

УДК 535.15:541.515:541.144.8:547.414.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ЛЕЕНСОН, Г. Б. СЕРГЕЕВ

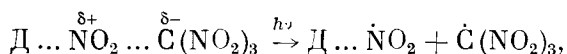
**ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КОМПЛЕКСА
ТЕТРАНИТРОМЕТАН — ТРИФЕНИЛАМИН ИНФРАКРАСНЫМ
СВЕТОМ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 II 1972)

В настоящее время предполагается, что многие химические реакции между электронодонорными и электроноакцепторными молекулами идут через стадию промежуточного молекулярного комплекса (¹⁻³). Вопрос о роли таких комплексов в подобных реакциях окончательно не выяснен. По-видимому, в ряде случаев могут ослабляться химические связи в молекулах, образующих комплекс, что влечет за собой снижение энергии активации реакции. Из-за трудностей, связанных с определением энергии связи в молекуле, входящей в состав реакционного комплекса, в пользу такого механизма свидетельствовали лишь косвенные данные.

В настоящей работе, применяя облучение инфракрасным светом при низких температурах и метод э.п.р., мы получили прямое доказательство снижения энергии активации образования свободных радикалов из молекулы тетранитрометана, когда эта молекула связана в молекулярный комплекс.

Известно, что тетранитрометан образует окрашенные комплексы с олефиновыми и ароматическими соединениями (⁴). Фотолиз таких комплексов в полосе переноса электрона ($\lambda = 440-480$ мμ, $h\nu_{\max} = 60-65$ ккал/моль) приводит к гомолитическому разрыву связи в молекуле $C(NO_2)_4$ по схеме



где D — молекула донора электронов (^{5, 6}). Энергия активации гомолитического распада тетранитрометана с разрывом связи C—N в газовой фазе и в инертных растворителях составляет около 39 ккал/моль (⁷). Представляло интерес провести облучение молекулярного комплекса светом с энергией фотонов, меньшей энергии разрыва связи C—N в молекуле $C(NO_2)_4$. Фотохимическое действие такого света явилось бы доказательством ослабления этой связи в комплексе. Длинноволновая граница поглощения комплексов тетранитрометана с олефинами даже в концентрированных растворах обычно лежит в пределах видимой области спектра. Можно было ожидать, что амины, как более сильные, по сравнению с олефинами, доноры электронов, дадут поглощение комплекса в области, соответствующей энергии фотонов $h\nu < 39$ ккал/моль ($\lambda > 735$ мμ). Действительно, в смесях трифениламина с тетранитрометаном в неполярных растворителях наблюдается широкая (сотни миллимикрон) полоса поглощения со слабо выраженным максимумом в области 500 мμ (рис. 1). При увеличении концентрации реагентов в растворе поглощение комплекса наблюдается вплоть до 1200 мμ. Широкая полоса поглощения комп-

лекса указывает на то, что в области оптического перехода потенциальная кривая возбужденного состояния комплекса имеет крутой спад и, вероятно, диссоциативный характер. При этом возможно пересечение потенциальных кривых основного и возбужденного состояний комплекса, свойственное ионным соединениям, возбуждение которых происходит с переносом электрона. В нашем случае это явление согласуется с большой величиной дипольных моментов комплексов тетранитрометана в основном состоянии (⁴).

В инертных растворителях тетранитрометан образует комплексы с донорами, а трифениламин, соответственно, с акцепторами электронов с

