

УДК 547.582.6

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФОТОТЕРМОИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1Д5-ТРИАРИЛФОРМАЗАНОВ

М. Ф. КОВАЛЕНКО, П. Б. КУРАПОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Исследовалось влияние растворителей на механизм фото- и термоизомеризации триарилформазапов. Доказано участие протона на лимитирующих стадиях.

Известно [12, 14], что при облучении растворов триарилформазапов видимым светом происходит фотохромное превращение так называемой «красной» хелатной формы А ( $\lambda_{\text{макс}} = 495$  нм) в «желтую» открытую форму ( $\lambda_{\text{макс}} = 405$  нм), обратный процесс протекает в темноте термически.

В 1953 г. Кун и Вайц [15], исходя из результатов спектрофотометрического кинетического исследования фототермохромных превращений трифенилформаза, предложили схему фототермоизомеризации, в которой предполагается изомеризация вокруг связей  $C = N$  и  $N=N$  с участием 4 E/Z-изомеров. Однако позднее Лангбайн [16], исследуя электронные спектры поглощения «красной» и «желтой» форм в низкотемпературной области, обнаружил другую последовательность фото- и термопереходов трифенилформаза, а затем вновь пересмотрел ее с учетом данных импульсного фотолиза [12]. Проведенное в 1983 г. Льюисом и Сандорфи ИК- и КР-исследование хелатной и открытой форм [17] вновь поставило под сомнение предложенные Куном число и структуры изомеров.

Ранее [5], основываясь на результатах изучения кинетических закономерностей фототермопереходов в ряду 1,3,5-триарилформазапов I—VII в бензоле, нами была предложена схема фототермоизомеризации (схема 1). При исследовании кинетики фототермохромных превращений формаза III мы обнаружили значительный кинетический дейтерозэффект фотоизомеризации ( $K_H/K_D=4$ ) и термоизомеризации ( $K_H/K_D = 7$ )

и однозначно доказали непосредственное участие хелатного атома водорода в лимитирующей стадии реакции изомеризации. Нами был обоснован механизм фототермоизомеризации и на основании рентгено-

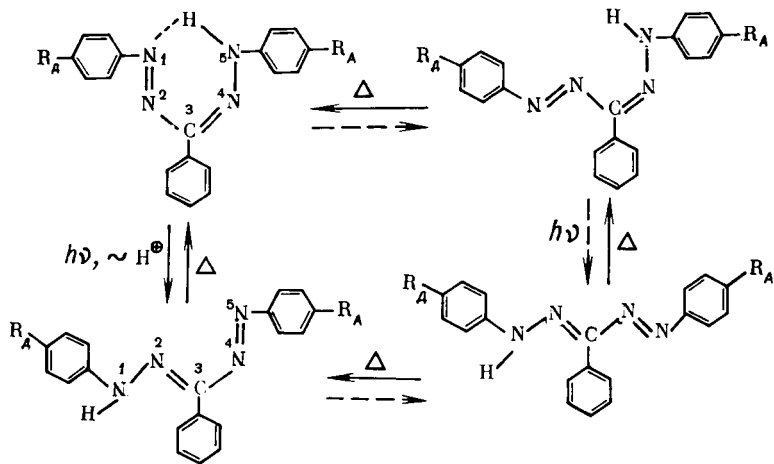


Схема 1.  $R_A$  — акцептор,  $R_D$  — донор.  
 I —  $R_A = R_D = :H$ ; II —  $R_A = COOH$ ,  $R_D = H$ ; III —  $R_A = NO_2$ ,  $R_D = H$ ; IV —  $R_A = Cl$ ,  $R_D = H$ ; V —  $R_A = H$ ,  $R_D = Me$ ; VI —  $R_A = H$ ,  $R_D = OMe$ ; VII —  $R_A = H$ ,  $R_D = NMe_2$ .  
 ~ Вверху — молекулы А и В, внизу — Д и С. Направление нижних стрелок следует читать наоборот.

структурного исследования и анализа литературных данных [6] предложена структура участвующих изомеров (схема 1).

Цель настоящей работы — изучить влияние различных растворителей на фототермоизомеризацию триарилформазанов, что важно для детального доказательства механизма фото- и термопереходов и подтверждения предложенной нами схемы.

