фенил-, циан- в положениях 3, 4, 6, 7 [72, 73]. В зависимости от структуры производные кумарина димеризуются как через синглетное, так и через триплетное возбужденные состояния. Так, если в случае 4-замещенных при прямом возбуждении фотопревращение идет через триплет, то мультиплетность реакционноспособного возбужденного состояния кумаринов, замещенных в 7-м положении,

зависит от природы заместителя. Для 4, 7-дизамещенных характерно двойственное поведение – реакция протекает одновременно через состояния разной мультиплетности [72–74]. Метильная группа в 4-м положении пиронового цикла не препятствует фотодимеризации [72, 75], однако известный лазерный краситель 7-диэтиламино-4-метилкумарин (кумарин 1) в условиях реакции не димеризуется, а подвергается другому фотопревращению, связанному с фотоокислением диэтиламиногруппы [75]. 3, 4-Дизамещенные кумарины, вероятно, вследствие пространственных ограничений димерные циклобутановые фотоаддукты не образуют [75]. В водно-мицеллярных растворах характер продуктов реакции не изменяется, однако для кумарина наблюдается уменьшение [70], а для его замещенных – увеличение [72] скорости фотопревращения.

Фурокумарины могут димеризоваться как по пироновому, так и по фурановому фрагментам [76–79], образуя различные типы димеров, например:

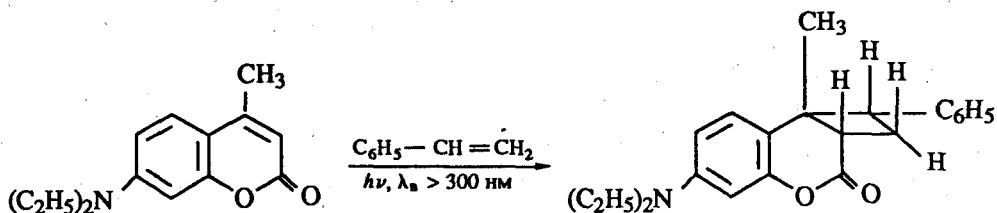


В отличие от жидкой фазы, в твердом состоянии кумарин достаточно фотостабилен и не образует при облучении димерные циклобутановые аддукты [80]. Особенностью твердофазной реакции является ограничение движения молекул и большое влияние на протекание процесса их расположения в кристалле. Неблагоприятная для фотодимеризации упаковка в индивидуальных кристаллах может быть модифицирована в смешанных кристаллах, например, с фенантреном или антипирином [80]. В смешанных кристаллах такого рода фотодимеризация становится геометрически возможной и образуется смесь фотодимеров (IV) и (V), в основном содержащая эндо-димер «голова к голове» (IV).

Связь между строением кристаллов и реакционноспособностью исследовалась на примере ряда производных кумарина [81, 82]. Границное расстояние между центрами реагирующих связей в фотопротекционных кристаллах равно 4,2 Å [81]. При небольших отклонениях от благоприятного для протекания фотодимеризации расположения молекул, как, например, в случае 7-хлоркумарина, расстояние между реагирующими связями в кристаллах которого равно 4,454 Å, либо в случае 7-метоксикумарина, в кристаллах которого реагирующие связи повернуты на 65° по отношению друг к другу, топохимическая реакция может протекать с высоким выходом (~ 90%) [82].

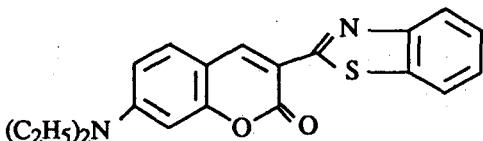
Фотодимеризация кумаринов обратима: при облучении коротковолновым светом димеры превращаются в исходные соединения, а под действием полихроматического солнечного излучения устанавливается фотостационарное равновесие между кумарином и его димером [83].

Фотоциклоприсоединение олефинов. [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение олефинов к кумаринам обычно происходит более эффективно, чем фотодимеризация последних. В присутствии олефинов фотодимеризация может даже ингибироваться вследствие преимущественного протекания реакции с олефинами [84]. 7-Аминокумарины, не склонные к образованию фотодимеров [75], с олефинами образуют циклобутановые аддукты [85–88]. В результате реакции, протекающей региоспецифично через синглетное возбужденное состояние, образуются главным образом [2 + 2]-циклоаддукты типа «голова к хвосту». Например, со стиролом кумарин 1 в ацетонитриле при концентрации реагентов 10 и 0,08 моль/л соответственно, с квантовым выходом 0,041 образует изомер типа «голова к хвосту» с эндо-расположением фенильного заместителя [86]:



Наличие электронодонорных групп в положении 4 заметно ускоряет процесс [87, 88]. Эти результаты, а также данные других авторов о реакционноспособности 4-окси- [89] и 3-ацетилкумаринов [90] свидетельствуют о том, что заместители в положениях 3 и 4 пиронового цикла не препятствуют образованию [2 + 2]-фотоаддуктов с олефинами.

Лазерный краситель кумарин 6 в растворах в присутствии дифенилполиенов под действием светового импульса генерирует стимулированное излучение и параллельно обесцвечивается в реакции [2 + 2]-фотоциклоприсоединения.

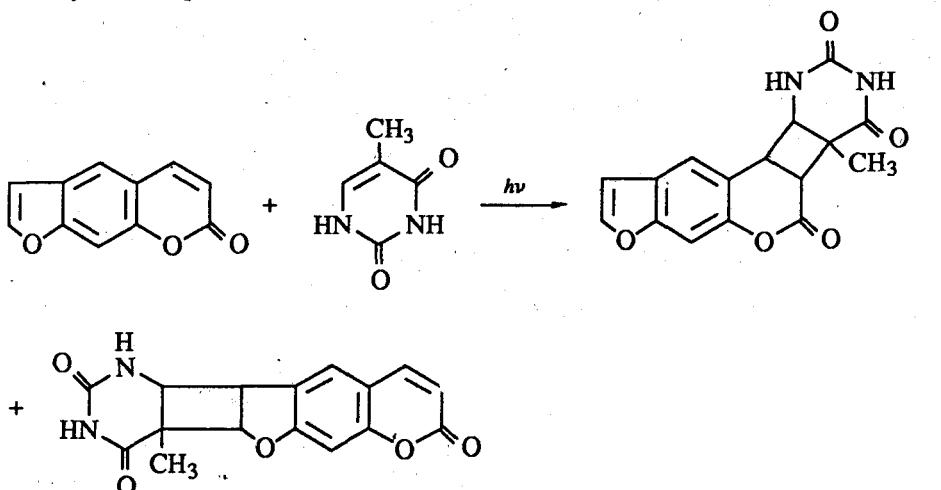


Кумарин 6

Активные среды такого состава предложены для лазеров нового типа, работающих в режиме волны обесцвечивания с зоной генерации, движущейся по раствору [91].

