

УДК 547.8:[544.526:544.122.2]

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ N-ОКСИДА 4-(4'-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)ПИРИДИНА

© 2009 А.П. Кондратьева¹, Н.Ш. Лебедева*¹, Ю.А. Губарев¹, Н.А. Павлычева¹,
В.П. Андреев², Г.А. Альпер¹, Р.С. Кумеев¹

¹Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, Иваново²Петрозаводский государственный университет

Статья поступила 21 июня 2008 г.

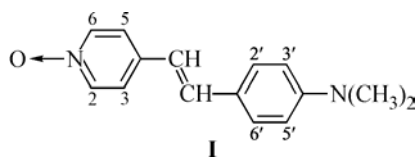
Спектральными (ЭСП, ¹H ЯМР, ИК) и термодимическими методами изучено влияние фотооблучения на конформационное состояние N-оксида 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина. Установлено, что при облучении N-оксида 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина в хлороформе светом с $\lambda \leq 400$ нм протекает процесс *транс*→*цис*-изомеризации. Степень конверсии *транс*-формы N-оксида 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина в *цис*-форму зависит от длительности и интенсивности облучения. Максимальная конверсия достигнута при образовании фотостационарной смеси с соотношением компонентов *транс*:*цис* = 40:60. Дальнейшее облучение растворов N-оксида 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина в хлороформе приводит к солеобразованию с HCl, образующимся при разложении CHCl₃.

Ключевые слова: N-оксид 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина, фотооблучение, *транс*→*цис*-изомеризация, фотостационарная смесь.

Одно из наиболее перспективных направлений исследований в фотохимии связано с развитием и поиском новых оптических преобразователей в фоторецепторных системах, важной частью которых является изменение конформации органических молекул и обусловленное этим изменение электронодонорных (акцепторных) свойств периферийных заместителей. Вопросы спектрального проявления и механизмов *цис*⇌*транс*-изомеризации стирильных производных азобензолов и пиридинов достаточно полно освещены в научной литературе [1–4], при этом сведений для гетероциклических N-оксидов нам обнаружить не удалось, хотя мезомерный эффект в молекулах гетероциклических N-оксидов проявляется наиболее ярко [5, 6]. Целью данной работы являлось спектральное и термодимическое исследование *транс*→*цис*-изомеризации N-оксида *транс*-4-(4'-диметиламиностирил)пиридина (**I**) (4-DPyO).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. N-оксид *транс*-4-(4'-диметиламиностирил)пиридина был синтезирован и очищен в соответствии с [7]. Ввиду того, что в литературе отсутствовали сведения



о пространственной структуре данного соединения, нами были сняты ИК и ПМР спектры, а также проведен порошковый РСА 4-DPyO, однозначно подтвердившие его *транс*-строение [8].

* E-mail: nsl@isc-ras.ru

Хлороформ (CHCl_3) марки "х.ч." промывали 7—10 раз водой (1:2 v/v) с целью удаления этанола, используемого в качестве стабилизатора хлороформа осушали CaCl_2 , молекулярными ситами 4 \AA и затем подвергали фракционной перегонке. Содержание воды контролировали по методу Фишера, оно составило 0,01 %.

Дейтерированный хлороформ CDCl_3 (марки "A") использовали без дополнительной очистки.

Оборудование. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 100 фирмы Varian в области 250—800 нм. Для регистрации ЭСП использовали кварцевые кюветы толщиной 10 мм.

^1H ЯМР исследования проводили на импульсном спектрометре BRUKER AC-200 с рабочей частотой 200 МГц. Измерения проводили в режиме Фурье-преобразования в ампулах диаметром 5 мм при температуре 293,15 К. Точность измерений $\pm 0,0025 \text{ ppm}$. Внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Растворы для калориметрического и спектральных исследований готовили весовым методом (весы Genius, серия ME). Для пересчета молярных концентраций в молярные измеряли плотность соответствующих растворов при 298,15 К на вибрационном измерителе плотности ВИП 2М (Россия).

ИК-спектральные исследования были выполнены в области от 4000 до 400 cm^{-1} в КВг на спектрофотометре Avatar 360 FT $\sqrt{\text{IR}}$ ESP.

Термохимические исследования выполнены на автоматическом дифференциальном фотокалориметре титрования, фотоприставка которого состоит из источника света (1000 Вт), монохроматора (ЛОМО МДР 23), световодов, смонтированных в калориметрическую ячейку.