Установлено [6], что фотоизомеризация триарилформазанов протекает через синглетное возбужденное состояние. По нашему предположению, при фотовозбуждении перераспределение электронной плотности в молекуле А вызывает миграцию протона от атома  $N_5$  к атому  $N_1$

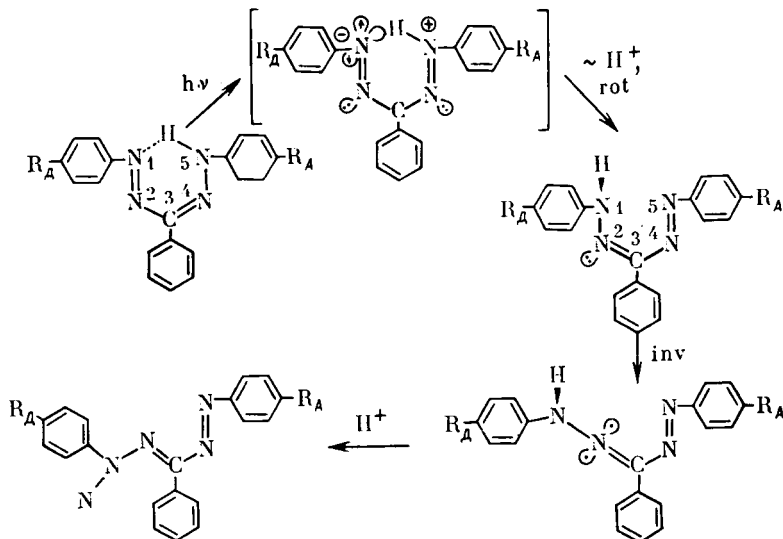


Схема 2.

В квадратных скобках — интермедиат 1, справа — 2, внизу справа — 3.

и поворот фенильной группы у атома  $N_1$  вокруг связи  $N_1-N_2$  с выводом из плоскости азогидразонного фрагмента (интермедиат 2, схема 2). Дальнейшее вращение вокруг связи  $N_1-N_2$  и инверсия у атома  $N_2$  (структура 3) приводят к D, которая затем термически изомеризуется в форму C в результате вращения вокруг связи  $C_3-N_4$ .

Если наши предположения справедливы и первоначальным актом фотоизомеризации являются поляризация в структуре А и перенос про-

тона, то полярные растворители будут замедлять фотоизомеризацию в результате стабилизации биполярного возбужденного состояния (структура I) и увеличения вероятности деградации энергии по другим каналам (внутренняя и интеркомбинационная конверсии и т. д.). В этом случае оптимальной средой для фотоизомеризации должен быть неполярный растворитель.

Для проверки данной гипотезы мы исследовали поведение триарилформазанов I—VII в различных по полярности растворителях. Процесс фотоизомеризации наблюдался только в неполярных нейтральных растворителях — бензоле, толуоле, нонане, гексане, причем скорость данно-

Таблица 1

Константы скорости фотоизомеризации формазана V ( $K_{\text{набл}} \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в чистых растворителях и в толуоле при их добавках

| Растворитель    | Концентрация добавки, моль/л |                     |                     |
|-----------------|------------------------------|---------------------|---------------------|
|                 | 0                            | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Бензол          | 4,20                         | —                   | —                   |
| Толуол          | 5,70                         | 8,78                | 8,78                |
| Гексан          | 8,10                         | —                   | —                   |
| Нонан           | 8,70                         | —                   | —                   |
| Ацетонитрил     | —                            | —                   | 8,32                |
| Диэтиловый эфир | —                            | —                   | 7,77                |
| Этанол          | —                            | 8,80                | 5,67                |
| ДМФА            | —                            | 6,22                | 2,96                |
| ДМСО            | —                            | 2,61                | 1,27                |
| Пиридин         | —                            | 2,70                | —                   |

Примечание. В толуоле в присутствии ТЭА (концентрация  $1,5 \cdot 10^{-8}$  и  $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л) фотоизомеризация формазана V не обнаружена, в присутствии этанола ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)  $K_{\text{набл}} = 5,69 \times 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$

указывает подавление окисления в присутствии тушителей радикальных и ион-радикальных процессов — гидрохинона, триэтиламина и др. Следует отметить, что скорость окисления определяется не только природой растворителя, но и характером заместителя в фенильном ядре формазана: сильные электронакцепторные заместители значительно замедляют данный процесс. Так, для формазана III в отличие от остальных соединений при облучении в ацетоне наряду с процессом окисления удалось зафиксировать первоначальное появление «желтой» формы ( $\lambda_{\text{макс}} = 404 \text{ НМ}$ ).

