

УДК 547.582.6

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФОТОТЕРМОИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,Д5-ТРИАРИЛФОРМАЗАНОВ

М. Ф. КОВАЛЕНКО, П. Б. КУРАПОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ  
(Кафедра органической химии)

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

Известно [12, 14], что при облучении растворов триарилформазанов 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 трифенилформазана, предложили схему фототермоизомеризации, в которой предполагается изомеризация вокруг связей С = 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 трифенилформазана, 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-триарилформазанов I—VII в бензole, нами была предложена схема фототермоизомеризации (схема 1). При исследовании кинетики фототермохромных превращений формазана III мы обнаружили значительный кинетический дейтероэффект фотоизомеризации ( $K_n/K_d = 4$ ) и термоизомеризации ( $K_n/K_d = 7$ )

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

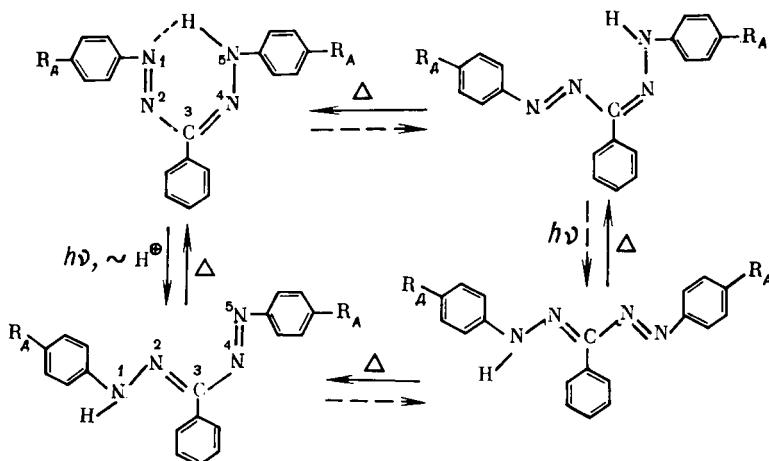


Схема 1.  $R_A$  — акцептор,  $R_D$  — донор.

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 термопереводов 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  $N_1$ .

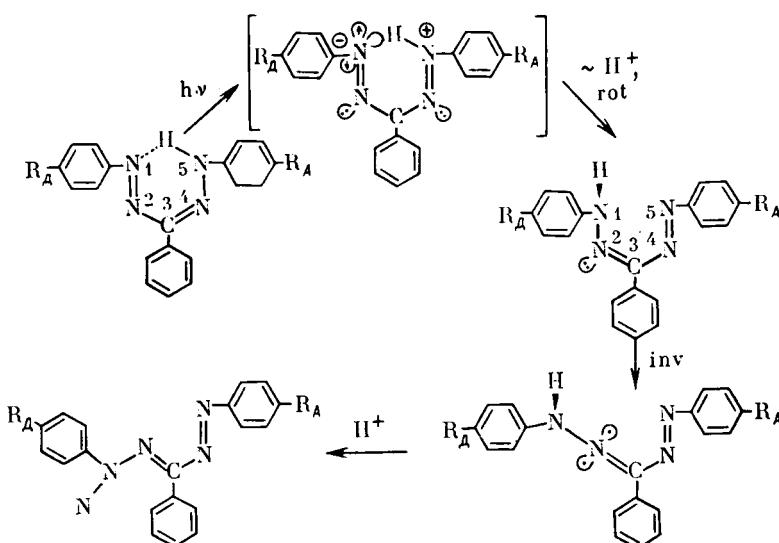


Схема 2.

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

Таблица 1

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

Растворитель	Концентрация добавки, моль/л		
	0	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
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  $3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л) фотоизомеризация формазана V не обнаружена, в присутствии этанола ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)  $K_{\text{набл}} = 5,69 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

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  $1,5 \cdot 10^{-8}$ — $3,0 \cdot 10^{-8}$  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-

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 (четыреххлористый 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 ( $C_1^-$ ,  $C_2H_5-O-O^-$ ), направляющие реакцию по пути окисления [8], на что

влияет 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  $1,5 \cdot 10^{-8}$ — $3,0 \cdot 10^{-8}$  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-

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<sub>1</sub> к N<sub>5</sub> и описывается схемой 3.

