

УДК 541.141.5; 544.526.1; 547.786.31; 547.236

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ 2-АЗИДОБЕНЗОФЕНОНА

Синягина Д.Ю.

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Нижний Новгород, Россия (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5), e-mail: darja.sinjagina@rambler.ru

Показано, что фотохимический распад 2-азидобензофенона в ацетонитриле существенно отличается от термораспада в аналогичных условиях. При исследовании фотолиза 2-азидобензофенона в ацетонитриле спектральными и хроматографическими методами установлено, что облучение растворов светом ртутно-кварцевой лампой низкого давления (254 нм) ведет к образованию 3-фенилантранила. При малых временах облучения – изменения в электронных спектрах поглощения реакционной смеси сопровождаются сохранением изобестической точки. Однако продолжительное облучение приводит к вторичному фотолизу 3-фенилантранила. Если при термоллизе 2-азидобензофенона в инертных растворителях идет образование 3-фенилантранила, а затем 9(10H)-акридона, то при фотолизе 2-азидобензофенона и распаде 3-фенилантранила образование 9(10H)-акридона обнаружено не было. Предполагаемые продукты фотолиза были синтезированы встречными методами.

Ключевые слова: 2-азидобензофенон, фотоциклизация, 3-фенилантранил, 9(10H)-акридон.

THE 2-AZIDOBEZOPHENONE PHOTOCYCLIZATION PECULIARITIES

Sinjagina D.Y.

N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia (603950, Nizhni Novgorod, av. Gagarin, 23/5), e-mail: darja.sinjagina@rambler.ru

We have found that photolysis of 2-azidobezophenone in acetonitrile greatly differs from the azide thermolysis in the same circumstances. Spectra and chromatographic methods have shown that 2-azidobezophenone in acetonitrile gives 3-phenylanthranil under irradiation at 254 nm. In the case of small irradiation times the changes in the electronic spectra of the reaction mixture under study are accompanied by the isobestic point appearance. However, the prolonged irradiation gives the secondary photolysis product, 3-phenylanthranil. If there has place the 3-phenylanthranil formation in the course of the 2-azidobezophenone thermolysis in inert solvents, the last reaction is accompanied by 9(10H)-acridone formation, then after photolysis of 2-azidobezophenone and decomposition of 3-phenylanthranil the 9(10H)-acridone formation is not observed. The proposed photolysis products were synthesized by counter methods.

Keywords: 2-azidobezophenone, photocyclization, 3-phenylanthranil, 9(10H)-acridone.

Введение

Особенности строения антранилов позволяют использовать их в качестве исходных реагентов для синтеза разнообразных гетероциклических соединений, в том числе лекарственных препаратов, регулирующих деятельность ЦНС [3] ряда 1,4-бенздиазепинов и хинолинов.

Одним из методов получения антранилов является термическая циклизация *орто*-замещенных арилазидов с карбонильной группой в заместителе. Однако продукты циклизации часто термолабильны [1] и разрушаются в ходе синтеза, что существенно уменьшает их выходы. Этот недостаток отсутствует в фотохимических реакциях, но образование радикалов, или других интермедиатов в возбужденном состоянии, часто также усложняет механизм фотолиза.

Цель исследования

Исследование возможности фотохимического синтеза антралинов на примере 3-фенилантравила (3-ФА), образующегося при фотолизе 2-азидобензофенона (2-АВФ).

Материал и методы исследования

Азид и предполагаемые в рамках схемы продукты фотолиза получены встречным синтезом [2; 5]. Подтверждение структуры и чистоты этих соединений проводили методами газовой хромато-масс-спектрометрии (Thermo Electron Trace GC Ultra/DSQII), ИК-спектроскопии (Shimadzu IR Prestige-21), высокоэффективной жидкостной хроматографии (Shimadzu LC-20, колонка С-18 и градиентное элюирование смесью – этанол : 0,01%-ная фосфорная кислота, с ее линейным уменьшением от 65,5% до 0% за 20 минут, и далее 25 мин только этанолом), по времени удержания и соответствия спектру поглощения, и электронной спектроскопии (Analytik Jena Specord 40) [2; 5]. Фотолиз в ацетонитриле проводили светом ртутно-кварцевой лампы низкого давления БУФ-15.

