

М. Ф. Будыка, М. М. Кантор, Р. М. Фаткулбаянов

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 9-(4-АЗИДОФЕНИЛ)АКРИДИНА

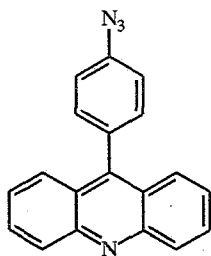
Синтезированы 9-(4-азидофенил)акридин и соответствующий N-метилакридин, имеющие полосы поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра. Квантовые выходы фотодиссоциации при облучении этих азидов в длинноволновой полосе поглощения (365 нм) составляют 0,88 и $<10^{-2}$ соответственно. В рамках полумпирического метода MNDO-PM3 проведен анализ изменения порядков связей, валентного угла NNN и перераспределения зарядов при возбуждении молекул в низшее синглетно-возбужденное состояние, что позволило объяснить экспериментально наблюдаемую фотохимическую активность 9-(4-азидофенил)акридина и инертность его кватернизованного производного.

Одним из недостатков ароматических азидов как фотохимических объектов является их низкая чувствительность к видимому свету, связанная с отсутствием в спектрах простых ароматических азидов полос поглощения в видимой области и существенно ограничивающая применение этого класса соединений в таких областях, как биология [1]. При попытках расширить поглощение азидов в видимую область спектра путем создания в молекуле дополнительных хромофорных систем возникает общая проблема — с ростом длинноволнового поглощения резко падает квантовый выход фотолиза азидов, притом не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области [2].

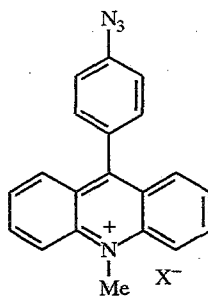
На примере гетероциклических производных азидохалкона нами было показано, что замена фенильного кольца гетероциклическим остатком приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения вплоть до видимой области спектра, при этом сохраняются высокие квантовые выходы фотодиссоциации азидогруппы [3].

Целью настоящей работы было исследование ароматических азидов — производных акридина. Известно, что акридиновое ядро имеет полосы поглощения в ближнем УФ диапазоне, а при протонировании (кватернизации) спектр поглощения распространяется в видимую область [4]. Мы предположили, что использование акридинового остатка в качестве заместителя в фенилазиде позволит совместить в новом соединении два полезных свойства — длинноволновый спектр поглощения акридина и высокую фотохимическую активность фенилазида.

9-(4-Аминофенил)акридин синтезировали [5] нагреванием гидрохлорида акридина с анилином в присутствии окислителя — элементарной серы. 9-(4-Азидофенил)акридин (I) получали диазотированием амина с последующей обработкой раствором азидата натрия. Кватернизацией азидата I метилйодидом или диметилсульфатом получали соли IIa и IIб соответственно.



I



IIa,b

a X = I; б X = MeSO₄

Азид I имеет интенсивные полосы поглощения в ближней УФ области спектра, причем длинноволновый край полосы распространяется в видимую область (рис. 1). Сравнение со спектром незамещенного 9-фенилакридина показывает, что введение азидогруппы в молекулу не приводит к каким-либо изменениям в положении полос поглощения.

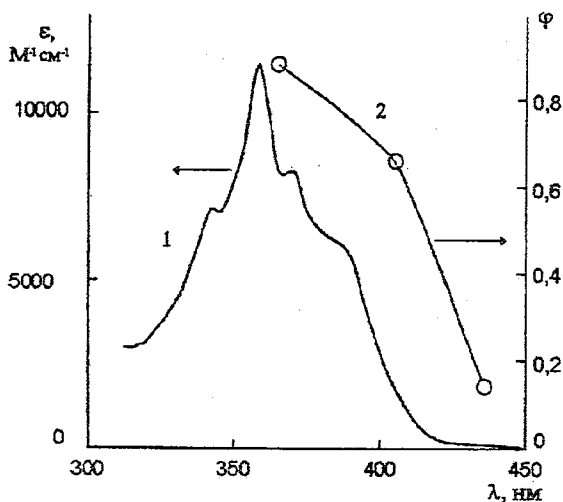


Рис. 1. Электронный спектр поглощения 9-(4-азидофенил)акридина (I) в хлороформе (1) и зависимость квантового выхода (φ) фотолиза I от длины волны возбуждающего света (2)

В отличие от азида I для рассмотренных ранее гетероциклических производных азидохалкона было найдено [3], что введение азидогруппы в молекулу циннамоиларена приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения; например, для 2-циннамоилхинолина сдвиг составил 22 нм (квантовый выход фотодиссоциации равен 0,85). Следовательно, наличие изменений спектральных характеристик при введении азидогруппы можно рассматривать как косвенное свидетельство участия электронной системы азидогруппы в электронном переходе, обуславливающем длинноволновую полосу поглощения, и как предпосылку фотоактивности азидов при облучении в этой полосе.

