

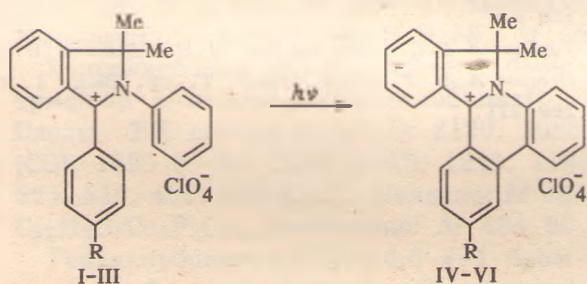
ФОТОЦИКЛОДЕГИДРИРОВАНИЕ СОЛЕЙ 1,2-ДИАРИЛИЗОИНДОЛИНИЯ

Д. А. Опарин, А. А. Солодунов, А. Н. Арцукевич, И. И. Степура, Н. Н. Крук

УДК 547.759

*Под действием УФ облучения перхлораты 1,2-диарилизоиндолиния циклизируются в поликонденсированные системы с сохранением иммониево-карбениевого фрагмента — соли изоиндолино[2,1-*f*]фенантридиния. Выход продуктов фотореакции уменьшается с увеличением полярности среды. Трансформация солей изоиндолиния протекает через стадию образования интермедиатов радикальной природы, в которых неспаренный электрон локализован на фенильном ядре, связанном с карбениевым центром.*

Среди многообразия фотохимических превращений четвертичных и мезоионных азотистых гетероциклов особого внимания заслуживают реакции типа внутримолекулярного арилирования, приводящие к конденсированным гетероциклическим системам, малодоступным в условиях традиционных химических методов [1, 2]. В настоящем сообщении мы рассмотрели возможность применения этой реакции в ряду 1,2-диарилзамещенных изоиндолиниевых солей (I—III) с целью синтеза неизвестных солей изоиндолино[2,1-*f*]фенантридиния (IV—VI).



R = Cl (I, IV), OMe (II, V), NMe₂ (III, VI).

Изучение фотохимической устойчивости изоиндолиниевых солей (I—III) проводили спектрофотометрическим методом.

Установлено, что при облучении растворов солей (I—III) полным светом ртутной лампы наблюдается их необратимая трансформация (рис. 1). Наличие во всех случаях изобестических точек на кривых поглощения позволяет исключить фотохимическую деструкцию изучаемых субстратов. В спектрах облученных образцов исчезают характерные для изоиндолиниевых ионов максимумы абсорбции, обусловленные наличием изоиндолиниевой группировки (280—295 нм) и сопряжением с ней замещен-

ного фенильного ядра в положении 1 гетероцикла (длинноволновой более интенсивный максимум, определяемый электронными свойствами заместителя R) [3], и появляются интенсивные полосы поглощения в области ~260 и 330—410 нм. Менее разрешенная колебательная тонкая структура полос абсорбции в видимой области спектра характерна при переходе от бензола к многоядерным аценовым соединениям и их азааналогам [4]. Следует отметить, что увеличение числа конденсированных колец в результате фотопревращения изоиндолиниевых ионов нивелирует столь значительный в случае субстратов (I—III) вклад заместителей в пароположении фенила в общую хромофорную систему. Повышение сольватирующей способности растворителя (замена CHCl₃ на MeCN) приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения в видимой области как в спектрах исходных ионов (I—III), так и в спектрах продуктов их фотопревращения (IV—VI), что типично для карбениевых ионов [5].

Отмеченные характерные особенности изменения спектров поглощения изоиндолиниевых солей под действием УФ света позволяют отнести превращения этих солей к типу реакций внутримолекулярной фотоциклизации. Дегидрирование связанных с гетеро- и карбениевым центрами фенильных ядер приводит к новой гетерополициклической системе, сохраняющей иммониево-карбениевый фрагмент. Аналогичные изменения в электронных спектрах наблюдаются при фотоциклизации перхлоратов N-арилпиридиния в соли пиридо[1,2-*f*]фенантридиния [6].