Фурокумарины также образуют фотоаддукты с олефинами [92], а в биологических системах под действием света присоединяются к тимину нуклеиновых кислот, ненасыщенным кислотам, липидам и протеинам [93–96], причем реакция может идти не только по пироновому, но и по фурановому циклам. Так, были выделены оба типа

моноаддуктов псорален—тимин [97–99]:



В настоящее время общепринято, что терапевтическое действие фурокумаринов в сочетании с облучением ближним УФ-светом обусловлено фотохимическим образованием межнитевых сшивок в ДНК путем последовательного циклоприсоединения фурокумарина к пиримидиновым основаниям двух нитей ДНК. Наличие таких сшивок подавляет сверхактивный синтез ДНК, связанный с псориазом [4]. Нарушение сопряжения в молекуле псоралена при образовании моноаддукта по пироновому циклу вызывает сильное смещение поглощения в коротковолновую область, тогда как продукт присоединения тимина по фурановому кольцу поглощает излучение почти так же, как и псорален, – вплоть до 380 нм [97, 98]. В соответствии с этим ясно, что межнитевая сшивка ДНК возможна только при условии первого присоединения по фурановому фрагменту псоралена, так как только в этом случае система сохраняет способность активироваться светом ближнего УФ-диапазона. Следует отметить, что в растворе реакционная способность фурокумаринов в реакции фотоцикlopрисоединения значительно выше для двойной связи пиронового, чем для двойной связи фуранового цикла [92]. Поскольку порядок присоединения фурокумаринов к ДНК в биологических системах противоположен, предполагается, что ориентация, фотоцикlopрисоединения в этом случае определяется невалентными взаимодействиями.

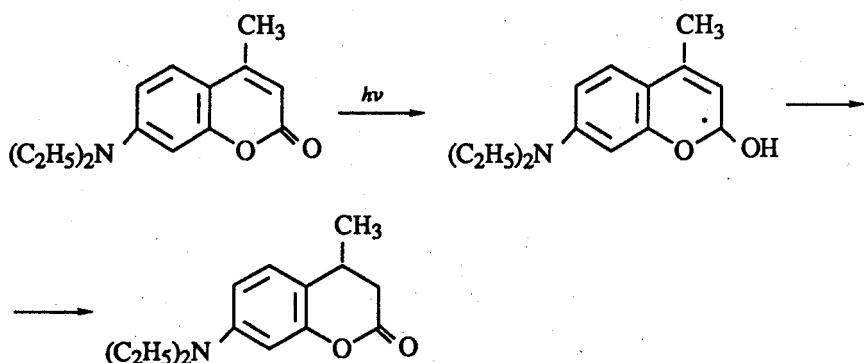
Реакция [2 + 2]-фотоцикlopрисоединения олефинов к кумаринам, как и фотодимеризация последних, может протекать как через синглетное, так и через триплетное возбужденные состояния в зависимости от структуры субстрата. Так, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае 7-аминокумаринов реакционноспособным является синглетное [85–87], а у фурокумаринов – триплетное возбужденное состояние [92, 100].

Сходство [2 + 2]-фотоцикlopрисоединения олефинов с [2 + 2]-фотоциклодимеризацией проявляется также в том, что оба превращения обратимы – под действием коротковолнового света циклоаддукты превращаются в исходные соединения [95, 98].

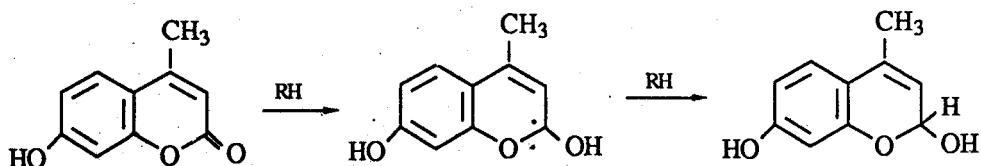
б) Другие реакции фототрансформации хромофора

О фотодеструкции хромофора кумариновых красителей в реакциях фотовосстановления имеется мало данных. При облучении кумарина 1 в обескислороженном ацетонитриле с низким выходом в качестве побочного, судя по данным массспектрометрии, образуется продукт гидрирования одной из двойных связей [49, 101]. Джонс и соавт. [49, 101] предположили, что восстанавливается связь 3,4 пиронового цикла. По их мнению, фотопревращение протекает через синглетное возбужденное состояние по бимолекулярному механизму, включающему стадию диспропорциони-

рования кетильного радикала:

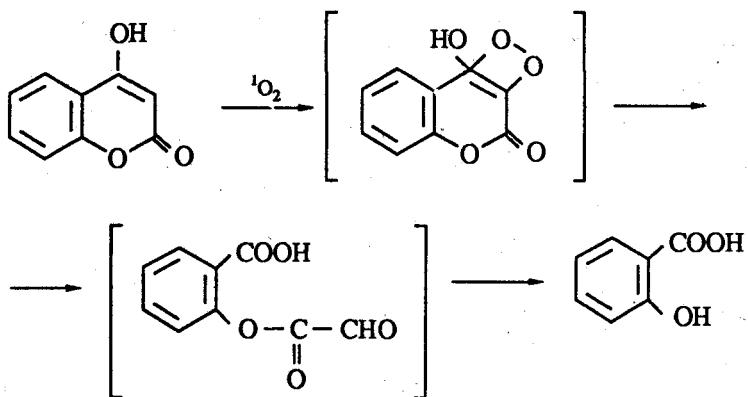


В то же время в работе [102] для аналогичного продукта фотолиза 4-метилюмбеллиферона предполагается восстановление карбонильной группы:



Различные мнения относительно направления фотовосстановления хромофора производных кумарина свидетельствуют о недостаточном исследовании процесса и о необходимости детального анализа продуктов с целью однозначного выяснения их структуры.

