

УДК 544.52+544.526.2+547.587.11+544.142.4

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ N-ЗАМЕЩЕННОГО АМИДА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.П. Медяник, Н.В. Гуреева, Н.М. Сторожок, И.П. Поздняков*

ГОУ ВПО «Тюменская государственная медицинская академия»

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: nadegda1012@yandex.ru

С помощью методов оптической спектроскопии, стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследованы продукты фотохимических реакций 1-(N-4'-гидроксифенил-3,3',5'-тритрет-бутил)-5-этилсалициловой кислоты (I). Методом частичного дейтерирования молекул, показано, что они находятся как в несвязанном состоянии, так и в виде комплексов с внутримолекулярной водородной связью. Фотолизу подвергаются свободные фенольные группы амида I, что приводит к образованию фенокислородных радикалов, которые гибнут в реакциях рекомбинации ($k_{\text{рек}} \approx 2,3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); образования радикальных продуктов за счет гомолитического разрушения N-H-связи не установлено.

Ключевые слова:

Амид салициловой кислоты, фотолиз, рекомбинация, ИК-, УФ-спектроскопия, водородная связь.

Key words:

Amides of salicylic acid, photolysis, recombination, IR-, UV-spectroscopy, hydrogen communication.

В последние годы отмечается повышенный интерес к биологически активным производным салициловой кислоты, обладающим способностью поглощать УФ. Ранее были изучены особенности фотохимии салициловой и пара-сульфосалициловой кислот [1, 2]. Целью настоящей работы явилось исследование фотохимических превращений и особенностей структуры N-замещенного амида салициловой кислоты.

Амид салициловой кислоты I (рис. 1) был синтезирован в НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, и использовался без дополнительной очистки.

Известно, что салициловая кислота и ее производные в органических апротонных растворителях образуют как внутримолекулярную (ВВС), так и межмолекулярную водородную связь (МВС) между фенольным гидроксиллом и соседней карбонильной группой [3, 4]. В результате сравнительного анализа ИК-спектров салициловой, ацетилсалициловой кислот и метилсалицилата установлено наличие полосы $\nu(\text{OH})$ 3230 см^{-1} , которая относится к ОН-группе, связанной ВВС, поглощение димеров характеризуется сложным спектром в области 2500...3300 см^{-1} [5].

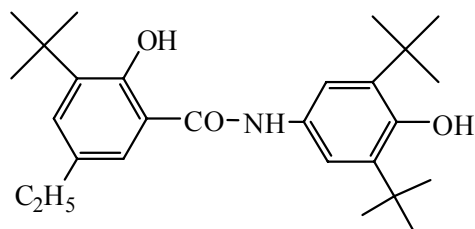


Рис. 1. 1-(N-4'-гидроксифенил-3,3',5'-тритрет-бутил)-5-этилсалициловой кислоты

Для выяснения особенностей структуры и надмолекулярной организации молекул амида I ана-

лизировались ИК-спектры исходного соединения и после частичного дейтерирования в CCl_4 в области 1600...4000 см^{-1} . Регистрация оптических спектров проводилась на спектрофотометре IR Prestige-21 (Модель 206 – 72010), фирмы Шимадзу. Дейтерирование осуществлялось путем растворения соединения в метаноле CD_3OD с последующим выпариванием спирта при 40...50 $^\circ\text{C}$.

На рис. 2 в спектре амида I наблюдается полоса валентных колебаний несвязанной фенольной группы $\nu(\text{OH})$ 3644 см^{-1} , полоса с максимумом 3454 см^{-1} , наличие которой обусловлено присутствием амидной группы $\nu(\text{NH})$, обычно проявляющейся вблизи 3450 см^{-1} [3]. В области 2300...3400 см^{-1} проявляется широкая сложная полоса, которая может являться результатом наложения полос С-Н-связей и фенольной группы $\nu(\text{OH})$, вовлеченной в ВВС и МВС.

