

и как неустойчивая переходит синхронно с удалением ТЭА в эфир. В процессе взаимодействия RS^- с CH_2CHX изменение величины зарядов $q_{C\alpha}$ и q_O практически одинаковое: $-0,257$ и $-0,231$ соответственно. К тому же на атоме C_α в комплексе А π -заряд значительно больше, чем на атоме кислорода карбонильной группы (см. таблицу). Учитывая характер распределения π - и σ -электронной плотности относительно плоскости углеродного остова комплекса А, можно предположить, что при определенной ориентации катиона H^+ ТЭА относительно А энергия взаимодействия H^+ с атомом C_α будет больше, чем с атомом кислорода. Это и определяет возможность непосредственного захвата протона атомом C_α комплекса А. Данный вывод подтверждается при рассмотрении процесса (1, в) в рамках теории возмущений МО (ТВМО) [4]. Согласно ТВМО, реакции, контролируемые зарядом, идут с участием атомов системы, несущих наибольшие заряды, а реакции, орбитально контролируемые, посредством атомов, АО которых вносят максимальный вклад в граничные МО. Разность между энергиями нижней вакантной МО H^+ ТЭА и верхней занятой МО комплекса А (см. таблицу, $E_{НВМО}$ и $E_{ВЗМО}$) составляет около 1 эВ. Поэтому вклад ковалентной составляющей [4] в энергию взаимодействия комплекса А и протонированной молекулы ТЭА сравним с электростатической компонентой, то есть процесс (1, в) не является ярко выраженной реакцией, контролируемой зарядом. Следовательно, учитывая, что АО атома C_α (квадрат орбитального коэффициента $C^2_{p_z} = 0,476$) вносят бóльший вклад в ВЗМО комплекса А, чем АО атома кислорода ($C^2_{p_z} = 0,365$), и заряд C_α сопоставим с зарядом атома кислорода карбонильной группы, получаем, что вероятность непосредственного присоединения H^+ к атому C_α отлична от нуля.

Таким образом, в промежуточном комплексе реакции нуклеофильного присоединения алкантиолов к производным акриловой кислоты избыточная электронная плотность локализуется на атоме углерода C_α и атом кислорода карбонильной группы $C=O$, распределяясь между ними практически равномерно. Последнее указывает на возможность образования молекул продукта в виде соответствующего сложного эфира, минуя стадию енольной формы.

1. *Электронная структура и реакционная способность производных акриловой и малеиновой кислот в реакции с алкантиолами* / Ю. В. Танчук, В. М. Гунько, Л. М. Роев, А. А. Корниенко.— Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 5, с. 609—614.
2. *Танчук Ю. В., Корниенко А. А. Взаимодействие 1-декантиола с производными малеиновой и акриловой кислот.*— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 8, с. 1612—1617.
3. *Квантовохимические методы расчета молекул* / Г. А. Щембелов, Ю. А. Устынюк, В. М. Мамаев и др.— М.: Химия, 1980.— 255 с.
4. *Клопман Г. Общая теория возмущений и ее применение к химической реакционной способности.*— В кн.: Реакционная способность и пути реакции / Под ред. Г. Клопмана.— М.: Мир, 1977, с. 63—174.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 541.141:147

ФОТОХИМИЯ АЗИДОСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

В. Я. Починок, В. А. Смирнов, С. Б. Бричкин, Л. Ф. Авраменко, Л. И. Тылтина, Т. Ф. Григоренко, И. А. Ольшевская, В. Н. Скопенко

Ароматические азиды в последние годы находят применение в качестве светочувствительных компонентов в материалах для записи информации [1, 2]. Несмотря на большой интерес к ароматическим азидам, в литературе приведены данные по исследованию азидов, поглощающих в ближней УФ-области спектра, и лишь некоторые работы посвящены

Максимумы длинноволнового поглощения, коэффициенты экстинкции (E , л/моль см) и квантовый выход диссоциации азидосодержащих красителей в этаноле при 20°

Номер соединения	Азидокраситель	$\lambda_{\text{нм}}$	E	Φ_d
I		620	$2,6 \cdot 10^4$	10^{-5}
II		620	$2,5 \cdot 10^4$	10^{-5}
III		578	$3 \cdot 10^4$	10^{-5}
IV		563	$3 \cdot 10^4$	10^{-5}
V		538	$2,5 \cdot 10^4$	10^{-3}
VI		525	$2,5 \cdot 10^4$	10^{-3}
VII		561	$1,05 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-3}$
VIII		557	$1,3 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
IX		572	$1,7 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-3}$

Номер соединения	Азидокраситель	λ_{HM}	E	φ_d
X		563	$1,1 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^{-3}$
XI		577	$1,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
XII		576	$1,5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-2}$
XIII		58	$1,5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-2}$
XIV		666	$2,2 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-3}$
XV		584	$1,8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-2}$
XVI		772	$3,5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-3}$
XVII		770	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-3}$
XVIII		567	$1,5 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^{-3}$

Номер соединения	Азидокраситель	λ , нм	ϵ	Φ_d
XIX		662	$1,8 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-3}$
XX		662	$1,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-3}$
XXI		627	$1,4 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-3}$

синтезу и исследованию азидопроизводных красителей [3—6]. В настоящей работе описан синтез азидопроизводных красителей различных классов и исследованы их светочувствительные свойства в видимой области спектра.