По нашему предположению, лимитирующей стадией фотоизомеризации является перенос протона (схема 2). Можно ожидать, что фотохромные превращения триарилформазанов во многом зависят от кислотно-основных свойств растворителей и их способности к сольватации. Для выяснения этого мы исследовали на примере формазана V фотохромные превращения в толуольных растворах в присутствии добавок различных растворителей в диапазоне концентраций  $1,5 \cdot 10^{-8}$ — $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Указанная область является оптимальной, позволяющей сохранить стабильную воспроизводимость результатов при наименьших изменениях свойств исходной среды.

В табл. 1 представлены константы скоростей фотоизомеризации формазана V ( $K_{\text{набл}}$ ) в толуоле в зависимости от концентрации и характера добавки. На примере этанола было обнаружено, что с некоторого момента скорость фотоизомеризации не меняется по мере даль-

го процесса в бензоле и толуоле ниже, чем в нонане и гексане (табл. 1), что связано, по-видимому, с меньшей полярностью последних.

Облучение формазанов I—VII в полярных (ацетон  $\epsilon = 20,7$ , ацетонитрил  $\epsilon = 37,5$ ) и протонодонорных (этанол  $\epsilon = 24,3$ , этиленгликоль  $\epsilon = 37,7$ ) растворителях не сопровождается фотохромным переходом, а в присутствии кислорода приводит к необратимому обесцвечиванию растворов и окислительной деградации формазанов [10].

В хлорсодержащих растворителях средней полярности (четырёххлористый углерод  $\epsilon = 2,24$ , хлороформ  $\epsilon = 4,7$ , фреон), а также в эфире ( $\epsilon = 4,2$ ) и нитрометане ( $\epsilon = 38,6$ ) в присутствии кислорода воздуха спектрально были обнаружены две конкурирующие реакции: фотоизомеризация и окислительная деградация. Вероятно, в этих случаях образуются радикалы ( $\text{C1} \cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—O}\cdot$ ), направляющие реакцию по пути окисления [8], на что

нейшего повышения концентрации добавки. Все исследуемые растворители замедляют фотоизомеризацию, причем скорость этого процесса при увеличении концентрации добавки уменьшается.

Оказалось, что замедление фотоизомеризации тем больше, чем выше основность  $pK_a$  добавленного растворителя. Это подтверждает возможность специфической сольватации положительного центра молекулы и, следовательно, свидетельствует о переносе протона в ходе изомеризации. В присутствии триэтиламина в исследуемом диапазоне концентраций вообще не удалось обнаружить заметного нарастания концентрации изомера.

Основываясь на данных [6], мы предположили, что термический переход С→В сопровождается переносом протона от  $N_1$  к  $N_5$  и описывается схемой 3.

