

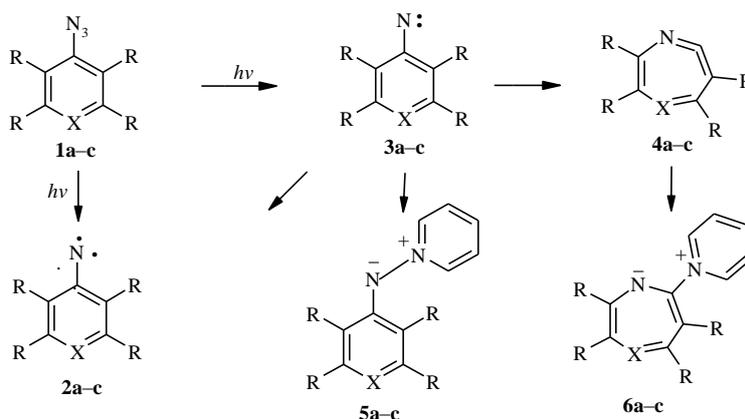
С. В. Чапышев, Р. Боно^а

**ВРЕМЯ ЖИЗНИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
СИНГЛЕТНОГО ТЕТРАХЛОРПИРИДИЛ-4-НИТРЕНА**

Основное направление фотолитического разложения 4-азидотетрахлорпиридина в растворе хлористого метилена при 23 °С включает промежуточное образование синглетного тетрахлорпиридил-4-нитрена, время жизни которого составляет 50 нс. Данный нитрен легко взаимодействует с пиридином ($k_{\text{прт}} = 2.67 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) с образованием соответствующего пиридинового илида, имеющего характеристическую полосу поглощения в УФ спектре с максимумом при 406 нм.

Ключевые слова: азидопиридины, пиридилнитрены, пиридиновые илиды, лазерный флеш-фотолиз.

Ранее мы показали, что единственным продуктом фотолиза 4-азидотетрахлорпиридина (**1c**) в инертных матрицах при низких температурах является триплетный тетрахлорпиридил-4-нитрен (**2c**) [1]. Между тем разложение данного азида в растворах при комнатной температуре может протекать по иной схеме. В этих условиях основными продуктами фотолиза полизамещенных арилазидов, как правило, являются соответствующие синглетные арилнитрены **3**, которые далее претерпевают быструю реакцию расширения цикла с образованием азагептатетраенов **4** [2–6]. В присутствии ловушек синглетных нитренов, например пиридина, конечными продуктами фотолиза арилазидов являются пиридиновые илиды **5** и **6** [3]. Кроме того, вследствие частичной внутренней конверсии синглетных нитренов в триплетные, в реакциях также образуются продукты превращения триплетных нитренов, прежде всего ариламины и азобензолы [2]. Несмотря на сложность химических превращений синглетных



1–6 а R = F, X = C–F, б R = F, X = C–CONHCH₃, в R = Cl, X = N

нитренов в растворах при комнатной температуре удается получить информацию относительно времени жизни и реакционной способности данных интермедиатов путем измерения кинетики образования илидов **5**, имеющих характеристические полосы поглощения в УФ спектрах [2–6].

В настоящей работе изучена кинетика фотохимического разложения 4-азидотетрахлорпиридина в растворе хлористого метилена в присутствии пиридина и на основании полученных кинетических параметров оценены время жизни и реакционная способность по отношению к пиридину синглетного тетрахлорпиридил-4-нитрена (**3c**).

Фотолиз азида **1c** проводили при 23 °С в растворе хлористого метилена с добавками разных количеств пиридина, используя в качестве источника света лазерный импульс с длиной волны 355 нм. Под действием света в УФ спектре наблюдалось появление новой полосы поглощения с максимумом при 406 нм (рис. 1), типичной для пиридиновых илидов типа **5** [2–6]. Отсутствие какого-либо заметного роста поглощения в области 510 нм свидетельствовало, что скорость реакции нитрена **3c** с пиридином значительно превосходит суммарную скорость реакций расширения цикла и образования илидов типа **6**. Последние, согласно литературным данным [2–6], поглощают свет в области 500–530 нм. Появление полосы поглощения с максимумом при 406 нм наблюдалось и при фотолизе азида **1c** в стационарном режиме (рис. 1).