Кватернизация азидов I по акридиновому атому азота приводит к появлению в спектрах соединений IIa и IIб дополнительных полос с максимумами 432 и 430 нм соответственно. Аналогичная полоса присутствует в спектре йодида N-метил-9-фенилакридиния (λ_{max} 426 нм). Видно, что в случае кватернизованных производных II положение полос поглощения в спектрах соединений с азидогруппой и без нее различается, хотя различия гораздо меньше (сдвиги 6 и 4 нм), чем для циннамоиларенов.

Таким образом, исходя из предположения о существовании корреляции между сдвигом полосы поглощения ароматического соединения при введении азидогруппы и фотохимической активностью азидов, можно было ожидать, что вновь синтезированные азиды, содержащие в молекуле акридиновое ядро, будут неактивны или малоактивны при облучении светом в длинноволновой полосе поглощения. Однако экспериментальные исследования показали, что их фотохимические свойства существенно различаются.

При облучении вблизи максимума длинноволновой полосы поглощения (ртутная линия 365 нм) наблюдалось эффективное разложение азидов I. При увеличении длины волны действующего света квантовый выход разложения (φ) уменьшался, но тем не менее сохранял достаточно высокие значения (табл. 1).

Квантовые выходы фоторазложения азидов I и Па,б

Азид	Растворитель	$\lambda_{\text{возб. нм}}$	$\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	φ
I	CHCl ₃	365	10000	0,88±0,20
	CHCl ₃	405	1760	0,69±0,10
	C ₂ H ₅ OH	405	1920	0,66±0,15
	C ₂ H ₅ OH	436	30	0,14±0,05
Па	CH ₃ CN	365	12800	(2,3±0,4) · 10 ⁻³
Пб	CH ₃ CN	365	15200	(3,8±0,3) · 10 ⁻³

На рис. 1 зависимость квантового выхода от длины действующего света сопоставлена со спектром поглощения азида. Видно, что падение квантового выхода происходит симбатно с уменьшением молярного коэффициента поглощения азида.

По сравнению с азидом I квантовый выход фотодиссоциации йодметилата Па падает более чем на два порядка (табл. 1). Йодметилаты азидов образуют комплексы с переносом заряда, в которых гетероароматический катион выполняет роль акцептора, а йодид-ион — донора [6], поэтому малая фотоактивность соли Па могла быть связана с тем, что при облучении комплекса энергия поглощенного кванта света расходуется на внутримолекулярный перенос электрона, а не на локальное возбуждение кватернизованного гетероцикла.

Однако при замене в азиде Па противоиона I⁻ на менее склонный к комплексообразованию ион CH₃SO₄ (азид Пб) наблюдалось лишь незначительное увеличение квантового выхода, который тем не менее оставался более чем на два порядка меньшим, чем для азида I (табл. 1). Следовательно, катион II действительно проявляет малую фотохимическую активность в реакции диссоциации азидогруппы.

Очевидно, что различие в фотохимических свойствах азидов I и II может быть связано с различием в строении возбужденных состояний этих соединений. При облучении в длинноволновой полосе поглощения происходит перенос электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (МО) на низшую вакантную, что соответствует переходу системы в низшее синглетно-возбужденное состояние. В связи с этим для объяснения полученных экспериментальных данных мы в рамках метода MNDO-PM3 [7] (пакет программ MOPAC 7.0) рассчитали с полной оптимизацией геометрии основные (S₀) и низшие синглетно-возбужденные (S₁) состояния азидов I и II и сравнили изменения параметров, происходящие при переходе из состояния S₀ в S₁ для обеих молекул.

