

Т. БЕТТГЕР, В. К. ФУКИ, Н. В. ФОК

**СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ ТРИФЕНИЛАМИНОМ И НАФТАЛИНОМ
ФОТОЛИЗ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛАЦЕТАТОВ ПРИ 77° К**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 VII 1972)

Двухквантовый сенсibilизированный ароматическими соединениями фотолиз сложных эфиров почти не исследовался. В работах ^(1, 2) изучался сенсibilизированный толуолом, нафталином, фенантроном и α -нафтолом фотолиз метилацетата при 77° К. Авторы пришли к выводу, что образование радикалов в этих системах происходит в результате $T^* \rightarrow T$ -переноса энергии с молекулы сенсibilизатора на молекулу матрицы.

В настоящей работе в качестве матрицы были использованы сложные эфиры уксусной кислоты этил-, *n*-пропил- и изопропилацетат (ЭА, ПА, ИПА). Было обращено внимание на первичный акт фотолиза и на фотохимические превращения образующихся радикалов. Различные группы R и R' в сложном эфире RCOOR' позволили лучше следить за механизмом фотохимических превращений, протекающих в этих системах. В качестве сенсibilизаторов были использованы трифениламин (ТФА) и нафталин (Н).

В работе использовались тщательно очищенные образцы сложных эфиров, не поглощающие в области длин волн, при которых проводилось облучение. Концентрация трифениламина составляла $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, концентрация Н $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. При 77° К обезгаженные растворы сенсibilизаторов в сложных эфирах образуют прозрачные стекла. Образующиеся при облучении радикалы регистрировались методом э.п.р. В ряде случаев проводился масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов (H_2 , CH_4 , CO). Для получения радикалов в отсутствие сенсibilизаторов замороженные образцы подвергались рентгеновскому и γ -облучению.

При облучении в течение 2—3 мин. светом $270 \leq \lambda \leq 380$ мμ растворов ТФА в алкилацетатах происходит образование радикалов, спектр э.п.р. которых представляет собой дублетную линию с расщеплением 24 э (рис. 1). Дублетный спектр может быть приписан анион-радикалам структуры

$CH_3-\dot{C} \begin{matrix} \diagup O^- \\ \diagdown OR \end{matrix}$, в которых неспаренный электрон взаимодействует преимуще-

ственно с одним протоном метильной группы ⁽³⁾. Образование анион-радикалов при присоединении электрона к карбонильной группе сложного эфира при 77° К известно из данных радиационной химии ⁽⁴⁾. Источником электронов в исследованных нами системах может быть фотоионизация молекул ТФА. Образующиеся одновременно катион-радикалы сенсibilизатора зарегистрировать методом э.п.р. не удалось. В работе ⁽⁵⁾ авторы пришли к заключению, что перенос энергии с высших триплетных уровней сенсibilизатора, вероятнее всего, может быть первичным актом в процессах двухфотонного фотохимического разложения ненасыщенных молекул растворителя. По-видимому, в данном случае процесс $T^* \rightarrow T$ -переноса энергии не приводит к образованию радикалов, несмотря на наличие кратной связи в молекуле матрицы.

При облучении растворов ТФА в алкилацетатах тем же светом больше 2—3 мин. происходит образование радикалов, спектры э.п.р. которых пред-

ставлены на рис. 2. Удалось показать, что в ЭА образуются $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}=\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, в ПА $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}=\text{O}$ и в ИПА $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, *изо*- $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}=\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COO}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$.

Спектры э.п.р. алкильных радикалов известны из литературы. Метильные радикалы в ЭА и ИПА были идентифицированы по уменьшению в темновых условиях интенсивности компонент спектра э.п.р., соответствующего метильным радикалам. На образование ацильных радикалов указывает

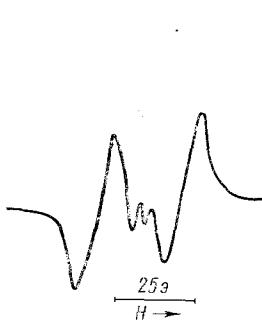


Рис. 1

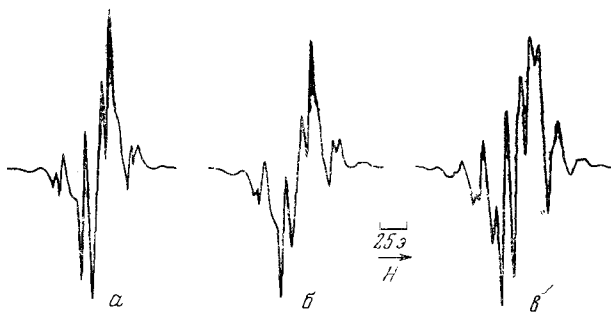


Рис. 2

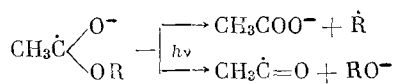
Рис. 1. Спектр э.п.р., полученный после облучения ЭА в присутствии ТФА светом $270 \leq \lambda \leq 380$ мμ (30 сек.)