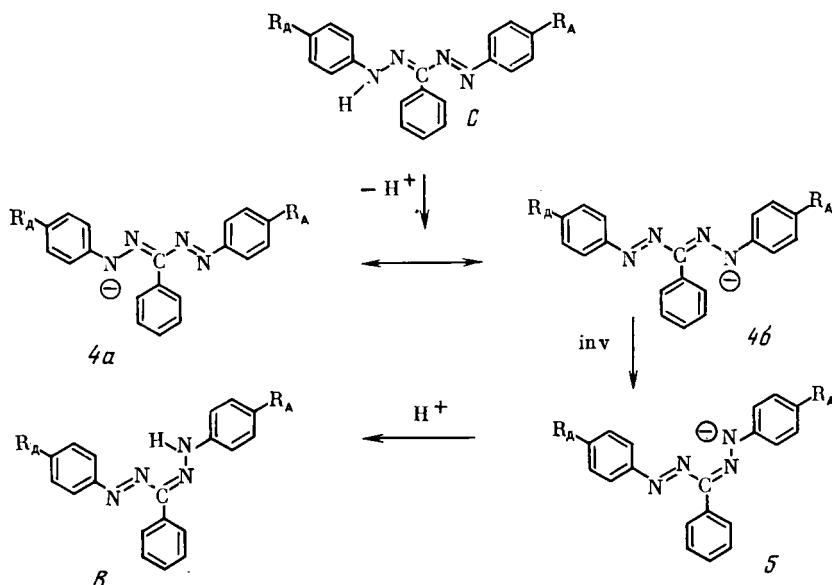


Схема 3.

На первой стадии происходит ионизация связи N—H с образованием аниона 4 (*a*, *b*), строение которого описывается формулой 4,6, в которой отрицательный заряд сосредоточен на атоме N<sub>5</sub>, связанном с акцепторным арильным заместителем. На следующей стадии осуществляется инверсия у атома N<sub>4</sub>. 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 термоизомеризации формазана *V* в толуоле ( $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) при добавке растворителей (концентрация добавки  $1,5 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $t = 30^\circ\text{C}$ )

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 ( $\text{H}^+ + \text{S} = \text{HS}^+$ ) и числа водородных связей ( $\text{S...H}^+$ ) [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 В. 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, 13J, 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:

$$\text{R}_3\text{P} < \text{R}_2\text{S} < \text{R}_3\text{N} < \text{приидины} < \text{R}_2\text{O} < \text{RCN} < \text{RCOR}_2 < \text{R}_2\text{C} \rightarrow 0.$$

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], затрудняют 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 терmostатируемой приставкой, при температуре 30 °C. Концентрация растворов составляла  $(2,5\text{--}3,0) \cdot 10^{-5}$  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  $\text{Ph}_3\text{N}$  и  $\text{Ph}_2\text{C}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.** Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — **2.** Гордин Д. ж. Органическая химия растворов электролитов. — М.: Мир, 1979. — **3.** Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — М.: Мир, 1984. — **4.** Денин 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., Ютий 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., Шляев В. С. Хроматографическое изучение образования межмолекулярных водородных связей формазанами. — Журн. физ. химии, 1985, т. 49, № 11, с. 2751—2754. — **8.** Липунова Г. Н., Яландин А. И., Ельцов А. В., Бедня- гина Н. П. Фотопревращения 1,5-дибензимидазолилформазанов в присутствии тетрагалогенидов метана. — ЖОРХ, 1981, т. 17, вып. 4, с. 856—861. — **9.** Arnett E. M., Mitchell J. J., Murtuza 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.** Hadzid., Novak A., Gordon J. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 67, p. 1118. — **14.** Haussner 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-threearyl-formazans 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.