В качестве источника света использовали также кварцевую лампу (ДКР-120).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный спектр 4-ДРyO в хлороформе представлен на рис. 1, линия 1. Спектральная картина, полученная при облучении 4-ДРyO в хлороформе, зависит от интенсивности и времени облучения. При облучении раствора светом с $\lambda = 400 \text{ nm}$ в течение 2 ч и кратковременном облучении (в течение 3—5 мин) кварцевой лампой ДКР-120 регистрируемые спектральные изменения схожи (рис. 1, 2).

Зафиксировано увеличение интенсивности поглощения в области 284 и уменьшение в области 405 нм, а также изобестические точки при $\lambda = 326$ и 453 нм, что позволяет говорить о существовании хромофора в двух формах.

Регистрируемые спектральные изменения могут быть обусловлены протеканием двух процессов: фотоиндуцированного процесса *транс*→*цис*-изомеризации или диффузионно-контролируемой ассоциации молекул 4-ДРyO. Для уточнения характера протекающего процесса была проведена оценка концентрационной зависимости спектральных изменений от времени облучения и длины волны подаваемого света. Установлено, что увеличение концентрации 4-ДРyO в растворе обуславливает необходимость более длительного облучения для получения спектральной картины, аналогичной линии 10 на рис. 2. Уменьшение длины волны облучающего света способствует более быстрой трансформации. Полученные сведения позволяют исключить возможность ассоциации молекул 4-ДРyO, контролируемой дисперсионными взаимодействиями, и предположить, что в данном случае имеет место фотоиндуцированный процесс *транс*→*цис*-изомеризации. Аналогичные спектральные изменения были зафиксированы для 2-(*n*-диметиламиностирил)бензоксазола и интерпретированы авторами [9] как спектральное проявление процесса *транс*→*цис*-изомеризации. Следует также отметить, что при увеличении времени облучения интенсивность регистрируемых спектральных изменений уменьшается (см. рис. 2), что на определенном этапе фотооблучения приводит к формированию фотостационарной смеси. Концентрационная зависимость оптической плотности облученных и необлученных растворов 4-ДРyO, обработанная по закону Ламберта—Бугера—Бера, позволила определить коэффициенты экстинкции индивидуальных *транс*- и *цис*-форм 4-ДРyO (табл. 1). Так как ЭСП спектры *транс*- и *цис*-форм 4-ДРyO накладываются друг на друга, то при определе-

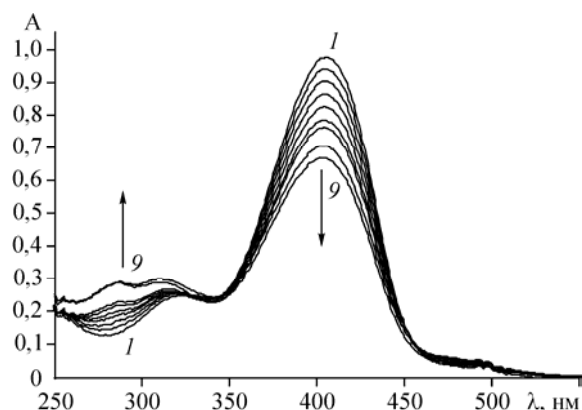


Рис. 1. ЭСП 4-DPhO ($m = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг) в CHCl_3 при облучении светом с $\lambda = 400$ нм в течение: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 22, 4 — 42, 5 — 62, 6 — 220, 7 — 280, 8 — 480, 9 — 600 мин

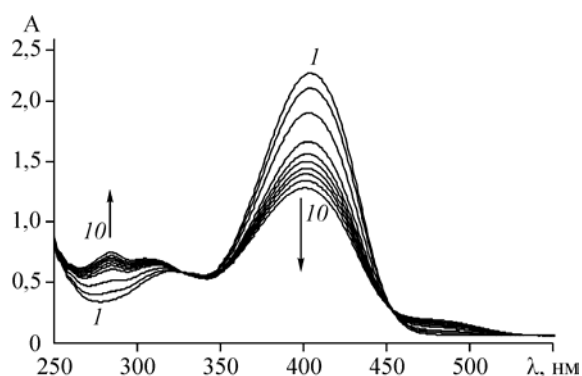


Рис. 2. ЭСП 4-DPhO ($m = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/кг) в CHCl_3 при облучении кварцевой лампой в течение: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 100, 7 — 120, 8 — 140, 9 — 160, 10 — 180 с

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики транс- и цис-форм 4-DPhO в хлороформе и стильбена в этаноле [10]

Соединение	Форма	λ (lgε)	Соединение	Форма	λ (lgε)
4-DPhO	транс-	318 (3,95) 406 (4,53)	Стильбен	транс-	229 (4,20) 295 (4,40) 308 (4,40)
	цис-	284 (3,34) 370 (3,70)		цис-	222 (4,40) 283 (4,09)

нии коэффициентов экстинкции использовали разложение спектров. В качестве примера на рис. 3 приведены общий и разложенный спектры транс- и цис-форм 4-DPhO.