Результаты исследования и их обсуждение

По литературным данным, основными продуктами термоллиза 2-АВФ являются 3-ФА [1] и термически стабильный 9(10Н)-акридон (АСР) [4]. На основании приведенных схем термоллиза азидов предложена предварительная схема фотолиза 2-АВФ в инертных растворителях (рис. 1).

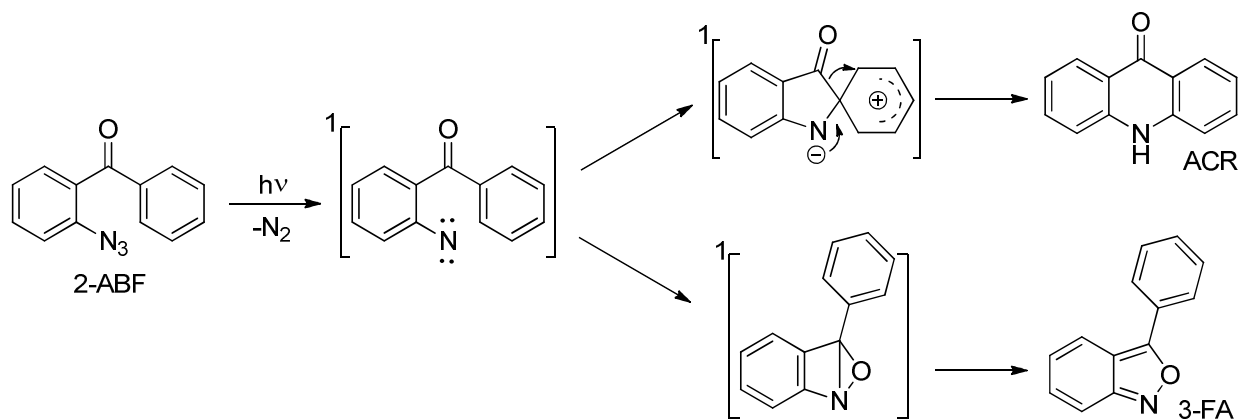


Рис. 1. Схема фотолиза 2-азидобензофенона.

При анализе электронных спектров поглощения азидов и предполагаемых продуктов фотолиза определены характеристические для этих соединений полосы поглощения. В диапазоне 200–500 нм 2-АВФ имеет одну полосу поглощения с максимумом при 250 нм, 3-ФА полосы поглощения при 248, 254 и 345 нм, а АСР при 250, 380 и 400 нм соответственно. Таким образом, рост, при фотолизе, полос поглощения при 345 нм свидетельствует об образовании 3-ФА, а при 380, 400 нм – об образовании АСР (рис. 2).

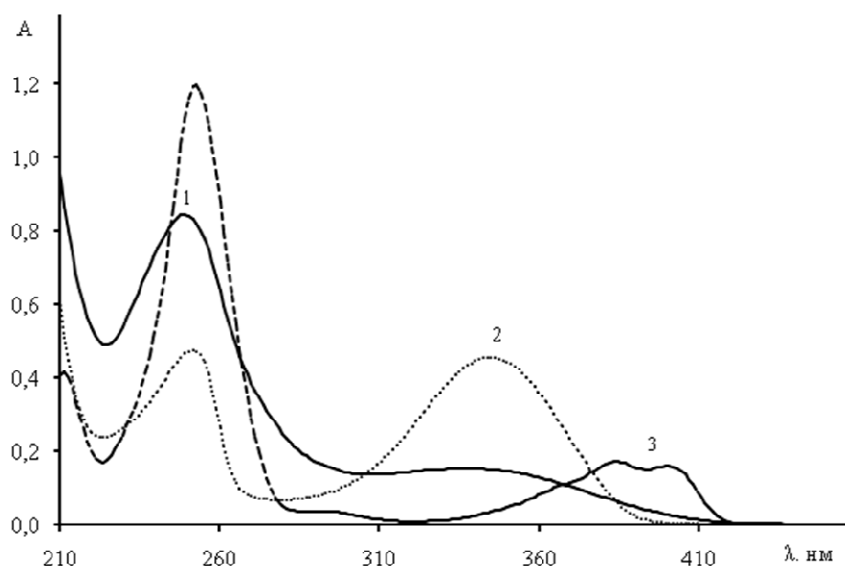


Рис. 2. Электронные спектры поглощения:
1 – 2-азидобензофенона (2-ABF);
2 – 3-фенилантрацила (3-ФА);
3 – 9(10Н)-акридон (АСР) в ацетонитриле.

