

УДК 541.515

ХИМИЯ

Н. Н. БУБНОВ, А. И. ПРОКОФЬЕВ, А. А. ВОЛОДЬКИН,
И. С. БЕЛОСТОЦКАЯ, В. В. ЕРШОВ

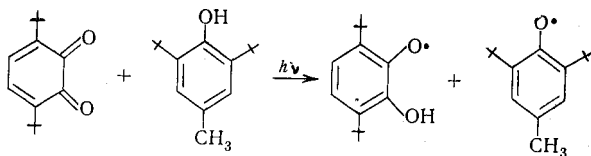
РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ В РЕАКЦИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИНОНОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 30 X 1972)

Изучение структуры и кинетических характеристик радикальных пар может дать дополнительную информацию о механизме реакций в конденсированной фазе. В литературе описаны случаи непосредственного наблюдения радикальных пар в твердой матрице методом э.п.р. при фотолизе и радиоллизе органических соединений (¹). Однако до сих пор имели дело в основном с радикальными парами, образующимися лишь при диссоциации исходных молекул. Несомненный интерес представляют те случаи, когда радикальная пара возникает в результате переноса атома или электрона с одной молекулы на другую. Типичным процессом такого типа может служить фотовосстановление карбонильных соединений молекулами, которые могут выступать как доноры атома водорода или электрона (²). В этих случаях образуются соответственно «чистые» радикальные пары и пары ион-радикального типа.

В настоящей работе исследовано образование радикальных пар при фотохимическом восстановлении некоторых пространственно затрудненных хинонов: 2,6-ди-трет.-бутил-*n*-бензохинона (I) и 3,6-ди-трет.-бутил-*o*-бензохинона (II). В качестве доноров атома водорода были использованы пространственно затрудненные фенолы: 2,4,6-три-трет.-бутилфенол (III), 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол (IV), 2,6-ди-трет.-бутил-4-фенилфенол (V) и бис-(4-окси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)-метан (VI). Донорами электрона служили диэтиламин (ДЭА) и триэтиламин (ТЭА).

Выбор этих объектов обусловлен прежде всего тем, что при облучении ультрафиолетовым светом вакуумированных растворов исследуемых хинонов и фенолов методом э.п.р. зарегистрированы радикалы, образующиеся при переносе атома водорода от фенола к хинону. Например, при облучении растворов II и IV в четыреххлористом углероде образуются соответствующие стабильные фенокисильные радикалы, спектр э.п.р. которых приведен на рис. 1.



Наряду с известным спектром э.п.р. 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфеноксила, представляющего собой триплет квадруплетов, на рис. 1 присутствует также спектр 3,6-ди-трет.-бутил-4-оксифеноксила, состоящий из трех линий ($a_H = 3.92$ гс), обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца в положениях 4,5, которые, в свою очередь, расщеплены

на дублет ($a_H = 1,62$ гс) за счет протона гидроксильной группы. Детали спектра э.п.р. этого радикала будут опубликованы в дальнейшем.

Одновременное присутствие радикалов, образующихся при переносе атома водорода от фенола к хинону в растворе, наблюдалось во всех исследуемых нами системах. В то же время при облучении растворов хинонов с аминами регистрировались только семихионные анион-радикалы,

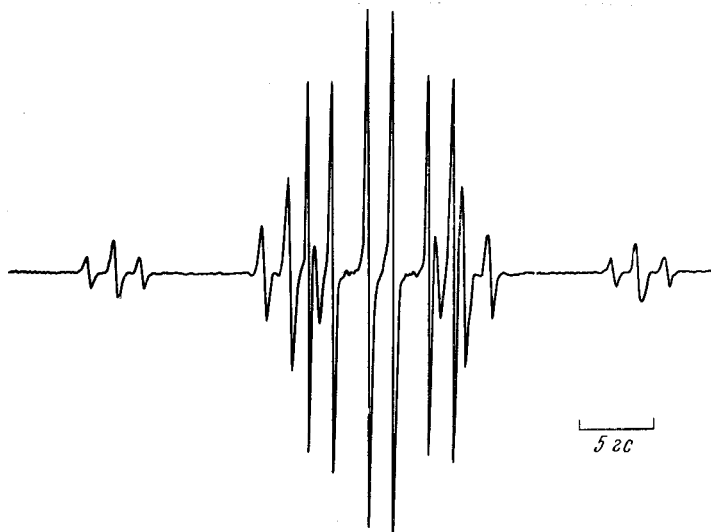


Рис. 1. Спектр э.п.р. раствора 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола и 3,6-ди-трет.-бутил-*o*-бензохинона в CCl_4 под действием у.ф. облучения ($30^\circ C$)