При анализе спектра амида I после частичного дейтерирования, наблюдается появление новых полос, относящихся к не связанным ОД и НД группам, имеющим частоты 2686 и 2561 см^{-1} , соответственно. В низкочастотной области спектра обнаруживается новая широкая дуплетная полоса с максимумами 2250 и 2175 см^{-1} , появление которой, свидетельствует о наличии водородных ОД-связей [6]. Соответствующие полосы $\nu(\text{OH})$ ВВС и МВС проявляются на плече интенсивного поглощения С-Н групп вблизи 3100 см^{-1} ($\nu_k(\text{OH})\sqrt{2\nu_k(\text{OD})}$). Следовательно, в области 2300...3400 см^{-1} присутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ ВВС и МВС, которые маскируются поглощением С-Н-групп.

Было показано, что в диапазоне температур 25...70 $^\circ\text{C}$ интенсивность полос в указанной области практически не изменяется, что свидетельствует о высокой прочности образующихся комплексов амида I. При сопоставлении ряда спектров с концентрациями амида 1,0·10⁻²...25,0·10⁻⁴ моль/л, после нормирования на единичную концентрацию

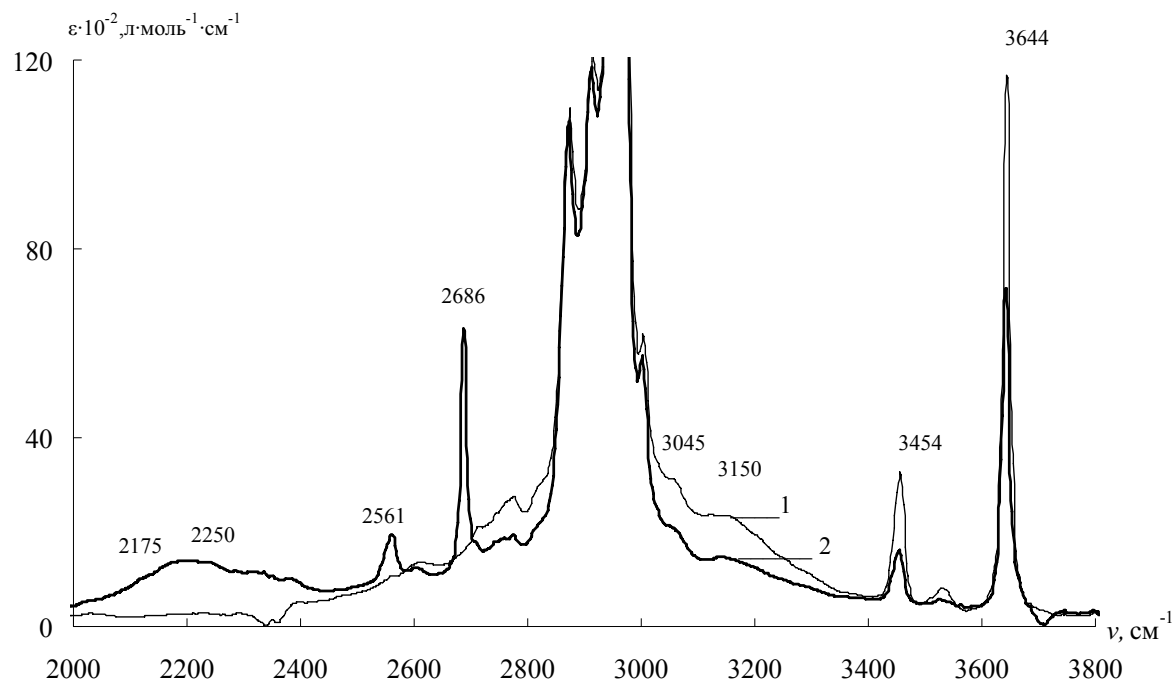


Рис. 2. ИК-спектр амида I (10^{-2} моль · л $^{-1}$) в CCl_4 : 1) исходное соединение; 2) частично дейтерированное по группам (ОН и NH)

С и единичную толщину поглощающего слоя l : $\varepsilon = (\ln(I_0/I))/cl$, где C – концентрация вещества в растворе, l – толщина поглощающего слоя, отмечается незначительное уменьшение интенсивности поглощения $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-H})$ и $\nu(\text{O-H})$, относящихся к комплексам с Н-связью, что также является аргументом, указывающим на прочность образующихся ВВС и МВС.

