

Посвящается академику Б. А. Трофимову в связи с его 70-летием

**И. К. Петрушенко, К. Б. Петрушенко*, В. И. Смирнов, Е. Ю. Шмидт,
А. И. Михалева**

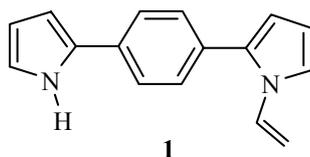
ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ КОРОТКОЖИВУЩИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПИРРОЛИЛБЕНЗОЛОВ

Методом наносекундного лазерного фотолиза изучена реакция депротонирования катион-радикалов 4-(1-винил-2-пирролил)-1-(2-пирролил) бензола. Определены бимолекулярные константы скорости переноса протона к гетероциклическим основаниям. Проведен анализ выходов конечных продуктов катион-радикальной реакции 4-(1-винил-2-пирролил)-1-(2-пирролил)бензола в присутствии и отсутствие оснований. Сопоставление результатов импульсного и стационарного фотолиза показало, что ингибирование катион-радикальной реакции основаниями происходит на стадии образования катион-радикалов.

Ключевые слова: 4-(1-винил-2-пирролил)-1-(2-пирролил)бензол, катион-радикал, депротонирование, наносекундный лазерный фотолиз.

В литературе отмечается, что при электрополимеризации пирролов в присутствии малых количеств воды или оснований полимеры имеют более высокую проводимость, чем полученные в сухом ацетонитриле. Причину этого явления связывают с увеличением кислотности среды на стадии ароматизации дигидродимеров дикатионов, образующихся в результате спаривания катион-радикалов (КР). В кислых условиях пиррол протонируется и затем может реагировать с исходным мономером по положениям 2 или 3, давая дефекты в виде несопряженных олигомеров. Для предотвращения образования таких дефектов необходимо как можно быстрее депротонировать дикатионы и удалять образующиеся протоны [1, 2]. Вместе с тем введение оснований может полностью ингибировать процесс полимеризации из-за депротонирования исходных катион-радикалов. Схожие проблемы могут возникать и в процессе образования полисопряженных систем на основе дипирролилбензолов при их химическом, электрохимическом или фотохимическом окислении.

В настоящей работе на примере 4-(1-винил-2-пирролил)-1-(2-пирролил)бензола (**1**) методом наносекундного лазерного фотолиза (НЛФ) изучено депротонирование КР молекулы **1** ($1^{+\bullet}$) рядом гетероциклических оснований (**B**) в среде ацетонитрила.



В качестве окислителя применяли CHCl_3 . Как основания использовали азолы **B** (в скобках приведены значения pK_{BH^+} по данным [3]): 4-бромпиразол (6.3), индазол (7.1), пиразол (8.8), 3-метилпиразол (9.8), 3,5-диметилпиразол (10.9), бензимидазол (12.7), 2-метилбензимидазол (13.6), имидазол (14.6) и 2-метилимидазол (15.8). Реакции проводили в среде MeCN.

КР **1** получали фотохимически, методом НЛФ по схеме:

Схема 1		
$\mathbf{1} + h\nu_a \rightarrow \mathbf{1}^*$,	поглощение света, I_{abs}	1.1
$\mathbf{1}^* \rightarrow \mathbf{1}$,	внутренняя конверсия, k_{ic}	1.2
$\mathbf{1}^* \rightarrow \mathbf{1} + h\nu_f$,	флуоресценция, k_{rad}	1.3
$\mathbf{1}^* \rightarrow \mathbf{3}\mathbf{1}$,	интеркомбинационная конверсия, k_{isc}	1.4
$\mathbf{1}^* + \text{R-Cl} \rightarrow \mathbf{1}^{+\bullet} + \mathbf{R}^\bullet + \text{Cl}^-$,	перенос электрона, k_q	1.5
$\mathbf{1}^{+\bullet} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{1}^\bullet + \mathbf{BH}^+$,	перенос протона, k_r	1.6
$\mathbf{1}^{+\bullet} \rightarrow \mathbf{P600}$	другие реакции, k_p	1.7

Выбор оснований диктовался:

