

С. А. ИВАНИЦКАЯ, В. К. ПОГОРЕЛЫЙ, А. И. КРЮКОВ

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ МЕТОКСИЛИРОВАНИЕ СТИРОЛА С УЧАСТИЕМ ПЕРХЛОРАТА ЖЕЛЕЗА III

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

Ранее было установлено, что реакции фотохимического окисления ряда органических соединений могут быть сенсibilизированы солями железа к действию света ближней у.-ф. области (¹). Характерная особенность таких фотореакций состоит в том, что они протекают с образованием свободных радикалов, которые легко взаимодействуют с кислородом, давая при этом продукты окисления. Надо полагать, что введение в облучаемые растворы вместо кислорода других реакционноспособных веществ — перехватчиков свободных радикалов — даст возможность проводить самые разнообразные реакции фотохимического органического синтеза. В настоящей работе осуществлен синтез 1-фенил-1,2-диметоксиэтана при облучении светом $\lambda > 300$ мк растворов перхлората трехвалентного железа в смеси стирола с метанолом, а также получены данные о механизме этого процесса.

Облучение растворов выполнялось лампой ПРК-7 в стеклянном реакционном сосуде, конструкция которого (¹) позволяла наиболее полно использовать свет источника. Спектры поглощения были получены на спектрофотометре СФД-2, спектры э.п.р. — на радиоспектрометрах РЭ-1301 и JEOLm — 3х, спектры я.м.р. — на приборах Varian A-60a (60 Мгц) и TESLA (80 Мгц). Химические сдвиги протонов приведены в шкале σ . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилди-силоксан.

При облучении растворов перхлората железа III в смеси стирола с метанолом при комнатной температуре в отсутствие кислорода идет реакция фотовосстановления с образованием двухвалентного железа. Скорость процесса сильно зависит от исходной концентрации соли в растворе. Оценка эффективности процесса восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} показала, что величина квантового выхода возрастает на два порядка при разбавлении растворов от 0,1 до 0,001 мол/л (см. рис. 1). Процесс фотовосстановления ионов трехвалентного железа сопровождается взаимодействием органических соединений, присутствующих в системе. Из облученной смеси было выделено вещество $t_{кип} = 89^\circ$, $p \approx 5$ мм рт. ст. Его структура установлена методом я.м.р. Полученный спектр представлен на рис. 2а. Отнесение линий проводилось с учетом характеристических химических сдвигов функциональных групп протонов и интегральной интенсивности пиков (²). Сигнал в области 7,18 м.д. отвечает пяти протонам бензольного кольца. Квадруплет в области 4,28 м.д. принадлежит протонам метиновой группы, а мультиплет в области 3,2—3,4 м.д. соответствует метиленовым протонам. Два сигнала в области 3,10—3,13 м.д. отвечают протонам метоксильных групп. Эти группы неэквивалентны, так как расстояние между соответствующими сигналами пропорционально рабочей частоте прибора (60 или 80 Мгц).

Проведен также теоретический анализ спектра фрагмента $>CH-CH_2$ на ЭВМ jRA-5 по программе SO — 02...7, разработанной фирмой JEOL.

При этом исходили из предположения, что этот фрагмент содержит три неэквивалентных протона, спектр которых можно отнести к типу АВХ. Рассчитанный нами спектр этого фрагмента (рис. 2б) с параметрами $\sigma_x = 4,25$ м.д., $J_{xA} = 5,5$ гц; $\sigma_A = 3,45$ м.д., $J_{xв} = 70$ гц; $\sigma_B = 3,28$ м.д., $J_{AB} = 10,0$ гц (где σ — химический сдвиг, J — константа спин-спинового взаимодействия) — удовлетворительно совпадает с экспериментальным. Данные я.м.р. подтверждаются результатами анализа и.-к. спектров. Полосы поглощения при 1605; 1585; 1490; 1450; 760 и 700 см^{-1} принадлежат бензольному кольцу. Симметричные валентные колебания при 2830 и 2980 см^{-1} обусловлены присутствием метоксильной группы, находящейся у простой связи (3). Характерная для двойной алифатической связи полоса поглощения при 1660 см^{-1} отсутствует.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что выделенное из облученной смеси вещество является 1-фенил-1,2-диметоксиэтаном $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