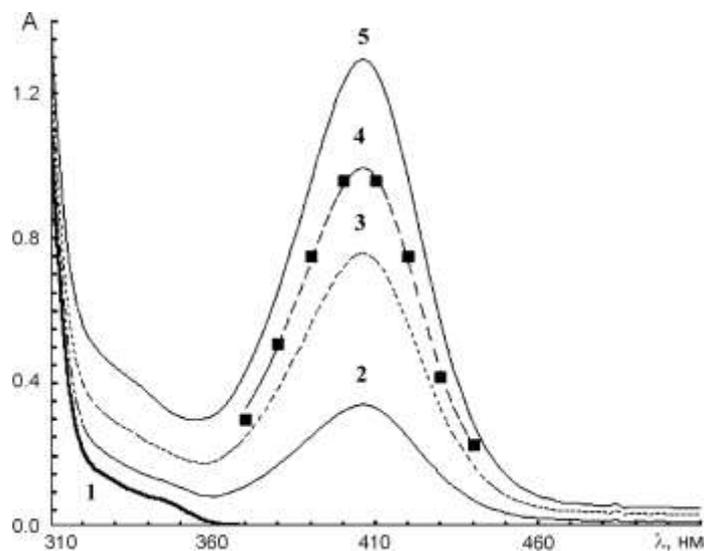


Рис. 1. Рост поглощения илида **5c** при фотолизе азида **1c** в растворе хлористого метилена в присутствии пиридина: 1 – УФ спектр азида **1c** до облучения; 2 – УФ спектр продуктов фотолиза азида **1c** через 20 с непрерывного облучения светом ($\lambda = 290 - 340$ нм); 3 – УФ спектр продуктов фотолиза азида **1c** через 50 с непрерывного облучения светом ($\lambda = 290 - 340$ нм); 4 – УФ спектр продуктов фотолиза азида **1c** после одного лазерного импульса света ($\lambda = 355$ нм); 5 – УФ спектр продуктов фотолиза азида **1c** через 100 с непрерывного облучения светом ($\lambda = 290 - 340$ нм)

Времена жизни нитрена **3c** в растворах, содержащих разное количество добавленного пиридина, определяли по кинетике роста поглощения илида **5c** при 406 нм (рис. 2, табл. 1). Зависимость времени жизни τ нитрена от концентрации пиридина описывается уравнением

$$1/\tau = k_{\text{ICS}} + k_{\text{exp}} + k_{\text{pyr}} [\text{Pyr}],$$

где k_{ICS} , k_{exp} и k_{pyr} – соответственно константы внутренней синглет-триплетной конверсии (ВСТК), реакции расширения цикла и реакции синглетного нитрена с пиридином [3, 6].

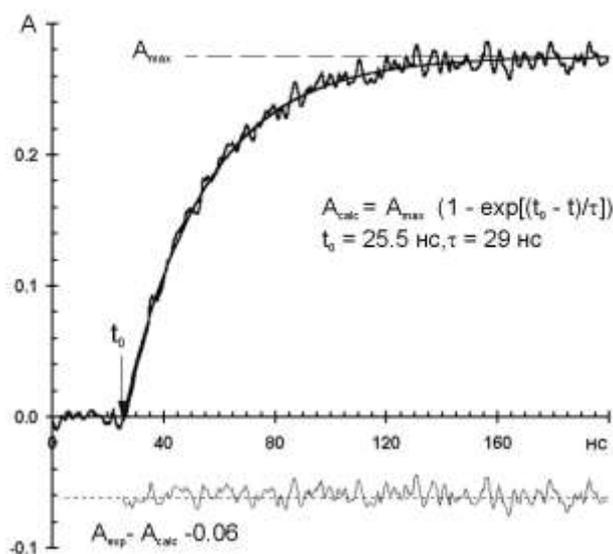


Рис. 2. Типичная кинетическая кривая роста поглощения илида **5c** при импульсном фотолизе азида **1c** в растворе хлористого метилена в присутствии пиридина

Т а б л и ц а 1

Время жизни нитрена **3c** в растворах хлористого метилена при 23 °С с разным содержанием добавленного пиридина

Концентрация пиридина (М)	0.25	0.50	0.75	0.75	1.40	1.40
Время жизни нитрена (нс)	39	29	25	24	17	18

Графическое отображение этой зависимости с использованием данных табл. 1 приведено на рис. 3, где наклон прямой соответствует величине константы скорости реакции синглетного нитрена **3c** с пиридином $k_{\text{pyr}} = 2.67 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, а пересечение прямой с осью ординат дает значение суммы констант скоростей процессов расширения цикла и ВСТК $k_{\text{exp}} + k_{\text{ICS}} = 2.03 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. Соответственно этим величинам констант время жизни τ нитрена **3c** в растворе чистого хлористого метилена при 23 °С равно 50 нс.

