

М. Г. КУЗЬМИН, Ю. Ю. КУЛИС

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА ВОДОРОДА
В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 IV 1971)

При облучении светом ароматических соединений в кислых средах наблюдаются реакции электрофильного обмена водорода (¹⁻⁶). Было показано, что они протекают через синглетное возбужденное состояние ароматического соединения (⁵). Можно представить различные возможные механизмы первичного акта таких реакций: адабатическое протонирование возбужденных молекул ароматического соединения с образованием возбужденных карбониевых ионов (σ -комплексов); неадабатическое протонирование, сопровождающееся потерей электронного возбуждения и приводящее к карбониевым ионам в основном состоянии; и, наконец, перенос электрона (⁷). В исследованных нами ранее (³⁻⁵) фотохимических реакциях обмена водорода в ароматических углеводородах не удалось заметить флуоресценции, характерной для карбониевых ионов. Это свидетельствует против адабатического механизма реакции. Однако в этих примерах квантовые выходы реакций были сравнительно малы. Поэтому в настоящей работе проведено исследование фотохимических

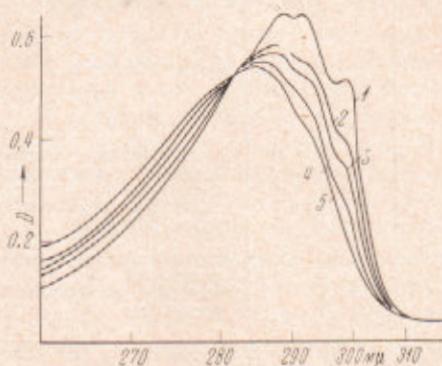


Рис. 1. Спектры поглощения 1,4-диметоксибензола в гексане в присутствии различных концентраций трифторуксусной кислоты: 1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,16; 5 — 0,40 M⁻¹

реакций обмена водорода в метоксипроизводных ароматических соединений, которые протекают с высокими квантовыми выходами и позволяют сделать однозначные выводы о механизме реакций.

1,4-Диметоксибензол и 2-метоксинафталин были получены метилированием гидрохинона и 2-нафтола (⁸). Дейтерированное соединение получено из диметоксибензола путем обмена с дейтеротрифторуксусной кислотой. Содержание дейтерия в ароматическом ядре после четырехкратного обмена составляло 92 %.

Спектры поглощения и флуоресценции метоксипроизводных исследовались в кислой среде при концентрации соединения около $3 \cdot 10^{-5} M$ при 20°. В гексановом растворе диметоксибензола в присутствии трифторуксусной кислоты по спектрам поглощения было обнаружено образование комплекса (вероятно, водородной связи по эфирному атому кислорода) (см. рис. 1). Константа равновесия равна $5,5 \pm 0,3 M^{-1}$. В эфирных растворах исследованных метоксипроизводных в присутствии больших концентраций хлористого водорода наблюдалась лишь слабые изменения спектра поглощения. Никаких изменений спектров поглощения ароматических соединений не наблюдалось в присутствии кислот в полярных растворителях (вода, уксусная кислота).

Тушение флуоресценции ароматических соединений кислотами в полярных средах (см. рис. 2) описывается уравнением Штерна — Фольмера, если вместо концентрации тушителя использовать функцию кислотности среды ($\lg h_0 = -H_0$):

$$\varphi_0 / \varphi = 1 + \chi h_0,$$

где φ и φ_0 — квантовые выходы флуоресценции в присутствии и в отсутствие кислоты соответственно. В неполярных средах наблюдаются отклонения от уравнения Штерна — Фольмера, связанные с комплексообразованием в основном состоянии. В этих случаях тушение флуоресценции (при возбуждении в изобестической точке) описывается уравнением

$$\varphi_0 / \varphi = (1 + \chi [Q]) \cdot (1 + K [Q]),$$

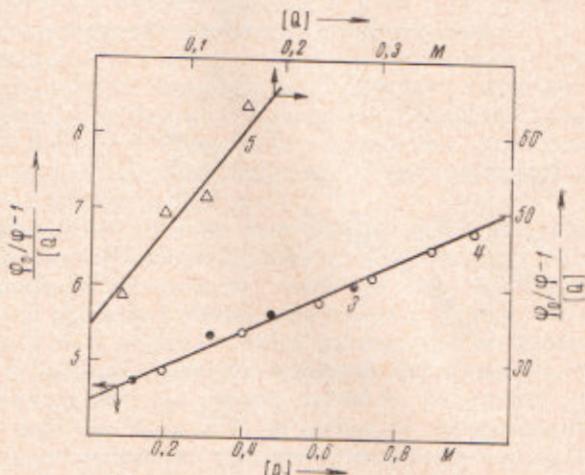


Рис. 2. Тушение флуоресценции метоксипроизводных ароматических соединений кислотами (номера на кривых соответствуют номерам табл. 1)

где K — константа равновесия в основном состоянии. Полученные значения χ и K приведены в табл. 1.