Продукты фотохимической реакции (IV—VI) обнаруживают интенсивную флуоресценцию с максимумами соответственно на 430, 434 и 490 нм, их выход увеличивается примерно в

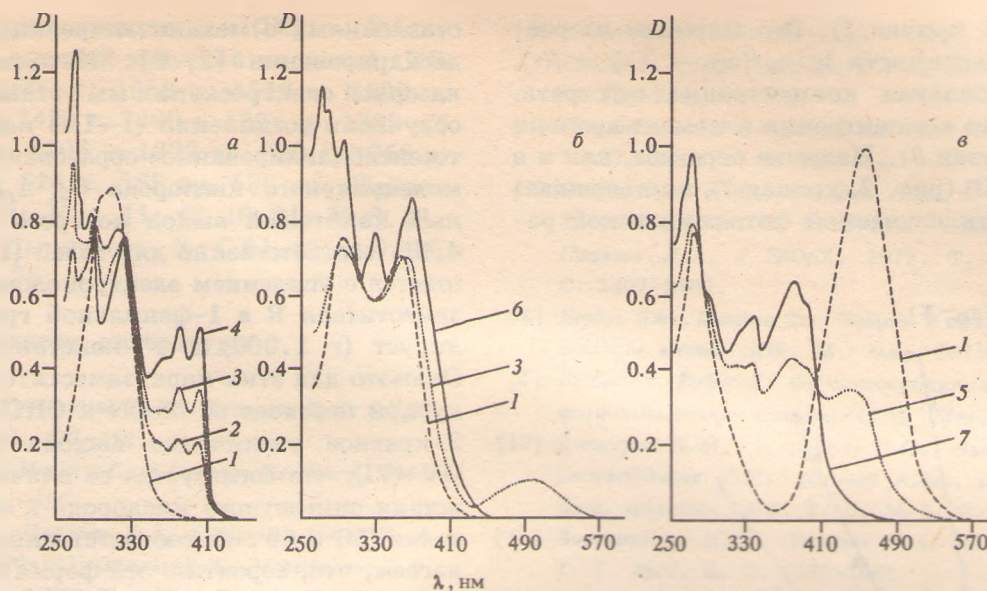


Рис. 1. Спектрофотометрически контролируемое фотоциклодегидрирование солей изоиндолина (I–III) (а–в соответственно) в CHCl_3 : до (кривые 1) и после (кривые 2–7) облучения УФ светом в течение 0.5, 1, 3 [соединение (IV)], 5, 10 [соединение (V)] и 12 мин [соединение (VI)] соответственно. Спектры нормированы к единой концентрации с $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, k 0.5 см.

2 раза при переходе от CH_3CN к CHCl_3 .

Для получения дополнительных данных о строении и составе продуктов фототрансформации изоиндолиниевых солей мы осуществили препаративный фотохимический синтез соединения (IV).

Перхлорат (IV) получили с выходом 93% в виде высокоплавких желтых кристаллов, для которых данные элементного анализа полностью соответствуют расчетным значениям. В ИК спектре перхлората (IV) имеются интенсивные полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп $\text{C}=\text{N}^+$ (1558 см^{-1}), гем.- CMe_2 ($1384, 1338 \text{ см}^{-1}$), ClO_4^- (1106 см^{-1}), внеплоскостным деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$. ($760-620 \text{ см}^{-1}$), возрастает интенсивность, и увеличивается в сравнении с исходным перхлоратом (I) количество полос в области $1600-1400 \text{ см}^{-1}$ (скелетные колебания, включая колебания цикла $\text{C}-\text{C}$). УФ спектр перхлората (IV) в CHCl_3 по положению абсорбционных максимумов и их интенсивности полностью совпадает со спектром поглощения облученного в течение 3 мин перхлората (I) (рис. 1а, кривая 4). При нейтрализации едким натром раствора перхлората (IV) в ацетонитриле наблюдается исчезновение полос поглощения в видимой области спектра. Последующее же подкисление раствора приводит к восстановлению спектральной картины. Такое поведение перхлората (IV) характерно для сопряженных гетерокарбениевых ионов, в том числе и изоиндолиниевых [7], и свидетельствует о сохранении в продуктах трансформации последних иммониево-карбениевой

группировки и об обратимости перехода сопряженная кислота \rightleftharpoons псевдооснование.