Облучение растворов (5.2×10^{-5} моль/л) со временами менее 20 с, с сохранением изобестической точки, вело к увеличению оптической плотности полосы поглощения с максимумом при 345 нм, отнесенной к поглощению образующегося 3-ФА. При продолжении облучения оптическая плотность этой полосы уменьшалась, изобестическая точка не сохранялась, однако роста длинноволновой полосы поглощения АСР обнаружено не было. Очевидно, что фотолиз 2-ABF приводил к образованию светочувствительного, распадающегося при облучении 3-ФА (рис. 3).

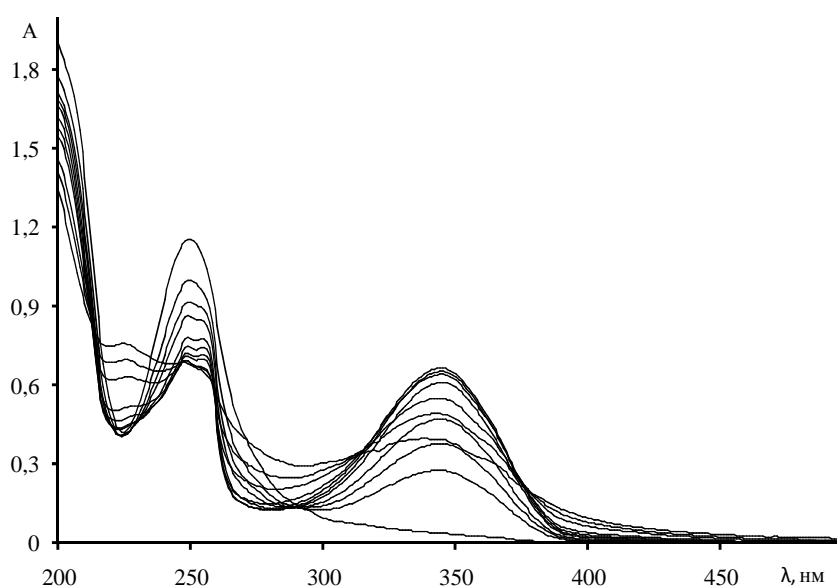


Рис. 3. УФ-спектры поглощения продуктов фотолиза 2-азидобензофенона в ацетонитриле.

При использовании в качестве аналитической длины волны максимума поглощения 3-ФА (345 нм) была построена кинетическая зависимость изменения оптической плотности от времени облучения. Экстремальный характер кинетической зависимости подтверждает вторичный фотолиз образующегося 3-ФА (рис. 4).