Ни в полярных, ни в неполярных средах не удалось обнаружить никаких новых полос флуоресценции (квантовый выход такой флуоресцен-

Таблица 1

Тушение флуоресценции ароматических соединений и квантовые выходы изотоочного обмена

№ п.п.	Соединение	Среда	χ, M^{-1}	K, M^{-1}	γ	γ'
1	1,4-Диметоксибензол	$CH_3COOH + CF_3COOH$	22 ^{a,б}			
2		$CH_3COOD + CF_3COOD$	27 ^{б,в}		0,03	
3		$(C_2H_5)_2O + DCl$	3,3	$0,7 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,06$
4	1,4-Диметоксибензол- <i>d</i> _{2,3,5,6}	$(C_2H_5)_2O + HCl$	3,3	$0,7 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,06$
5		$C_6H_{14} + CF_3COOH$	25 ^a	5 ± 2	0,00	$0,45 \pm 0,03$
6	2-Метоксинафталин	$CH_3COOD + CF_3COOD$	0,08 ^{б,в}		0,02	
7		$CH_3COOH + CF_3COOH$	0,06 ^{a,б}			
8		$H_2O + HClO_4$	0,22 ^{a,б}			
9	Анисол	$H_2O + HCO_4$	0,45 ^{a,б}			

^a Без обезжаживания. ^б Вместо концентрации использована функция кислотности. ^в Определено по зависимости квантового выхода реакции от функции кислотности. ^г Константа равновесия в основном состоянии, определенная по спектрам поглощения.

ции во всяком случае меньше чем 10^{-5}). В то же время было показано, что катион протонированного диметоксибензола * обладает флуоресценцией с максимумом при 540 м μ и квантовым выходом 0,1. Фотохимический обмен водорода исследовали как в полярной (уксусная кислота), так и в

* Катион получен растворением *n*-диметоксибензола в 90% H_2SO_4 и, по-видимому, представляет собой σ -комплекс. Протонирование диметоксибензола в серной кислоте является обратимым процессом — разбавление раствора водой приводит к исходному веществу.

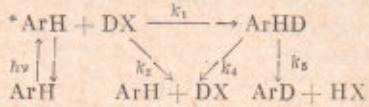
неполярных (гексан, эфир) средах в присутствии трифторуксусной кислоты и хлористого водорода. Растворы ароматических соединений

($\sim 0,02 M$) обезгаживали многократной откачкой при замораживании (хлористый водород добавлялся после обезгаживания) и облучали в кварцевых кюветах фильтрованным светом ртутной лампы (использовали светофильтры УФС-1 для диметоксибензола и БС-4 для метоксинафталина). Интенсивность света определялась ферриоксалатным актинометром и составляла $3 - 5 \cdot 10^{16}$ фотонов/сек \cdot см 2 . После фотолиза растворы либо разбавляли водой и либо экстрагировали CCl_4 , либо упаривали в вакууме и остаток экстрагировали CCl_4 . Экстракт для удаления побочных продуктов фотолиза (их выход менее 5%) пропускали через небольшую колонку с окисью алюминия.

Содержание дейте-

рия в веществе определяли по спектрам я.м.р. (1) или и.-к. (по интенсивности полосы валентных колебаний C—D-связи при 2550 см^{-1} (10)).

В полярном растворителе (уксусная кислота) зависимость квантового выхода обмена водорода Φ от функции кислотности среды выражается в соответствии со схемой реакции следующим образом (рис. 3а):



$$\Phi = (1 + 1/\kappa h_0) / \gamma; \quad \kappa = (k_1 + k_2) \tau_0; \\ \gamma = (k_3 / (k_3 + k_4)) (k_1 / (k_1 + k_2)),$$

где γ — предельный квантовый выход реакции, k_1 — константа скорости протонирования, а k_2 — индуцированной дезактивации возбужденных молекул кислотой (6). В неполярных растворителях откладывалась зависимость экспериментального квантового выхода реакции от статического и динамического тушения флуоресценции (рис. 3б):

$$\Phi = \gamma \Phi_{qd} + \gamma' \Phi_{qs},$$

где

$$\Phi_{qs} = K[HX] / (1 + K[HX]); \quad \gamma_{qd} = \kappa[HX] / [(1 + K[HX]) \cdot (1 + \kappa[HX])],$$

γ — квантовый выход реакции при динамическом тушении, а γ' — при статическом тушении. Интересно отметить, что для обмена под действием хлористого дейтерия в эфирном растворе $\gamma' = \gamma$, а под действием трифтормукусной кислоты в гентане γ близко к нулю, а $\gamma' = 0,45$. Однаковые значения γ и γ' в случае хлористого дейтерия свидетельствуют о том, что оба фотохимических процесса — статический и динамический протекают через одинаковые реакционные комплексы. Различие предельных квантовых выходов в случае трифтормукусной кислоты, очевидно, связано с тем, что статическое тушение — следствие образования комплекса (водородной связи) с мономерной формой кислоты, а динамическое тушение происходит под действием димеров кислоты *.

Данные по прямому и обратному обмену водорода и дейтерия в системе диметоксибензол — хлористый водород (дейтерий) позволяют определить изотопный эффект реакции и константу скорости индуцированной дезактивации. Для прямого и обратного обмена константы k_3 и k_4 меняются ролями, а величины k_1 и k_2 в обоих случаях должны быть одинаковыми (судя по отсутствию изотопного эффекта тушения флуоресценции). Из данных по величине предельных квантовых выходов получаем, что изотопный эффект реакции мал ($k_3/k_4 = 0,8$), а скорость дезактивации в данном случае вдвое меньше скорости протонирования ($k_1/k_2 = 2$).

Отсутствие флуоресценции карбониевых ионов в процессе реакции свидетельствует против адиабатического механизма протонирования ароматического ядра. Таким образом, при взаимодействии возбужденных ароматических молекул с кислотами происходит деградация электронной энергии **. Процесс начинается с донорно-акцепторного взаимодействия возбужденных молекул с молекулами кислоты (это, в частности, подтверждается отсутствием изотопного эффекта при тушении флуоресценции — см. табл. 1 (4, 5)). При этом система переходит в состояние переноса заряда, которое может либо дезактивироваться в основное состояние (индуцированная дезактивация (13)), либо привести к реакции замещения через промежуточное образование основного состояния σ -комплекса. Конкуренция этих процессов зависит от относительных вероятностей неадиабатических переходов между возбужденным, переноса заряда и основным состояниями (в частности, от изменения симметрии орбиталей при протонировании ароматической системы) и определяет квантовый выход фотохимической реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. P. Colpa, C. MacLeod, E. A. Mackor, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 62 (1963). ² D. A. de Bie, E. Hovinga, *Tetrahedron*, **21**, 2359 (1965). ³ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, О. Е. Якимченко, *Хим. высоких энергий*, **1**, 443 (1967). ⁴ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Ю. Ю. Кулес, *Хим. высоких энергий*, **2**, 228 (1968). ⁵ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Современные проблемы физической химии, **4**, М., 1969, стр. 193. ⁶ М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 283. ⁷ К. А. Билевич, О. Ю. Охлопыстин, *Усп. хим.*, **37**, 2162 (1968). ⁸ Препартивная органическая химия, М., 1964, стр. 344. ⁹ Дж. Попе, Е. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962, гл. 19. ¹⁰ К. Накаписи, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965, гл. 11. ¹¹ М. Д. Тейлор, М. В. Темплет, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2950 (1950). ¹² Дж. Пиментел, О. Мак-Клелац, Водородная связь, 1964, стр. 313. ¹³ М. Г. Кузьмин, Л. И. Гусева, *ДАН*, **200**, № 2 (1971).

* При использованных концентрациях кислоты ($0,03$ — $0,2$ M) в гексановом растворе более 90% ее должно находиться в димерной форме. В литературе есть данные для константы димеризации трифтормукусной кислоты только для газовой фазы ($10^5 M^{-1}$) (11), но по аналогии с уксусной кислотой (12) в гексановом растворе можно ожидать близкого значения этой константы. То, что динамическое тушение происходит под действием димерной формы кислоты, подтверждается величиной константы скорости тушения, близкой к диффузионному пределу, и линейной зависимостью тушения от исходной концентрации кислоты.

** Это, конечно, не относится к хорошо известным реакциям переноса протона с участием гетероатомных функциональных групп ароматических соединений.