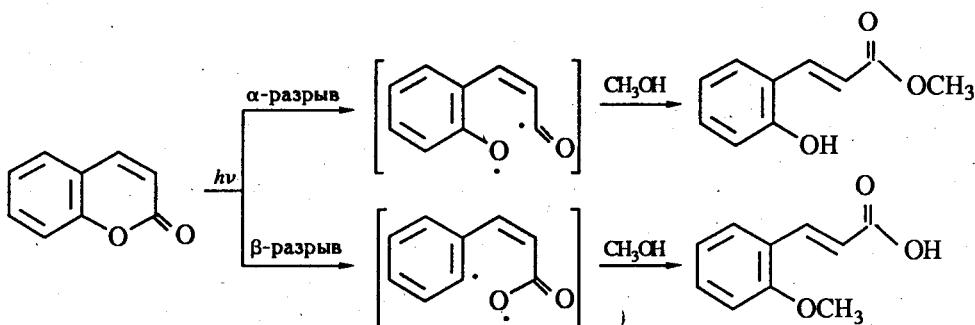
Фотодеструкция гетероцикла с участием синглетного кислорода известна для кумаринов, содержащих оксигруппу в 4-м положении [103]:



Электронодонорная гидроксильная группа в соединениях такого типа активирует двойную связь 3, 4 в реакциях с $^1\text{O}_2$, что особенно необходимо для кумаринов, содержащих рядом с двойной связью такой сильный акцептор электронов, как карбонил. Гидроксильная группа в 3-м положении кумарин не активирует, так как образует внутримолекулярную водородную связь с карбонильным кислородом. 3-Оксикумарины, как и другие замещенные, за исключением содержащих оксигруппу в 4-м положении, синглетным кислородом не окисляются [103].

Раскрытие пиронового цикла может инициироваться α - и β -разрывом С—O-связи (по отношению к карбонильной группе) [104]. Конечные продукты образуются при

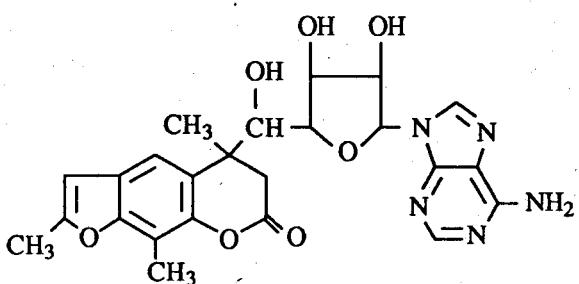
взаимодействий бирадикалов с молекулами растворителя:



Образование продуктов α - и β -разрыва протекает через состояния разной мультиплетности – синглетное и триплетное соответственно, причем α -разрыв является более вероятным.

Аналогичная реакция раскрытия цикла у производных 3, 4-дигидрокумарина идет через α -разрыв. Квантовый выход этого фотопревращения высок и, например, в случае незамещенного 3, 4-дигидрокумарина составляет $(7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ [105].

Единственный известный пример фотоприсоединения к кумаринам без образования циклобутановых производных – фотоприсоединение аденоцина к триметилпсоралену [106]. Фотоаддукт имеет строение:

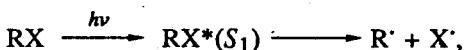


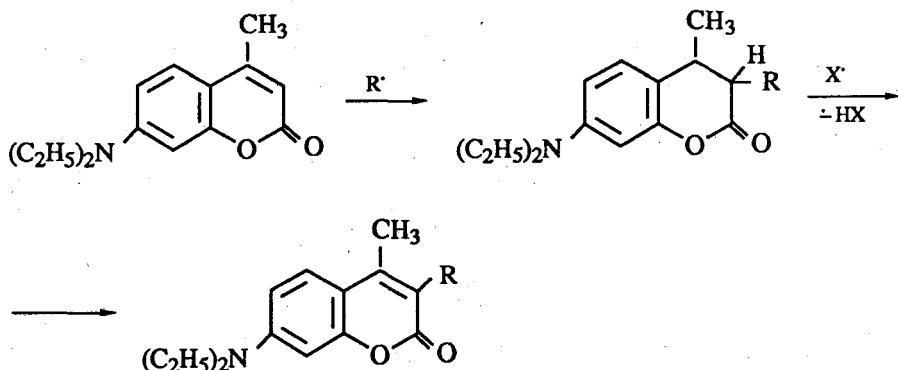
3. Фотопревращения замещающих групп

Выше было отмечено, что незамещенный кумарин не флуоресцирует, а лучшие люминофоры кумаринового ряда имеют электронодонорные заместители в положении 7. Другие группы обычно отвечают за смещение флуоресценции в желаемую спектральную область, увеличение растворимости, фотостойкости, средства к волокну и т.п. На свету замещающие группы могут превращаться в различных фотохимических реакциях. Рассмотрим наиболее важные из них.

a) Фотозамещение

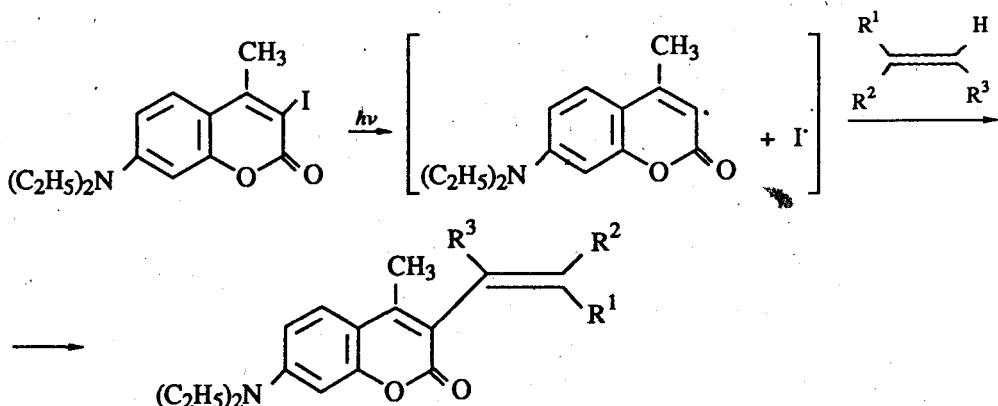
Реакции фотозамещения в ряду производных кумарина исследовались на примере наиболее доступного красителя кумарина 1. Фотозамещение по радикальному механизму происходит по третьему положению при облучении кумарина 1 в присутствии реагентов, имеющих фотолабильные химические связи (алкил- и арилгалогениды, пероксид диоксана, нитрометан) [107]:





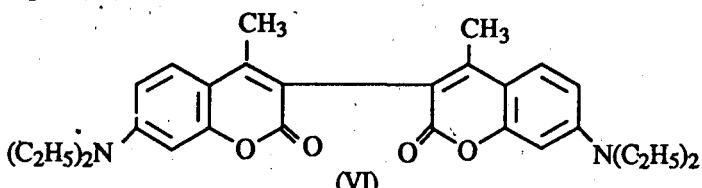
Выходы продуктов фотопреакции составляют 10–30%. В соответствии с величинами энергий связей в ряду алкил- или арилгалогенидов для реакций замещения наиболее эффективным является использование иодпроизводных. Изучение влияния природы заместителя в положении 4 пиронового цикла показало, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители ускоряют процесс, по-видимому стабилизируя радикальный центр в интермедиате [108].