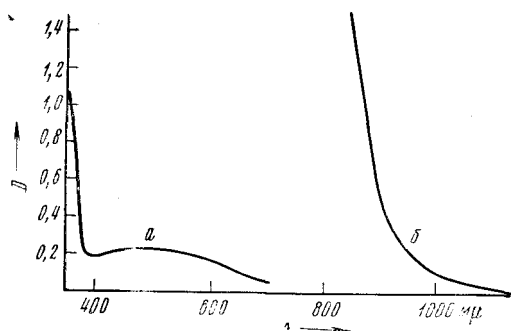


Рис. 1

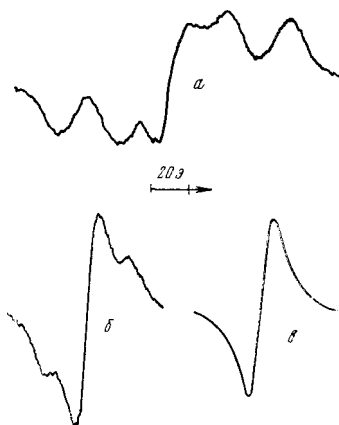


Рис. 2

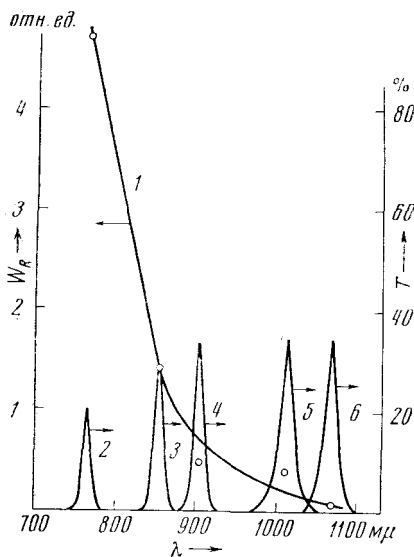


Рис. 3

Рис. 1. Спектры поглощения при 20° С смеси Ph_3N ($1,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л) и $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (0,165 мол/л) в CCl_4 относительно раствора $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (а); смеси Ph_3N (0,25 мол/л) и $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (4,2 мол/л) в C_6H_6 относительно раствора $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (б)

Рис. 2. Спектры э.п.р. концентрированных растворов $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ и Ph_3N в метилциклогексана: а — образец, облученный светом с $\lambda > 700$ мμ при температуре -196° ; б — образец, облученный светом с $\lambda > 500$ мμ при температуре -196° и разогретый до -160° С; в — тот же образец при -120° С

Рис. 3. Спектр фотохимического действия для замороженной смеси $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ и Ph_3N в метилциклогексана (1) и спектры пропускания интерференционных фильтров (2—6)

константами ассоциации порядка 0,1 л/моль и небольшими отрицательными энтальпиями образования (^{4, 8}). Обработка полученных нами спектрофотометрических данных в области 450—700 мμ при 20° по методу Бенеси — Гильдебранда (²) дает прямые, проходящие через начало координат, что указывает на контактный характер образующегося комплекса. Понижение температуры увеличивает концентрацию комплекса в растворе, что свидетельствует об экзотермическом процессе его образования.

Нами было найдено, что, в отличие от алифатических и первичных ароматических аминов, смеси тетранитрометана с трифениламином в растворе достаточно устойчивы. Для получения свободных радикалов комплекс облучали при температуре кипения жидкого азота. Применяли концентрированные растворы реагентов в бензоле или метилциклогексане, дающие при замораживании поликристаллические образцы. Замораживание разбавленных растворов тетранитрометана и трифениламина в стеклующемся растворителе (метилциклогексан) с целью получения прозрачных образцов приводит к резкому ослаблению окраски. Это объясняется тем, что при замораживании донор и акцептор разделяются на две фазы, что типично для слабых комплексов ⁽⁸⁾. В замороженных концентрированных растворах окраска комплекса в значительной степени сохранялась. Облучение таких растворов светом с $\lambda > 500$ мμ (фильтр ЖС-18) в течение нескольких минут приводит к появлению интенсивного сигнала э.п.р. Крайние линии в спектре (рис. 2а) относятся к радикалу NO₂, дающему в замороженных растворах анизотропный триплет с расщеплением на ядре азота около 56 э ⁽⁹⁾. На центральную линию триплета наложен спектр другого радикала. Этот радикал отчетливо наблюдается при разогреве смеси в резонаторе спектрометра, когда триплет с $a_N = 56$ э исчезает (рис. 2б). Сигнал э.п.р. быстро уменьшается уже при -110° и полностью исчезает при температуре выше -60° . Однозначная интерпретация всех спектров э.п.р. требует специального исследования.