1. Достаточно широким диапазоном значений pK_{BH^+} при относительной однородности гетероциклического ряда;

2. Отсутствием поглощения на длине волны лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм), что давало возможность возбуждать только исследуемое вещество;

3. Более высоким положением уровней энергии низших возбужденных синглетных и триплетных состояний оснований **B** относительно уровней энергии соответствующих состояний соединения **1**. Такое относительное расположение уровней энергии делает маловероятным тушение электронов-возбужденного состояния соединения **1** по механизму переноса энергии;

4. Более высокими, чем у соединения **1**, значениями потенциалов ионизации молекул **B**. В связи с этим, перенос электрона от используемых гетероциклических оснований к КР **1**: $\mathbf{1}^{+\bullet} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{1} + \mathbf{BH}^{+\bullet}$, является термодинамически не выгодным.

Формально-кинетический анализ схемы 1 для случая нестационарного возбуждения при экспериментальных условиях $k_{\Sigma} > k_L$ и в предположении, что концентрация соединения **1** не меняется и катион-радикалы расходуются только по реакции 1.6, приводит к следующему выражению для зависимости концентрации катион-радикалов от времени:

$$[\mathbf{1}^{+\bullet}](t) = \frac{\alpha k_q [\text{R-Cl}]}{k_{\Sigma} k_L} \cdot [\mathbf{1}](0) [\exp(-k_r t) - \exp(-k_L t)],$$

где: $k_{\Sigma} = k_0 + k_q [\text{R-Cl}]$, с^{-1} ; $k_L = 10^8 \text{ с}^{-1}$ – обратная величина длительности лазерного импульса на высоте $1/e$; $k_r = k_p + k_{\text{H}^+}[\mathbf{B}]$; α – постоянная, характеризующая поглощательную способность вещества, геометрию облучения образца и мощность лазера, с^{-1} .

Проведенный анализ показывает, что время введения катион-радикалов в реакцию описывается нарастающим участком кинетической кривой и определяется длительностью лазерного импульса, т. е. может рассматри-

ваться как "мгновенное". Спад кинетической кривой определяет наблюдаемую псевдомолекулярную константу скорости переноса протона k_r (1.6).

Пример "тушения" КР **1** имидазолом по реакции 1.6 представлен на рис. 1. Значения k_r для всех оснований определяли из кинетики затухания оптической плотности в максимуме поглощения КР **1** при нескольких концентрациях основания (рис. 1). Для того чтобы обеспечить псевдомолекулярный характер реакции, минимальная концентрация основания выбиралась не менее, чем с восьмикратным избытком над концентрацией образовавшегося при фотолизе КР **1**. Бимолекулярные константы скорости k_H^+ были определены для каждого основания из тангенса углов линейных зависимостей k_r от концентрации оснований **B**.