При использовании содержащих фотолабильную C—I-связь 3-иодкумаринов в присутствии замещенных бензола, а также олефинов получен ряд новых 7-аминокумаринов, имеющих арил [109] или ненасыщенный заместитель [110] в положении 3. Фотопревращение протекает через синглетное возбужденное состояние субстрата по следующему наиболее вероятному механизму:



С монозамещенными бензолом образуются орто- и пара-изомерные продукты, причем эффективность фотозамещения снижается при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям [109].

В аналогичных условиях из кумарина 1 и его 3-иодпроизводного получен бискумарин (VI) [107]:

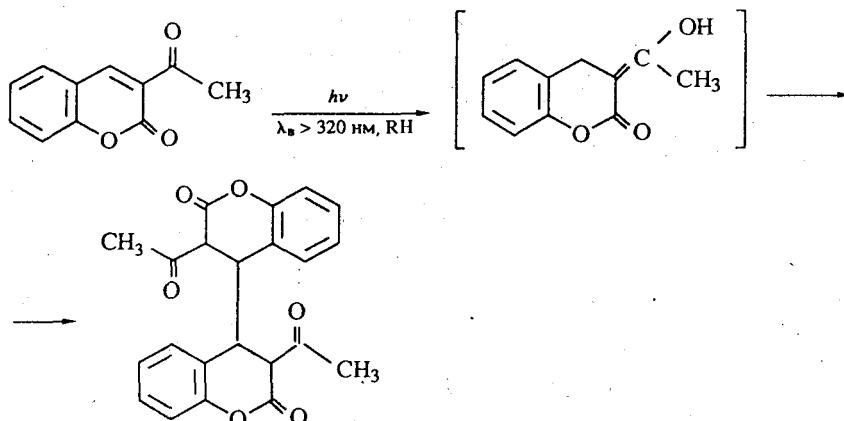


Образование 3-хлорзамещенных при облучении 7-аминокумаринов в хлорсодержащих растворителях также протекает по механизму радикального фотозамещения с участием атомов хлора, атакующих незанятое положение 3 в молекуле субстрата [111].

Фотозамещение кумаринов по ион-радикальному механизму не исследовано. По предварительным данным [107], оно не является селективным и идет не только по третьему, но и по другим положениям, подверженным ион-радикальной атаке.

В работах [112, 113] предполагается образование 3-оксипроизводного из кумарина 120 в реакции последнего с синглетным кислородом.

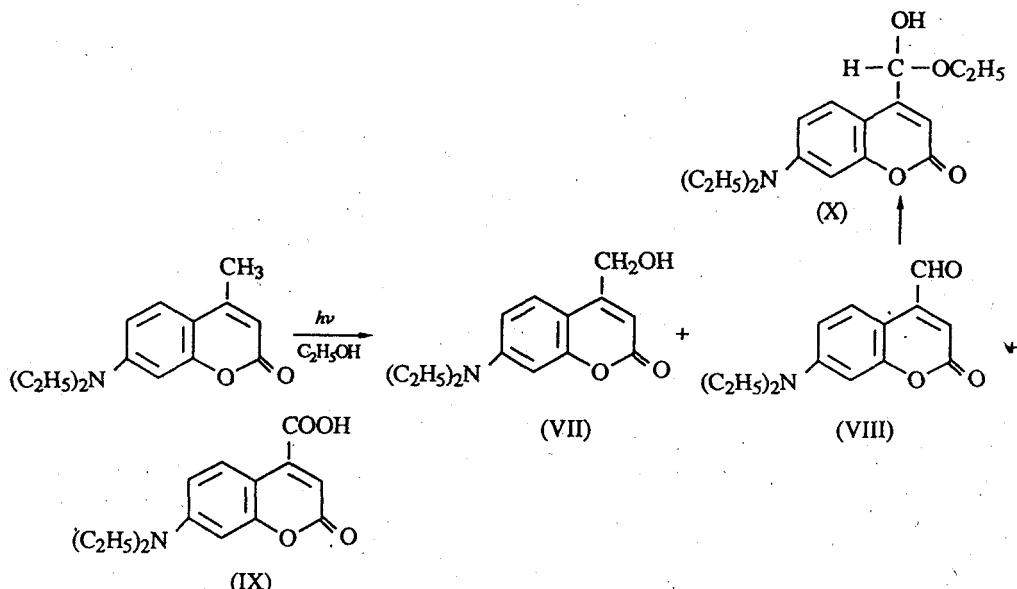
В связи с обсуждением в этом разделе обзора механизма образования *бис*-кумарина (VI) отметим, что 3, 3'-диацетил-3', 4, 4'-тетрагидро-4, 4'-бис-кумарин образуется по необычному механизму через восстановление заместителя, изомеризацию и рекомбинацию радикалов [90, 114]:



б) Фотоокисление алкильных заместителей

Многие люминофоры кумаринового ряда имеют метильную группу в 4-м положении пиронового цикла. К соединениям такого типа относятся кумарины 1 и 102, нашедшие широкое применение в лазерной технике.

Винтерс и соавт. [115] впервые установили, что при облучении активных лазерных сред на основе спиртовых растворов кумарина 1 светом импульсных ламп накачки находящаяся в его структуре метильная группа окисляется до соответствующих спирта, альдегида и кислоты:



Накопление в растворе продуктов фотоокисления метильной группы приводит к

увеличению поглощения лазерной среды в области люминесценции кумарина 1 и ухудшению генерационных параметров. Однако в спирте значительное поглощение в области генерации кумарина 1 из фотопродуктов (VII)–(IX) имеет только 4-карбокси-7-диэтиламинокумарин (IX) [116]. Альдегид (VIII) также вносит существенный вклад в фотоинициированное увеличение оптической плотности активной среды в длинноволновой области, но последующее взаимодействие соединения (VIII) с растворителем приводит к образованию не поглощающего люминесцентное излучение полуацетала (X) и обуславливает протекание темновой релаксации оптической плотности в области генерации (рис. 2) и энергии генерации в облученных спиртовых растворах кумаринов [116].