Известно, что при образовании водородной связи между NH- и O=C-группами происходит сдвиг полосы $\nu(\text{NH})$ комплекса относительно полосы мономера от 14 до 74 см^{-1} [3]. Из рис. 2 видно, что существенного сдвига полос $\nu(\text{NH})$ в спектрах исследуемых соединений не наблюдается. Поэтому, водородная связь по амидной группе и карбонилу, по всей вероятности, не образуется.

Таким образом, анализ распределения спектрального поглощения показал, что, молекулы амида I существуют преимущественно в виде комплексов с ВВС и МВС между фенольным гидроксилом и соседней карбонильной группой. Пространственно затрудненные фенольные группы, по всей вероятности, свободны как в комплексах с ВВС, так и в структурах с МВС.

Регистрация оптических спектров проводилась на спектрофотометре НР 8453 фирмы «Hewlett Packard» в гептане. УФ-спектр амида I характеризуется наличием полос поглощения с максимумами: около 325 и 225 нм; которые относятся соответственно к $\pi\text{-}\pi^*$ и $\pi\text{-}\pi^*$ переходам [7–9].

В работе использована установка лазерного импульсного фотолиза с возбуждением неодимовым Nd:YAG лазером (355 нм) с длительностью импульса 5 нс, площадью засветки 0,03 см^2 и энергией в импульсе 2 мДж (67 мДж/см 2). Принципиальная

схема установки аналогична описанной в [2]. Измерение мощности лазерного излучения проводили по методике [10] с использованием ферриоксалата калия в качестве химического актинометра. Стационарный фотолиз раствора амида в гептане осуществляли серией импульсов лазера.

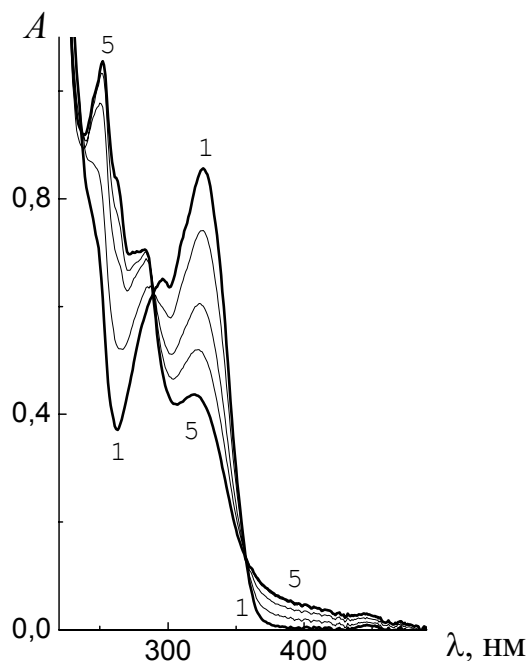


Рис. 3. Оптические спектры поглощения амида I ($3,45 \cdot 10^{-4}$ моль · л $^{-1}$) в гептане после 0, 50, 110, 180 и 250 лазерных импульсов, кривые 1–5 соответственно

При 4 мин облучении растворов амида I в гептане импульсами неодимового лазера происходит

снижение интенсивности полосы поглощения исходного соединения на 325 нм (полоса $n-\pi^*$ -перехода) и 226 нм (полоса $\pi-\pi^*$ -перехода), появление новых полос с максимумами 255, 285 и 370 нм, которые могут быть отнесены к ионизированным молекулам (рис. 3).