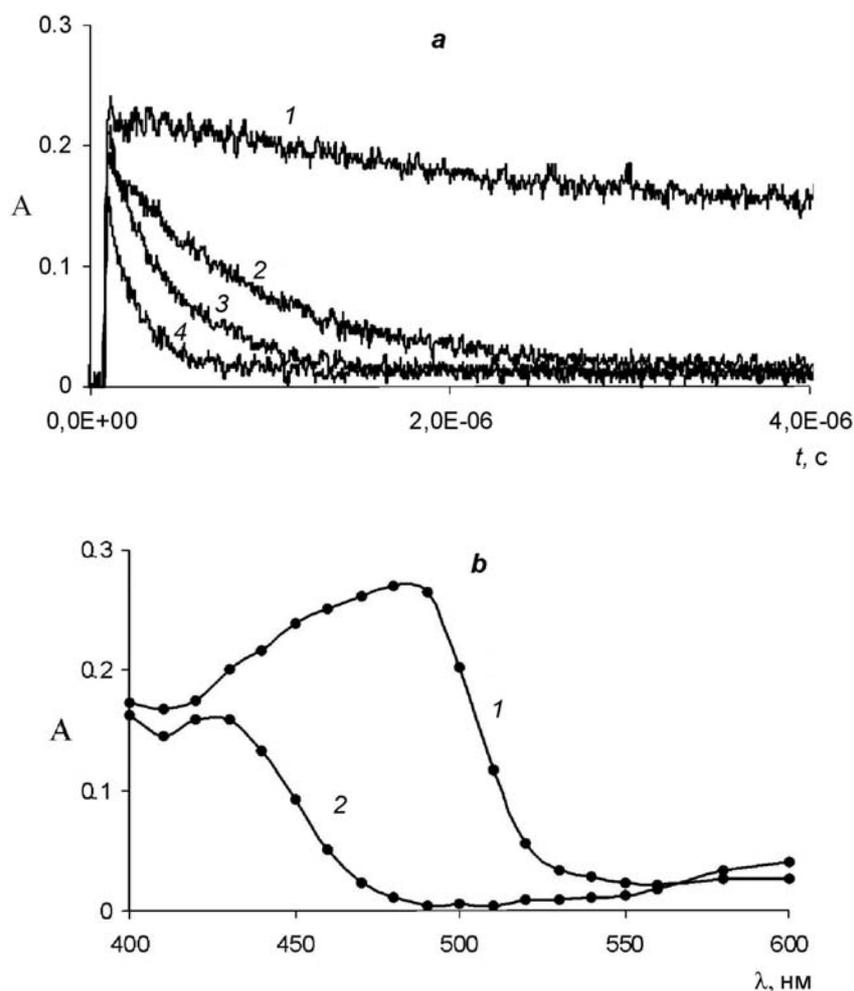


Рис. 1. Лазерный фотолиз системы соединение **1** + имидазол в среде MeCN + CHCl₃ (10% об.):
a – изменение оптической плотности в максимуме поглощения КР **1**^{••} от времени при концентрациях имидазола: 1 – 0; 2 – $8 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3 \cdot 10^{-3}$; 4 – 10^{-2} моль/л; *b* – спектр поглощения, полученный: 1 – непосредственно после возбуждения (КР **1**), 2 – спустя 2.5 мкс (нейтральный радикал **1**). Концентрация имидазола – $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

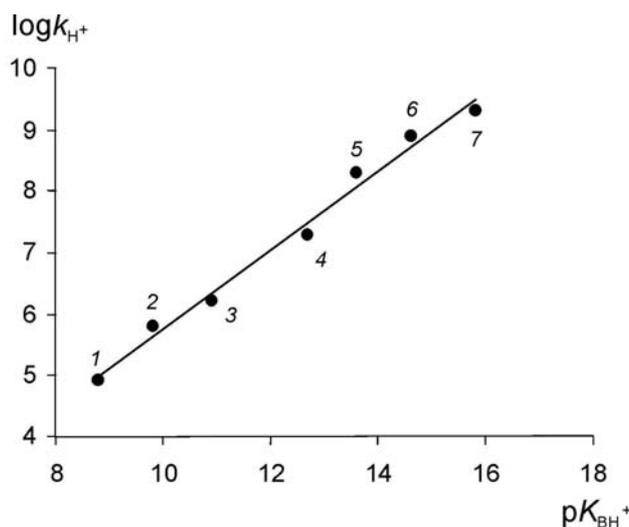
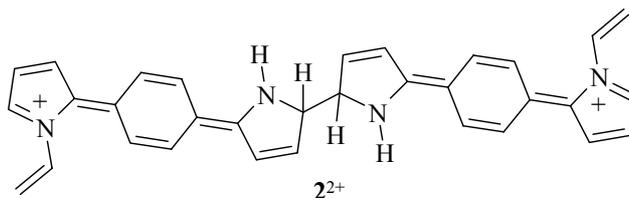


Рис. 2. Зависимость бимолекулярной константы скорости переноса протона в реакции $I^{+\bullet} + B$ в MeCN от pK_{BH^+} оснований: 1 – пиразол, 2 – 3-метилпиразол, 3 – 3,5-диметилпиразол, 4 – бензимидазол, 5 – 2-метилбензимидазол, 6 – имидазол, 7 – 2-метилимидазол.
 $y = 0.6443x - 0.6916$; $R^2 = 0.9873$

Наблюдается линейная зависимость между $\log k_{H^+}$ и pK_{BH^+} оснований (рис. 2). При $pK_{BH^+} = 15.8$ (2-метилимидазол) значение k_{H^+} становится близким к диффузионному пределу, что, согласно [3], позволяет оценить $pK_1^{+\bullet}$ в MeCN как ≥ 16 .