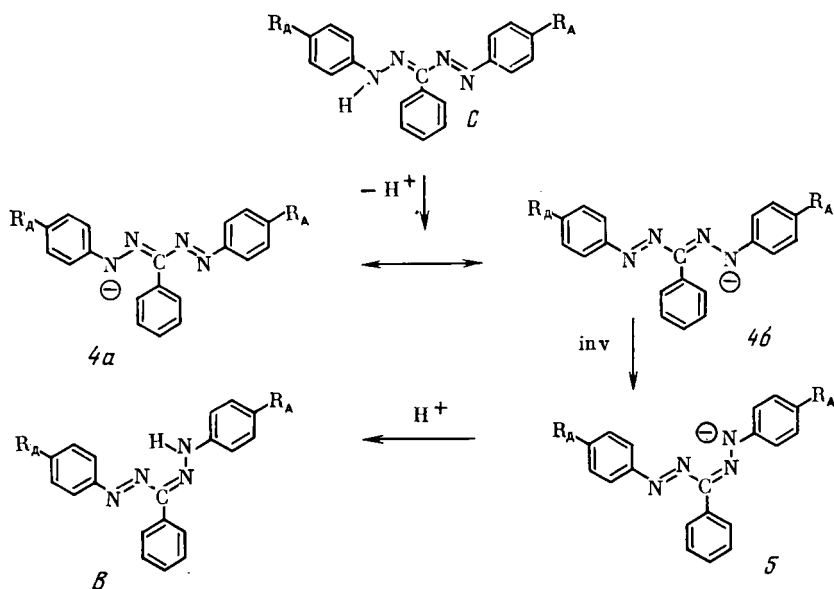


Схема 3.

На первой стадии происходит ионизация связи N—H с образованием аниона 4 (а, б), строение которого описывается формулой 4,6, в которой отрицательный заряд сосредоточен на атоме  $N_5$ , связанном с акцепторным арильным заместителем. На следующей стадии осуществляется инверсия у атома  $N_4$ . Захват протона интермедиатом 5 приводит к фиксации структуры В, в которой возможно образование в.в.с.

Легкость ионизации связи N—H определяется значением  $pK_a$  анти-S-транс-анти формы С формазана ( $pK_a = 18,8$  для соединения III [11]). Мы предположили, что скорость этого процесса будет также зависеть от кислотно-основных свойств сольватирующего растворителя. Извест-

Таблица 2

Константы скорости термизомеризации формазана V в толуоле ( $10^3 \cdot c^{-1}$ ) при добавке растворителей (концентрация добавки  $1,5 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $t$  30 °C)

| Растворитель    | Время облучения, мин |      | Растворитель | Время облучения, мин |      |
|-----------------|----------------------|------|--------------|----------------------|------|
|                 | 2                    | 40   |              | 2                    | 40   |
| ДМСО            | 0,19                 | 0,10 | Толуол       | 2,00                 | 1,08 |
| ДМФА            | —                    | 0,17 | Пиридин      | 2,56                 | 1,87 |
| Ацетонитрил     | 1,83                 | 0,70 | ТЭА          | 3,04                 | 2,26 |
| Диэтиловый эфир | 1,79                 | 0,79 |              |                      |      |

но [7], например, что формазаны образуют Н-комплексы с метанолом, ацетонитрилом, ацетоном и свободная энергия сольватации в различных растворителях зависит от основности растворителя ( $H^+ + S = HS^+$ ) и числа водородных связей ( $S \dots H^+$ ) [2].

Мы изучали влияние добавок растворителей, содержащих основные функциональные группы, на скорость обратной термоизомеризации формазана V в толуоле в зависимости от времени облучения. Добавки триэтиламина и пиридина ускоряют термоизомеризацию<sup>1</sup>, в то же время эфир, ацетонитрил, этанол, ДМФА, ДМСО замедляют этот процесс, что практически не зависит от времени облучения (табл. 2). Вероятно, триэтиламин и пиридин полностью отрывают протон у формазана (схема 3, форма C) и образующийся анион 4, б быстро изомеризуется в «красную» форму B. ДМСО, ДМФА и другие растворители также сольватируют протон, однако, вероятно, в этом случае прочность водородной связи в сольватном комплексе выше, что затрудняет перенос протона. Известно [2, 4, 13], что ДМСО и ДМФА являются исключительно эффективными акцепторами водородной связи. ДМСО, в частности, по данным ЯМР, способен замедлять обмен протона в NH-группе [3]. Известно также [2], что эффект дополнительной стабилизации водородных связей, образованных обычными функциональными группами, снижается в следующем порядке:  $R_3P < R_2S < R_3N < \text{придины} < R_2O < RCN < RCOR_2 < R_2C \rightarrow 0$ .

Таким образом, триэтиламин и пиридин, по-видимому, способствуют ионизации связи N—H (схема 3) и облегчают реакцию термоизомеризации формазанов. ДМСО, ДМФА прочно сольватируют протон, при этом образуется объемный сольватный комплекс [4, 13], затрудняя процесс переноса протона и замедляют тем самым термоизомеризацию.