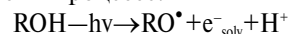
Была исследована зависимость оптического поглощения амида I на 255 и 325 нм, относимого к продуктам и нативным молекулам соответственно, от количества лазерных импульсов, поданных на образец. Показано, что после 650 импульсов подавляющая часть исходного соединения переходит в продукты фотолиза.

Импульсный лазерный фотолиз амида I в гептане

При возбуждении лазерным импульсом (308 нм) обескислороженных водных растворов амидов салициловой кислоты появляется промежуточное поглощение, состоящее из двух полос с максимумами 380 и 510 нм (рис. 4, а), которые исчезают с существенно, разными скоростями (рис. 4, б), что указывает на формирование после лазерного импульса нескольких промежуточных частиц. Время жизни полосы на 510 нм значительно уменьшается в присутствии кислорода, что свидетельствует о ее принадлежности к поглощению I из триплетного T_1 состояния (3I). Основными каналом гибели триплетного состояния является триплет-триплетная (Т-Т) аннигиляция [1, 2]. Известно, что полоса триплет-триплетного поглощения салициловой кислоты в циклогексане имеет максимум 440 нм [1]. Батохромный сдвиг на 70 нм связан, по-видимому, с дополнительным сопряжением за счет введения фенольного заместителя у амидной группы салициловой кислоты и другим типом растворителя.

В присутствии кислорода триплетное состояние 3I быстро исчезает в процессе тушения, что позволяет зарегистрировать еще один, более долгоживущий интермедиат, оптический спектр которого состоит из двух полос поглощения с максимумами 480 и 380 нм (рис. 5, а). Кинетика исчезновения этого поглощения представлена на рис. 5, б.

Известно, что одним из промежуточных продуктов фотоионизации фенолов (РОН) является соответствующий феноксильный радикал $RO^\bullet$ [11], образующийся в процессе:



По всей вероятности, наблюдаемый при фотолизе амида I долгоживущий интермедиат, является феноксильным радикалом $RO^\bullet$.

Сольватированный электрон в гептане поглощает в ИК-области (максимум 1600 нм) [12] и не может быть зафиксирован с помощью использованной в работе установки. Следует отметить, что максимумы полос поглощения $RO^\bullet$ амида I (380 и 480 нм) сдвинуты в красную область по сравнению с незамещенным феноксильным радикалом (290 и 400 нм) [11, 13]. Это связано с наличием иминофенольного заместителя в молекуле I. Известно, что введение ароматических заместителей приводит к батохромному сдвигу полос поглощения феноксильных радикалов, в частности, при переходе от незамещенного феноксильного к радикалам 4-фенилфенола и 4,4'-бифенола, максимум длинноволновой полосы смещается с 400 на 560 и 620 нм, соответственно [14, 15].

Известно, что феноксильные радикалы исчезают преимущественно в реакциях рекомбинации [11]. Кинетика исчезновения поглощения радикала $RO^\bullet$ (380 нм) довольно хорошо описывается законом второго порядка. Линейная зависимость