Из рассмотрения электронных спектров поглощения следует, что в случае перхлората (II) фотохимическое циклодегидрирование протекает через стадию образования промежуточного соединения (рис. 1б, кривая 3). Столь глубокая окраска этого продукта при отсутствии возможности образования в процессе трансформации иных, чем содержащиеся в структуре солей (II) и (V), хромофоров, указывает на радикальную природу данного интермедиата. Действительно, после 2 мин облучения раствора перхлората (II) в MeCN в спектре ЭПР регистрируется триплетный сигнал с распределением интенсивностей линий 1:2:1 (константа сверхтонкого расщепления 16.8 Гс , значение g -фактора 1.9835), что соответствует радикалу с одной группой эквивалентных протонов [8]. Отклонение g -фактора в рассматриваемом случае от его значения для свободного электрона (2.0023) обусловлено, вероятно, влиянием находящейся вблизи места локализации неспаренного электрона карбениево-иммониевой группировки. Устойчивость радикального интермедиата возрастает с увеличением полярности среды при переходе от CHCl_3 к MeCN .

Аналогичный сигнал в спектре ЭПР мы зафиксировали и при облучении УФ светом в течение 3 мин ацетонитрильного раствора перхлората (III). В электронном спектре образование в данном случае интермедиата радикальной природы маскируется наложением длинноволновой полосы поглощения исходного перхлората

(III) (рис. 1в, кривая 1). Это вытекает из рассмотрения зависимости $\lg[a_0/(a_0 - X)] = f(\tau)$, где a_0 — исходная концентрация субстрата, $(a_0 - X)$ — его концентрация в момент времени τ (рис. 2, кривая 3). Наличие перегиба, как и в случае соли (II) (рис. 2, кривая 2), подтверждает двустадийность изучаемой фотохимической реакции.

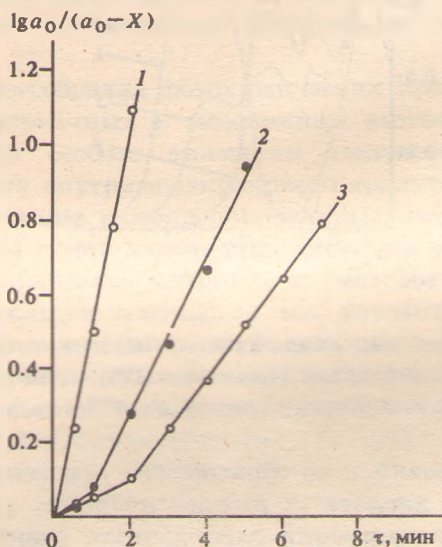


Рис. 2. Изменение соотношения $\lg[a_0/(a_0 - X)]$ в процессе фотопревращения перхлоратов (I—III) (1—3 соответственно) в хлороформе.

Из рассмотрения представленных на рис. 2 данных следует, что увеличение электронодонорных свойств заместителя R при переходе от перхлората (II) к перхлорату (III) приводит к стабилизации образующихся при УФ облучении изоиндолиниевых ионов промежуточных радикальных интермедиатов (рис. 2, кривые 2 и 3). В соответствии с этим понятно, что в случае соединения (I), содержащего электроноакцепторный заместитель R = Cl, вероятно, из-за малого времени полураспада генерируемого радикала, нам не удалось зафиксировать его методами ЭПР и электронной спектроскопии (рис. 1а и 2, кривая 1). Обнаруженная чувствительность устойчивости образующихся в изучаемой фотохимической реакции радикальных интермедиатов от электронных свойств заместителя R позволяет заключить, что неспаренный электрон локализован на фенильном кольце, связанном с карбонильным центром.

После деаэрации растворов солей (I—III) путем осторожной откачки (<0.5 мм рт.ст.) в оптической кювете, фотохимическая реакция не протекает. Данное обстоятельство указывает на участие в ней кислорода или его активных форм, что согласуется с общепринятыми пред-

ставлениями о механизме реакции фотоциклодегидрирования [2, 6]. Методом импульсной лазерной спектроскопии мы установили, что при облучении соединений (I—III) наблюдается фотосенсибилизированное образование синглетного молекулярного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$, относительный квантовый выход которого $[\gamma_{\Delta} 27.5, 16, 4.5\% \text{ соответственно для солей (I—III)}]$ уменьшается с усилением электронодонорных свойств заместителя R в 1-фенильной группе и коррелирует ($r 1.000$) с σ^+ -константами Брауна—Окамото для этих пара-заместителей. Поскольку при переходе от MeCN к $CHCl_3$ наблюдается 2-кратное увеличение выхода фотопродуктов (IV—VI), что согласуется со значениями времен жизни синглетного кислорода в этих растворителях (30 и 60 мкс соответственно) [9], мы полагаем, что, вероятно, эта форма кислорода выступает в качестве окислителя при фотоциклодегидрировании солей изоиндолина.

