



*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»,
СПбГТИ(ТУ)*

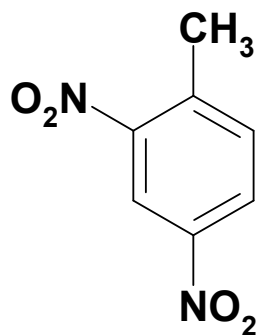
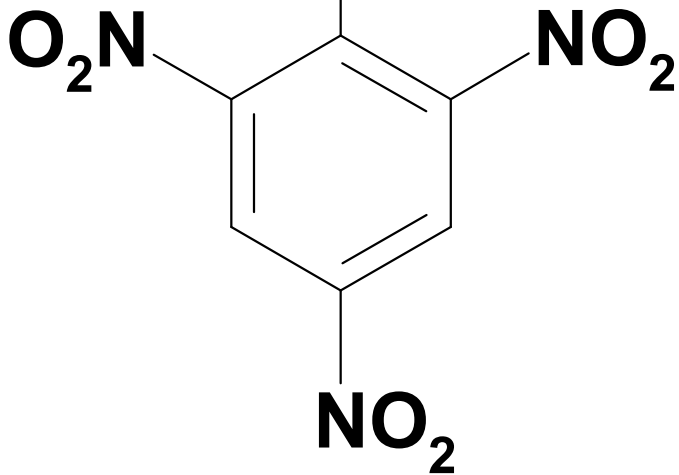
ИМПУЛЬСНОЕ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

ПОНЯЕВ А. И., ГЛУХОВА Я.С.

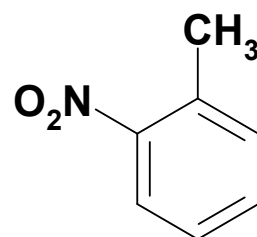
**XIII Забабахинские научные чтения
Снежинск – 2017**

Фотохромные нитротолуолы

CH₃ 2,4,6-тринитротолуол

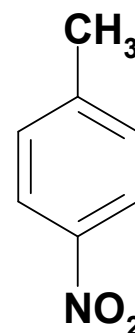


2,4,-ДНТ

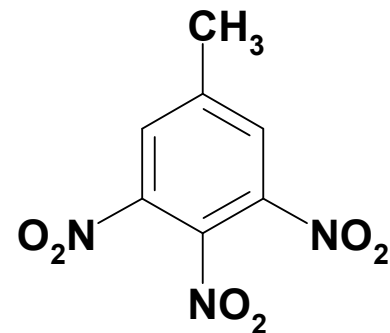


2-НТ

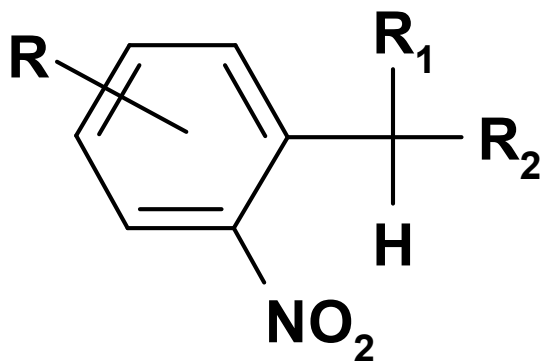
Не фотохромные



4-НТ



3,4,5-ТНТ

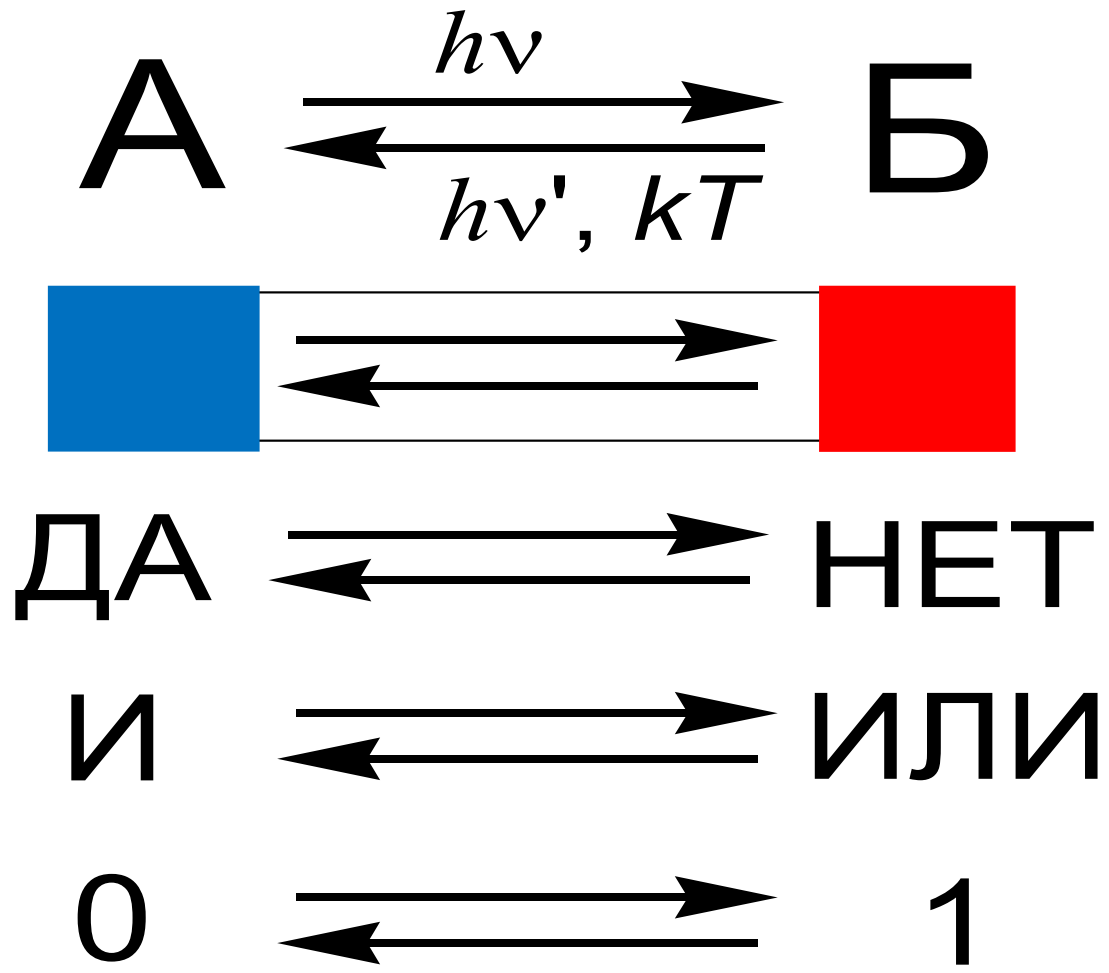


R = различные заместители;

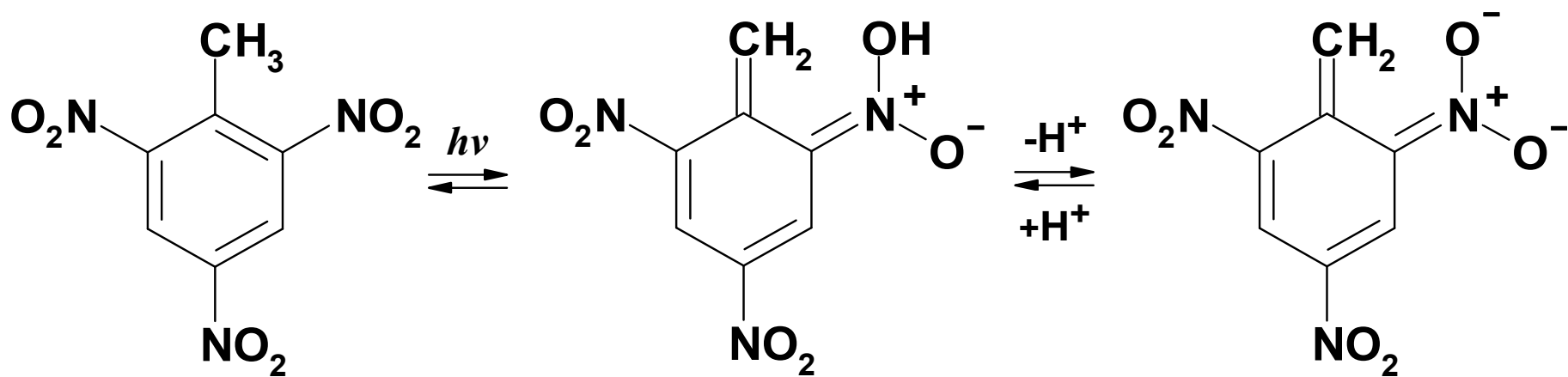
R₁ = H, OH, галогены, арил;

R₂ = H, COOH, арил, пиридин.