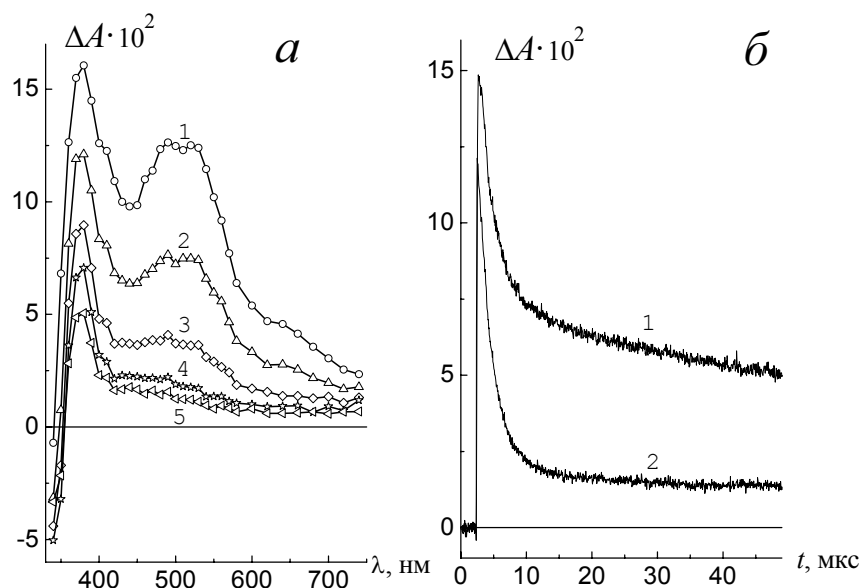


Рис. 4. Спектры промежуточного поглощения (а) при импульсном фотолизе обескислороженного раствора амида I ($3,45 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) в гептане. 1–5 – спектры через 0, 1,6, 4, 10 и 48 мкс после лазерного импульса (2,2 мДж/имп.), соответственно (б) кинетические кривые изменения поглощения при 380 (1) и 510 (2) нм

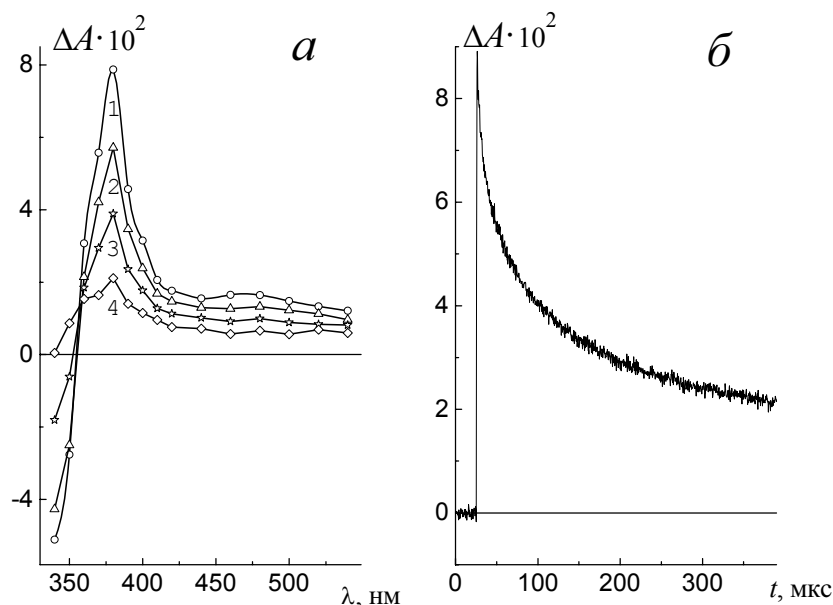


Рис. 5. Спектры промежуточного поглощения (а) амида I ($3,45 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) в гептане при концентрации кислорода в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$. 1–4 – спектры через 3, 12, 90 и 380 мкс после лазерного импульса (2,2 мДж/импульс), соответственно; (б) кинетическая кривая изменения поглощения при 380 нм

наблюдаемой константы скорости (k_{app}^{380}) от амплитуды поглощения (рис. 5) позволяет определить отношение константы скорости рекомбинации феноксильных радикалов, $2k_{\text{рек}}/\varepsilon^{380} = 1,6 \cdot 10^5$ см·с $^{-1}$. Кинетику исчезновения радикала определяли в растворах, содержащих кислород (для ускорения исчезновения поглощения триплетного состояния I), поэтому отсечение на оси ординат (рис. 5, б) отвечает, скорее всего, реакции $\text{RO}^\bullet$ с кислородом. При нормальных условиях концентрация кислорода в растворе гептана равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ [16], что позволяет по отсечению оценить константу скорости

$K_{\text{O}_2} \approx 3,4 \cdot 10^6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, что более чем на 3 порядка ниже диффузионной константы скорости в данном растворителе. Низкие константы скорости реакции с кислородом характерны для феноксильных радикалов [1, 11].