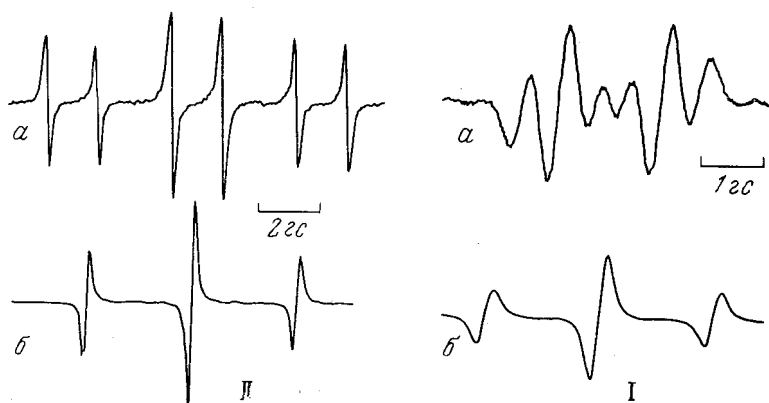
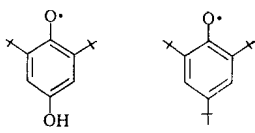
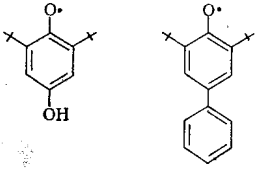
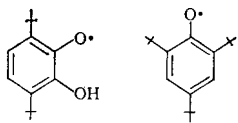
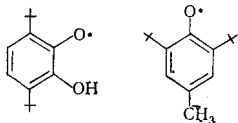
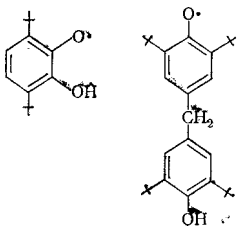
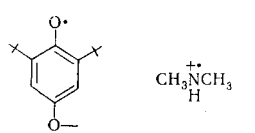
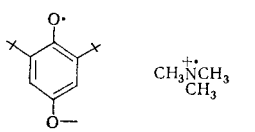
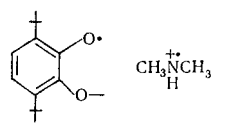
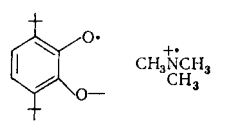


Рис. 2. Спектры э.п.р. феноксильных радикалов (а) и семихионных анион-радикалов (б), образующихся при фотопереносе атома водорода и электрона соответственно на хиноны I и II

образующиеся при фотопереносе электрона с амина на хинон. С другой стороны, известно, что под действием ультрафиолетового облучения, вследствие отрыва электрона от аминов, возникают соответствующие катион-радикалы, относительно стабильные в твердой матрице (³). На рис. 2 для сравнения приведены спектры э.п.р. феноксильных радикалов и анион-радикалов семихионов, образующихся при фотовосстановлении хинонов I и II.

Параметры радикальных пар, образующихся при облучении замороженных растворов хинонов с фенолами и аминами

Система	Структура пары	Т-ра, °С	Растворитель	$D_{\perp}$, гс	$r_{\text{ср.}}$ Å
I + III		—160	Гептан	100	6,4
		—160	Хлороформ	97,5	6,5
I + V		—160	Гептан	95	6,5
II + III		—160	CCl ₄	112	6,3
		—100	Бензол	112	6,3
II + IV		—160	CCl ₄	112	6,3
II + VI		—160	Толуол	115	6,2
		—160	Вазелин	120	6,1
I + ДЭА		—160	ДЭА	125	6,0
I + ТЭА		—160	ТЭА	130	5,9
II + ДЭА		—100	ДЭА	95	6,5
II + ТЭА		—100	ТЭА	95	6,5

Полученные данные по облучению смесей хинонов и аминов в растворе позволили сделать предположение о возможности образования радикальных пар при проведении тех же реакций в твердой фазе. Действительно, при облучении вакуумированных и замороженных растворов хинонов с фенолами и аминами (концентрация исходных реагентов составляла $\sim 0,5$ мол/л) были зарегистрированы спектры э.п.р., форма линий которых обусловлена спин-спиновым взаимодействием для пары радикалов, находящихся в «клетке» (рис. 3). Структура образующихся радикальных пар и их параметры приведены в табл. 1.

При повышении температуры спектр, отвечающий радикальной паре, исчезает. Так, в бензоле для системы II + III (см. табл. 1) время жизни пары в отсутствие облучения составляет ~ 3 мин. (-70°) и ~ 8 мин. (-100°).

Таким образом, можно полагать, что обнаруженные в растворе радикалы при фотовосстановлении хинонов фенолами и аминами, образуются в радикальной паре в результате фотопереноса водорода (или электрона), и эти результаты находятся в согласии с данными работ Клосса и сотрудников (^{4, 5}), полученными методом химической индуцированной поляризации ядер при фотовосстановлении ароматических кетонов и альдегидов.

В заключение авторы выражают благодарность Я. С. Лебедеву за обсуждение результатов работы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, М., 1972. ² А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, стр. 345. ³ G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942). ⁴ G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4550 (1969). ⁵ G. L. Closs, D. R. Paulson, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7229 (1970).

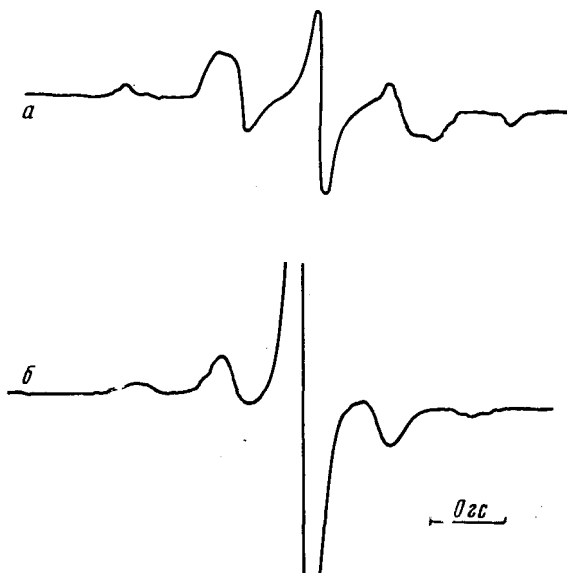


Рис. 3. Спектры э.п.р. радикальных пар в твердой фазе: а — I + ТЭА, б — II + VI