

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 (<sup>1-6</sup>). Было показано, что они протекают через синглетное возбужденное состояние ароматического соединения (<sup>3</sup>). Можно представить различные возможные механизмы первичного акта таких реакций: адиабатическое протонирование возбужденных молекул ароматического соединения с образованием возбужденных карбониевых ионов ( $\sigma$ -комплексов); неадиабатическое протонирование, сопровождающееся потерей электронного возбуждения и приводящее к карбониевым ионам в основном состоянии; и, наконец, перенос электрона (<sup>7</sup>). В исследованных нами ранее (<sup>3-5</sup>) фотохимических реакциях обмена водорода в ароматических углеводородах не удалось заметить флуоресценции, характерной для карбониевых ионов.

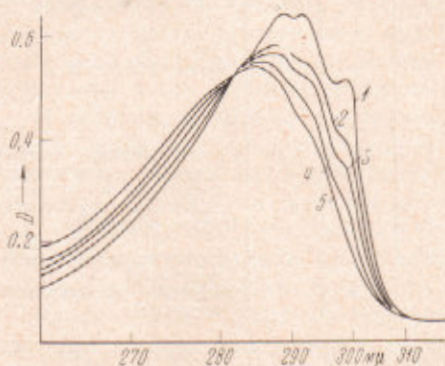


Рис. 1. Спектры поглощения 1,4-диметоксибензола в гексане в присутствии различных концентраций трифторуксусной кислоты: 1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,08; 4 — 0,16; 5 — 0,40  $M^{-1}$

Это свидетельствует против адиабатического механизма реакции. Однако в этих примерах квантовые выходы реакций были сравнительно малы. Поэтому в настоящей работе проведено исследование фотохимических 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 (<sup>8</sup>). 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 наблюдались 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 ( $\lg h_0 = -H_0$ ):

$$\Phi_0 / \Phi = 1 + \kappa h_0,$$

где  $\Phi$  и  $\Phi_0$  — 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

$$\Phi_0 / \Phi = (1 + \kappa [Q]) \cdot (1 + K [Q]),$$

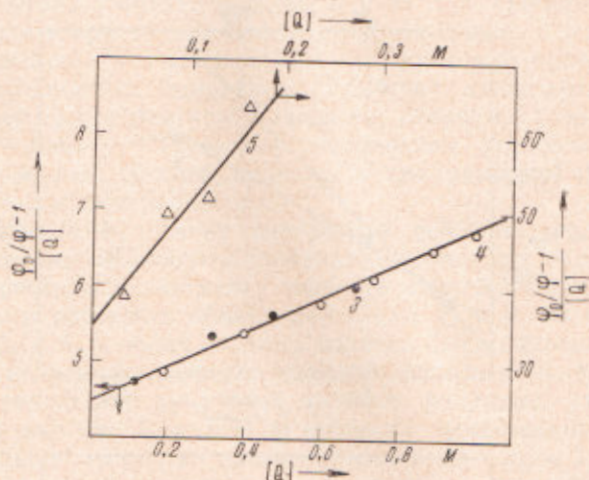


Рис. 2. Тушение флуоресценции метоксипроизводных ароматических соединений кислотами (номера на кривых соответствуют номерам табл. 1)

где  $K$  — константа равновесия в основном состоянии. Полученные значения  $\kappa$  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 изотопного обмена

№№ п.п.	Соединение	Среда	$\kappa$ , $M^{-1}$	$K$ , $M^{-1}$	$\gamma$	$\gamma^*$
1	1,4-Диметоксибензол	$CH_3COOH + CF_3COOH$	22 <sup>a</sup> ,6			
2		$CH_3COOD + CF_3COOD$	27 <sup>b</sup> ,8			
3		$(C_2H_5)_2O + DCl$	3,3	0,7±0,3	0,31±0,05	0,30±0,06
4	1,4-Диметоксибензол	$(C_2H_5)_2O + HCl$	3,3	0,7±0,3	0,35±0,05	0,36±0,06
5	<sup>a</sup> 2,3,5,6	$C_6H_{14} + CF_3COOH$	25 <sup>a</sup>	5±2	0,00	0,45±0,03
				5,5±0,3 <sup>г</sup>		
6	2-Метоксинафталин	$CH_3COOD + CF_3COOD$	0,08 <sup>b</sup> ,8		0,02	
7		$CH_3COOH + CF_3COOH$	0,06 <sup>a</sup> ,6			
8		$H_2O + HClO_4$	0,22 <sup>a</sup> ,6			
9	Анизол	$H_2O + HCO_4$	0,45 <sup>a</sup> ,6			

<sup>a</sup>Без обезгаживания. <sup>b</sup>Вместо концентрации использована функция кислотности. <sup>в</sup>Определено по зависимости квантового выхода реакции от функции кислотности. <sup>г</sup>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 мμ и квантовым выходом 0,4. 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  $\sigma$ -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 мегосинафталина). Интенсивность света определялась ферриоксалатным актинометром и составляла  $3 - 5 \cdot 10^{16}$  фотонов/сек.см<sup>2</sup>. После фотолиза растворы либо разбавляли водой и либо экстрагировали CCl<sub>4</sub>, либо упаривали в вакууме и остаток экстрагировали CCl<sub>4</sub>. Экстракт для удаления побочных продуктов фотолиза (их выход менее 5%) пропускали через небольшую колонку с окисью алюминия. Содержание дейте-