Итак, полученные данные о влиянии растворителей на фото- и термоизомеризацию триарилформазанов подтвердили предложенный нами механизм фото- и термопереходов и высказанное ранее [6] предположение, что фотоизомеризация происходит через полярное возбужденное состояние и сопровождается внутримолекулярным переносом протона. При термоизомеризации наблюдается обратный перенос протона, скорость процесса в данном случае зависит от основности растворителя и прочности водородной связи в сольватном комплексе. При этом возможен и межмолекулярный перенос протона.

## Экспериментальная часть

Кинетику фото- и термоизомеризации формазанов I—VII контролировали спектрофотометрически при  $\lambda_{\text{макс}} = 495$  и 410 нм на приборе Hitachi EPS 3T, снабженном термостатируемой приставкой, при температуре 30 °С. Концентрация растворов составляла  $(2,5—3,0) \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для кинетических исследований использовали бензол и толуол марки «Для УФ-спектроскопии» фирмы Chemapol. Остальные растворители очищали согласно методике [1]. Количество добавляемого растворителя контролировали по объему.

Облучение растворов проводили в стеклянной кювете объемом 3 мл лампой накаливания 300 Вт интенсивностью  $6,6 \cdot 10^{13}$  квант/с на расстоянии 55 см по методике [5]. Константы скорости фото- и термоизомеризации вычисляли по методу наименьших квадратов на основании результатов 4—5 опытов (ошибка 5 %).

<sup>1</sup> Ускорение термоизомеризации обнаружено также при добавке Ph<sub>3</sub>N и Ph<sub>2</sub>C.

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 2. Гордон Д. ж. Органическая химия растворов электролитов. — М.: Мир, 1979. — 3. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — 4. Денеш И. Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1971. — 5. Коваленко М. Ф., Курапов П. Б., Грандберг И. И. Исследование фотохромизма в ряду 1,3,5-триарилформазанов. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 5, с. 1070—1075. — 6. Коваленко М. Ф., Курапов П. Б., Юфит Д. Стручков К). Т., Грандберг И. И. Структура интермедиатов и механизм фототермоизомеризации 1,3,5-триарилформазанов. — ЖОрХ, 1987, т. 24, № 6, с. 1212. — 7. Лариков В. В., Леготкина Г. И., Александров Б. Б., Шкляев В. С. Хроматографическое изучение образования межмолекулярных водородных связей формазанами. — Журн. физ. химии, 1985, т. 49, № 11, с. 2751—2754. — 8. Липунова Г. Н., Яланидина А. И., Ельцов А. В., Беднягина Н. П. Фотопревращения 1,5-добензимидазолформазанов в присутствии тетрагалогенидов метана. — ЖОрХ, 1981, т. 17, вып. 4, с. 856—861. — 9. Arnett E. M., Mitchell J. J., Murty T. S. S. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, N 12, p. 3875—3891. — 10. Beilin J. S., Mahoney R. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, N 23, p. 7991—7995. — 11. Gill J. B., Irving H. M., Prescott A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, II, p. 1683—1686. — 12. Grummt U. W., Langbein H. — J. Photochem., 1981, vol. 15, p. 329—334. — 13. Hadzi D., Novak A., Gordon J. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 67, p. 1118. — 14. Hausser J., Jerchel D., Ruhn R. — Chem. Ber., 1949, Bd. 82, N 3, S. 195—199. — 15. Kuhn R., Weitz H. W. — Chem. Ber., 1953, Bd. 86, N 9, S. 1199—1212. — 16. Langbein H. — J. Pract. Chem., 1979, Bd. 321, N 4, S. 655—664. — 17. Lewis J. W., Sandorfy C. — Can. J. Chem., 1983, vol. 61, N 5, p. 809—816.

*Статья поступила 10 февраля 1988 г.*

### SUMMARY

The solvent influence on photothermochromic transformations of 1,3,5-threarylformazans has been studied. It has been established that photoisomerization proceeds in nonpolar solvents only. Retardation of photo- and thermoisomerization) was discovered in accordance with basity of solvent added. It has been found that reaction rate depends on hydrogen binding strength in solvate complex.