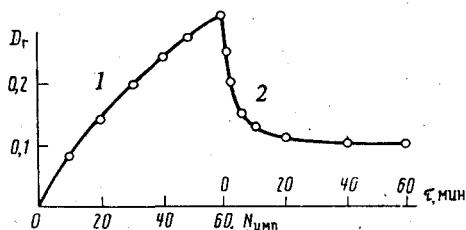
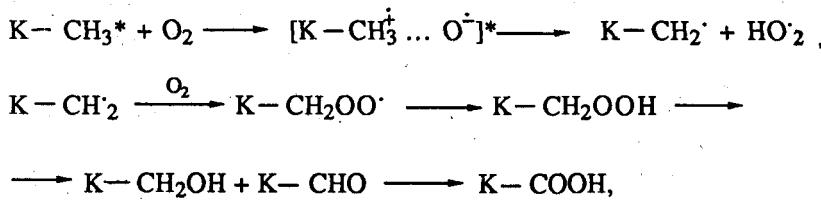
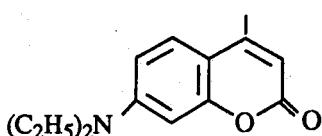


Рис. 2. Изменение оптической плотности этанольного раствора кумарина 1 ($c = 10^{-3}$ моль/л, $L = 5$ см) в области генерации на длине волн 460 нм при облучении импульсами света ($N_{\text{имп}}$) лампы ИФП=2000 с частотой 0,3 Гц (1) и в последующем темновом процессе (2) [116]

С целью поиска путей повышения фотостойкости лазерных сред на основе 4-метилсодержащих кумаринов механизм фотоокисления этих соединений исследовался несколькими группами авторов [59, 117–120]. В воздушно-насыщенном этаноле квантовый выход фотопревращения составляет $5 \cdot 10^{-4}$, не зависит от концентрации красителя и в интервале 10^{-4} – 10^{-2} моль/л является основным направлением фотодеструкции [117]. Эффективность фотоокисления метильной группы увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителей в положении 7. Процесс сенсибилизируется триплетными сенсибилизаторами и в спектральной области 254–365 нм практически не зависит от энергии поглощенного кванта. Окисление протекает по свободнорадикальному механизму и инициируется бимолекулярной реакцией возбужденного кумарина с кислородом [117]:



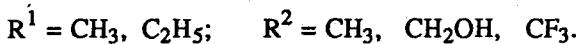
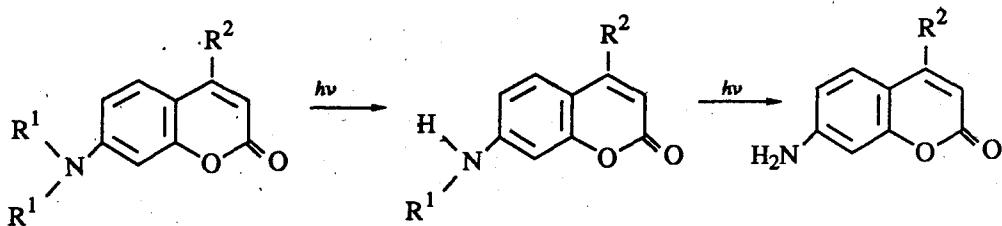
где $\text{K} =$



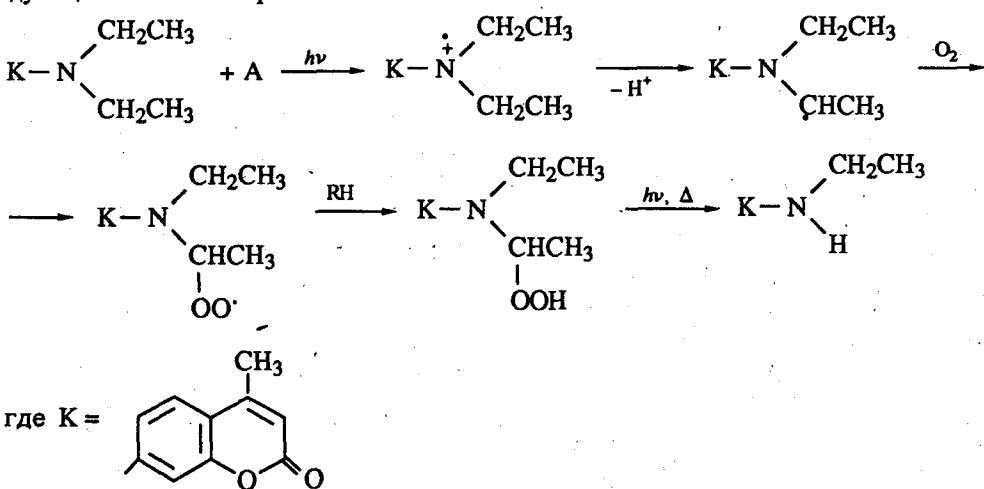
Изучение фотохимических процессов, протекающих в растворах кумаринов, содержащих метильную группу в 4-м положении, позволило наметить следующие пути повышения ресурса активных лазерных сред: удаление кислорода из раствора барботированием инертного газа [121, 122]; использование кумаринов, не содержащих группу CH_3 [123] или имеющих в 4-м положении неокисляющуюся группу CF_3 [124]; ингибирование радикальных реакций окисления фотостабилизаторами [125]; адсорбция 4-карбокси-7-диэтиламинокумарина на фильтре из Al_2O_3 в системе прокачки лазера [115].

в) Фотореакции алкиламиногрупп

Наиболее многочисленная группа люминофоров кумаринового ряда содержит амино- или алкиламиногруппу в положении 7. Под действием излучения 7-алкиламинокумарины дезалкилируются, причем продукты дезалкилирования с большей или меньшей вероятностью образуются практически в любых условиях фотолиза. Впервые они были выделены и идентифицированы Винтерсом и соавт. [115] после облучения кумарина 1 в этаноле. В последующих работах других авторов [59, 101] показано, что этот процесс является общим для всех 7-алкиламинокумаринов:



7-Алкиламинокумарины дезалкилируются по тому же механизму, что и другие третичные и вторичные амины – через α -аминоалкильные радикалы, которые образуются при отрыве акцепторами атома водорода либо электрона и протона по следующей наиболее вероятной схеме:

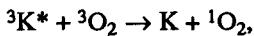
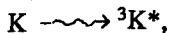


Акцепторами электрона (атома водорода) могут быть различные окислители, например ароматические нитросоединения [126], растворитель [111], другая молекула кумарина в возбужденном состоянии [49, 127, 128], синглетный кислород [58, 59, 62].