Рис. 2. Спектры э.п.р., полученные после облучения алкилацетатов в присутствии ТФА светом $270 \leq \lambda \leq 380$ мμ (10 мин.). а — ЭА, б — ПА, в — ИПА

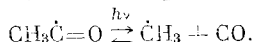
присутствие синглетных линий в спектрах э.п.р. с g -фактором $\sim 2,001$ и $\Delta H = 11-13$ э, что соответствует литературным данным, например (⁶). Принадлежность синглетных линий ацильным радикалам была доказана также их распадом под действием света с $\lambda < 600$ мμ с образованием соответствующих алкильных радикалов и СО. Спектр э.п.р. радикалов $\text{CH}_3\text{COO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, представляющий собой пять линий, известен из литературы (⁷). Спектр э.п.р. радикалов $\text{CH}_3\text{COO}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ в литературе не приводился. По нашим данным, он соответствует спектру э.п.р. радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, состоящему из семи линий (⁸).

Образование этих радикалов может происходить при фотолизе соответствующих анион-радикалов алкилацетатов. В литературе есть данные о том, что анион-радикалы сложных эфиров поглощают свет в той области длин волн, в которой наблюдается образование вышеперечисленных радикалов (⁹). В работе удалось показать, что под действием света с $\lambda < 400$ мμ происходит фотолиз полученных при γ -облучении анион-радикалов ПА (рис. 3). Были идентифицированы радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}=\text{O}$, что соответствует составу радикалов, наблюдаемых при сенсibilизированном фотолизе ПА.

Состав радикалов, полученных при сенсibilизированном ТФА фотолизе алкилацетатов, позволяет сделать вывод, что они образуются одновременно как из спиртовой, так и из кислотной части молекулы сложного эфира. Можно предположить следующий механизм фотолиза анион-радикалов:



с последующим фотолизом ацетильного радикала:



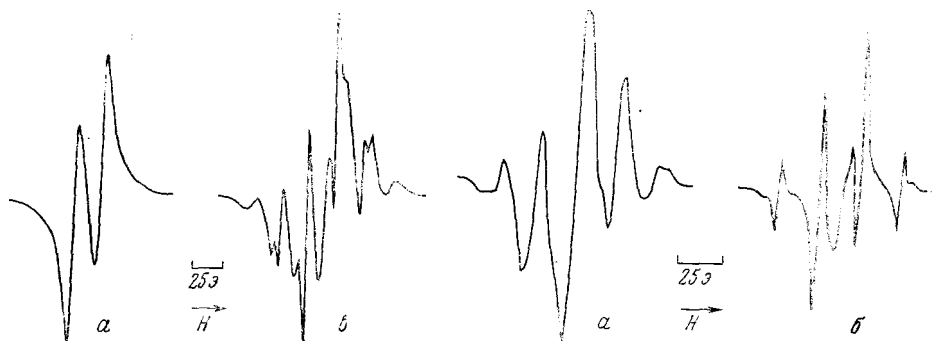


Рис. 3

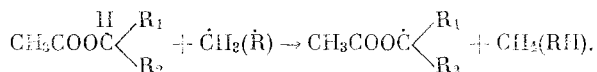
Рис. 4

Рис. 3. Спектры э.п.р. анион-радикалов ПА после γ -облучения (а) и после действия света с $\lambda < 400$ м μ (б) на анион-радикалы ПА

Рис. 4. Спектры э.п.р. радикалов $\text{CH}_3\text{COOSCH}_3$, полученные после рентгеновского облучения ЭА (а) и после действия на эти радикалы света $270 \leq \lambda \leq 380$ м μ (б)

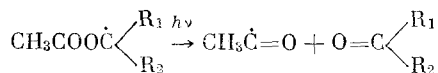
Образующиеся алкильные радикалы могут вступать в реакцию с СО, приводя к образованию соответствующих ацильных радикалов. Известно, что при 77° К алкильные радикалы легко реагируют с молекулой СО, находящейся с ними в одной клетке. В то же время есть данные о том, что СО при 77° К может диффундировать в органических стеклах (⁶, ¹⁰).

