

УДК 544.42

С. Н. ГОЛУБЕВ, Ю. А. ГУБАРЕВ, Н. Ш. ЛЕБЕДЕВА,  
Т. М. ПАНФИЛОВА, В. П. АНДРЕЕВ

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ПАРА- ПОЛОЖЕНИИ  
СТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДА ПИРИДИНА  
НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ  
ТРАНС-ЦИС ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия.  
E-mail: s.n.golubev@yandex.ru

**Аннотация.** Определены спектральные характеристики *транс*- и *цис*-изомеров стирильных производных гетероциклических N-оксидов в ацетонитриле. Для каждого из исследуемых соединений установлен равновесный состав смеси изомеров, рассчитаны спектры *цис*-конформеров стирильных производных гетероциклических N-оксидов пиридина в ацетонитриле. Рассчитаны квантовые выходы реакции *транс-цис* и *цис-транс* фотоизомеризации. Показано, что введение заместителя в 4'-положение N-оксида увеличивает квантовый выход *транс-цис* фотоизомеризации стирильных производных N-оксида пиридина.

**Ключевые слова:** стирильные производные N-оксиды, фотоизомеризация, квантовый выход.

**Введение.** Реакция фотоизомеризации с участием органических соединений имеет огромную значимость и является предметом всесторонних исследований. Ее практические аспекты, в первую очередь, связаны с фотохромными свойствами молекул, которые используются для создания средств записи и хранения информации [1, 2]. В последнее время много работ посвящено исследованию фотохромных соединений для создания на их основе молекулярных переключателей, затворов и молекулярных логических устройств.

Несмотря на многочисленные исследования гетероциклических N-оксидов в литературе имеется пробел в описании их свойств при воздействии электромагнитным излучением. Помимо этого, практически не описаны теоретические аспекты реакции фотоизомеризации данного класса соединений.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны гетероциклические N-оксиды: 4-(стирил)пиридина (4-StPyO), 4-(4'-метоксистирил)пиридина (4-MeOStPyO), 4-(4'-хлорстирил)пиридина (4-ClStPyO), 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина (4-DPyO).

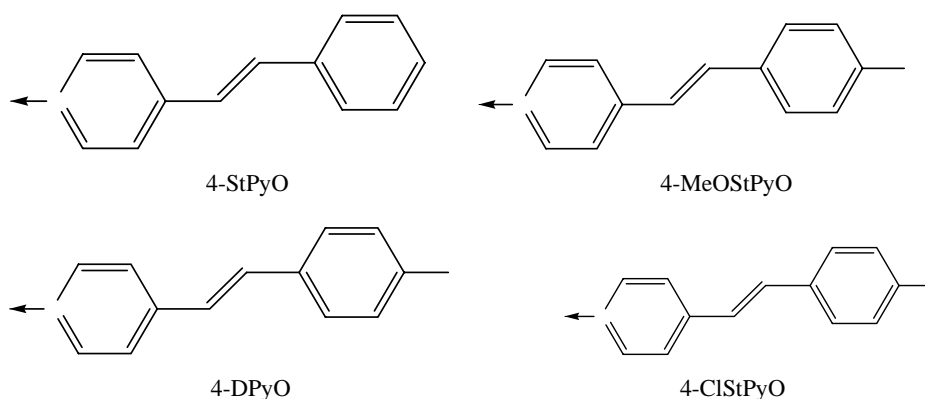


Рисунок 1 – Схемы объектов исследования

Объекты исследования были синтезированы и очищены по методикам [3, 4]. Ацетонитрил производства фирмы CHROMASOLV использовали без дополнительной очистки.

### Оборудование

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes) в стандартной кварцевой кювете с длиной оптического пути 10мм, помещенной в термостатируемую ячейку ( $t=298,15$  К). Для получения фотостационарных состояний стирильных производных N-оксида пиридина в качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-150. Монохроматизация света осуществлялась с помощью дифракционного монохроматором ЛМ-4. Для исследования кинетики изомеризации в качестве источника монохроматического света ( $\lambda = 365$  нм) использовали LED UVTOP365 (Sensor Electronic Technology, Inc.).

### Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены электронные спектры поглощения стирильных производных N-оксида пиридина в ацетонитриле. Как видно из полученных данных, при введении заместителя в 4'-положение 4-StPyO в элект-

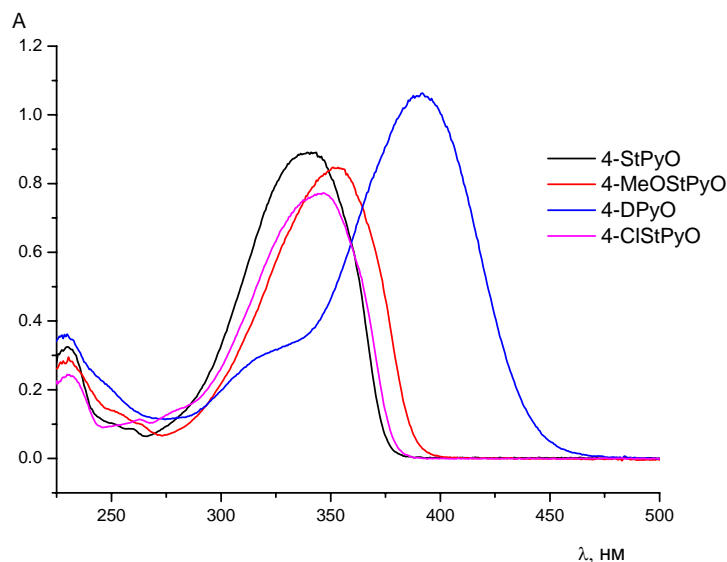


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения стирильных производных N-оксида пиридина в ацетонитриле ( $C=2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

ронных спектрах поглощения наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения. Значения bathochromного сдвига увеличиваются с ростом электронодонорной способности заместителя и в случае 4-DPyO достигает 45 нм.

Расчет спектров *цис*-изомеров производили по методу Фишера [5], который позволяет рассчитать электронные спектры поглощения *цис*-изомера при перекрытии спектров *транс*- и *цис*-форм. Известно, что при облучении раствора соединения, способного к фотоизомеризации, светом с двумя разными длинами волн будут получены два различных фотостационарных состояния, которые характеризуются различной степенью превращения ( $\alpha$ ) одной формы в другую. По мере воздействия электромагнитного излучения на исследуемое вещество происходит уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения *транс*-изомера до достижения фотостационарного состояния, которое характеризуется равенством скоростей *транс-цис* и *цис-транс* реакций фотоизомеризации. Отсутствие побочных реакций подтверждается наличием изобестической точки, положение которой сохраняется в течение всего времени воздействия светом.

В качестве примера на рисунке 3 приведены спектры *транс*-4-DPyO, 4-DPyO в двух фотостационарных состояниях ( $\lambda_1 = 365$  нм,  $\lambda_2 = 394$  нм), а так же рассчитанный спектр *цис*-изомера.

Как видно, интенсивность полосы поглощения *цис*-изомера в два раза ниже интенсивности поглощения *транс*-изомера 4-DPyO. Это объясняется нарушением системы сопряжения и плоскостной структуры молекулы.

Для оценки эффективности протекания фотохимических реакций, были рассчитаны квантовые выходы прямой и обратной реакции фотоизомеризации. Значения квантового выхода находили как отношение количества