О корректности проведения процедуры разложения спектра фотостационарной смеси может свидетельствовать совпадение максимумов поглощения в электронных абсорбционных спектрах транс-формы 4-DPhO (см. рис. 1, линия 1) с разложенным (см. рис. 3, линия 3), а также удовлетворительное совпадение экспериментального и вычисленного спектра (см. рис. 3, линии 1 и 2).

4-DPhO, как и взятый для сравнения стирилбензол [3], представляют интересный пример влияния стерических факторов на электронные спектры. Нарушение компланарности из-за стерического взаимодействия в цис-структуре находит отражение в том, что при транс—цис-изомеризации наблюдается гипсохромное смещение основных полос поглощения хромофора и, как правило, значительное уменьшение их интенсивности.

Согласно данным ПМР спектроскопии, при облучении транс-4-DPhO в течение 360 мин (лампа ДРК-120) образуется смесь изомеров с соотношением транс:цис = 40:60 (согласно интегральной кривой). Об образовании цис-изомера 4-DPhO свидетельствует смещение всех сигналов протонов (в сравнении с транс-изомером) в сильное поле (рис. 4, табл. 2) и уменьшение константы спин-спинового взаимодействия J от 16 (транс-НС=) до 12 Гц (цис-НС=).

Данные ИК спектроскопии фотостационарной смеси цис- и транс-формы 4-DPhO в КВг подтверждают осуществление транс→цис-изомериза-

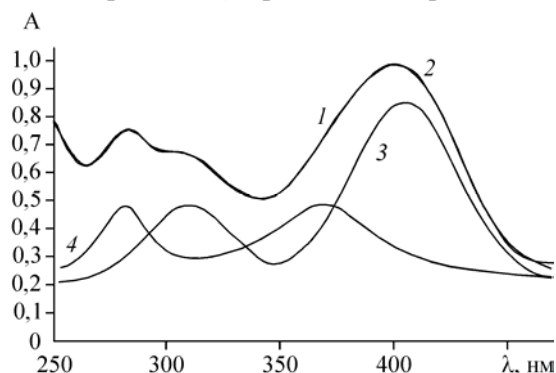


Рис. 3. ЭСП фотостационарной смеси транс- и цис-формы 4-DPhO — 1, вычисленный спектр фотостационарной смеси транс- и цис-формы 4-DPhO — 2, вычисленный спектр транс-4-DPhO — 3, вычисленный спектр цис-4-DPhO — 4