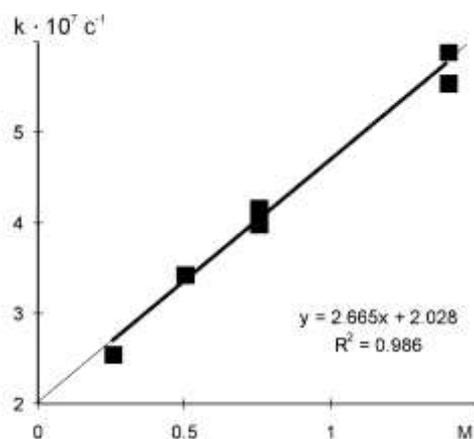


Рис. 3. График зависимости величины $1/\tau$ для нитрена **3c** от концентрации пиридина ($r = 0.986$)

Т а б л и ц а 2

Время жизни τ и константа скорости k_{pyr} реакции с пиридином нитренов **3a–c** и синглетного фенилнитрена

Нитрен	3a [3]	3b [4]	3c	Ph-N [5]
τ (нс)	32	200	50	0.1–1
$k_{\text{pyr}} \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	5.8	3.1	2.7	–

Насколько нам известно, нитрен **3c** является первым представителем синглетных гетероциклических нитренов, для которого измерены время жизни и константа скорости реакции с пиридином. В этой связи представляется интересным сравнение кинетических характеристик данного нитрена и нитренов **3a,b**, которые широко используются в качестве фотосшивающих реагентов в молекулярной биологии и биохимии [2]. Из табл. 2 видно, что по сравнению с нитреном **3a** нитрен **3c** примерно в два раза медленнее взаимодействует с пиридином, но имеет существенно большее время жизни. Нитрен **3b**, содержащий сильную электроакцепторную группу в *para*-положении к нитреновому центру, отличается большим временем жизни, но по реакционной способности по отношению к пиридину практически эквивалентен нитрену **3c**. В то же время синглетный фенилнитрен, не нашедший широкого применения в биологии вследствие его высокой нестабильности, имеет время жизни менее 1 нс. Эти сравнения показывают, что изученный нами нитрен **3c** также может с успехом использоваться в качестве фотосшивающего реагента, а фотохимические реакции азиды **1c** в растворах при комнатной температуре могут представлять интерес для синтеза новых соединений, получаемых на основе взаимодействия нитрена **3c** с нуклеофилами и непредельными соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Импульсный фотолиз проводили с помощью лазера Nd-YAG Quantel (200 пс, 355 нм, 20 мДж). Источником света для аналитического луча служила ксеноновая лампа Osram XBO 75 W, а в качестве детектора – фотоусилитель Hamamatsu R446. Экспериментальные данные обрабатывали на цифровом преобразователе Tektronix 7912AD, совмещенном с персональным компьютером. Время задержки между подачей импульса и регистрацией спектра составляло 5 нс. Рабочая концентрация растворов азидов в смеси хлористого метилена и пиридина составляла 0.02 М. Стационарный фотолиз проводили с помощью ртутной лампы высокого давления НРК-125, используя набор фильтров с пропускающим диапазоном 290 – 340 нм. УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8452A.

4-Азидотетрахлорпиридин синтезировали по известной методике [7].

Один из авторов (С. В. Чапышев) выражает признательность Университету Бордо-1 за предоставленный грант для проведения данного исследования в названном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Чапышев, К. Вентруп, ХГС, 1219 (2001).
2. G. V. Schuster, M. S. Platz, *Adv. Photochem.*, **17**, 69 (1992).
3. R. Poe, K. Schnapp, M. J. T. Young, J. Grayzar, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5054 (1992).
4. A. Marcinek, M. S. Platz, S. Y. Chan, R. Floresca, K. Rajagopalan, M. Golinski, D. Watt, *J. Phys. Chem.*, **98**, 412 (1994).
5. N. P. Gritsan, T. Yuzawa, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5059 (1997).
6. N. P. Gritsan, Hong Bin Zhai, T. Yuzawa, D. Karweik, J. Brooke, M. S. Platz, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2833 (1997).
7. R. Bernard, G. E. Chivers, R. J. W. Cremlyn, K. G. Mootoosamy, *Austral. J. Chem.*, **27**, 171 (1974).

*Институт проблем химической
физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.
e-mail: chap@icp.ac.ru*

Поступило в редакцию 15.11.99

*Laboratoire de Chimie Physique UMR
5803 du CNRS
at the University of Bordeaux I,
Bordeaux, 33405, France
e-mail: bonneau@cribxl.u-bordeaux.fr*