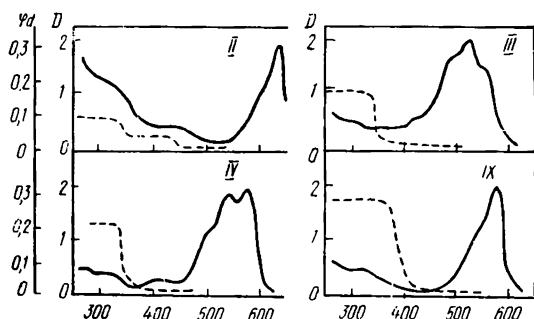
Фотолиз азидов проводили в этанольных растворах концентрации 10^{-3} — 10^{-5} моль/л при комнатной температуре светом ртутной (ДРШ-1000) или ксеноновой (ДКСШ-1000) ламп с набором соответствующих светофильтров. Квантовый выход фотодиссоциации определяли с помощью ферриоксалатного актиметра и термпарного фотометра при возбуждении азидов в максимуме длинноволновой полосы поглощения. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Uniscam SP-800».

Синтезированы и исследованы азидопроизводные трифенилметановых и цианиновых красителей (таблица). Синтез азидов трифенилметановых красителей описан в работах [3, 6], а цианиновых — в [4, 5].

Ранее нами были изучены фотохимические свойства, параазидомалахитового зеленого (I, таблица) и было показано [6], что квантовый выход фотодиссоциации азидной группы Φ_d ступенчато зависит от длины волны возбуждающего света: при комнатной температуре $\Phi_d < 10^{-3}$ в диапазоне 450—600 нм; $\Phi_d = 10^{-2}$ в диапазоне 350—450 нм и $\Phi_d = 0,1$ при $\lambda < 350$ нм. В данной работе исследована зависимость квантового выхода фотолиза азидов красителей II, III, IV, IX от длины волны возбуждающего света. Из рисунка следует, что квантовый выход имеет ступенчатую зависимость от длины волны возбуждающего света для азидов трифенилметанового и карбоцианинового рядов. Такая зависимость однозначно доказывает, что фотодиссоциация азидной группы происходит в синглетном возбужденном состоянии молекулы. Наиболее вероятным механизмом диссоциации является преддиссоционный [6, 7], который заключается в том, что связывающий электронный терм возбужденного состояния, соответствующий распределению электронной энергии по всей молекуле, пересекается с отталкивательным термом N—N связи.

Наибольшее значение квантовый выход имеет в ультрафиолетовой области спектра, там, где азидная группа вносит значительный вклад в электронные переходы всей молекулы. Значение $\Phi_d = 0,1$ — $0,3$ означает, что константа скорости диссоциации сравнима с константой безызлучательной конверсии с высших синглетных уровней, которая

обычно оценивается как 10^{12} — 10^{13} с⁻¹, поэтому и константа скорости диссоциации имеет величину того же порядка 10^{11} — 10^{12} с⁻¹. В таблице представлены квантовые выходы диссоциации азидной группы φ_d при возбуждении молекулы в максимуме длинноволнового поглощения. Как следует из таблицы, в видимой области квантовый выход диссоциации имеет значительно меньшие величины и существенно отличается в различных молекулах. В работе [6] было сделано предположение, что для увеличения квантового выхода диссоциации необходимо увеличивать



Спектры поглощения (сплошная кривая) и зависимость квантового выхода фотодиссоциации от длины волны возбуждения (пунктир) для азидов красителей (номера соответствуют номерам соединений таблицы).

сопряжение азидной группы с фрагментом, ответственным за длинноволновое поглощение в молекуле. Такая закономерность прослеживается на молекулах карбоцианинового ряда: в трикарбоцианинах моноазидозамещение в положении 6 (X) сдвигает полосу поглощения в красную область и увеличивает квантовый выход в несколько раз по сравнению с замещением в положении 5 (VII). Такая же закономерность наблюдается и для диазидосодержащих красителей (XII и IX) — максимальный квантовый выход наблюдается для симметричного 6,6'-диазидотиакробоцианина (XII), то есть красителя, в котором азидные группы находятся в паразимметричном положении по отношению к атому азота в цепи сопряжения, ответственной за длинноволновое поглощение молекулы.

Увеличение полиеновой цепи в красителе уменьшает квантовый выход диссоциации, что, по-видимому, связано с увеличением скорости безызлучательной деградации с нижнего синглетного уровня за счет цис-транс-изомеризации в полиеновой цепи. Замена противоиона I⁻ на BF₄⁻ (XII, XIII) увеличивает квантовый выход, что можно объяснить уменьшением спин-орбитальной связи и, следовательно, уменьшением скорости интеркомбинационной конверсии с первого синглетного уровня на триплетный.