ФОТОХРОМНЫЙ ЦИКЛ



Механизм фотохромных превращений 2,4,6-тринитротолуола



2,4,6-ТНТ

Нитроновая кислота

Анион

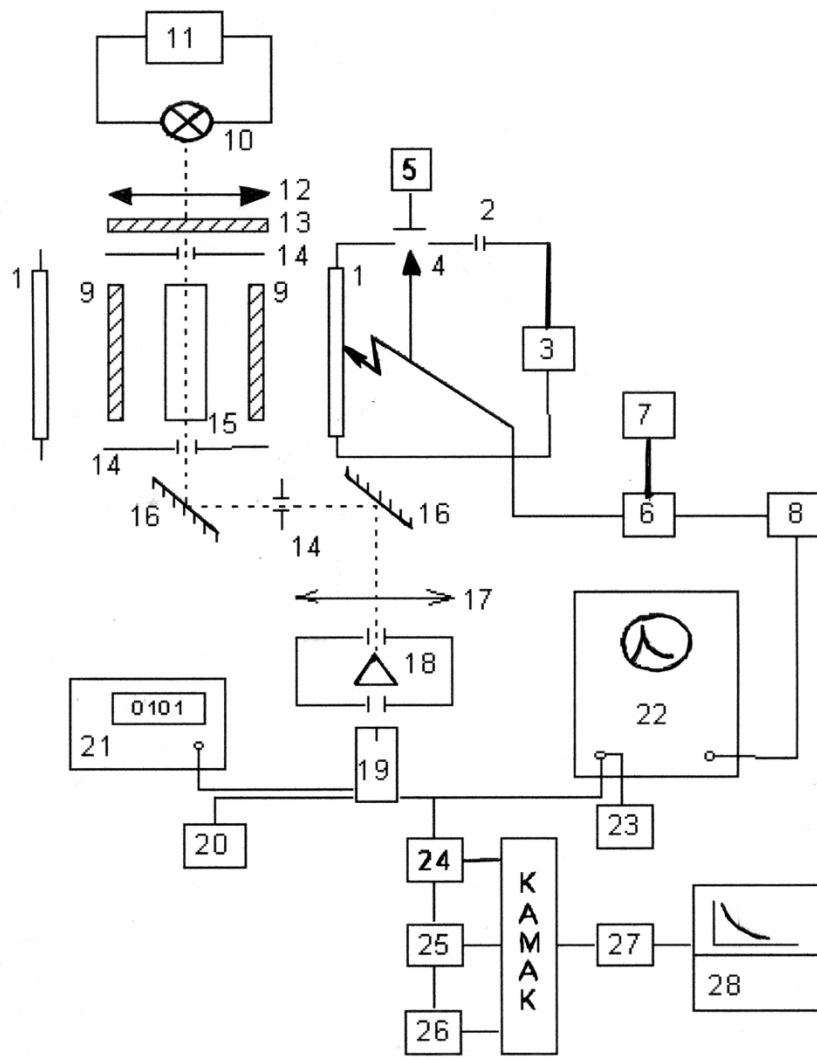
**Максимумы спектров поглощения
фотоиндуцированных форм производных
нитротолуола**

Соединение	Нитроновая кислота, нм	Анион, нм
2-нитротолуол	370	420
2,4-динитротолуол	420	530
2,6-динитротолуол	410	500
2,4,6-тринитротолуол	460	540

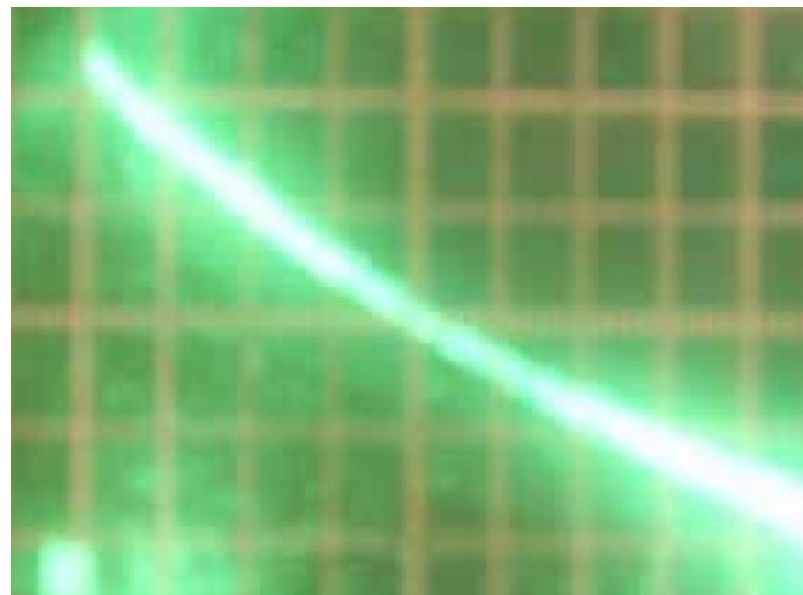
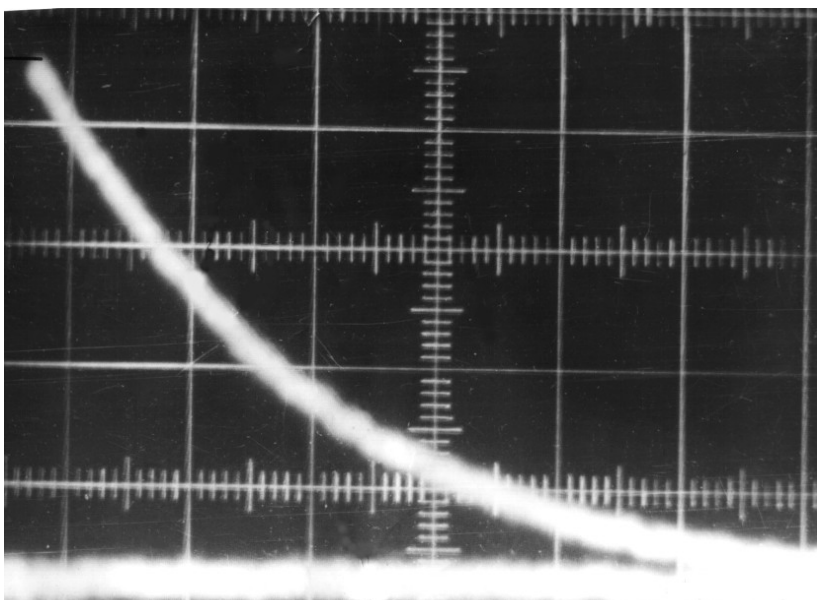
**Константы скорости реакции обесцвечивания
фотоиндуцированных форм производных
нитротолуола**

Соединение	Нитроновая кислота, с⁻¹	Анион, с⁻¹
2-нитротолуол	7.6 10	1.9
2,4-динитротолуол	6.5 10³	1.0
2,6-динитротолуол	2 10³	
2,4,6-тринитротолуол	1 10³	1.74

Установка импульсного фотолиза

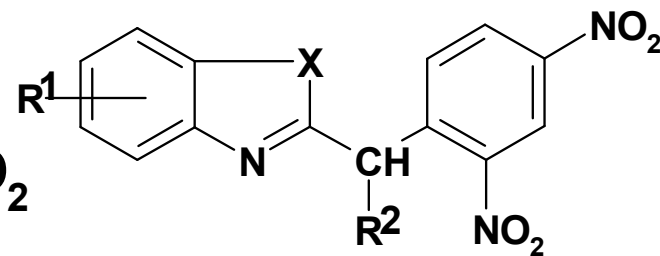
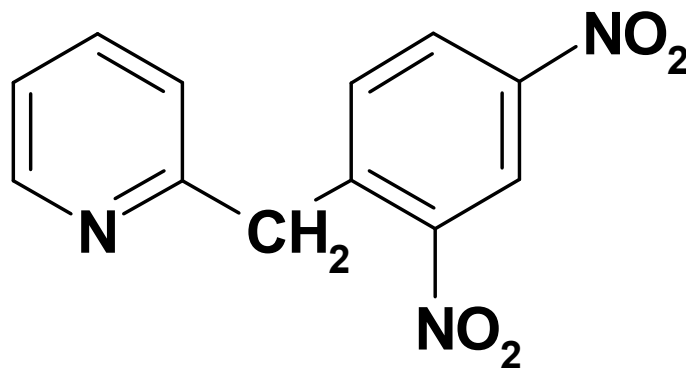
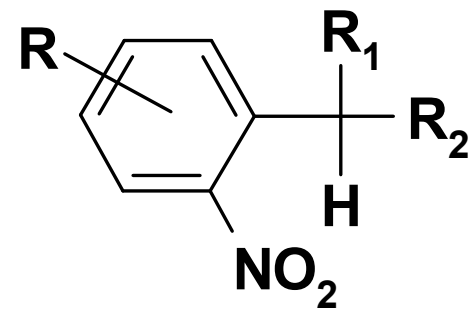