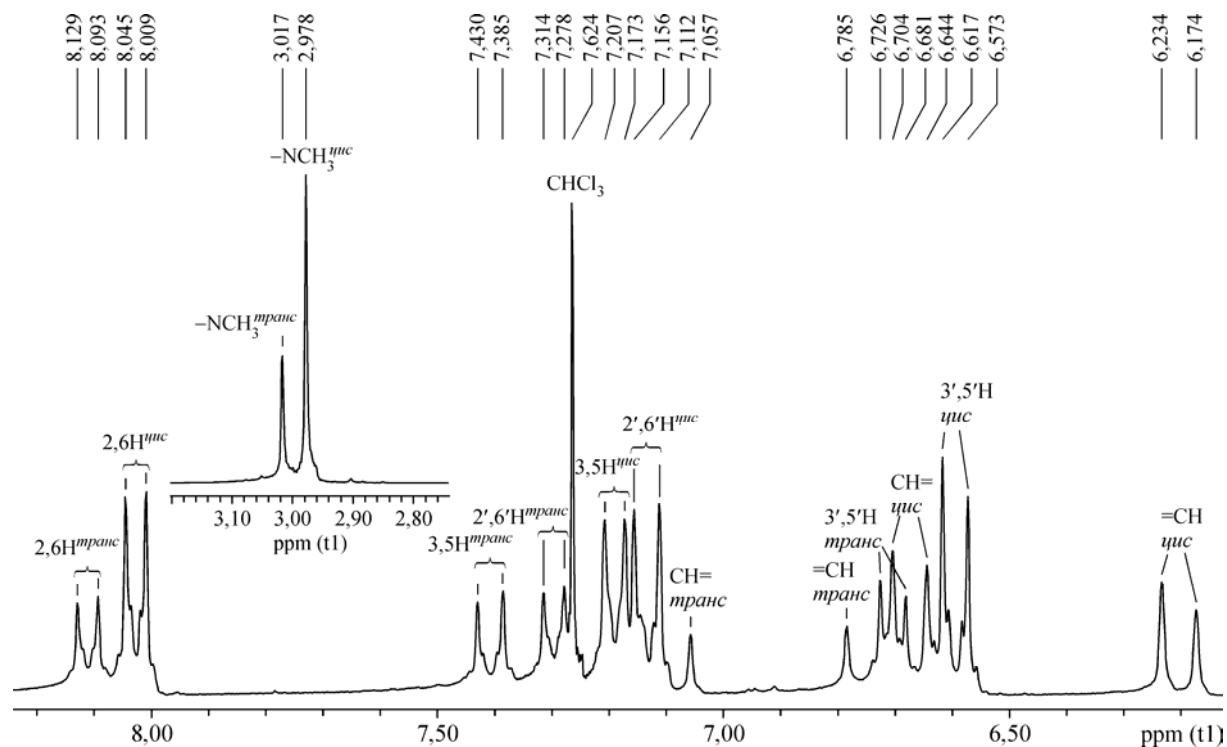


Рис. 4. ¹H ЯМР спектр фотостационарной смеси *цис*- и *транс*-формы 4-DPyO в CDCl₃

ции: интенсивность полос поглощения *транс*-4-DPyO (валентных колебаний сопряженной связи C=C 1595, N→O 1256 см⁻¹, деформационных колебаний атома водорода при двойной связи в *транс*-изомере 966 см⁻¹ [10]) резко уменьшается, в то же время появляется полоса поглощения 716 см⁻¹, характерная для деформационных колебаний атома водорода при двойной связи в *цис*-изомере.

Следующим этапом работы являлось термохимическое исследование процесса *транс*—*цис*-изомеризации. При облучении светом с λ = 400 нм раствора 4-DPyO в хлороформе в течение 30 мин был зафиксирован эндотермический эффект, что, как свидетельствуют литературные данные, типично для протекания процессов *транс*—*цис*-изомеризации [3, 9]. ЭСП растворов 4-DPyO, полученных до и после облучения, подтверждают протекание фотоиндуцированного процесса *транс*→*цис*-изомеризации 4-DPyO. Изменение энтальпии процесса *транс*-4-DPyO $\xrightarrow{h\nu}$ *цис*-4-DPyO составило ΔH = 44,28±0,55 кДж/моль.

Увеличение длины волны облучающего света (500 нм и выше) не приводит к *транс*→*цис*-изомеризации 4-DPyO.

При длительном облучении УФ светом исследуемых растворов 4-DPyO в CHCl₃ происходит постепенное уменьшение интенсивности поглощения в области 284, 405 нм и значительное

Т а б л и ц а 2

Спектры протонного магнитного резонанса в CDCl₃ *транс*- и *цис*-4-DPyO

Соединение	Химический сдвиг (δ, м.д.), количество протонов, мультиплетность, константа спин-спинового расщепления (J, Гц)					
	H ^{2,6}	H ^{3,5}	CH=CH	H ^{2',6'}	H ^{3',5'}	N(CH ₃) ₂
<i>транс</i> -4-DPyO	8,10 (2 H) <i>d</i> J = 7,2	7,40 (2 H) <i>d</i> J = 8,8	7,09 (1 H) <i>d</i> J = 16 6,70 (1 H) <i>d</i> J = 16	7,29 (2 H) <i>d</i> J = 7,4	6,71 (2 H) <i>d</i> J = 9,0	3,02 (6 H) <i>s</i>
<i>цис</i> -4-DPyO	8,02 (2 H) <i>d</i> J = 7,2	7,19 (2 H) <i>d</i> J = 6,8	6,67 (1 H) <i>d</i> J = 12 6,20 (1 H) <i>d</i> J = 12	7,14 (2 H) <i>d</i> J = 8,8	6,60 (2 H) <i>d</i> J = 8,8	2,98 (6 H) <i>s</i>