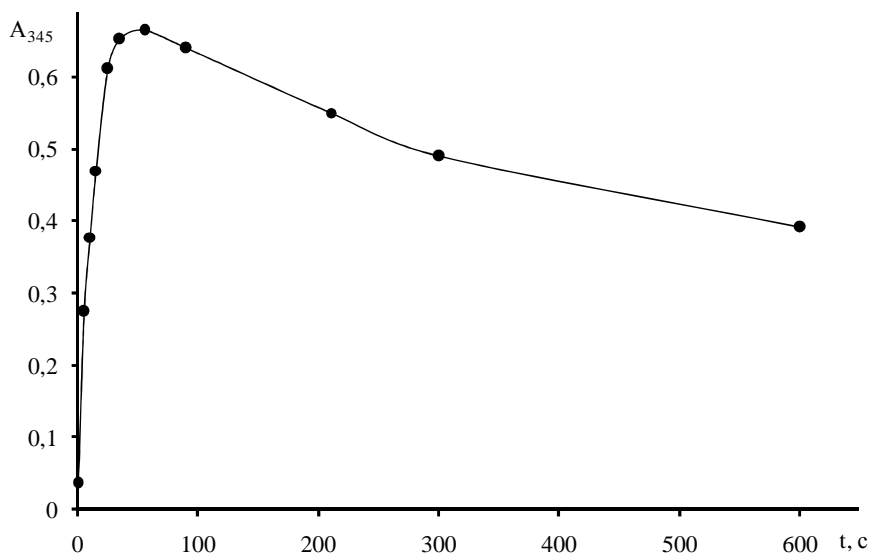


Рис. 4. Кинетическая кривая фотолиза 3-фенилантранила в ацетонитриле.

Полученные результаты подтверждает анализ данных хроматографического разделения реакционной смеси. Установлено, что в ходе фотолиза 2-ABF в ацетонитриле с концентрацией 5×10^{-3} моль/л и выходами, близким к количественным, идет образование 3-ФА (рис. 5). Образование АСР обнаружено только при длительном (более 1 часа) облучении в следовых количествах.

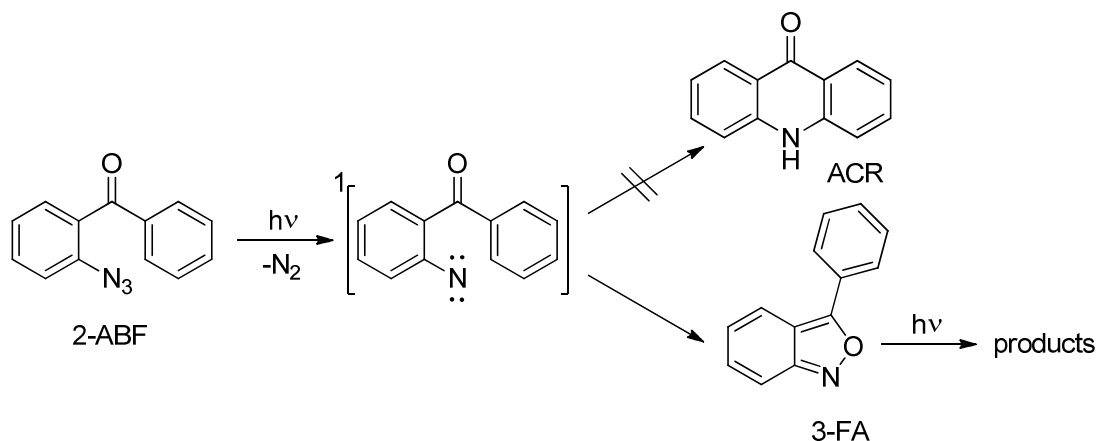


Рис. 5. Схема фотолиза 2-азидобензофенона.

Выводы

При исследовании фотолиза 2-ABF обнаружено образование 3-ФА в качестве

основного продукта реакции, который, вследствие высокой светочувствительности, подвергается вторичному фотолизу. Однако, в отличие от термолиза, фотолиз как 2-АВФ, так и образующегося 3-ФА не приводил к образованию АСР.

Список литературы

1. Будруев А.В., Синягина Д.Ю., Кузмичева О.А. Синтез 2,1-бензизоксазол-3(1н)-она при внутримолекулярной фотохимической циклизации 2-азидобензойной кислоты // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. – № 4 (1). – С. 129–134.
2. Budruev A., Sinjagina D., Scobeleva S. Photocyclization of 2-azidobenzophenone//16th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (1-30 November 2012) ECSOC-16.
3. Eswaran S.V. Isoxazoles, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, J.E. Dowling (ed.) // Interscience, New York. – 1999. – Vol. 49 (2). – P. 174.
4. Hall J.H., Behr F.E., Reed R.L. Cyclization of 2-azidobenzophenones to 3-phenylanthranils. an example of an intramolecular 2,3-dipolar addition // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94. – № 14. – P. 4952-4958.
5. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, Jie-Jack Li. John Wiley & Sons (ed.) // Hoboken. New York. – 2011. – P. 688.

Рецензенты:

Зеленцов С.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой фотохимии и спектроскопии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород.

Князев А.В., д.х.н., профессор химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород.