

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА ВЫХОДЫ ПРОДУКТОВ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. В. Будруев^a, *, М. А. Гиричева^a, Д. А. Давыдов^a, А. В. Покровская^a, А. Л. Пронина^a

^aНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
пр. Гагарина, 23/5, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321060048

В органическом синтезе ароматические азиды используются в качестве генераторов высокоактивных короткоживущих интермедиатов [1–4]. Первая стадия реакции включает образование арилнитренов, мультиплетность которых определяет направление последующих стадий реакции.

Образование при фотолизе 2-азидобензойной кислоты 1 3Н-азепин-2(1Н)-он-3-карбоновой кислоты 2, 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она 3 и 2-амино-бензойной кислоты 4 иллюстрирует сложность фотохимических реакций ароматических азидов [5].

Азепин 2 образуется при нуклеофильном присоединении воды к 1,2-дидегидроазепину С – продукту электроциклической перегруппировки синглетного нитрена А, в то время как 2-амино-бензойная кислота 4 является продуктом реакций

триплетного нитрена D. Внутримолекулярная 6π -электроциклизация (6π -ERC) синглетного нитрена ведет к образованию 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она 3 (Схема 1).

Введение в реакционную смесь соединений, облегчающих интеркомбинационную конверсию синглетного нитрена А в триплетное состояние D (*isc*), например, соединений, содержащих атомы тяжелых элементов (НА), может привести к изменению направления реакции [6, 7]. Цель работы состояла в проверке возможности изменения выходов продуктов реакции при добавке соединений, содержащих атомы тяжелых элементов, не образующие устойчивых комплексов с интермедиатами фотолиза азода.

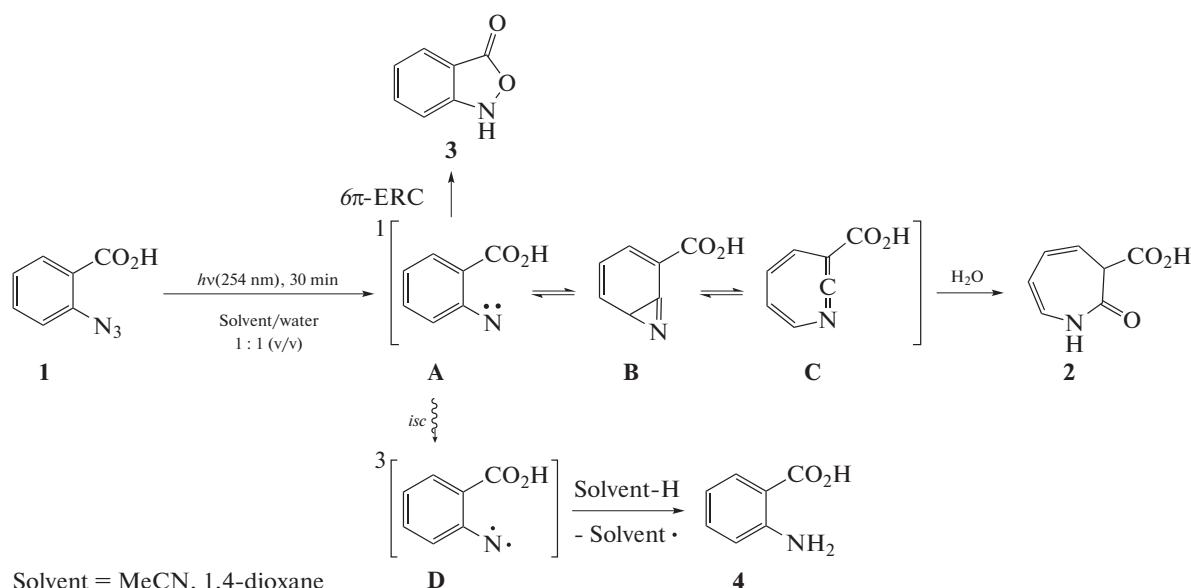


Схема 1. Фотолиз 2-азидобензойной кислоты в органо-водных смесях.