Роль весьма распространенного в органической фотохимии фотоокисления синглетным кислородом в фотодеструкции кумаринов исследована достаточно подробно. В работах [59, 62] установлено, что взаимодействие 7-алкиламинокумаринов с ${}^1\text{O}_2$ приводит к окислительному фото-N-дезалкилированию и обычно не затрагивает связь 3, 4 пиронового фрагмента. За исключением 4-оксипроизводных [103] кумарины, не содержащие аминогрупп, под действием ${}^1\text{O}_2$ не превращаются.

При прямом фотолизе в ряде растворителей фото-N-дезалкилирование протекает по механизму самосенсибилизированного фотоокисления, который заключается в первоначальной активации кислорода путем переноса на него энергии возбуждения с триплетного уровня кумарина и образовании синглетного кислорода, окисляющего 126

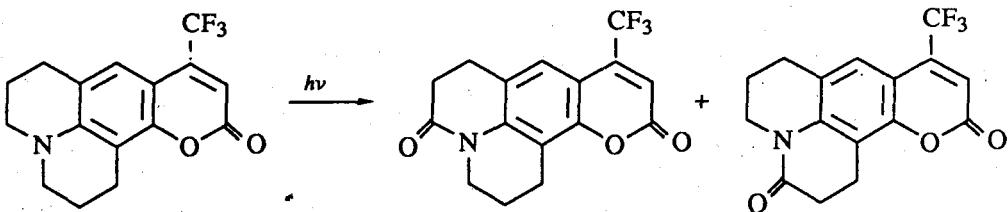
краситель в основном электронном состоянии:



Например, в бензole фото-N-дезалкилирование кумарина 1 – основной процесс фотопревращения – по механизму самосенсибилизированного фотоокисления синглетным кислородом происходит более чем на 70% при квантовом выходе генерирования $^1O_2 \sim 0,1$ и суммарной константе скорости физического и химического тушения кумарином синглетного кислорода $10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [62]. Образование комплекса включения кумарина 1 с β -циклогексенином повышает устойчивость красителя к действию 1O_2 в водных растворах на порядок [128].

При переходе от разбавленных к концентрированным ($c > 10^{-2} \text{ моль/л}$) растворам механизм фото-N-дезалкилирования меняется на бимолекулярный, который включает на лимитирующей стадии отрыв электрона (атома водорода) возбужденной молекулой кумарина от невозбужденной ($k = 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ в этаноле [128]). В связи с этим следует отметить, что в спиртовых растворах при низких концентрациях основным процессом фотопревращения 4-метил-7-диалкиламинокумаринов является фотоокисление метильной группы, тогда как при высоких концентрациях преобладает бимолекулярное фото-N-дезалкилирование [128].

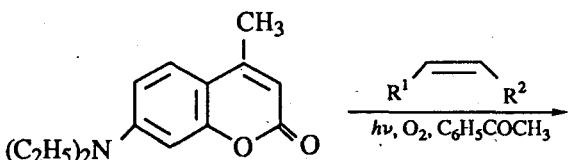
В ряде работ [59, 101] сообщается об образовании при фотоокислении алкиламино-кумаринов амидов. Так, два изомерных амида образуются при облучении кумарина 153 в воздушнонасыщенном ацетонитриле [102]:

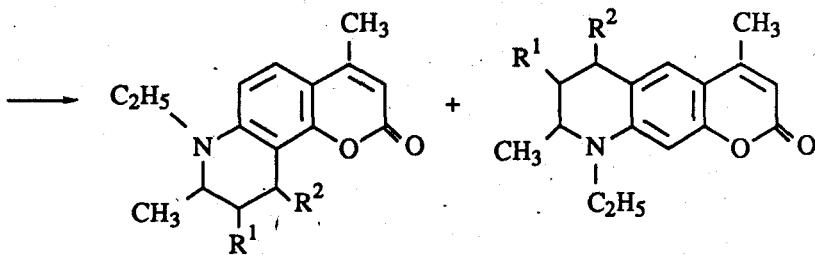


Очевидно, что амиды, как и продукты foto-N-дезалкилирования, образуются при окислении промежуточных α -аминоалкильных радикалов кислородом.

В обескислорожденных растворах радикалы претерпевают другие темновые превращения – рекомбинируют с радикалами растворителя [129] и образуют олигомеры [49, 101]. Роль радикалов в фотодеструкции обескислорожденных растворов подтверждается ингибирированием реакции соединениями двухвалентной серы [127].

Интерес представляет гетероциклизация алкиламиногруппы в положения 6 и 8 кумаринового цикла. 7-Аминокумарины при фотооблучении с олефинами, имеющими более одного электроноакцепторного заместителя, не образуют аддукты [2 + 2]-цикло-присоединения по связи 3,4, но в присутствии триплетного сенсибилизатора ацетофенона с квантовым выходом 0,01 дают продукты гетероциклизации [130]:





Предложенный в работе [130] механизм фотопревращения включает участие ацетофенона в состоянии T_1 как окислителя в образовании α -аминоалкильного радикала и присоединение последнего к олефину.

Из представленного в этом разделе обзора материала следует, что фотопрекции по алкиламиногруппе инициируются образованием α -аминоалкильных радикалов, различные темновые превращения которых определяют характер конечных продуктов.

* * *

Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что за последнее десятилетие наши знания о фотопревращениях производных кумарина значительно расширились. Исследованы различные фотопревращения соединений этого класса, однако о некоторых аспектах фотолиза, например о необратимой фотодеструкции хромофора, информации недостаточно. Тем не менее на основании известных значений во многих случаях можно прогнозировать поведение производных кумарина при фотооблучении. Изложенные представления в значительной степени определяют пути дальнейших исследований, необходимых для поиска эффективных путей повышения фотостойкости этого важного класса органических люминофоров.