Кинетические кривые



$$-\frac{d[c]}{d[t]} = k_1[c] + k_2[c]^2 + k_3[c]^3$$

Орто-нитро-арилметильные производные



X = NH, O, S

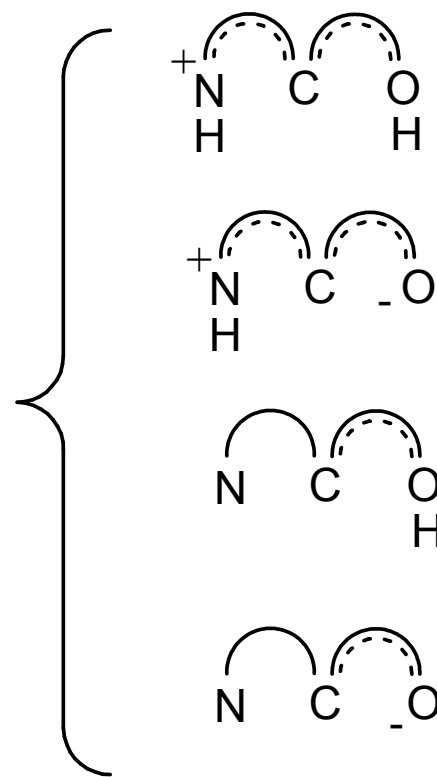
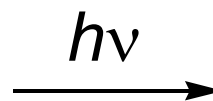
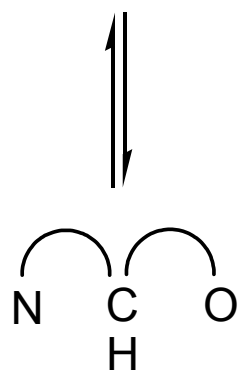
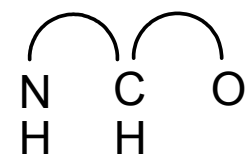
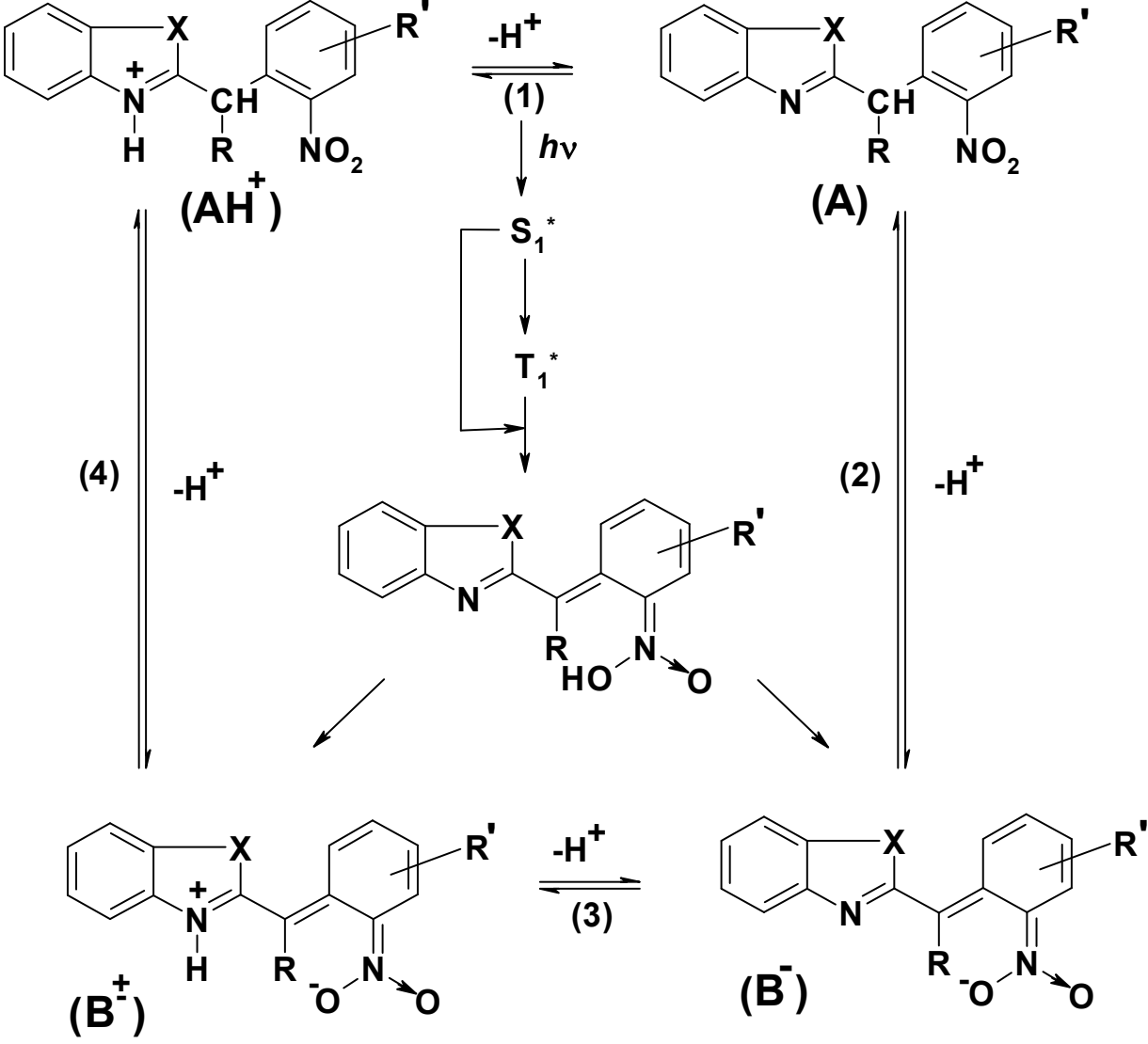
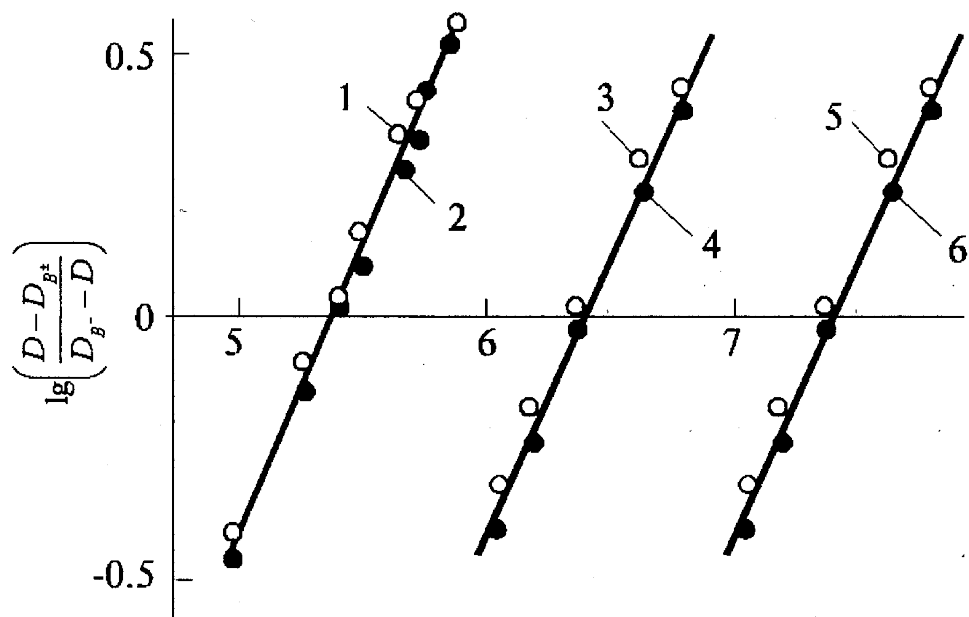


Схема фото- и темновых превращений



Графическое определение величины pK_a равновесия (3)



2-(2,4-динитро-бензил)-бензоксазол (3)
1 – длина волны зондирования 480 нм, 2
– 620 нм;