В заключение авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Б.М. Джагарову за обсуждение результатов работы.

Экспериментальная часть

Регистрацию УФ спектров (в $CHCl_3$ и MeCN) проводили на спектрофотометре Specord M-40, ИК спектров (в KBr) — на приборе Specord M-80, спектров флуоресценции (в $CHCl_3$) — на спектрофлуориметре Aminco Bowman. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ERS-200 при температуре 20°C (частота СВЧ излучения 9.3 ГГц, напряженность магнитного поля 3360 Гс, амплитуда модуляции 0.2 Гс, мощность СВЧ излучения, подаваемого на образец, не превышала 5 мВт). Квантовый выход (относительно комплекса галлия с тетрафенилпорфирином) фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода измеряли на лазерном флуориметре. Фотовозбуждение ацетонитрильных растворов образцов с $D_{347} 0.84\text{—}0.88$ проводили излучением второй гармоники ($\lambda 347$ нм) рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности и имеющего длительность импульса 30 нс [10]. Фотохимическую реакцию осуществляли в кварцевой кювете ($l 0.5$ см), облучая растворы перхлоратов (I—III) [$c (1.8\text{—}2.2) \cdot 10^{-4}$ моль/л] полным светом ртутной лампы ДРШ-120, расположенной на расстоянии 18.5 см от кюветы, обдуваемой холодным воздухом. В этих же условиях проводили и препаративный синтез перхлората (IV) (растворитель — MeCN). Исходные перхлораты (I—III) синтезировали по методикам, описанным в работах [11—13].

Перхлорат 13,13-диметил-7-хлоризоиндоли-

№[2,1-*f*]-6*H*-фенантридиния (IV). Т.пл. 293–295°C (из ледяной уксусной кислоты). ИК спектр, см⁻¹: 1600 с, 1558 с, 1516 с, 1500 с, 1484 с, 1440 с, 1422 с, 1408 с, 1384 с, 1338 с, 1236 с, 1172 с, 1106 с, 1022 с, 820 с, 756 с, 724 с, 680 с, 624 с, 588 с, 536 с. Найдено, %: С 61.28; Н 4.11; Cl 16.34; N 3.13. С₂₂H₁₇Cl₂NO₄. Вычислено, %: С 61.40; Н 3.99; Cl 16.48; N 3.26.

Список литературы

- [1] Ельцов А.В., Гребенкина В.М., Кузнецов В.С. // ХГС. 1974. № 4. С. 437–452.
- [2] Mallory F.V., Mallory C. // Organic Reactions. 1984. Vol. 30. P. 1–456.
- [3] Яковлев С.В., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1968. Т. 4. Вып. 4. С. 706–611; Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1979. Т. 15. Вып. 5. С. 1050–1059.
- [4] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 441–456.
- [5] Клименко С.К., Евтушенко И.Я., Пронин А.Ф., Столбова Т.В., Харченко В.Г. // ХГС. 1985. № 2. С. 198–202.
- [6] Тымлянский Я.Р., Княжанский М.И. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 3. С. 610–614.
- [7] Виноградова Н.Д., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 10. С. 2192–2196; Виноградова Н.Д., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 11. С. 2407–2409.
- [8] Верти Дж., Болтон Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. С. 63.
- [9] Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 297.
- [10] Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е., Салохиддинов К.И., Шульга А.М., Ганжа В.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 8. С. 1069–1078.
- [11] Виноградова Н.Д., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1971. Т. 7. Вып. 5. С. 1065–1069.
- [12] Павлова Л.А., Яковлев С.В. // ЖОрХ. 1966. Т. 2. Вып. 2. С. 367–371.
- [13] Яковлев С.В., Павлова Л.А. // ЖОрХ. 1967. Т. 3. Вып. 12. С. 2236–2241.