Ранее [4] нами было обнаружено, что при стационарном фотолизе дипирролилбензолов в присутствии хлорметанов образуются окрашенные продукты олигомерной природы с $\lambda_{max} \approx 610$ нм (в дальнейшем продукт **P600**), генетически связанные с катион-радикалами (схема 1, 1.7). Специально природа олигомеров в работе [4] не изучалась. Отметим, что очень близкую форму полосы поглощения в видимой области ($\lambda_{max} = 680$ нм) имеет дикатион 2,2':5',2'':5'',2'''-кватерпиррола, полученный в результате спаривания по α -положениям двух катион-радикалов 2,2'-бипиррола (CR–CR-механизм) при электрохимическом и фотохимическом (в присутствии CCl_4) окислении 2,2'-бипиррола в MeCN [2]. При фотохимической полимеризации 2,2'-битиофена и 2,2':5',2'':5''-тертиофена в среде MeCN в присутствии CCl_4 как электроноакцептора также зарегистрировано образование окрашенных продуктов реакции, которые в соответствии с ЯМР исследованиями рассматривались как частично протонированные по α -положениям наноразмерные α -связанные олигомеры [5].

Родственный характер обсуждаемых гетероциклических соединений и близкие фотохимические условия экспериментов позволяют нам с большой долей вероятности полагать, что продукт **P600** имеет структуру дикатиона дигидродимера 4-(1-винил-2-пирролил)-1-(2-пирролил)бензола (2^{2+}).



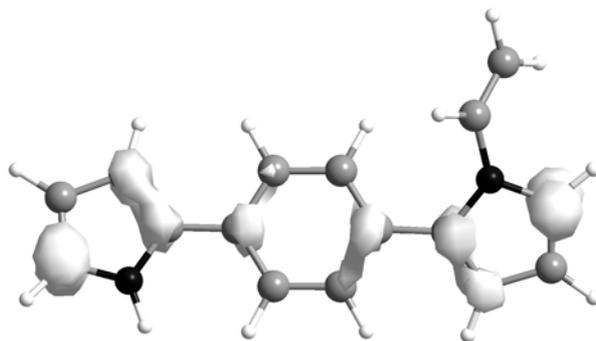


Рис. 3. Оптимизированная геометрия (UB3LYP/6-31+ G (d)) и распределение спиновой плотности (изоспин 0.005) КР **1**.

Возможность образования дигидродимера 2^{2+} при димеризации $1^{+\bullet}$ по CR–CR-механизму подтверждается высокими значениями рассчитанных спиновых плотностей на атомах α -углерода пиррольных циклов (0.237 для незамещенного пиррольного цикла и 0.243 для пиррольного цикла с N-винильным заместителем) (рис. 3).

Эксперименты, которые, с одной стороны, подтверждают связь катион-радикалов с продуктом **P600**, и, с другой стороны, демонстрируют ингибирование катион-радикальных реакций соединения **1** основаниями, представлены на рис. 4.