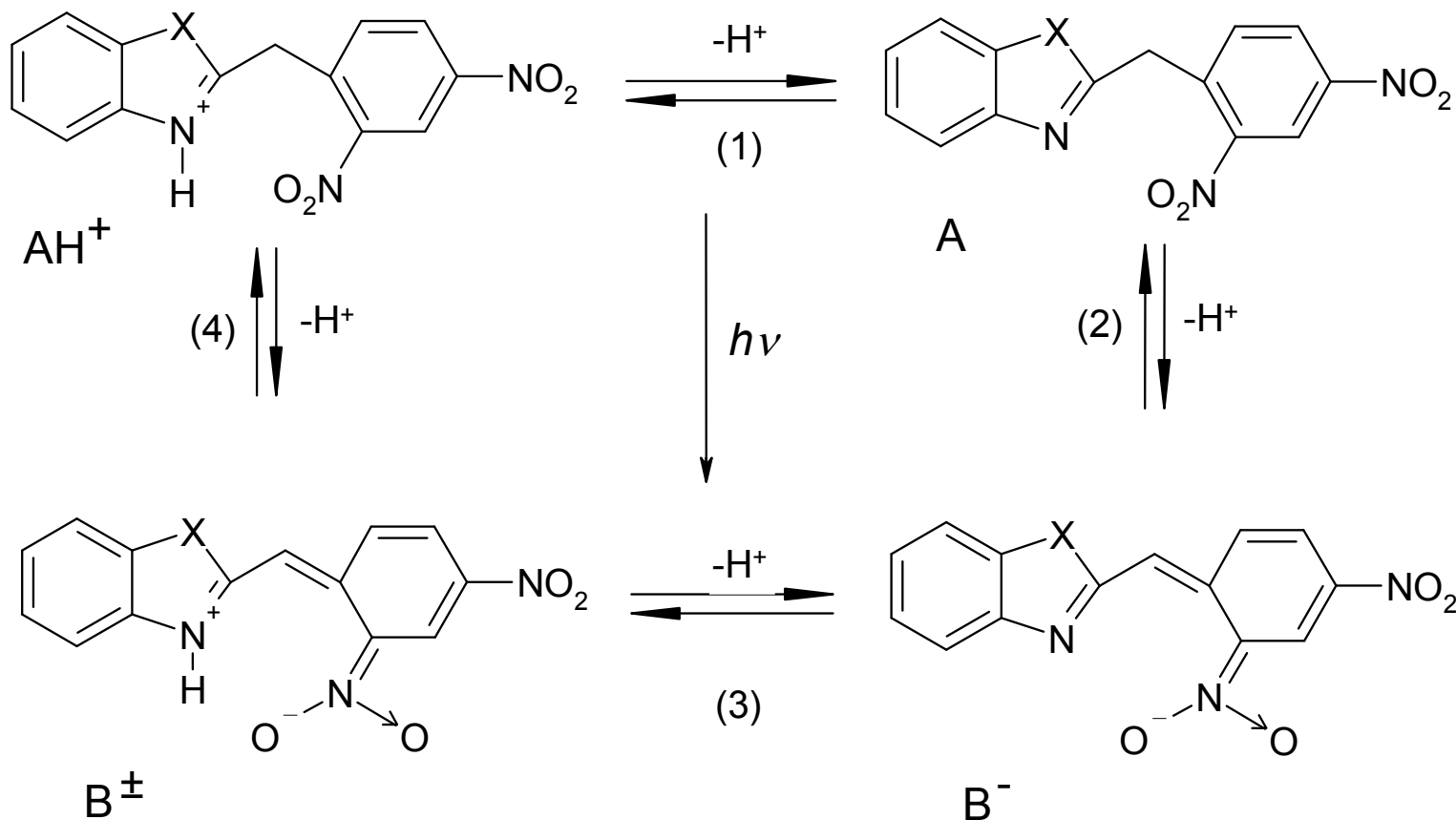
-бензотиазол (4) 3 – длина волны
зондирования 535 нм, 4 – 630 нм;

-бензимидазол (2) 5 – длина волны
зондирования 520 нм, 6 – 590 нм в 50%
водном спирте

$$pK_a = pH + \lg \frac{\varepsilon - \varepsilon_{B^{\pm}}}{\varepsilon_{B^-} - \varepsilon}$$

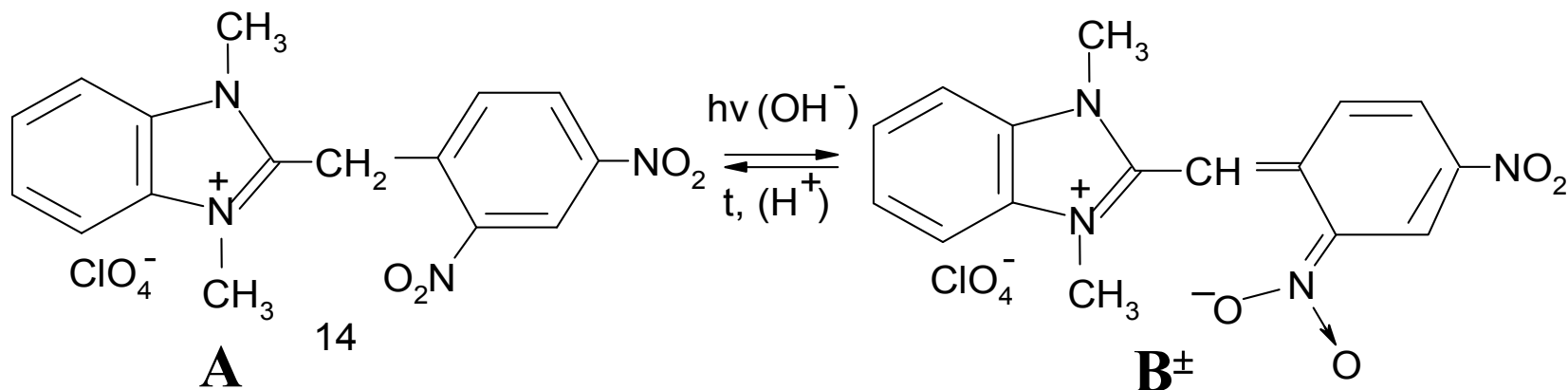
$$\lg \frac{D - D_{B^{\pm}}}{D_{B^-} - D} \quad \text{от } pH$$

Замкнутая система кислотно-основных равновесий

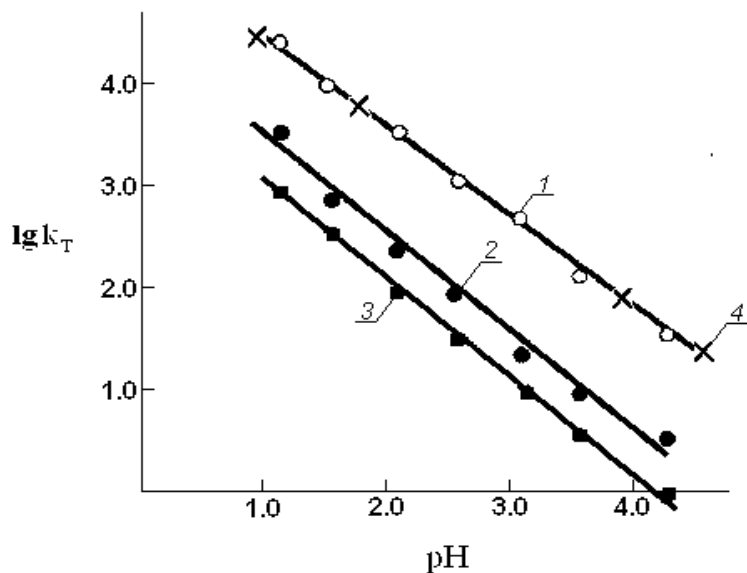


$$pK_a^1 + pK_a^2 = pK_a^3 + pK_a^4$$

Фотохромизм четвертичной соли

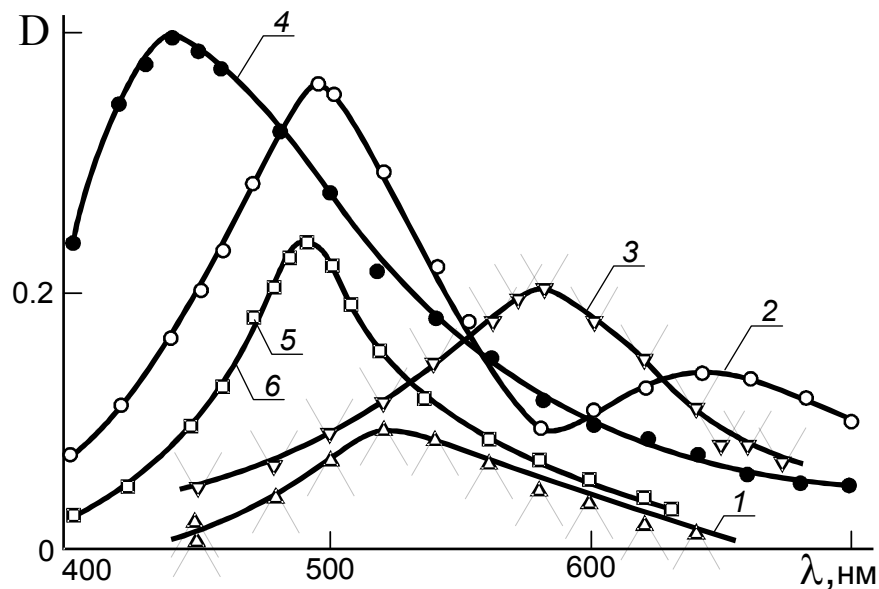


Зависимость констант скоростей обесцвечивания фотоиндуцированных форм в водной соляной кислоте от рН