Нетрудно показать, что на начальной стадии фотолиза изменение оптической плотности образца может быть выражено уравнением:

$$B = B_0 + \frac{\varphi_{\text{app}} H_{\text{abs}} (A_\infty - A_0)}{H_0 C_x V} H_{\text{pulse}},$$

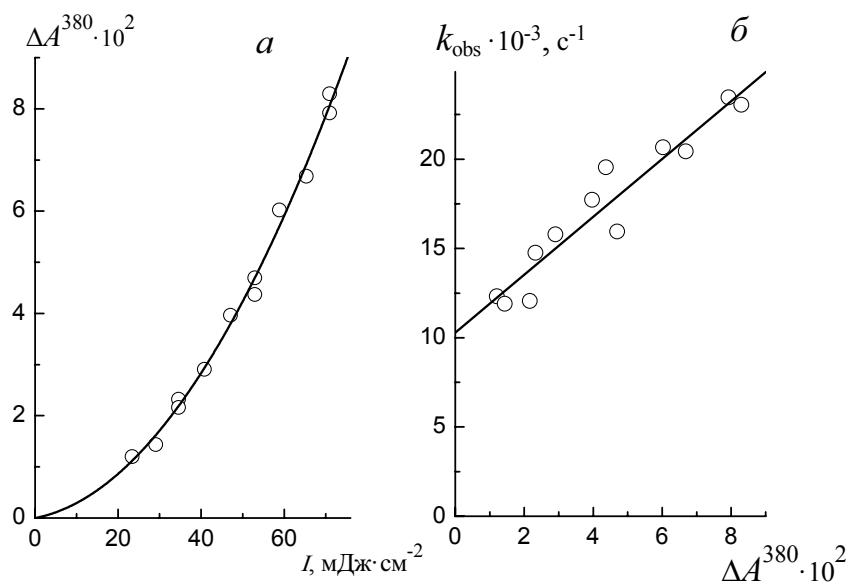


Рис. 6. Зависимость ΔA_{380} (а) от интенсивности лазерного импульса (начальная оптическая плотность на 355 нм равна 0,44) (б) зависимости k_{obs} исчезновения поглощения радикала $\text{RO}^\bullet$ амида I ($3,45 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) от амплитуды сигнала на 380 нм

где φ_{app} — наблюдаемый квантовый выход фотолиза амида I при данной интенсивности лазерного импульса; N_{abs} — число квантов, поглощенных образцом; N_A — число Авогадро, V — объем образца; N_{pulse} — число лазерных импульсов; C_X — начальная концентрация X, A_0 и A_∞ — начальная и конечная оптические плотности образца. Последняя величина может быть оценена из данных рис. 6, б, в предположении 100 % превращения I в продукты фотолиза.

Соответственно, зная величину A_∞ , можно оценить наблюдаемый квантовый выход фотолиза I. При интенсивности лазерного импульса 60 мДж/см² $\varphi_{app} = 0,09$.

Если считать, что при данной интенсивности основным механизмом гибели RO[•] является рекомбинация, то по величине сигнала промежуточного поглощения (380 нм) при данной интенсивности можно оценить коэффициент поглощения RO[•] при 380 нм и, соответственно, константу рекомбинации RO[•] радикалов. Полученное значение $\varepsilon^{380} \approx 2,9 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, близко приведенному для RO[•] салициловой кислоты $\varepsilon^{390} = (2,5 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ (в водном растворе) [1]. Известно, что коэффициенты поглощения феноксилов мало зависят от их строения, расположены в близком интервале

$(2,9 \dots 4,0) \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Константа скорости рекомбинации феноксилов амида I составила $2k_{рек} \approx 4,6 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученное значение соответствует литературным константам рекомбинации феноксилов, образующих сравнительно нестабильные димеры [17]. Скорость рекомбинации RO[•] незамещенной салициловой кислоты существенно выше $2k_{рек} \approx (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (в водном растворе) [1], порядок константы типичен для бимолекулярной гибели феноксильных радикалов [17]. Снижение активности феноксилов у N-замещенных амидов салициловой кислоты в процессах димеризации обусловлен стерическими факторами и другим растворителем.

Выводы

УФ-облучение N-замещенного амида салициловой кислоты, молекулы которого, организованы в комплексы с водородной связью, вызывает фото-превращение свободных фенольных гидроксильных, N-H группы подвергаются возбуждению, но не ионизации. Фотолиз приводит к образованию феноксильных радикалов RO[•], которые гибнут в процессе рекомбинации по закону 2-го порядка с константой скорости $k_{рек} \approx 2,3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поздняков И.П., Соседова Ю.А., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Бажин Н.М. Фотохимия аниона салициловой кислоты в водном растворе // Известия РАН. Сер. Химия. — 2007. — Т. 7. — № 7. — С. 1270–1276.
2. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Vauthey E. Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. — 2006. — V. 181. — № 1. — P. 37–43.
3. Ли Хоа, Хайкин С.Я., Чулановский В.М. Влияние Н-связи на первую и вторую производные функции дипольного момента (группы NH вторичных аминов, группы OH спиртов и фенолов) // В кн.: Молекулярная спектроскопия. — Вып. 2. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. — С. 18–30.
4. Румынская И.Г., Шрайбер В.М. Температурное поведение и природа уширения полос $\nu(\text{OH})$ в некоторых системах с водородной связью // В кн.: Молекулярная спектроскопия. — Вып. 7. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. — С. 132–150.
5. Нагибина Т.И., Смолянский А.Л., Шейх-Заде М.И. Сравнительная характеристика протондонорной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот // Журнал общей химии. — 1982. — Т. 52. — № 4. — С. 754–759.
6. Ангармонические эффекты в спектрах комплексов с водородной связью / Щепкин Д.Н.; Ленинград. Ленинградский ун-т. — Ленинград, 1987. — 86 с. — Рус. — Деп. в ВИНТИ 1987, № 7511 — В87.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — 248 с.
8. Преч Э., Бюльман А.К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Перев. с англ. под ред. Б.Н. Тарасевича. — М.: Мир, 2006. — 438 с.
9. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006. — 683 с.
10. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. — М.: Изд-во Московского ун-та, 2004. — 125 с.
11. Худяков И.В., Кузьмин В.А. Короткоживущие феноксильные и семихиноновые радикалы // Успехи химии. — 1975. — Т. 44. — № 10. — С. 1748–1774.
12. Пикаев А.К., Кабачи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Импульсный радиолиз и его применение. — М.: Атомиздат, 1980. — 280 с.
13. Land E.J., Ebert M. Pulse radiolysis studies of aq. Phenol-water elimination from Digydroxycyclohexadienyl Radicals to form Phe-nox-yl // Trans. Far. Soc. — 1967. — 63. — № 63. — P. 1181–1190.
14. Sarakha M., Bolte M., Burrows H.D. The photo-oxidation of 2,6-dimethylphenol and monophenylphenols by uranyl ion in aqueous solution // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. — 1997. — 107. — № 107. — P. 101–106.
15. Das T.N. Absorption spectra, pKa, and reduction potential of phenoxyl radical from 4,4'-biphenol in aqueous medium // J. Phys. Chem. A. — 2001. — V. 105. — № 105. — P. 5954–5959.
16. Hesse P.J., Battino R., Scharlin P., Wilhelm E. Solubility of gases in liquids 20 solubility of He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in n-alkanes n-C₇H₁₆ (6 ≤ l ≤ 16) at 298.15 K // J. Chem. Eng. — 1996. — № 41. — P. 195–201.
17. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. — М.: Наука, 1988. — 247 с.

Поступила 07.02.2011 г.