

В. А. КУЗЬМИН, А. К. ЧИБИСОВ

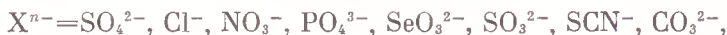
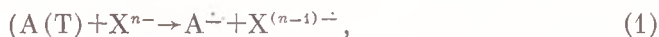
ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ 2,6-ДИСУЛЬФОАНТРАХИНОМ-9,10 В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 12 III 1973)

Известно, что фотохимическое восстановление производных антрахинона до семихинопных радикалов может осуществляться как в реакциях отрыва атома водорода от молекул спиртов (¹, ²), так и в реакциях переноса электрона от донора на триплетное состояние антрахинона (³⁻⁶). Однако прямые данные о переносе электрона с участием триплетного состояния производных антрахинона имеются лишь для реакций окисления анионов гидроксила (⁴⁻⁶).

Настоящая работа посвящена исследованию реакций одноэлектронного фотоокисления ряда неорганических анионов 2,6-дисульфоантрахиноном-9,10 в водных растворах. Измерения проводили на установке импульсного фотолитиза (⁷). Энергия вспышки составляла 500—2000 дж при длительности $\tau_{1/2} = 10^{-5}$ сек. Все измерения проводили при комнатной температуре. Были использованы: вода (бидистиллат); дважды перекристаллизованная натриевая соль 2,6-дисульфоантрахинона-9,10; KCl, KF, KBr, KJ, K₂SO₄, KNO₃, Na₂CO₃, K₂HPO₄, KSCN, H₂SO₄, H₂SeO₃, KOH, Na₂SO₃, Na₂S₂O₅, CH₃COONa, CCl₃COOH, H₃BO₃, NaClO₄ марки х.ч.

При импульсном облучении водных обескислороженных растворов 2,6-дисульфоантрахинона-9,10 ($[A] = 1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ мол·л⁻¹) в присутствии различных неорганических анионов ($[X^{n-}] = 1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$ мол·л⁻¹) происходит образование короткоживущих (время жизни $\sim 10^{-3}$ сек.) промежуточных продуктов, сопровождающееся обратимыми изменениями в спектре поглощения. На рис. 1 представлены спектры поглощения промежуточных продуктов, при импульсном освещении 2,6-дисульфоантрахинона-9,10 в присутствии анионов сульфата, хлорида, селенита, роданида. Промежуточными продуктами являются сульфоантрасемихиноновые радикалы (A[•] или AH[•]) и продукты одноэлектронного окисления неорганических анионов (X^{(n-1)•}), образовавшиеся в результате переноса электрона от аниона Xⁿ⁻ на $n-\pi^*$ -триплетное состояние 2,6-дисульфоантрахинона-9,10



Сенсибилизированному фотоокислению подвергаются анионы: сульфат, карбонат, хлорид, нитрат, фосфат, селенит, сульфит, роданид, ацетат, трихлорацетат и ряд других. Не обнаружено окисления анионов фторида, хлората, метабисульфита и бората. Спектры поглощения продуктов одноэлектронного окисления неорганических анионов SO₄^{•-}, Cl₂^{•-}, (SCN)₂^{•-}, CO₃^{•-}, SeO₃^{•-}, полученные в настоящей работе (рис. 1), совпадают со спектрами, полученными в других работах по импульсному фотолитизу (⁸, ⁹) и импульсному радиолитизу (⁹) водных растворов соответствующих солей.

Измерение абсолютных значений констант скоростей реакции (1) для различных анионов затруднительно из-за перекрытия спектров поглощения

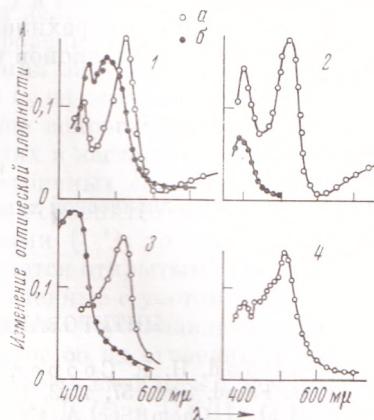
$A(T)$ и $A^{\dot{-}}$. Однако экспериментальная оценка приводит к значениям $k_1=10^6-10^7$ мол $^{-1}$ ·л·сек $^{-1}$ для анионов SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} .