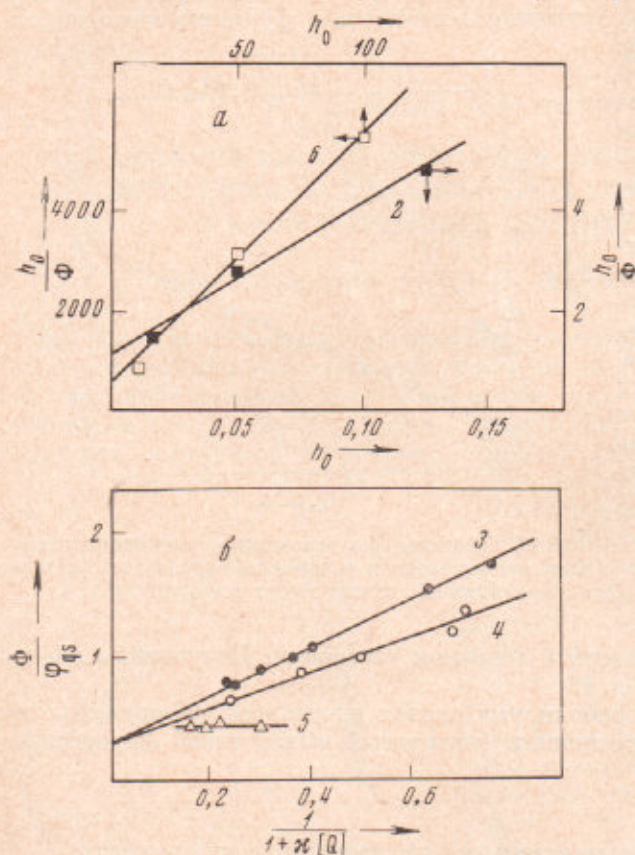
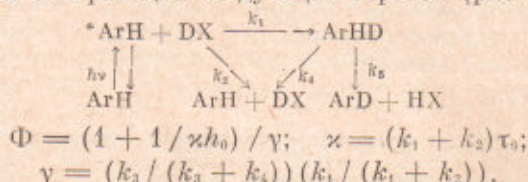


Рис. 3. Зависимость квантового выхода изотопного обмена от функции кислотности среды (а) и от статического и динамического тушения флуоресценции (б)

рия в веществе определяли по спектрам я.м.р. (<sup>9</sup>) или и.к. (по интенсивности полосы валентных колебаний C—D-связи при 2550 см<sup>-1</sup> (<sup>10</sup>)).

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



где  $\gamma$  — предельный квантовый выход реакции,  $k_1$  — константа скорости протонирования, а  $k_2$  — индуцированной дезактивации возбужденных молекул кислотой (<sup>9</sup>). В неполярных растворителях откладывалась зависимость экспериментального квантового выхода реакции от статического и динамического тушения флуоресценции (рис. 3б):

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

где

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



$\gamma$  — квантовый выход реакции при динамическом тушении, а  $\gamma'$  — при статическом тушении. Интересно отметить, что для обмена под действием хлористого дейтерия в эфирном растворе  $\gamma' = \gamma$ , а под действием трифторуксусной кислоты в гептане  $\gamma$  близко к нулю, а  $\gamma' = 0,45$ . Одинаковые значения  $\gamma$  и  $\gamma'$  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 трифторуксусной 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 и (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  $\sigma$ -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

- <sup>1</sup> J. P. Colpa, C. MacLean, E. A. Mackor, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 62 (1963). <sup>2</sup> D. A. de Bie, E. Havinga, *Tetrahedron*, **21**, 2359 (1965). <sup>3</sup> М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, О. Е. Якимченко, *Хим. высоких энергий*, **1**, 443 (1967). <sup>4</sup> М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Ю. Ю. Кулис, *Хим. высоких энергий*, **2**, 228 (1968). <sup>5</sup> М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, *Современные проблемы физической химии*, **4**, М., 1969, стр. 193. <sup>6</sup> М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, *Молекулярная фотоника*, «Наука», 1970, стр. 283. <sup>7</sup> К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, *Усп. хим.*, **37**, 2162 (1968). <sup>8</sup> *Препаративная органическая химия*, М., 1964, стр. 344. <sup>9</sup> Дж. Попе, Е. Шнейдер, Г. Бернштейн, *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, ИЛ, 1962, гл. 19. <sup>10</sup> К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, М., 1965, гл. 11. <sup>11</sup> M. D. Teulor, M. V. Templeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2950 (1956). <sup>12</sup> Дж. Пиментел, О. Мак-Клелан, *Водородная связь*, 1964, стр. 313. <sup>13</sup> М. Г. Кузьмин, Л. И. Гусева, *ДАН*, **200**, № 2 (1971).

\* При использованных концентрациях кислоты (0,03—0,2 М) в гексановом растворе более 90% ее должно находиться в димерной форме. В литературе есть данные для константы димеризации трифторуксусной кислоты только для газовой фазы ( $10^4 \text{ М}^{-1}$ ) (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.