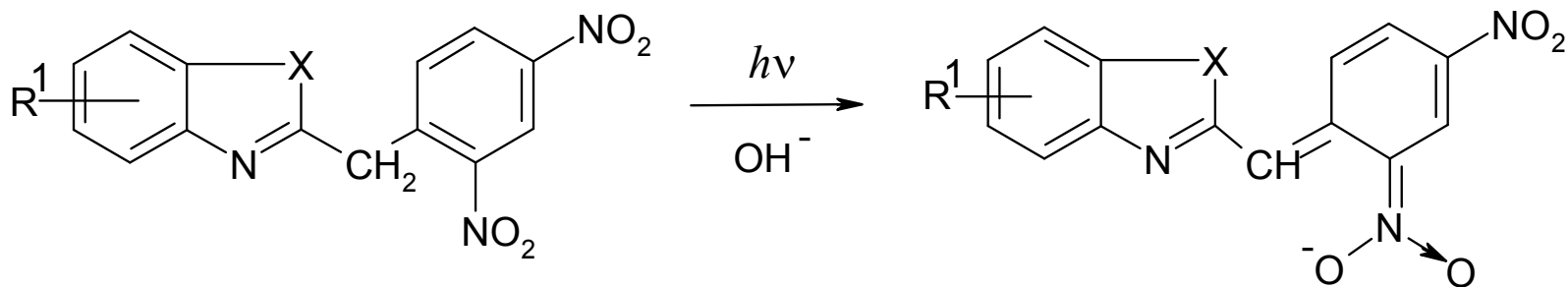


- 1 — 2-динитробензил-бензимидазол;
- 2 — 2-динитробензил-бензоксазол;
- 3 — 2-динитробензил-бензотиазол;
- 4 — перхлорат 2-ДНБ-бензимидазолия

Электронные спектры поглощения в 50% водно-этанольных растворах



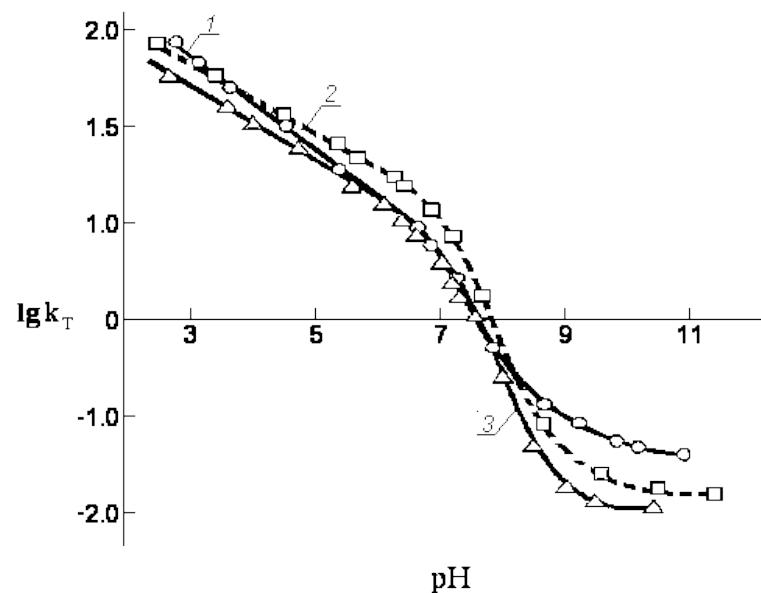
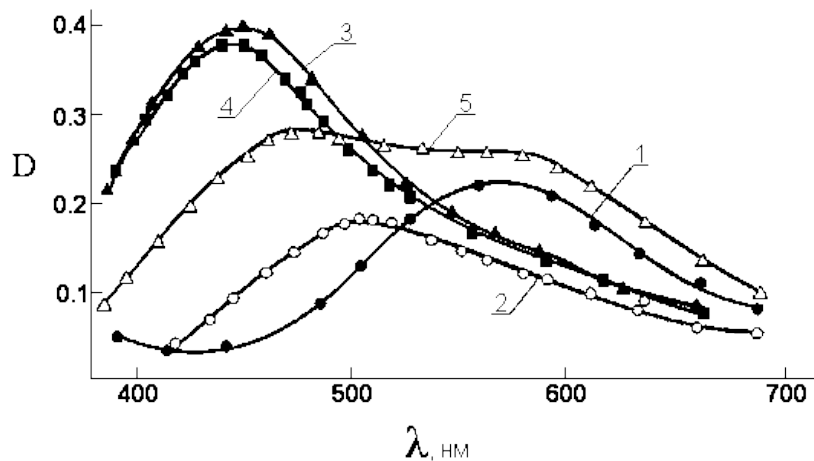
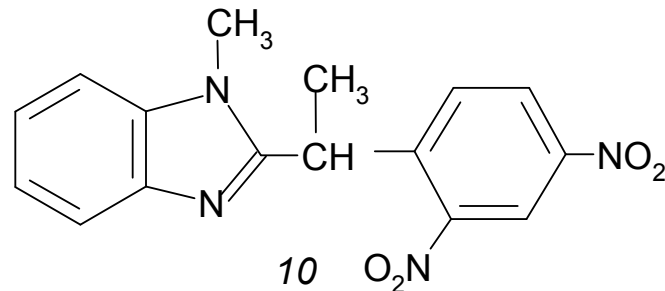
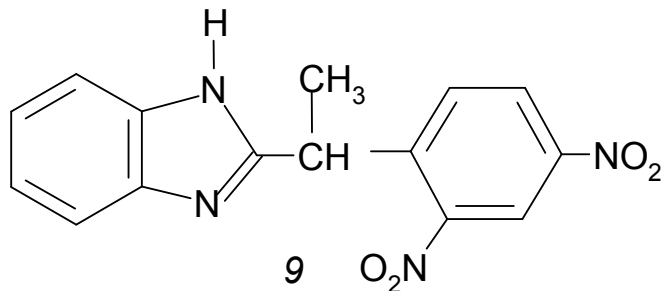
1,2 — 2-(2,4-динитробензил)бензимидазол (1);
 3,4 — 2-ДНБ- α -метил БИ (9);
 5 — перхлорат 2-ДНББИмидазолия (14);
 E=180 Дж, c=10⁻⁵ моль/л, 20°C, pH: 1 — 2.7; 2 — 9.1; 3 — 2.7; 4 — 8.9; 5 — 5.8; 6 — анион (14) в 1 н. КОН, нормирован



A

B⁻

Фотохромизм α -метилпроизводных бензимидазола

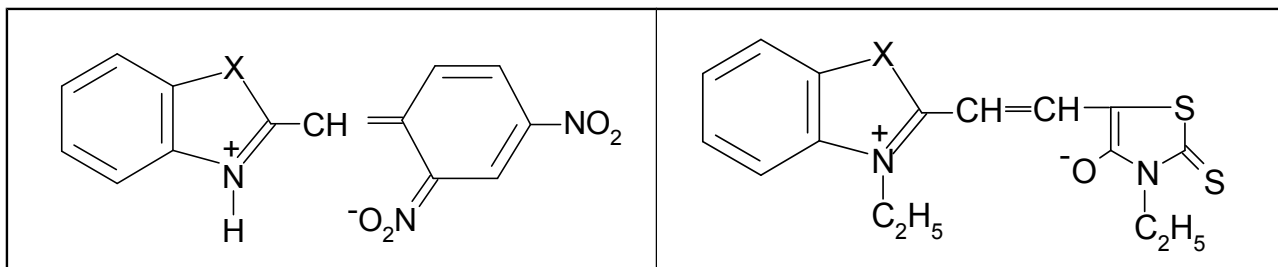


Спектры поглощения фотоиндуцированных форм 2-(α -метил-2,4-динитробензил)бензимидазола (9) и 1-метил-2-(α -метил-2,4-динитробензил)бензимидазола (10) в 50% водно-этанольных буферных растворах.

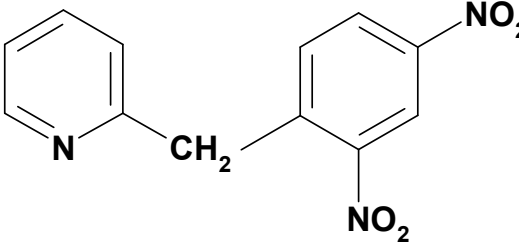
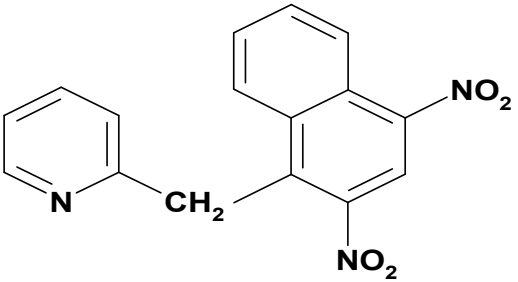
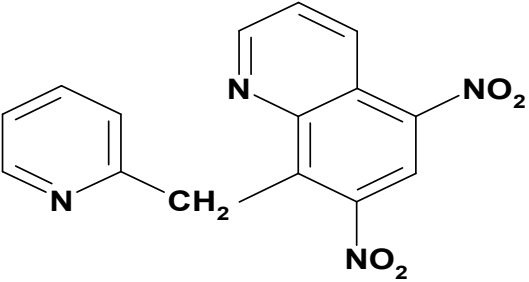
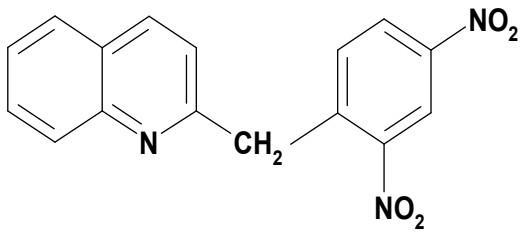
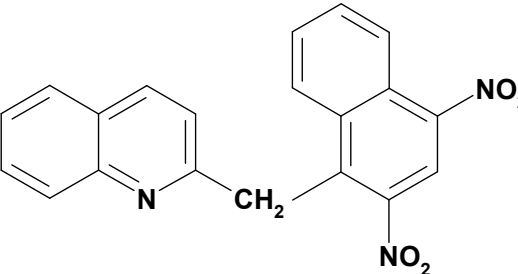
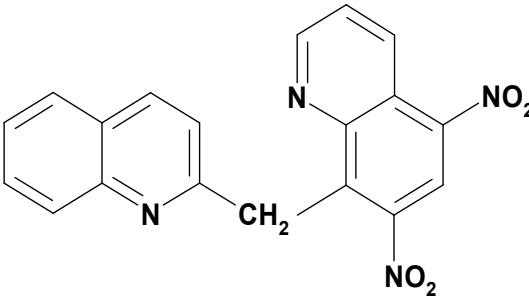
1,3,5 –соединение (9) рН 2.75, 8.9, 6.5, соответственно; 2,4–соединение (10) рН 2.73, 9.05, соответственно