Для электронного сродства молекулы антрахинона в триплетном состоянии (I_T) справедливо приближенное соотношение (10)

$$I_T = I + E_T = 3,8 + E_0 + E_T = 6,75 \text{ эв,}$$

где I — сродство к электрону в основном состоянии, E_T — энергия триплетного возбуждения (2,53 эв (11)). Увеличение сродства к электрону при фотовозбуждении обуславливает возможность реакции (1) одноэлектронного окисления ряда неорганических анионов триплетной молекулой сульфюантрахинона. Анионы с высоким значением редокс-потенциала (F^- , ClO_4^- , $S_2O_5^{2-}$, BO_3^{3-}) не окисляются триплетными молекулами сульфюантрахино-

Рис. 1. Спектры поглощения промежуточных продуктов при импульсном фотовозбуждении дегазированных водных растворов 2,6-дисульфюантрахинона-9,10 ($5 \cdot 10^{-5}$ мол·л $^{-1}$) в присутствии неорганических солей анионов (0,2 мол·л $^{-1}$): 1 — K_2SO_4 , 2 — KCl , 3 — K_2SeO_3 , 4 — $KSCN$ (рН 7,5 (а); рН 1,0 (б)). Кислые значения рН создавались введением в раствор соответствующих кислот (H_2SO_4 , HCl , H_2SeO_3)



на. Поскольку значения одноэлектронных редокс-потенциалов в водных растворах известны лишь для некоторых пар $X^{(n-1)\dot{-}}/X^{n-}$ и число анионов ограничено, определить точно редокс-потенциал пары $A(T)/A^{\dot{-}}$ не представляется возможным. Экспериментальные данные настоящей статьи позволяют лишь оценить редокс-потенциал пары $A(T)/A^{\dot{-}}$, который лежит между значениями редокс-потенциалов $Cl^{\dot{-}}/Cl^-$ 2,55 и $F^{\dot{-}}/F^-$ 3,6 в, полуценных расчетным путем из оценки значений свободных энергий гидратаций радикалов хлора и фтора (12) . Для энергии сродства к электрону $A(T)$ легко получить верхний предел $I_T=3,8+3,6=7,4$ эв, что согласуется с приведенным выше значением 6,75 эв. Следует отметить, что величина значительно меньше потенциалов ионизации низших спиртов (10,5–10,6 эв (13)). Следовательно, обсуждаемая в литературе (14) реакция переноса электрона от молекулы спирта к триплетному состоянию сульфюантрахинона энергетически невозможна и образование семихинонных радикалов может протекать лишь путем отрыва атома водорода, как это предполагается в $(1, 2)$.

По тем же причинам (высокий потенциал ионизации антрахинона (13)) маловероятно одноэлектронное окисление исходной молекулы сульфюантрахинона



которое, как предполагается, имеет место при больших концентрациях сульфюантрахинона в водных растворах (3) . Кинетика гибели промежуточных продуктов при импульсном фотоллизе 2,6-дисульфюантрахинона-9,10 в обескислороженных водных растворах, содержащих различные неорганические анионы, происходит преимущественно по закону второго порядка



Значения k_3 для реакций с участием радикалов $CO_3^{\dot{-}}$, $NO_3^{\dot{-}}$, $Cl_2^{\dot{-}}$ (при рН 8,0) равны $2 \cdot 10^9$, $1,0 \cdot 10^8$ и $6,5 \cdot 10^8$ мол $^{-1}$ ·л·сек $^{-1}$ соответственно. Высокие значения k_3 обуславливают обратимость фотоокисления неорганиче-

ских анионов сульфюантрахиноном. В то же время некоторую необходимость в процесс фотоокисления вносят реакции диспропорционирования семихинонных радикалов и реакция $X^{(n-1)\cdot-}$ с исходной молекулой сульфюантрахинона



При этом $k_4 \ll k_5$ ($k_4 < 10^2$ мол⁻¹·л·сек⁻¹; $k_5 = 2 \cdot 10^8$ мол⁻¹·л·сек⁻¹) и реакция диспропорционирования вносит существенный вклад лишь в кислых растворах.

Таким образом, отмеченный в (15) эффект замедления фотовосстановления сульфюпроизводных антрахинона в водно-спиртовых растворах в присутствии неорганических анионов объясняется реакциями переноса электрона (1) и (3).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 III 1973

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. L. Bolland, H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc. A, 225, 405 (1954). ² C. F. Wells, Trans. Farad. Soc., 57, 1703, 1719 (1961). ³ G. A. Phillips, N. W. Worthington et al., J. Chem. Soc. A, 1969, 767. ⁴ C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, J. Soc. Dyers and Colourists, 65, 674 (1949). ⁵ С. И. Шолнна, Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, ЖФХ, 43, 800 (1969). ⁶ Л. А. Блюменфельд, А. В. Карякин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2615. ⁷ А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин, А. П. Вицогоадов, ДАН, 187, 142 (1969). ⁸ L. Dogliotti, E. Nayon, J. Phys. Chem., 71, 2511 (1967). ⁹ G. E. Adams, J. W. Voag, B. D. Michael, Trans. Farad. Soc., 61, 1674 (1965). ¹⁰ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967. ¹¹ Н. Н. Dearman, A. Chan, J. Chem. Phys., 44, 416 (1966). ¹² В. М. Бердников, Н. М. Бажин, ЖФХ, 44, 7712 (1970). ¹³ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁴ J. Weiss, J. Soc. Dyers Col., 65, 719 (1949). ¹⁵ H. R. Cooper, Trans. Farad. Soc., 62, 2865 (1966).