Помимо реакции с СО алкильные радикалы могут вступать в реакцию с молекулами матрицы, приводя к образованию радикалов отрыва α -атома водорода из спиртовой части сложного эфира:



Способность метильных радикалов отрывать атом водорода при 77° К известна из литературы (¹¹). Возможность отрыва α -водорода этильными радикалами в темновых условиях при 77° К была показана нами в образцах ЭА, подвергнутых рентгеновскому и γ -облучению. Такая реакция для изопропильных радикалов в ИПА в темновых условиях не наблюдается, однако она протекает при дополнительном облучении образцов светом с $\lambda < 600$ м μ . Было обнаружено также влияние света на реакцию отрыва водорода этильными радикалами в ЭА. В случае ПА методом э.п.р. не удалось наблюдать радикалов отрыва водорода, по-видимому из-за малой эффективности соответствующих процессов.

Под действием света с $\lambda < 320-340$ м μ радикалы отрыва α -водорода в ЭА и ИПА претерпевают фотохимические превращения, приводящие к образованию метильных радикалов (рис. 4). При этом число спинов в образцах не меняется. Можно предположить, что этот процесс протекает по схеме:



с последующим фотолизом образующихся ацетильных радикалов.

При облучении алкилацетатов светом с длиной волны $270 \leq \lambda \leq 380$ м μ в присутствии Н анион-радикалы обнаружены не были. Однако состав образующихся радикалов соответствует тому, который получается при сенсбилизации ТФА. Это указывает на то, что и в данном случае их образование может быть связано с фотолизом анион-радикалов алкилацетатов, стационарная концентрация которых мала. По-видимому, в условиях настоящего эксперимента возможна двухквантовая ионизация Н. Понижение потенциала ионизации Н в твердой фазе известно из литературы (¹², ¹³).

Механизм радикальных реакций, предложенный нами для сенсibilизированного фотоллиза ЭА, ПА, ИПА, был подтвержден данными масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов. При сенсibilизированном ТФА фотоллизе всех трех алкилацетатов наблюдалось образование метана и окиси углерода и отсутствовал водород.

Был также исследован сенсibilизированный ТФА и Н фотоллиз метилпивалата (МП) при 77° К. Полученные результаты показывают, что и в этом случае в присутствии ТФА происходит образование анион-радикалов МП, фотоллиз которых дает радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$. Распад триметилацетильного радикала под действием света, в отличие от других ацильных радикалов, не эффективен. В присутствии Н анион-радикалов наблюдать не удалось, но набор образующихся радикалов соответствует тому, который отмечается в присутствии ТФА.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Мальцев, Б. Н. Шелмюв, А. А. Петров, Журн. орг. хим., 4, № 4, 545 (1968). ² S. Mizutan, Y. Nakajima et al., Bull. Chem. Soc. Japan., 43, № 7, 2002 (1970). ³ J. E. Bennett, L. H. Gale, Trans. Farad. Soc., 64, № 5, 1174 (1968). ⁴ Y. Nakajima, S. Sato, S. Shida, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, № 8, 2132 (1969). ⁵ В. И. Герко, Ю. Б. Шекк и др., Оптика и спектроскопия, 30, № 3, 456 (1971). ⁶ В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Химия высоких энергий, 4, № 5, 450 (1970). ⁷ C. Chachaty, M. C. Schmidt, J. chim. phys., 62, 450 (1965). ⁸ В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, ДАН, 149, № 1, 142 (1963). ⁹ A. Torikai, T. Suzuki et al., J. Phys. Chem., 75, № 4, 482 (1971). ¹⁰ C. Chachaty, A. Forchioni, J. chim. phys., 66, № 5, 929 (1969). ¹¹ E. D. Sprague, F. Williams, J. Am. Chem. Soc., 93, № 3, 787 (1971). ¹² L. E. Lyons, G. C. Morris, J. Chem. Soc., 1960, № 12, 5192. ¹³ B. Brocklehurst, W. A. Gibbons et al., Trans. Farad. Soc., 62, № 7, 1793 (1966).