Зависимость константы скорости обесцвечивания фотоиндуцированных форм 1-метил-2-(2,4-динитробензил)бензимидазола (2) 1, 2-(α -метил-2,4-динитробензил)бензимидазола (9) 2 и 1-метил-2-(α -метил-2,4-динитробензил)бензимидазола (10) 3 в 50% водно-этанольных ацетат-фосфат-боратных буферных растворах

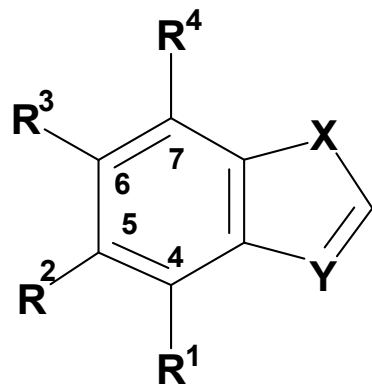
Длины волн максимумов полос поглощения фотоиндуцированных форм соединений (2, 3, 4, 12) в 50% водно-спиртовых буферных растворах с рН~4 и модельных азамероцианинов из производных этилроданина в этаноле



№	X	λ_{max}, нм	λ_{max}, нм
1	NCH₃	520	511
2	O	503	492
3	S	535	526
4	пиридин	567	542

		
<p>12 $\varphi = 5 \cdot 10^{-2}$</p>	<p>15 $\varphi = 13 \cdot 10^{-2}$</p>	<p>19</p>
<p>pH 2.7 $\lambda_{\text{макс.}}$ 567 нм, τ $8 \cdot 10^{-4}$ с</p>	<p>pH 2.7 $\lambda_{\text{макс.}}$ 525 нм, τ $4 \cdot 10^{-2}$ с</p>	<p>pH 2.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 535 нм, τ $2 \cdot 10^{-2}$ с</p>
<p>pH 9.7 $\lambda_{\text{макс.}}$ 460, 630 нм, τ 25 с</p>	<p>pH 9.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 440 нм, τ 115 с</p>	<p>Этанол $\lambda_{\text{макс.}}$ 535 нм, τ_e 300 с</p>
		
<p>23 $\varphi = 2.7 \cdot 10^{-2}$</p>	<p>17 $\varphi = 4.9 \cdot 10^{-2}$</p>	<p>21</p>
<p>pH 2.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 590 нм, τ $2 \cdot 10^{-3}$ с</p>	<p>pH 2.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 610 нм, τ $6 \cdot 10^{-3}$ с</p>	<p>pH 2.7 $\lambda_{\text{макс.}}$ 640 нм, τ $2 \cdot 10^{-1}$ с</p>
<p>pH 9.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 517 нм, τ 70 с</p>	<p>pH 9.5 $\lambda_{\text{макс.}}$ 470 нм, τ 800 с</p>	<p>Этанол $\lambda_{\text{макс.}}$ 640 нм, τ 30 мин</p>

Фотохромные *орто*-метилнитро-бензазолы

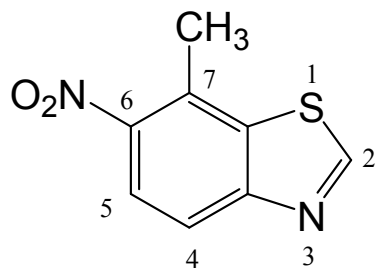
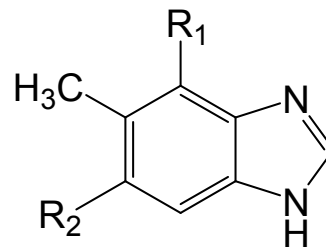
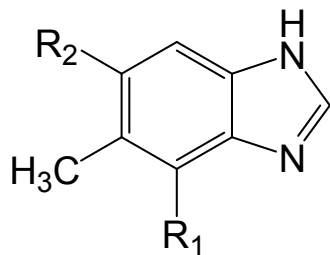


26-28 X=NH, Y=N;
 29-31 X=NCH₃, Y=⁺NCH₃;
 32-34 X=NCH₃, Y=N
 35-42 X=S, Y=N;

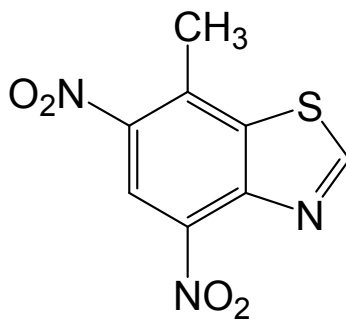
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
26	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	35	H	H	NO ₂	CH ₃
27	NO ₂	CH ₃	H	H	36	NO ₂	H	NO ₂	CH ₃
28	H	CH ₃	NO ₂	H	37	H	H	CH ₃	NO ₂
29*	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	38	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H
30*	NO ₂	CH ₃	H	H	39	H	NO ₂	CH ₃	NO ₂
31*	H	CH ₃	NO ₂	H	40	H	CH ₃	NO ₂	H
32	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H	41	NO ₂	CH ₃	H	H
33	NO ₂	CH ₃	H	H	42	NO ₂	CH ₃	NO ₂	H
34	H	CH ₃	NO ₂	H					

*- Четвертичные соли: 29,30 - метилсульфат, 31 - перхлорат

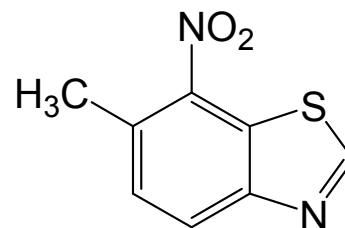
Фотохромные Нитрометил бензазолы



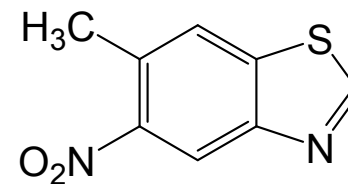
35



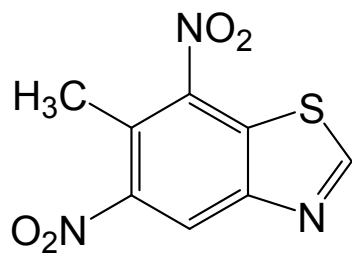
36



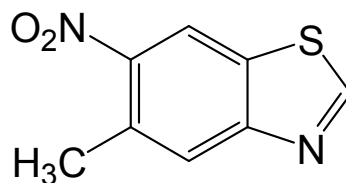
37



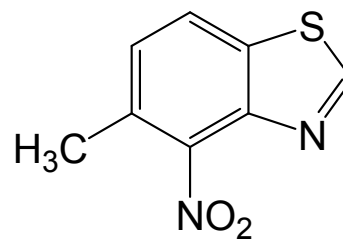
38



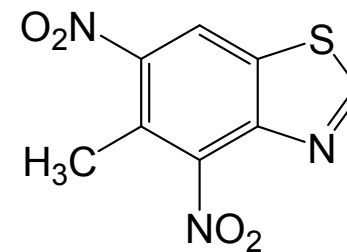
39



40

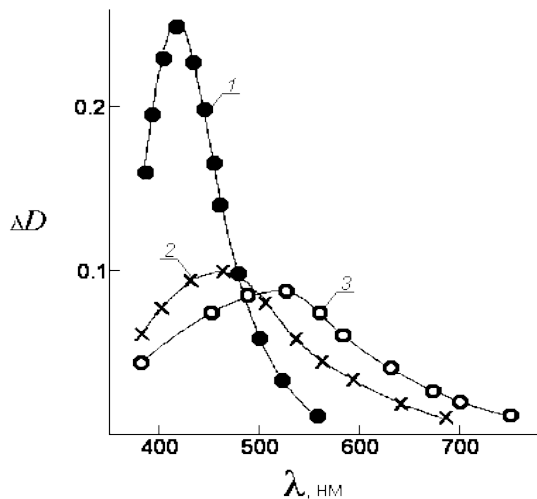


41

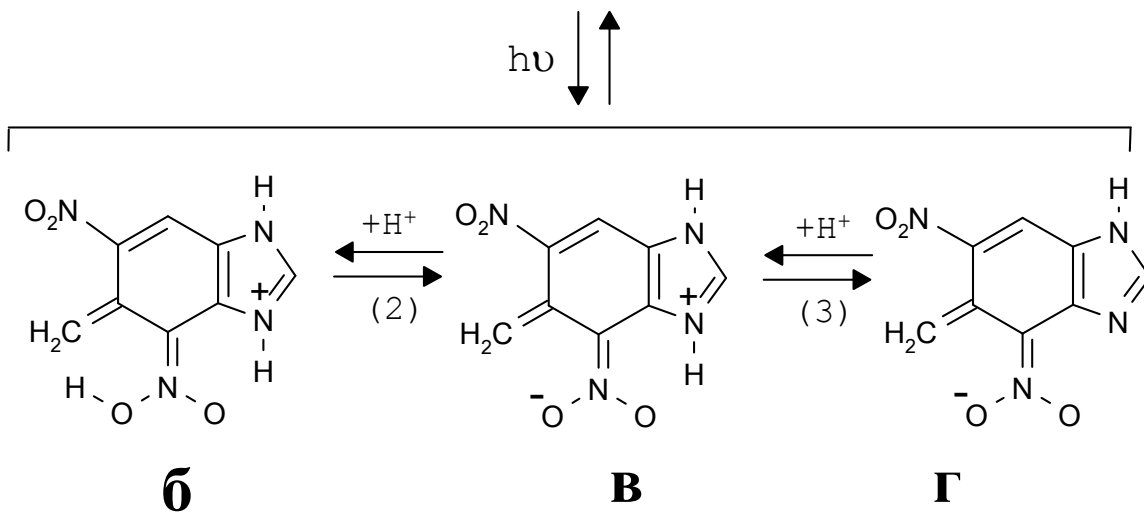
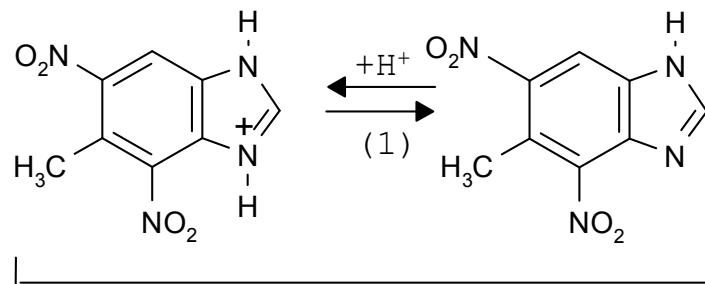


42

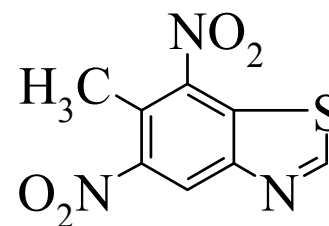
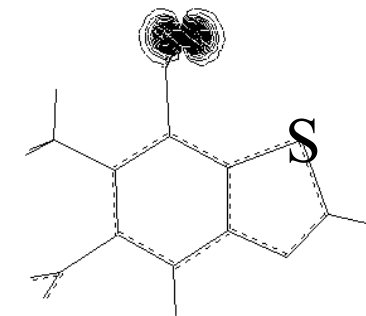
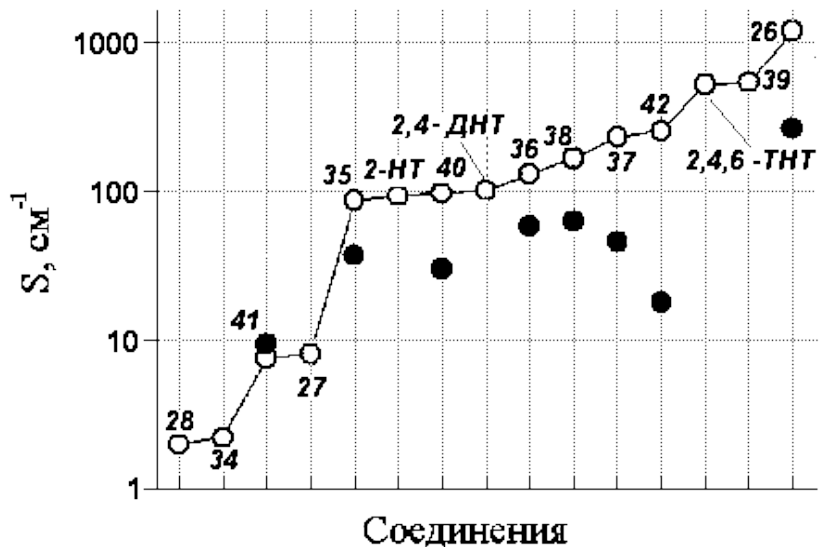
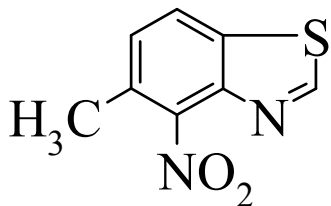
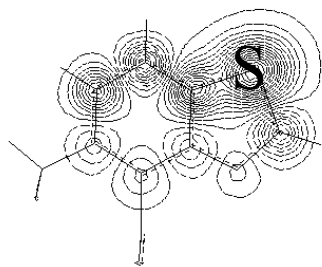
Фотохромизм 4,6-динитро-5-метилбензимидазола



Спектры поглощения фотоиндуцированных форм 4,6-динитро-5-метилбензимидазола (26) при различных значениях кислотности. 1 - Н° 0.2 (H_2SO_4), 2 – рН 2.44 универсальная буферная смесь (УБС), 3 – рН 7.96 УБС

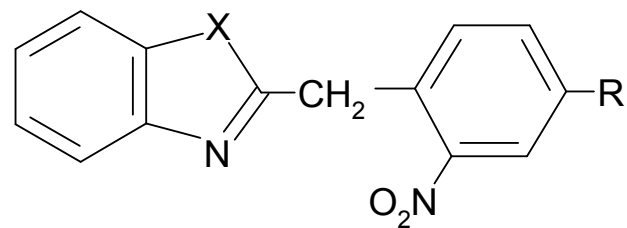
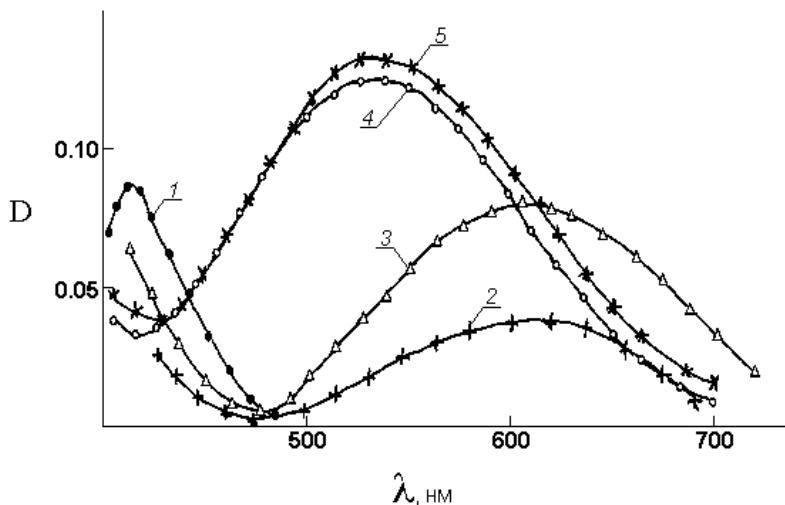
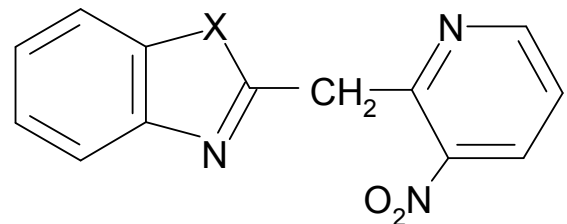
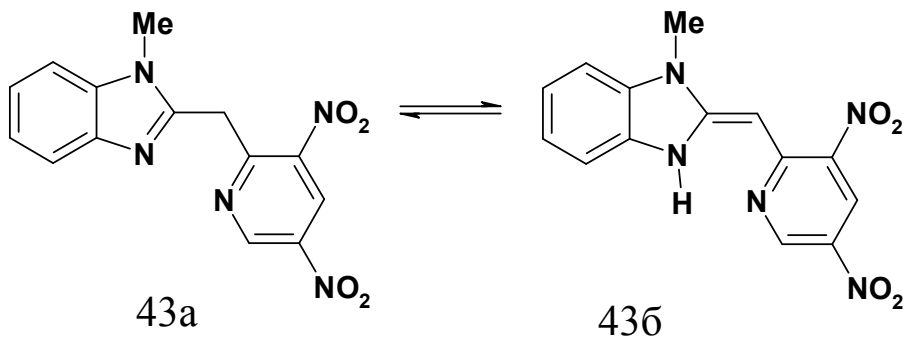


$$S = \int_{14200}^{25000} D dv$$



Зависимость интегрального оптического поглощения S нитроновых кислот (○) и их анионов (●) от структуры изучаемых соединений в гептане и воде, соответственно. 2-НТ: 2-нитротолуол; 2,4-ДНТ: 2,4-динитротолуол; 2,4,6-ТНТ: 2,4,6-тринитротолуол