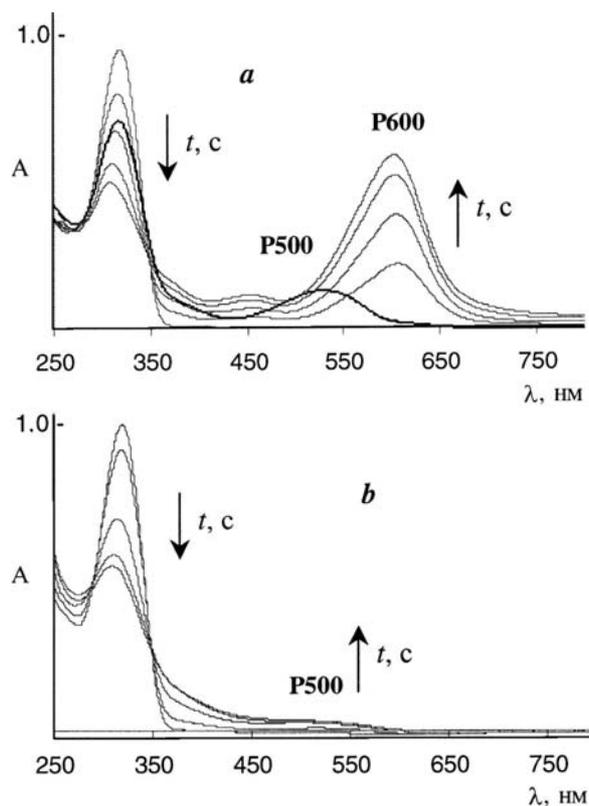


Рис. 4. Зависимость спектра поглощения системы соединение **1** ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + CHCl_3 (10% об.) в MeCN от времени облучения: *a* – в отсутствие имидазола (основание добавлялось после окончания фотолиза); *b* – имидазол ($3 \cdot 10^{-3}$) вводился непосредственно перед фотолизом. Время облучения растворов – 115 с

В первом эксперименте стационарное фотохимическое окисление **1** CHCl_3 проводилось в отсутствие основания. Титрование полученного после окончания фотолиза раствора основанием приводит к полному исчезновению полосы поглощения продукта **P600** и появлению новой полосы поглощения с максимумом при 525 нм (**P500**, рис. 4a).

Во втором эксперименте основание вводилось непосредственно перед фотолизом. Присутствие основания в фотолизуемом растворе практически полностью устраняет образование продукта **P600**, как и в первом случае, однако продукт **P500** образуется только в следовых количествах (рис. 4b).

В обоих случаях растворы имели одинаковые концентрации и облучались один и тот же период времени. Соотношение выходов продукта **P500** в экспериментах А и В и результаты НЛФ по депротонированию доказывают ингибирование катион-радикальной реакции на стадии образования катион-радикала **1⁺**.

Полученная информация показывает необходимость деликатного подхода к подбору силы и концентрации оснований при проведении катион-радикальных синтезов полисопряженных полимеров и может быть полезна при рассмотрении других пирролсодержащих мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения **1** по реакции Трофимова описан в работе [4]. MeCN и CHCl_3 фирмы Merck Uvasol (99.9 %) применяли без дополнительной очистки. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 35. Спектрально-кинетические свойства короткоживущих продуктов исследовали на установке лазерного фотолиза (НЛФ) [6]. Возбуждение образцов проводили в кварцевой кювете $1 \times 1 \text{ см}^2$ N2-лазером АИЛ-3 (энергия в импульсе – 10^{-3} Дж, длительность импульса света на полувысоте – 7 нс). Непосредственно перед экспериментом образцы освобождали от кислорода воздуха пропуская аргон в течение 20 мин. В качестве источника для стационарного возбуждения использовали ртутную лампу ДРШ-500 со светофильтром, выделяющим свет с λ_{max} 313 нм.

Расчет равновесной структуры и спиновой плотности КР-**1** проводили методом DFT B3LYP// 6-31 + G(d), входящим в пакет программ GAUSSIAN 2003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Sadki, Phil. Shcottland, N. Brodie, G. Sabourand, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 283 (2000).
2. L. Guyard, P. Napiot, P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **B**, **101**, 5698 (1997).
3. К. Б. Петрушенко, А. И. Вокин, В. К. Турчанинов, С. Е. Коростова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 41 (1988).
4. И. К. Петрушенко, В. И. Смирнов, К. Б. Петрушенко, Е. Ю. Шмидт, Н. В. Зорина, Ю. Ю. Русаков, А. М. Васильцов, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, *ЖОХ*, **77**, 1307 (2007).
5. M. Fudjitsuka, T. Sato, H. Segava, T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **69**, 309 (1995).
6. К. Б. Петрушенко, В. К. Турчанинов, А. И. Вокин, Ю. Л. Фролов, *Теор. эксперим. химия*, **17**, 103 (1981).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033
e-mail: smirnov@irioch.irk.ru

Поступило 23.04.2008