Существенной особенностью изучаемой фотореакции является то, что ни стирол, ни метанол не поглощают света $\lambda > 300$ мк, который использовался в наших опытах. Перхлорат железа III в разбавленных метанольных растворах, согласно (4), находится в виде алкоголятных комплексных ионов, в первую координационную сферу которых входят молекулы спирта ($[\text{FeOCH}_3]^{2+}$ и др.). Полоса поглощения этих ионов, принадлежащая к типу полос переноса заряда, расположена в участке около 355 мк. Добавки стирола к растворам, как показали наши опыты, не вызывают изменения характера полосы поглощения у 355 мк и появления каких-либо новых полос поглощения в близкой у.-ф. области спектра. Это дает основание считать, что носителями поглощения света в исследуемых растворах, так же как и в растворах, не содержащих стирола, являются алкоголятные комплексы железа III. Было установлено, что при увеличении содержания перхлората железа в растворе от $3 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ мол/л молярный коэффициент поглощения при λ_{max} 355 мк изменяется от 1400 до 1750. Этот факт может свидетельствовать о том, что при разбавлении вследствие смещения равновесия несколько меняется характер носителей поглощения при λ_{max} 355 мк. Это, в свою очередь, по-видимому, может быть причиной наблюдавшегося изменения величины квантовых выходов с концентрацией Fe^{3+} в растворе.

Облучение замороженных при -196° растворов монохроматическим светом λ 365 мк приводит к образованию свободных радикалов, спектр э.п.р. которых (рис. 3а) соответствует наложению нескольких сигналов. Можно допустить, что центральная линия этого спектра отвечает радикалам типа RO , в которых неспаренный электрон локализован на атоме кислорода. Естественно предположить, что в данной системе мог образоваться метоксильный радикал, ширина синглетной линии в спектре э.п.р. которого составляет ~ 13 гс, что согласуется с данными (5). Линии 1 и 3 спектра, вероятно, являются крайними компонентами триплета. При более длительном облучении образцы давали спектр э.п.р. (рис. 3б), в котором вклад триплетной структуры в суперпозицию сигналов увеличивается. Спектр полученного триплета с $\Delta H \approx 17$ гс хорошо согласуется со спектром э.п.р. гидроксиметильных радикалов (6). При -156° на JEOIm-3x эти же образцы давали спектр э.п.р., представленный на рис. 3в. Он практически совпадает со спектром смеси радикалов типа

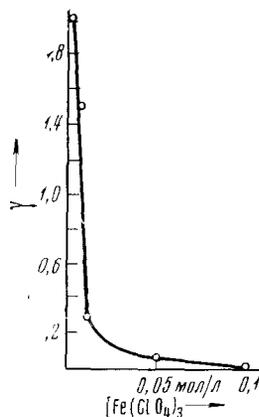
$$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H} \text{ и } \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH} \text{ (7)}. \text{ В работе (8) было показано, что такого}$$


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фотовосстановления железа от концентрации

рода спектр может принадлежать радикалам, образующимся из полисти-

рола $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{HC}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Измерение спектра э.п.р. при меньшем значении в.ч. амплитуды модуляции прибора позволяет получить дополни-

тельное расщепление ($\Delta H = 5,6$ гс) каждой основной линии на четыре компонента (рис. 3г). По всей вероятности, дополнительное расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с *o*- и *n*-протонами фенильного кольца радикалов из стирола (⁹). Следует заметить, что контрольные образцы, не содержащие стирола, в этих условиях дают спектр

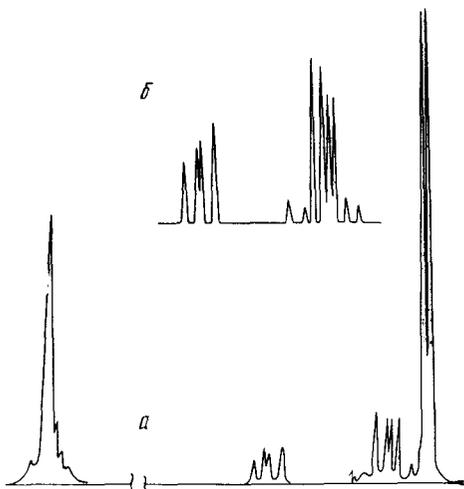


Рис. 2

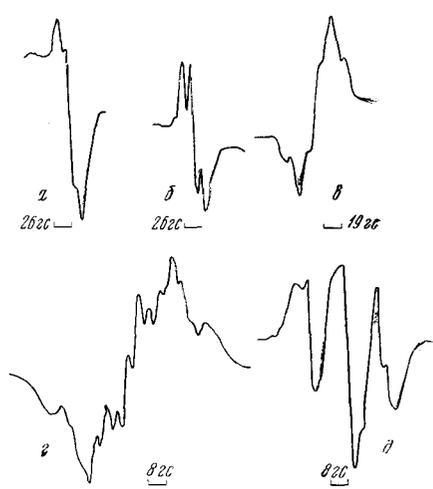


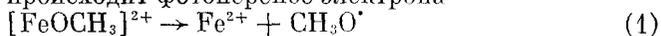
Рис. 3

Рис. 2. Спектры я.м.р. идентифицируемого вещества. *a* — экспериментальный, *б* — теоретический для фрагмента $>\text{CH}-\text{CH}_2-$

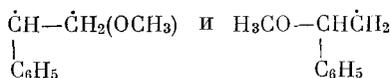
Рис. 3. Спектры э.п.р. облученных растворов перхлората железа. *a* — в смеси стирола с метанолом, РЭ-1301, $t = -196^\circ$; *б* — то же после более длительного облучения; *в* — те же образцы, JEOLm-3x, $t = -156^\circ$; *г* — то же с меньшей амплитудой модуляции прибора; *д* — контрольный образец, не содержащий стирола, JEOLm-3x, $t = -156^\circ$

э.п.р., принадлежащий только гидроксиметильным радикалам (рис. 3д). Наблюдаемый сигнал представляет собой триплет ($\Delta H \approx 17$ гс) с дополнительным расщеплением каждой линии триплетта на дублет с $\Delta H = 4$ гс, которое обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с атомом водорода гидроксила (⁵).

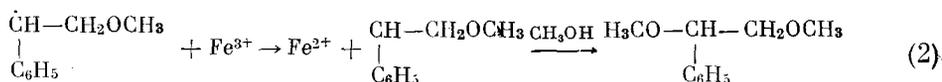
Совокупность полученных результатов позволяет представить наиболее вероятную схему протекания фотохимической реакции в метанольных растворах перхлората железа III с добавками стирола. При действии квантов света, соответствующих полосе переноса заряда алкоколятных комплексов железа III, происходит фотоперенос электрона



Известно свойство реакционноспособных метоксильных радикалов взаимодействовать со средой (¹⁰). Так, появление гидроксиметильных радикалов (см. рис. 3б) обусловлено свойством полученных метоксильных радикалов дегидрировать молекулы метилового спирта. Взаимодействие метоксильных радикалов со стиролом приводит к образованию



регистрируемых спектром э.п.р. (см. рис. 3з). Взаимодействие свободных радикалов с ионами-окислителями, как это следует из (11), может приводить к образованию карбониевых ионов, которые с метиловым спиртом дают конечные продукты реакции. Поэтому естественно допустить, что в изучаемых растворах идут процессы:



В пользу принятой схемы также свидетельствует полученный нами результат анализа структуры выделенного продукта $\text{Н}_3\text{СО—СН—СН}_2\text{ОСН}_3$.

Приведенная схема процесса (2) позволяет допустить, что вторичные процессы окисления свободных радикалов ионами железа III являются одной из существенных причин, приводящих к восстановлению трехвалентного железа с квантовым выходом $\gamma > 1$.

Изложенные здесь результаты позволяют сделать вывод, что использование соли железа III в метанольных растворах с добавками стирола дает возможность осуществить фотохимическую реакцию органического синтеза при действии мягких квантов света λ 300 мк.

Авторы благодарны В. С. Куцу за помощь в выполнении расчета теоретического спектра я.м.р. фрагмента АВХ и полезную дискуссию.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
5 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Крюков, С. А. Иваницкая, Укр. хим. журн., **34**, № 1, 3 (1968).
² Р. Байбл, Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, М., 1969.
³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957. ⁴ А. И. Крюков, Л. В. Назарова, Укр. хим. журн., **29**, № 3, 806 (1963). ⁵ Р. J. Sullivan, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **85**, 384 (1963). ⁶ В. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958), М. Fujimoto, D. J. E. Ingram, Trans. Farad. Soc., **54**, 1304 (1958). ⁷ В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолекул. соед., **7**, 922 (1965). ⁸ А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолекул. соед., **Б9**, 525 (1967). ⁹ В. А. Толкачев, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, ДАН, **147**, 643 (1962); П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., **Б9**, 103 (1967).
¹⁰ R. Basson, Nature, **211**, 630 (1966); R. F. Pottie, A. G. Harrison, F. P. Lossing, Canad. J. Chem., **39**, 102 (1961). ¹¹ Е. Т. Денисов, Усп. хим., **40**, № 1, 43 (1971); J. K. Kochi, F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3946 (1962).