На основании настоящего исследования можно сделать следующие выводы: диссоциацию азидов красителей можно осуществлять видимым светом вплоть до 600 нм; диссоциация ароматических азидов происходит с электронных возбужденных уровней и наиболее вероятным механизмом является преддиссоциация; для увеличения квантового выхода диссоциации необходимо, чтобы азидная группа имела максимальное сопряжение с фрагментом, ответственным за длинноволновое поглощение. Уменьшение безызлучательной деградации электронной энергии также увеличивает квантовый выход диссоциации.

1. *Фотохимические процессы в слоях* / Под ред. А. В. Ельцова.— Л.: Химия, 1978.— 231 с.
2. А. с. 503197 (СССР). Везикулярный материал / Л. Ф. Авраменко, М. С. Бородкина, Т. Ф. Григоренко и др.— Опул. в Б. И., 1976, № 6.
3. *Азидозамещенные трифенилметаны и красители на их основе* / Л. И. Тылтина, Л. Ф. Авраменко, В. С. Куц, В. Я. Починок.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 653—657.
4. *Ольшевская И. А., Починок В. Я., Авраменко Л. Ф.* Синтез и реакции азидов гетероциклических соединений.— Химия гетероцикл. соединений, 1968, № 5, с. 898—901.

5. *Ольшевская И. А., Починок В. Я.* Синтез и реакции азидов гетероциклических соединений. 3. Цианиновые красители на основе азидов бензтиазола и бензимидазола.— Там же, 1974, № 5, с. 640—642.
6. *Фотоллиз азидов.* Фотодиссоциация пара-азидомалахитового зеленого / В. А. Смирнов, С. Б. Бричкин, М. В. Алфимов и др.— Химия высоких энергий, 1979, 13, № 2, с. 156—160.
7. *Смирнов В. А., Алфимов М. В.* Фотодиссоциация органических молекул.— Успехи научной фотографии, 1978, вып. 19, с. 168—177.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Отделение Института химической физики АН СССР,
Черноголовка

Поступила 23.03.83

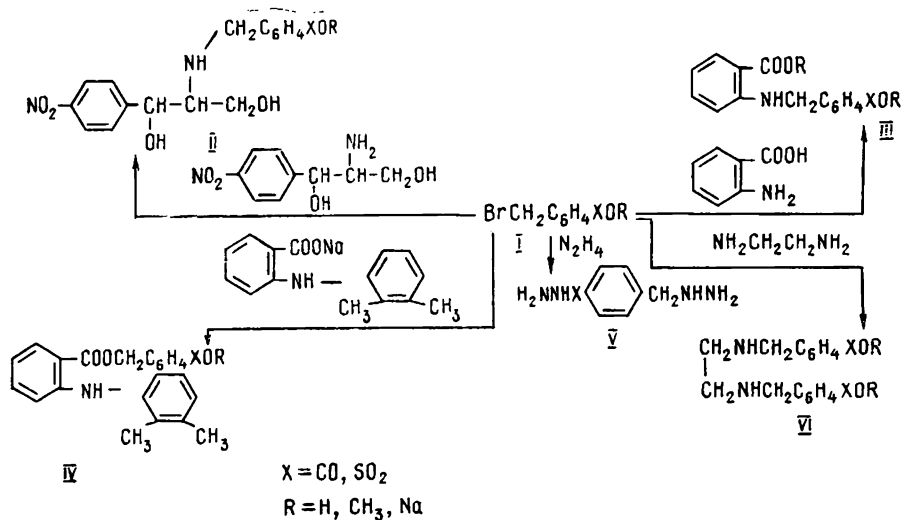
УДК 547.466+581

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ *n*-БРОММЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ И *n*-БРОММЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Л. И. Шевченко, П. С. Пелькис, М. О. Лозинский, В. Н. Калинин

Метилловый эфир *n*-бромметилбензойной кислоты является промежуточным продуктом синтеза антипротеолитического препарата «амбена» — *n*-аминометилбензойной кислоты и его производных [1].

С целью поиска препаратов, обладающих комбинированной активностью — антипротеолитической, антимикробной и противовоспалительной, нами синтезированы соединения, содержащие в молекуле фрагменты «амбена» и известных препаратов антибактериального [2, 3], противовоспалительного [4] и жаропонижающего действия [5, 6]. Изучены реакции метиловых эфиров *n*-бромметилбензойной и *n*-бромметилбензолсульфокислот с 1-(*n*-нитрофенил)-2-амино-1,3-пропандиолом (основание синтетического антибиотика левомицетина — треоамин), антраниловой кислотой и ее *N*-замещенными, а также гидразином и этилендиамином по схеме



Реакцию соединений I с треоамином проводили в этиловом спирте при нагревании, а с антраниловой и мефенаминовой кислотами — в абсолютном изопропиловом спирте в присутствии эквимольного количества триэтиламина.

Соединения II получены с хорошими выходами, растворимы в спирте, диметилсульфоксиде.