В табл. 2 приведены геометрические параметры фрагмента CNNN (длины связей между атомами *i* и *j* r_{ij} и значения валентного угла NNN)

Таблица 2

Геометрические параметры фрагмента CNNN
в основном и низших возбужденных состояниях азидов,
рассчитанные методом PM3

Азид	Состояние	r _{C-N(1), Å}	r _{N(1)-N(2), Å}	r _{N(2)-N(3), Å}	∠ NNN, град.
I	S ₀	1,43	1,27	1,13	169,5
	S ₁	1,41	1,35	1,15	135,2
II	S ₀	1,42	1,28	1,12	169,7
	S ₁	1,32	1,36	1,11	168,6

Порядки связей и эффективные заряды во фрагменте CNNN
в основном и низших возбужденных состояниях азидов,
рассчитанные методом РМЗ

Азид	Состояние	$P_{C-N(1)}$	$P_{N(1)-N(2)}$	$P_{N(2)-N(3)}$	q_C	$q_{N(1)}$	$q_{N(2)}$	$q_{N(3)}$
I	S_0	1,01	1,36	2,52	0,04	-0,42	0,72	-0,33
	S_1	1,35	0,98	2,22	0,00	-0,14	0,20	-0,24
II	S_0	1,05	1,29	2,58	0,09	-0,42	0,71	-0,26
	S_1	1,39	1,10	2,76	0,08	-0,21	0,60	-0,03

в основном и низшем синглетно-возбужденном состояниях азидов, а в табл. 3 — рассчитанные порядки связей p_{ij} и эффективные заряды на атомах q_i (атом $N_{(1)}$ азидогруппы соответствует атому азота, связанному с ароматическим кольцом, см. нумерацию на рис. 2). Расчет показывает, что в основном состоянии азидогруппа имеет близкую к линейной геометрию и лежит в плоскости бензольного кольца, которое в свою очередь повернуто по отношению к плоскости акридинового ядра на $81,3^\circ$ (азид I) и $70,7^\circ$ (азид II).

На молекулярных диаграммах (рис. 2) показаны изменения порядков некоторых связей и зарядов на атомах азота азидогруппы, происходящие при переходе азидов в низшее синглетно-возбужденное состояние. Из рисунка видно, что при возбуждении азиды I порядок связи $N_{(1)}-N_{(2)}$, разрывающейся при диссоциации, уменьшается на 0,38, в то время как в случае азиды II уменьшение порядка этой связи вдвое меньше (0,19).

Поскольку при диссоциации азидогруппы происходит полный разрыв связи $N_{(1)}-N_{(2)}$, очевидно, что разложение возбужденного азиды I более вероятно по сравнению с азидом II.

Аналогичный результат можно получить при сравнительном анализе изменения заряда на азидогруппе при возбуждении азидов I и II. Из рис. 2 видно, что при переходе в возбужденное состояние уменьшение заряда

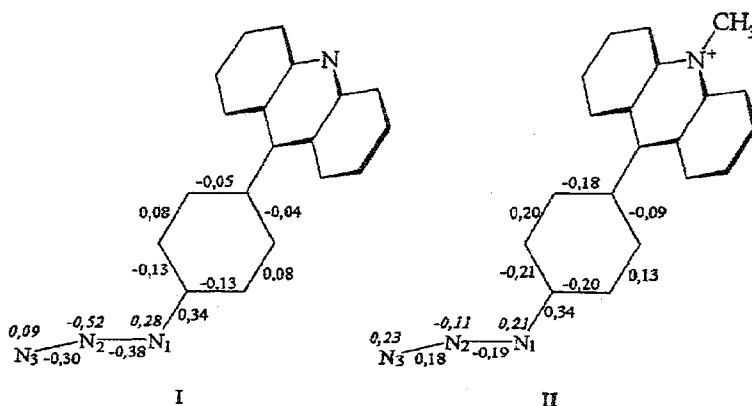


Рис. 2. Изменение порядков некоторых связей и зарядов (даны курсивом) на азидогруппе в низшем синглетно-возбужденном (S_1) состоянии 9-(4-азидофенил)акридина I и N-метил-9-(4-азидофенил)акридиния II по сравнению с основным (S_0) состоянием

на среднем атоме азота азидогруппы составляет 0,52 для азидов I и лишь 0,11 для азидов II. При этом общее изменение заряда на подлежащем отрыву фрагменте азидогруппы $N_{(2)}-N_{(3)}$ составляет -0,43 и 0,12 для азидов I и II соответственно, т. е. в случае азидов I заряд на фрагменте $N_{(2)}-N_{(3)}$ уменьшается, а в случае азидов II — растет. Если учесть, что исходный заряд на фрагменте $N_{(2)}-N_{(3)}$ около 0,4 для обоих азидов, а в процессе отрыва молекулярного азота заряд на этом фрагменте должен понизиться до нуля (что наблюдается в случае азидов I), становится ясно, что переход в возбужденное состояние азидов II, в отличие от азидов I, не способствует диссоциации азидогруппы, что полностью согласуется с нашими экспериментальными данными.