Таблица 1. Влияние содержащих тяжелые атомы добавок на выходы продуктов фотолиза азида **1**

№	Добавка НА	Органический растворитель (вода об. %)	Выходы продуктов, %		Степень конверсии азида 1 , %
			2	3	
1	Нет	1,4-диоксан (50)	42	11	67
2	KBr	1,4-диоксан (50)	35	11	65
3	KBr	MeCN (50)	30	9	64
4	EtBr	MeCN (50)	30	9	62
5	1-BuBr	MeCN (50)	34	6	60
6	1-BuBr	1,4-диоксан (20)	27	10	80
7	1-BuBr	MeCN (20)	33	12	92
8	1-BuBr	MeCN (50)	40	10	67
9	BaCl ₂	1,4-диоксан (33)	39	11	74

Азид и продукты реакции синтезировали, выделяли по методикам работы [5] и охарактеризовали спектральными методами.

Растворы азида **1** (6 ммоль/л) в смеси ацетонитрила (MeCN) или 1,4-диоксана с водой облучали при 25°C в кварцевом реакторе 30 мин спаренной ртутно-кварцевой лампой низкого давления БУФ-15 (2×15 Вт) (**LP**) или ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления ДРК-120 (120 Вт) со светофильтром СЗС-24/BGG24 (длина волны обрезания УФ-излучения 310 нм) (**HP**). Выходы гетероциклов **2** и **3** определяли с использованием внешнего стандарта на приборе Shimadzu LC-20AD с детектором SPD-M20A, петлей 20 мкл (колонка Discovery C-18, 5 мкм, 3 мм, 125 см и градиентным элюированием – этанол 65.5%: фосфорная кислота (0.01%) с линейным уменьшением до 0% к 20 мин и продолжением элюирования этанолом до 45 мин. Скорость потока 0.15 мл/мин).

Для изучения влияния триплетного состояния нитрена на фотохимическую гетероциклизацию азида **1** исследовали зависимости выходов гетероциклов **2** и **3** от мольного избытка введенных в реакционную смесь: бромида калия, бромэтана, 1-бромбутана и хлорида бария, взятых в мольном соотношении азид **1**/добавка: 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 и 1 : 10.

В отсутствие соединений, содержащих тяжелые атомы, выходы 3Н-азепин-2(1Н)-она **2** и 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** составили 42 и 11%

соответственно. Добавка бромида калия приводила к уменьшению выходов 3Н-азепина **2** до 35% при этом выходы 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** не изменились (табл. 1, № 2). Замена бромида калия на бромэтан и 1-бромбутан приводила только к незначительному уменьшению гетероциклов **2** и **3** (табл. 1).

При уменьшении содержания воды в реакционной смеси с 50 до 20 об. %, замене источника излучения с **LP** на **HP** (табл. 1, № 7) и органического растворителя в реакционной смеси с 1,4-диоксана на ацетонитрил, а также фотолизе азида **1** в присутствии 30-кратного мольного избытка 1-бромбутана (табл. 1, № 6) приводила лишь к уменьшению выходов как 3Н-азепина **2**, так и 2,1-бензизоксазол-3(1Н)-она **3** не более чем на 25%. Замена бромида калия на хлорид бария не изменяла выходов гетероциклов.

Таким образом, уменьшение выходов продуктов гетероциклизации подтверждает предположение о синглетном пути образования обоих продуктов реакции. Отсутствие значительных изменений выходов продуктов гетероциклизации при добавлении НА указывает на низкую вероятность образования диффузионно-столкновительного комплекса добавки с интермедиатами фотолиза азида, что, вероятно, связано с их малым временем жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bräse S., Gil C., Knepper K. и др. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 33. P. 5188.
2. Hoffmann N. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 3. P. 1052.
3. Gritsan N., Platz M. *Photochemistry of azides: the azide/nitrene interface* Wiley Online Library, 2010. C. 311–372.
4. Azides and nitrenes: reactivity and utility. / Scriven E.: Elsevier, 2012.
5. Dzhons D.Y., Budruev A.V. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. V. 12. № 1. P. 874.
6. Soto J., Otero J.C., Avila F.J. Peláezb D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 5. P. 2389.
7. Koziar J.C., Cowan D.O. // *Acc. Chem. Res.* 1978. V. 11. № 9. P. 334.