ЛИТЕРАТУРА

- Голд Г. // Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1977. Т. 6. С. 329.
- Дрексхейдж К. // Лазеры на красителях / Под ред. Ф.М. Шефера. М.: Мир, 1976. С. 172.
- Davidson R.S., Hilchenbach M.M. // Photochem. and Photobiol. 1990. V. 52. P. 431.
- Бенсассон Р., Лэнд Э., Траском Т. // Флеш-фотолиз и импульсный радиолиз. Применение в биохимии и медицинской химии. М.: Мир, 1987. С. 332.
- Барачевский В.А., Пашков Г.И., Цехомский В.А. // Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. С. 54.
- Грандберг И.И., Денисов Л.К., Попова О.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. С. 147.
- Reddy A.R., Prasad D.V., Darbarwar M. // J. Photochem. 1986. V. 32. P. 69.
- Fletcher A.N., Bliss D.E. // Optics Communs. 1983. V. 47. P. 57.
- Ткач И.И., Михайлова Т.А., Резниченко А.В. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. С. 321.
- Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Дегтяренко К.М., Кропачев А.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. С. 123.
- Асимов М.М., Гавриленко В.Н., Козма Л. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. С. 201.
- Пономарев О.А., Педаш Ю.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 546.
- Rettig W., Klock A. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1649.
- Subba Rao R.V., Krishnamurthy M., Dogra S.K. // J. Photochem. 1986. V. 34. P. 55.
- Mangini A., Passerini R. // Gazz. Chim. Ital. 1957. V. 87. P. 243.
- Brackmann U. // Lambdachrome Lazer Dyes. Gottingen.: Lambda Physik. GmbH, D-3400. 1986.
- Weelock C.E. // J. Amer Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1348.
- Abdel-Mottaleb M.S.A., El-Sayed B.A., Abo-Aly M.M., El-Kady M.Y. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1989. V. 46a. P. 379.

19. Jones G. (II), Jackson W.R., Choi C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 294.
 20. Пономарев О.А., Васина Е.Р., Митина В.Г., Сухоруков А.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 974.
 21. Денисов Л.К., Мельникова Л.М., Кирпиченок М.А., Грандберг И.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. С. 135.
 22. Moriya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 1873.
 23. Лобода Л.И., Соколова И.В., Постол Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2462.
 24. Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Фофанова Р.М. и др. // Там же. 1989. Т. 63. С. 747.
 25. Горяева Е.М., Горелик А.М., Донягина В.Ф. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. С. 306.
 26. Барлтроп Дж., Койл Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. С. 115.
 27. Jones G. (II), Jackson W., Halpern A. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 72. P. 391.
 28. Соколова И.В., Васильева Н.Ю., Лобода Л.И. и др. // Изв. вузов. Физика. 1986. С. 79.
 29. Abdel-Mottaleb M.S.A., Antonous M.S., Abo-Aly M.M. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1989. V. 50a. P. 259.
 30. Chu G., Yangbo F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2533.
 31. Nag A., Chakrabarty T., Bhattacharyya K. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4203.
 32. Van Gompel J.A., Schuster G.B. // Ibid. 1989. V. 92. P. 1292.
 33. Yip R.W., Wen Y.X. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1990. V. 54a. P. 263.
 34. Knox K.N., Land E.J., Truscott T.G. // J. Photochem. and Photobiol. B. 1988. V. 1b. P. 315.
 35. Шахвердов Т.А., Калинин В.Н., Ермолаев В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. С. 460.
 36. Kubin R.F., Fletcher A.N. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 49.
 37. Moriya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 1723.
 38. Moriya T. // Ibid. 1986. V. 59. P. 961.
 39. Moriya T. // Ibid. 1987. V. 60. P. 3855.
 40. Moriya T. // Ibid. 1988. V. 61. P. 753.
 41. Jones G., Griffin S., Choi C., Bergmark W. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2705.
 42. Pavlopoulos T.G. // Spectrochim. Acta. 1986. V. 42. P. 47.
 43. Henry B.R., Hunt R.V. // J. Mol. Spectrosc. 1971. V.39. P. 466.
 44. Crozet P. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 114.
 45. Land E.J., Truscott T.G. // Photochem. and Photobiol. 1979. V. 29. P. 861.
 46. Mantulin W.W., Song P.-S. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5122.
 47. Ray N.K., Ahuja V.K. // Photochem. and Photobiol. 1973. V. 17. P. 347.
 48. Priyadarsini K.I., Naik D.B., Moorthy P.N. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. P. 525.
 49. Jones G., Bergmark W. // J. Photochem. 1984. V. 26. P. 179.
 50. Pavlopoulos T.G., Golich D.J. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 521.
 51. Priyadarsini K.I., Naik D.B., Moorthy P.N. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1990. V. 54a. P. 251.
 52. Priyadarsini K.I., Naik D.B., Moorthy P.N. // Ibid. 1989. V. 46. P. 239.
 53. Bensasson R.V., Chalvet O., Land E.J., Ronfard-Haret J.C. // Photochem. and Photobiol. 1984. V. 39. P. 287.
 54. Costalat R., Blais J., Ballini J.-P et al. // Ibid. 1990. V. 51. P. 255.
 55. Querten E., Adriaens P. // Ibid. 1986. V. 43. P. 485.
 56. De Mol N.J., Beijersbergen van Henegouwen G.M. // Ibid. 1979. V. 30. P. 331.
 57. Singh N., Vadasz J.A. // Ibid. 1978. V. 28. P. 539.
 58. Зиньковская О.В., Кузнецова Н.А., Калия О.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. С. 626.
 59. Trebra R.J., Koch T.H. // J. Photochem. 1986. V. 35. P. 33.
 60. Poppe W., Grossweiner L.J. // Photochem. and Photobiol. 1975. V. 22. P. 217.
 61. Егоров С.Ю., Красновский А.А. (мл.), Сухоруков В.Л., Потапенко А.Я. // Биофизика. 1986. Т. 31. С. 154.
 62. Зиньковская О.В., Кузнецова Н.А., Резниченко А.В. // Химия. высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 352.
 63. Priyadarsini K.I., Naik D.B., Moorthy P.N. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 572.