Показано, что облучение комплекса инфракрасным светом в полосе его поглощения также приводит к образованию радикалов. Облучение проводили светом лампы ДРШ-1000 или лампы с вольфрамовой спиралью (800 вт). При этом применение двух фильтров КС-19 и двух фильтров ИКС-3 полностью исключало возможность действия света в видимой области спектра. Установлена зависимость скорости образования радикалов от длины волны инфракрасного света. Монохроматический свет разных длин волн получали с помощью узкополосных интерференционных фильтров, каждый из которых применяли в сочетании с двумя фильтрами КС-19. Для улучшения воспроизводимости все измерения проводили на одном образце. Скорость образования радикалов при данной длине волны определяли по интенсивности сигнала э.п.р. на начальном линейном участке их накопления при небольших временах облучения (1—2 мин.). Затем образец разогревали до комнатной температуры (при этом все радикалы в нем погибали), снова замораживали и облучали с другим фильтром. Во время облучения образец непрерывно вращали. Полученные результаты приведены на рис. 3 *. Из сопоставления рис. 1б и 3,1 следует, что кривая выхода радикалов (рис. 3, 1) в соответствующем масштабе практически совпадает со спектром поглощения комплекса. Учет спектрального распределения интенсивности вольфрамовой лампы, как показывают расчеты, не вносит существенных изменений в приведенную картину.

Итак, даже фотоны с энергией 26,5 ккал/моль (λ 1080 мμ) вызывают распад комплекса на радикалы. Важно отметить, что энергии таких фотонов недостаточно для заселения нижнего триплетного состояния в молекуле трифениламина (70 ккал/моль ⁽¹¹⁾), и поэтому известные двухквантовые процессы сенсibilизированного трифениламином распада органических соединений ⁽¹¹⁾ в данном случае не могут иметь места. Исключена и возможность двухквантового процесса с участием низколежащего триплетного состояния комплекса, так как скорость образования радикалов пропорциональна первой степени интенсивности облучающего света.

* Спектр действия определяли по начальным скоростям образования свободных радикалов с поправкой на пропускание соответствующего фильтра. Калибровку прибора по длинам волн проводили по спектру поглощения бензола в ближней н.-к. области спектра ⁽¹⁰⁾.

Таким образом, для молекул, связанных в комплекс, может значительно уменьшаться энергия активации их распада на свободные радикалы. По всей вероятности, ослабление химических связей в результате комплексообразования способно влиять и на реакционную способность молекул в термических реакциях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Косовер, в сборн. Новые проблемы физической органической химии, М., 1969, стр. 36. ² R. Foster, Organic Charge—Transfer Complexes, London—N. Y., 1969. ³ Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Усп. химии, **41**, № 9 (1972). ⁴ В. А. Городынский, В. В. Перекалин, ДАН, **173**, № 1, 123 (1967). ⁵ Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., № 2, 184 (1970). ⁶ И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, Хим. высоких энергий, **5**, № 4, 370 (1971). ⁷ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Кнобель, Термохимия нитросоединений, «Наука», 1970, стр. 124. ⁸ P. R. Hammond, L. A. Burkhardt, Chem. Commun., № 16, 968 (1968); J. Phys. Chem., **74**, № 3, 639 (1970). ⁹ D. W. James, R. C. Marshall, J. Phys. Chem., **72**, № 8, 2963 (1968). ¹⁰ О. Г. Виллер, Усп. хим., **30**, № 6, 777 (1961). ¹¹ В. Е. Холмогоров, В. В. Рыльков, А. П. Бобровский, в сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 106.