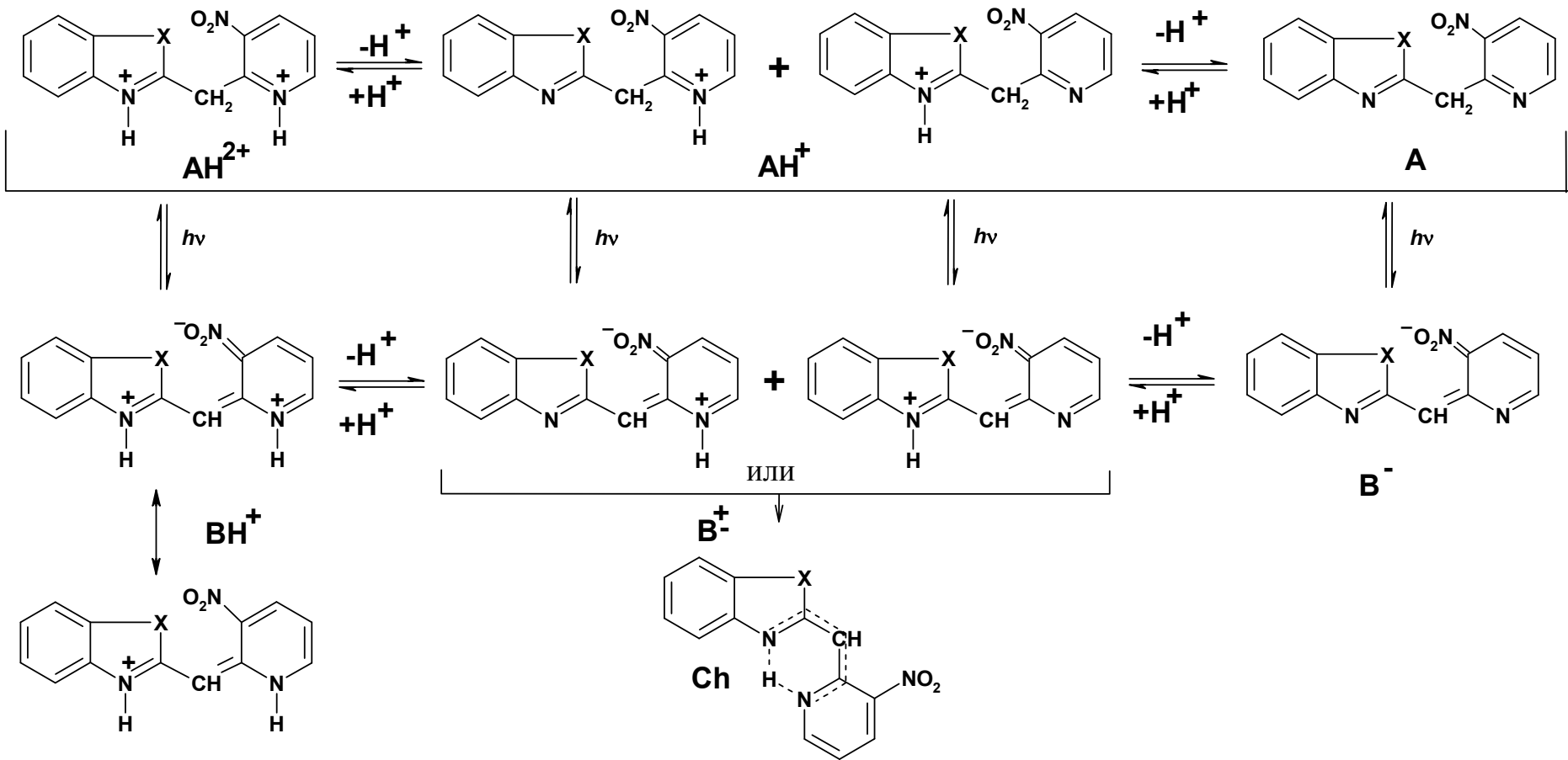
Фотохромизм нитропиридилметилбензазолов



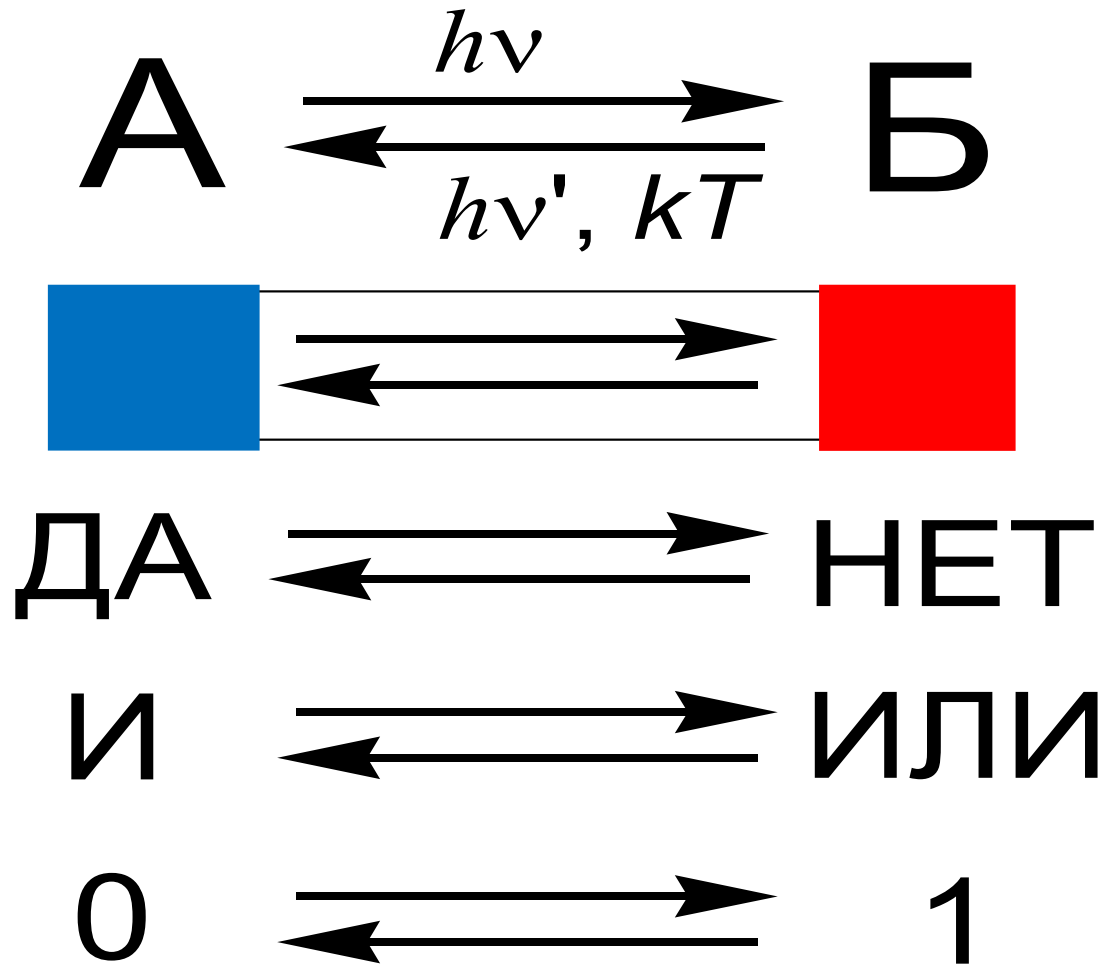
1 (X = NH, R = NO₂); 2 (X = NCH₃, R = NO₂);
3 (X = O, R = NO₂); 4 (X = S, R = NO₂);
44 (X = NH, R = H); 45 (X = O, R = H);

Спектры поглощения фотоиндуцированных форм 1-метил-2-(3-нитро-2-пиридилметил)-бензимидазола 1 – рН 1.04; 2 – рН 3.15; 3 – рН 4.3; 4 – рН 11.75; 5 – 2.5 н. КОН

Схема фотопревращений нитропиридилметилбензазолов



ФОТОХРОМНЫЙ ЦИКЛ





СПАСИБО

ЗА

ВНИМАНИЕ!

<http://technolog.edu.ru>