64. Moriya T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. P. 6.
65. Рубеко Л.М., Акимов А.И., Денисов Л.К., Ужинов Б.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 436.
66. Деркачева Л.Д., Крымова А.И., Петухов В.А., Платонов Н.С. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. С. 73.
67. Wolfbeis O.S. // Z. Phys. Chem. (N.F.). 1981. B. 125. S. 15.
68. Morrison H.H., Curtis H., McDowell T. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 5415.
69. Hoffman R., Wells P., Morrison H. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 102.
70. Muthuramu K., Ramamurthy V. // Ibid. 1982. V. 47. P. 3976.
71. Lewis F., Howard D., Oxman J. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 105. P. 3344.
72. Muthuramu K., Ramamurthy V. // Indian J. Chem. 1984. V. 23b. P. 502.
73. Rao D.V., Ulrich H., Stuber F.A., Sayigh A.A.R. // Chem. Ber. 1973. B. 106. S. 388.
74. Ramnath N., Ramamurthy V. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2807.
75. Умэмото Х., Кумада Т. // Корё кагаку дзасси. 1970. Т. 73. С. 2200.
76. Gervais J., De Schryver F.C. // Photochem. and Photobiol. 1975. V. 21. P. 71.
77. Moysan A., Cazaussus A., Gaboriau F. et al. // Ibid. 1988. V. 47. P. 327.
78. Shim S.C., Lee S.S., Choi S.J. // Ibid. 1990. V. 51. P. 1.
79. Kao J.P.Y., Isaacs S.T., Hearst J.E. // Ibid. 1990. V. 51. P. 273.
80. Meng J., Fu D., Yao X. et al. // Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 6979.
81. Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V. // J. Photochem. 1984. V. 27. P. 355.
82. Gnanaguru K., Ramasubbu N., Venkatesan K., Ramamurthy V. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2337.
83. Holt L.A., Leaver I.H., Milligan B. // Textil Research. J. 1976. V. 46. P. 539.
84. Hanifin J.W., Cohen E. // Tetrahedron Lett. 1966. P. 1419.
85. Кирпиченок М.А., Мельникова Л.М., Денисов Л.К., Грандберг И.И. // Химия гетероциклических соединений. 1988. С. 1169.
86. Кирпиченок М.А., Мельникова Л.М., Юфит Д.С. и др. // Там же. 1988. С. 1176.
87. Кирпиченок М.А., Юфит Д.С., Мельникова Л.М. и др. // Там же. 1990. С. 1022.
88. Кирпиченок М.А., Юфит Д.С., Мельникова Л.М. и др. // Там же. 1990. С. 1319.
89. Hunt R.G., Potter C.J., Reid S.T., Roantree M.L. // Tetrahedron Lett. 1975. P. 2327.
90. Pfoertner K.-H. // Helv. chim. acta. 1976. B. 59. S. 834.
91. Стойлов Ю.Ю., Бажулин С.П. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. С. 633.
92. Ratiner B.D., Otsuki T. // Chem. Lett. 1989. P. 1035.
93. Cadet J., Vigny P., Midden W.R. // J. Photochem. and Photobiol. B. 1990. V. 6b. P. 197.
94. Caffieri S., Lefèber A.W.M., Dall'Acqua F., Beijersbergen van Henegouwen G.M.J. // Ibid. 1990. V. 7b. P. 347.
95. Caffieri S., Daga A., Vedaldi D., Dall'Acqua F. // Ibid. 1988. V. 2b. P. 515.
96. Dall'Acqua F., Martelli P. // Ibid. 1991. V. 8b. P. 235.
97. Rigatti G. // Photochem. and Photobiol. 1967. V. 6. P. 711.
98. Musajo L., Bordin F., Bevilacqua R. // Ibid. 1967. V. 6. P. 927.
99. Hearst J.E. // Chem. Research Toxicol. 1989. V. 2. P. 69.
100. Bevilacqua R., Bordin F. // Photochem. and Photobiol. 1973. V. 17. P. 191.
101. Jones G. (II), Bergmark W.R., Jackson W.R. // Optics. Communns. 1984. V. 50. P. 320.
102. Жесткова Т.П., Рябчикова Г.Г., Пикаев А.К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. С. 934.
103. Chibber S.S., Sharma R.P. // Indian J. Chem. B. 1979. V. 18b. P. 538.
104. Пономарев О.А., Бондаренко О.Е., Митина В.Г., Слема Л.А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 477.
105. Gutsche C.D., Oude-Alink B.A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. jP. 5855.
106. Chim S.C., Choi S.J. // Photochem. and Photobiol. 1990. V. 52. P. 669.
107. Кирпиченок М.А., Мельникова Л.М., Денисов Л.К., Грандберг И.И. // Химия гетероциклических соединений. 1989. С. 460.
108. Кирпиченок М.А., Мельникова Л.М., Денисов Л.К., Грандберг И.И. // Там же. 1990. С. 1028.
109. Гордеева Н.А., Кирпиченок М.А., Чернышев А.И. и др. // Там же. 1990. С. 1172.

110. Гордеева Н.А., Кирпиченок М.А., Юфит Д.С. и др. // Там же. 1990. С. 1033.
111. Паталаха Н.С., Кирпиченок М.А., Гордеева Н.А., Грандберг И.И. // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. 1989. С. 157.
112. Kupjappi J.T., Rao K.N. // J. Photochem. 1987. V. 39. P. 135.
113. Kupjappi J.T. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1991. V. 56a. P. 365.
114. Peikov I., Bojilova A., Markov P. // Monatsh. Chem. 1990. B. 121. S. 85.
115. Winters B.H., Mandelberg H.I., Mohr W.B. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 723.
116. Зиньковская О.В., Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Лукьянец Е.А. Химическая природа темновых релаксационных процессов в лазерных средах на основе кумарина 47. Минск, 1986. 13 с. – Деп. в ВИНТИИ 29.1.86, № 2933-86.
117. Калмыкова Е.А., Кузнецова Н.А., Калия О.Л. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 946.
118. Priyadarsini K.J., Kupjappi J.T., Moorthy P.N. // Indian J. Chem. 1987. V. 26a. P. 899.
119. Акимова Е.И., Снегов М.И. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. С. 71.
120. Виноградов Л.З., Крашенинников А.А., Клиндухов В.П. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. С. 401.
121. Пат. 4479223 США, 1984.
122. Пат. 4562580 США, 1985.
123. Пат. 4051062 США, 1977.
124. Пат. 3891563 США, 1975.
125. Пат. 4428859 США, 1984.
126. Dopp D., Heufer J. // J. Photochem. 1986. V. 32. P. 243.
127. Trebra R.J., Koch T.H. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 129.
128. Калмыкова Е.А., Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Тавризова М.А. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. С. 1003.
129. Trebra R.J., Koch T.H. // J. Photochem. and Photobiol. A. 1987. V. 41. P. 111.
130. Кирпиченок М.А., Мельникова Л.М., Денисов Л.К. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1989. С. 30.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и
красителей, Москва

Дата поступления
25.06.1991 г.

PHOTOCHEMISTRY OF COUMARINES

Kuznetsova N.A., Kaliya O.L.

The spectral-luminescent properties, photophysical features and the major photochemical reactions of the coumarin dyes and natural furocoumarines have been reviewed.

The bibliography includes 130 references.