Значительные различия наблюдаются в значениях валентных углов NNN в возбужденных состояниях молекул I и II (табл. 2). Видно, что в возбужденном катионе II азидогруппа сохраняет практически линейную конфигурацию, характерную для основного состояния. В то же время в возбужденном азиде I угол NNN уменьшается, азидогруппа принимает угловую геометрию.

При теоретическом рассмотрении процесса диссоциации азидогруппы было показано на примере фенилазида [8], что изгиб азидогруппы при фотовозбуждении является существенным этапом, с которого начинается отрыв молекулы азота. В этом случае ароматическое кольцо играет роль антенны, поглощающей свет и передающей энергию азидогруппе. Валентный угол NNN уменьшается, далее происходит удлинение связи $N-N_2$ с последующим отрывом молекулы N_2 после преодоления активационного барьера, который в возбужденном состоянии существенно меньше, чем в основном. Переходное состояние реакции диссоциации характеризуется изогнутой конфигурацией азидогруппы.

Сравнивая результаты работы [8] с полученными нами данными, можно сделать вывод, что геометрические параметры возбужденного азидов I близки к таковым для переходного состояния реакции диссоциации, в то время как геометрические параметры возбужденного азидов II соответствуют параметрам основного (стабильного) состояния.

Таким образом, анализ изменения порядков связей, валентного угла NNN и перераспределения зарядов при возбуждении молекулы в низшее синглетно-возбужденное состояние позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую активность азидов I и инертность кватернизованного азидов II в реакции фотохимической диссоциации азидогруппы при облучении в длинноволновой полосе поглощения*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения были измерены на спектрофотометрах Specord UV-vis и Specord M-40, ИК спектры — на спектрометре UR-20. Спектры ЯМР получены на приборе Bruker WH-360, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектр азидов I зарегистрирован на приборе M80A Hitachi с системой обработки данных M003 при энергии ионизирующих электронов 12 эВ, токе эмиссии 100 мкА, температуре камеры ионизации 200 °С. Масс-спектры производных акридиния Па и Пб измерены на времяпролетном масс-спектрометре типа рефлектрон с ортогональным вводом ионов; использовался метод ионизации электроспрей (экстракция ионов электрическим полем из раствора в ацетонитриле, концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ М)*.

Фотолиз ароматических азидов проводился светом ртутной лампы ДРШ-1000, для выделения линий ртутного спектра 365, 405 и 436 нм использовали комбинации стеклянных и интерференционных фильтров. Интенсивность света измеряли с помощью термоэлемента РТН-20. Концент-

* Авторы выражают благодарность В. И. Козловскому за измерение масс-спектров методом экстракции ионов электрическим полем из раствора.

рацию азида в процессе фотолитиза измеряли спектрофотометрически и с использованием жидкостной хроматографии. Квантовый выход фоторазложения определялся при степени конверсии азида 10...30%.

ВЭЖХ осуществлялась на хроматографе Милихром, колонка Сепарон С18, 5,0 мкм, градиентный режим, система ацетонитрил—вода. Для экспериментов использовали ацетонитрил марки «для жидкостной хроматографии». В случае соединений Па,б в элюент добавляли ион-парный агент NH_4PF_6 (1%).

9-(4-Азидофенил)акридин (I). Смесь 264 мг (0,98 ммоль) 9-(4-аминофенил)акридина (синтезирован по [5]) с 4 мл 20% HCl охлаждают до 0 °С и диазотируют раствором 69 мг (1 ммоль) NaNO_2 в 4 мл воды. Раствор фильтруют, охлаждают до 5 °С и добавляют при перемешивании раствор 65 мг (1 ммоль) NaN_3 в 2 мл воды. Через 1 ч реакционную смесь нейтрализуют концентрированным раствором Na_2CO_3 до pH 8, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 180 мг (62%). Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 188...189 °С. УФ спектр (хлороформ), λ_{max} (ϵ): 360 нм ($1,1 \cdot 10^4$). ИК спектр (KBr): 2120 cm^{-1} (N_3). Масс-спектр, m/z : M^+ 296; [$\text{M}^+ - 28$] 268. Спектр ПМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 8,24 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 7,84 (2H, т, акридин); 7,71 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 7,56 (2H, д, $J = 8$ Гц, C_6H_4); 7,53 (2H, м, акридин); 7,42 м. д. (2H, д, $J = 8$ Гц, C_6H_4).