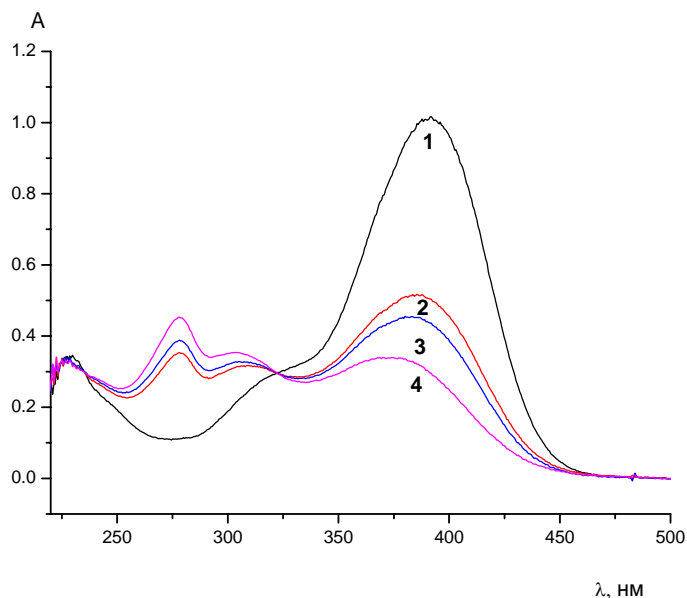


Рисунок 3 – ЭСП 4-DPyO ( $2.4 \cdot 10^{-5}$  М) в ацетонитриле:  
 1 – *транс*-изомер; 2 – фотостационарное состояние  $\lambda_1 = 365$  нм ( $\alpha_1 = 71.1\%$ );  
 3 – фотостационарное состояние  $\lambda_2 = 394$  нм ( $\alpha_2 = 80.5\%$ );  
 4 – спектр *цис*-изомера, рассчитанный по методу Фишера

моль продукта реакции (*цис*-изомер) к количеству поглощенного света. Количество *цис*-изомера N-оксида определялось спектрально, с использованием данных, представленных в таблице 1. Интенсивность света определяли с использованием химического актинометра [6]. В качестве примера на рисунке 4 приведены ЭСП раствора 4-DPyO в ацетонитриле при облучении ( $\lambda = 365$  нм,  $I = 9.07 \cdot 10^{-9}$  Эйнштейн  $\cdot$  с $^{-1}$ ).

Таблица 1 – Спектральные характеристики стирильных производных N-оксида пиридина в ацетонитриле при 298,15 К

N-оксид	Изомер	$\epsilon_{\lambda_1}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\lambda_2}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_1, \text{nm}$	$\lambda_2, \text{nm}$
4-StPyO	<i>транс</i> -	28980	2300	355	375
	<i>цис</i> -	3190	910		
4-MeOStPyO	<i>транс</i> -	25860	33740	330	354
	<i>цис</i> -	15880	10480		
4-DPyO	<i>транс</i> -	29880	42130	365	394
	<i>цис</i> -	14060	11960		
4-ClStPyO	<i>транс</i> -	23000	30900	320	349
	<i>цис</i> -	16940	4330		

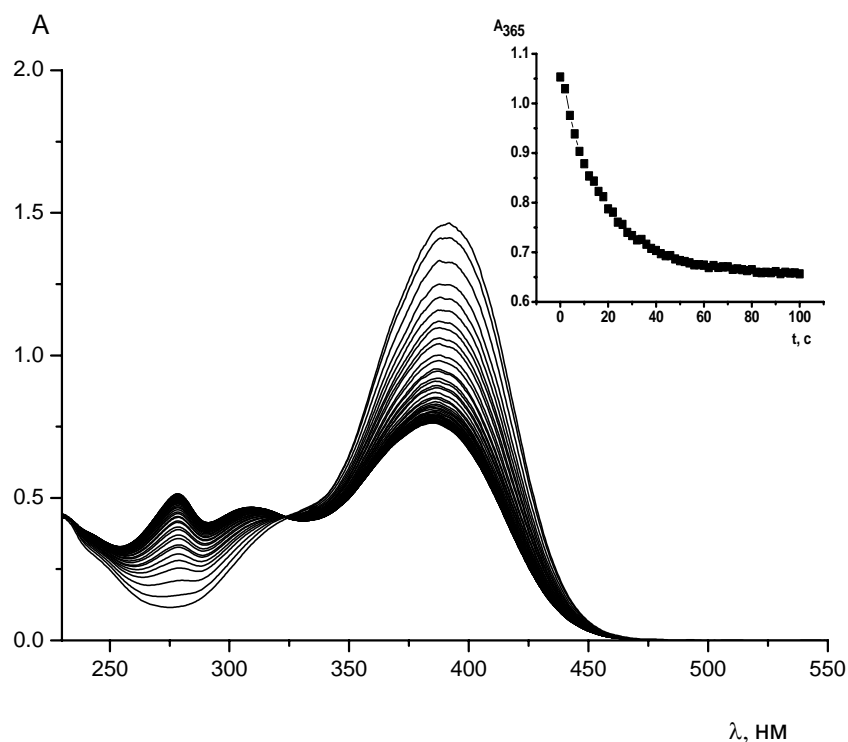


Рисунок 4 – ЭСП раствора 4-DPyO в ацетонитриле при облучении ( $\lambda = 365$  нм,  $I = 9.07 \cdot 10^{-9}$  Эйнштейн  $\cdot$  с $^{-1}$ ).

Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 365 нм

Квантовый выход реакции *цис-транс* фотоизомеризации находили из уравнения, описывающего фотостационарное состояние:  $\varphi_t \varepsilon_t [C_t]_{\lambda} = \varphi_c \varepsilon_c [C_c]_{\lambda}$ . Рассчитанные значения квантового выхода реакций *транс-цис* и *цис-транс* фотоизомеризации для стирильных производных N-оксида пиридина приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Квантовые выходы *транс-цис* и *цис-транс* реакций фотоизомеризации стирильных производных N-оксида пиридина в ацетонитриле ( $\lambda = 365$  нм)

N-оксид	$\varphi_t$	$\varphi_c$	$\varepsilon_t, \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\varepsilon_c, \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$[C_t] \cdot 10^5, \text{моль/л}$	$[C_c] \cdot 10^5, \text{моль/л}$
4-StPyO	0.26	0.58	16700	1730	0.69	2.99
4-MeOSStPyO	0.69	0.22	28620	6320	0.26	3.62
4-DPyO	0.44	0.42	30100	14100	1.07	2.42
4-ClStPyO	0.38	0.83	19780	1820	0.85	4.22

[C<sub>t</sub>], [C<sub>c</sub>] – концентрации *транс*- и *цис*- изомеров N-оксидов при достижении фотостационарного состояния.

Как видно из представленных данных (таблица 2), введение заместителя в пара- положение стирильного фрагмента N-оксида, независимо от его природы, приводит к увеличению квантового выхода реакции *транс-цис* фотоизомеризации в ацетонитриле. Аналогичная картина наблюдается для производных азобензола [7]. Однако следует отметить, что разница между квантовым выходом в случае азо-соединений не превышает 15%. В случае стирильных производных N-оксида пиридина большое различие в квантовых выходах реакции *транс-цис* фотоизомеризации обусловлено их строением. Введение заместителя приводит к перераспределению частичных зарядов на атомах азота и кислорода  $N \rightarrow O$  группы и как следствие перераспределению электронной плотности в молекуле, что в свою очередь приводит к изменению кратности  $-C=C-$  связи.

#### Литература

- [1] Berg R.H., Hvilsted S., Ramanujam P.S. Peptide oligomers for holographic storage // Nature. – 1996. – 383. – P. 505–509.
- [2] Shipway A.N., Willner I. Electronically Transduced Molecular Mechanical and Information Functions on Surfaces // Acc. Chem. Res. – 2001. – 34. – P. 421–432.
- [3] Ochiai E. Aromatic Amine Oxides // J. Org. Chem. – 1953. – Vol. 18. – P. 534–531.
- [4] Pentimalli L. // Gazz. Chim. Ital. – 1963. – Vol. 93. – P. 1093–1104.
- [5] Fischer E. The Calculation of Photostationary States in Systems  $A \leftrightarrow B$  When Only A Is Known // Journal of Physical Chemistry. – 1967. – P. 3704–3706.
- [6] Kuhn H. J, Braslavsky S. E., Schmidt R. Chemical Actinometry // Pure Appl. Chem. – 2004. – Vol. 76, N 12. – P. 2105–2146.
- [7] Birnbaum P.P., Style D. W.G. The photo-isomerization of some azobenzene derivatives // Trans. Faraday Soc. – 1954. – T. 50. – P. 1192–1196.

#### Summary

S. N. Golubev, Yu. A. Gubarev, N. Sh. Lebedeva, T. M. Panphilova, V. P. Andreev

#### INFLUENCE OF SUBSTITUENTS IN PARA'- POSITION OF STERYL DERIVATIVES OF PYRIDINE N-OXIDE ON THE QUANTUM YIELD OF THE TRANS-CIS PHOTOISOMERIZATION REACTION

It were established the spectral characteristics of the *trans*- and *cis*-isomers of steryl heterocyclic derivatives N-oxides in acetonitrile. The equilibrium composition of the mixture of isomers was established for each of test compounds and spectra of *cis*-conformers of steryl derivatives of heterocyclic N-oxides of pyridine in acetonitrile was calculated. The quantum yields of the reaction of *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization was calculated. It has been shown that the introduction of the substituent in 4'-position of N-oxide increases the quantum yield of the *cis-trans* photoisomerization of steryl derivatives of pyridine N-oxide.

**Key words:** steryl derivatives N-oxides, photoisomerization, quantum yield.