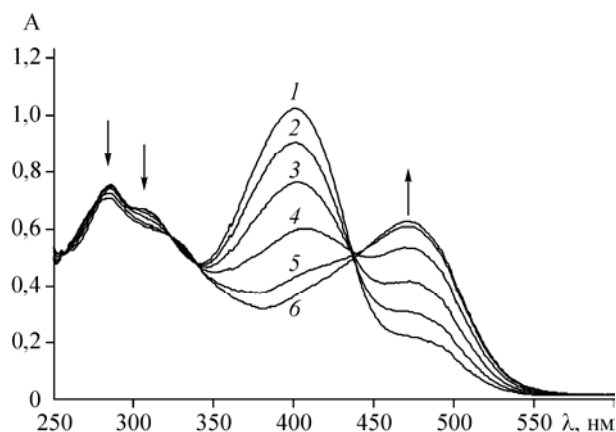


Рис. 5. ЭСП 4-DPyO ($m = 3,67 \cdot 10^{-5}$ моль/кг) в CHCl_3 при облучении кварцевой лампой в течение: 1 — 60, 2 — 90, 3 — 150, 4 — 240, 5 — 360, 6 — 420 с

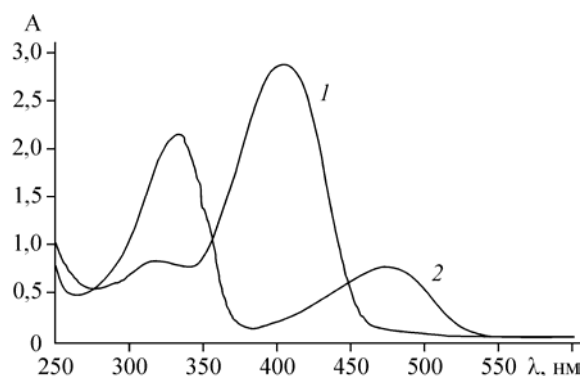


Рис. 6. ЭСП *транс*-4-DPyO ($m = 5,76 \cdot 10^{-5}$ моль/кг): 1 — в CHCl_3 , 2 — при добавлении HCl

увеличение интенсивности поглощения в области 473 нм (рис. 5), имеются изобестические точки при 325 и 339 нм. Для получения спектральной картины, подобной рис. 5, в дейтерированном хлороформе требуется в 10—30 раз большее время облучения. Полученные данные позволяют предположить, что при длительном облучении хлороформ (в отличие от дейтерохлороформа) окисляется на свету кислородом воздуха, при этом одним из продуктов является хлороводород, который образует соль с 4-DPyO. Подтверждение данного предположения было получено при добавлении концентрированной соляной кислоты в раствор 4-DPyO в хлороформе (рис. 6). Следует отметить, что появление батохромного сдвига в ЭСП при взаимодействии стирильных производных N-оксидов пиридинов и хинолинов с кислотами Бренстеда—Лоури и Льюиса было доказано нами ранее в работе [11].

Длительное облучение раствора 4-DPyO приводит к его обесцвечиванию, т.е. к дальнейшим химическим превращениям, приводящим к уменьшению длины цепи сопряжения (возможно, разрыву двойной связи, взаимодействию с карбеном CCl_2 или же HCl [12], образующимися при облучении хлороформа УФ светом).

ВЫВОДЫ

транс—*цис*-Изомеризация 4-DPyO в хлороформе протекает только при облучении светом с $\lambda \leq 400$ нм с $\Delta H = 44,28 \pm 0,55$ кДж/моль.

Длительное облучение исследуемых растворов приводит к образованию соли 4-DPyO с хлороводородом, который выделяется при деструкции хлороформа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kikuchi O., Azuki M., Inadomi Y., Morihashi K. // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1999. — **468**. — P. 95 — 104.
2. Kunkely H., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. — 1997. — **103**. — P. 227 — 229.
3. Takeshita K., Hirota N., Terazima M. // Ibid. — 2000. — **134**. — P. 103 — 109.
4. Gorner H. // Ibid. — 1999. — **126**. — P. 15 — 21.
5. Преждо В.В., Ващенко Е.В., Преждо О.В. // Журн. общ. химии. — 2000. — **70**, № 1. — С. 128 — 136.
6. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Боровикова Г.С. и др. // Укр. хим. журн. — 1993. — **59**, № 8. — С. 883 — 888.
7. Тицкий Г.Д., Туровская М.К. АС № 1599366. СССР // Б.И. 1990.
8. Ivashevskaja S.N., Aleshina L.A., Andreev V.P. et al. // Acta Crystallogr. — 2003. — **59**. — P. 1006 — 1008.
9. Fayed T.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. — 1999. — **121**. — P. 17 — 25.
10. Сильверстейн Р., Бесслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977.
11. Андреев В.П., Батоцыренова Е.Г., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. // Химия гетероцикл. соединений. — 1998. — № 8. — С. 1093 — 1102.
12. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1991.