N-Метил-9-(4-азидофенил)акридиниййодид (IIa). К раствору 300 мг (1,01 ммоль) 9-(4-азидофенил)акридина в 10 мл ацетонитрила добавляют 5 мл метилйодида (80 ммоль) и нагревают в запаянной ампуле 8 ч при 75 °С. Растворитель отгоняют, остаток делят на колонке с силикагелем Silpearl в системе хлороформ—ацетонитрил, 1 : 1. Выход 370 мг (83%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ 210 °С (разл.). УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} (ϵ): 350 (11800), 361 (25100), 432 нм (9700). ИК спектр (KBr): 2120, 2090 cm^{-1} (N_3). Масс-спектр: M^+ 311. Спектр ПМР (CDCl_3): 8,90 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 8,43 (2H, т, акридин); 8,03 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 7,84 (2H, т, акридин); 7,55 (2H, д, $J = 8$ Гц, C_6H_4); 7,39 (2H, д, $J = 8$ Гц, C_6H_4); 5,25 м. д. (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$).

N-Метил-9-(4-азидофенил)акридинийметилсульфат (IIб). Нагревают в запаянной ампуле 220 мг (0,74 ммоль) 9-(4-азидофенил)акридина и 0,5 мл (48 ммоль) свежеперегнанного диметилсульфата в течение 13 ч при 75 °С. Реакционную смесь упаривают, остаток делят на колонке с силикагелем Silpearl в системе хлороформ—ацетонитрил, 1 : 1. Выход 200 мг (62%). Желтые кристаллы, $T_{\text{разл}}$ 196...198 °С. Найдено, %: С 59,29; Н 4,31; N 13,19. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 59,71; Н 4,29; N 13,26. УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} (ϵ): 349 (12400), 361 (27000), 430 нм (10400). ИК спектр (KBr): 2130 cm^{-1} (N_3). Масс-спектр: M^+ 311. Спектр ПМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 8,89 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 8,47 (2H, т, акридин); 8,18 (2H, д, $J = 9$ Гц, акридин); 8,00 (2H, т, акридин); 7,66 (2H, д, $J = 9$ Гц, C_6H_4); 7,57 (2H, д, $J = 9$ Гц, C_6H_4); 5,18 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3,42 м. д. (3H, с, CH_3-OSO_3).

N-Метил-9-фенилакридиниййодид. Нагревают смесь 200 мг (0,78 ммоль) фенилакридина, 0,5 мл (80 ммоль) метилйодида в 7 мл ацетонитрила в запаянной ампуле 3 ч при 50 °С. Реакционную смесь упаривают, остаток дважды перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 210 мг (67%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{разл}}$ 252 °С (по данным [9], $T_{\text{пл}}$ 250 °С (из метанола)). УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} (ϵ): 347 (13800), 361 (30200), 426 нм (8200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouchet M. J., Goeldner M. // Photochem. Photobiol. — 1997. — Vol. 65. — P. 195.
2. Смирнов В. А., Бричкин С. Б., Алфимов М. В., Тылтина Л. И., Авраменко Л. Ф. // Химия высоких энергий. — 1979. — Т. 19. — С. 156.
3. Будька М. Ф., Кантор М. М., Алфимов М. В. // ХГС. — 1991. — № 10. — С. 1340.
4. Acheson R. M. // Acridines. — N.Y.: Intersci., 1973. — P. 631.
5. Чупахин О. Н., Трофимов В. А., Пушкарева З. В. // ДАН. — 1969. — Т. 188. — С. 376.
6. Etaiw S. H., Assar S. S., Fayed T. A. // Can. J. Appl. Spectr. — 1993. — Vol. 38. — P. 27.
7. Stewart J. J. P. // J. Comput. Chem. — 1989. — Vol. 10. — P. 221.
8. Tsuda M., Oikawa S., Nagayama K. // Photogr. Sci. Eng. — 1983. — Vol. 27. — P. 118.
9. Bunting J. W., Meathrel W. G. // Can. J. Chem. — 1973. — Vol. 51. — P. 1965.