

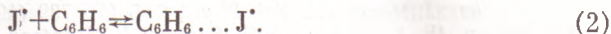
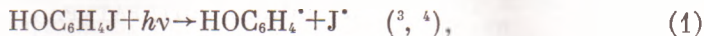
И. В. ХУДЯКОВ, В. А. КУЗЬМИН, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА *n*-ИОДФЕНОЛА

Феноксильные и фенильные радикалы — простейшие представители класса ароматических радикалов и в качестве промежуточных продуктов присутствуют во многих химических и фотохимических системах. В связи с этим исследование реакционной способности феноксильных и фенильных радикалов является важной задачей кинетики радикальных реакций. Большие возможности для исследования реакционной способности короткоживущих радикалов открывают различные импульсные методы (импульсный фотолиз, импульсный радиолит и др.), позволяющие непосредственно регистрировать кинетику гибели радикалов. Другим чрезвычайно плодотворным подходом к изучению промежуточных продуктов в сложных химических системах является применение успешно развивающихся в последние годы методов квантовой химии.

*n*-Иодфенол может служить удобным источником феноксильных и фенильных радикалов: при фотолизе *n*-иодфенола принципиально возможно образование *n*-иодфеноксильного и гидроксифенильного радикалов. В настоящей работе методом импульсного фотолиза исследовались спектры поглощения и кинетика гибели промежуточных продуктов прямого и сенсibilизированного фотолиза *n*-иодфенола при комнатной температуре. Установка импульсного фотолиза описана в работе (1).

Импульсное фотовозбуждение ( $\lambda > 185$  нм) обескислороженного раствора *n*-иодфенола в бензоле ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) приводило к возникновению промежуточных продуктов, спектр поглощения которых представлен на рис. 1а. Полоса поглощения при 495 нм, согласно экспериментам по импульсному фотолизу растворов иода в бензоле (2) и данным, полученным в настоящей работе (рис. 1б), обусловлена образованием комплекса атомарного иода с бензолом. Таким образом, первичный акт фотолиза представляет собой гомолитический разрыв связи углерод — иод:



Полоса при 350 нм в спектре поглощения промежуточных продуктов (рис. 1а) обусловлена образованием *n*-гидроксифенилиодгидроксициклогексациенильного радикала (R) при взаимодействии сольватированного гидроксифенильного радикала с исходным фенолом:



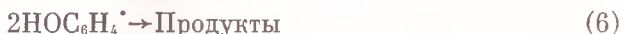
В пользу протекания реакции (3) свидетельствует отсутствие поглощения при 350 нм в спектре промежуточных продуктов при импульсном фотолизе растворов, содержащих *n*-иодфенол в низкой концентрации  $\sim 10^{-5}$  М (рис. 1в). Другим доказательством образования комплексного радикала по реакции (3) служат эксперименты по фотолизу водных обескислороженных растворов *n*-иодфенола. На рис. 1г приведен спектр поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$  370 нм) радикала R, образовавшегося по реакции (3) при импульсном фотовозбуждении ( $\lambda > 185$  нм) водного раствора *n*-иод-

фенола ( $1 \cdot 10^{-2} M$ ). Протекание процессов такого типа в водных растворах доказано методами импульсного радиолиза, э.п.р. и анализом продуктов (<sup>3</sup>, <sup>5-7</sup>). Смещение максимума поглощения и некоторое изменение формы полосы поглощения радикала R вызваны различиями в сольватирующих свойствах воды и бензола.

Кинетика гибели комплексов атома иода с бензолом и радикалов R (измеренная при 495 и 350 нм соответственно) подчиняется закону второго порядка:



Величина  $k_5/\epsilon = 1,3 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . При низких концентрациях *n*-иодфенола ( $\sim 10^{-5} M$ ) реакция рекомбинации гидроксифенильных радикалов способна составить конкуренцию реакции (3)



и в спектре промежуточных продуктов наблюдается поглощение лишь при 495 нм (рис. 1, *e*), так как в конденсированной фазе гидроксифенильный радикал поглощает в более далекой у.-ф. области ( $\lambda < 300$  нм) (<sup>5</sup>).

В соответствии с реакцией (4) при фотоллизе *n*-иодфенола одним из конечных продуктов является молекулярный иод. Количество выделившегося иода определялось спектрофотометрически при 500 нм. Это позволило вычислить концентрацию атомов иода в первый момент после вспышки и определить значение коэффициента экстинкции R  $\epsilon_{350} = 1,2 \cdot 10^2 M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Таким образом,  $k_5 = 1,5 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Значение константы равновесия процесса (2) было получено, согласно уравнению

$$K_2 = [C_6H_6J^*] / [C_6H_6][J^*] = 3 \cdot 10^{-3} M^{-1}, \quad (7)$$

где  $[C_6H_6J^*]$  была определена с использованием коэффициента экстинкции, взятого из работы (<sup>2</sup>). Полученное значение константы равновесия значительно меньше, чем значение константы равновесия образования комплекса между атомом иода и мезителеном (<sup>2</sup>), что обусловлено, по-видимому, меньшей основностью бензольного кольца.

Сенсибилизированное 2,6-дисульфоантрахиноном фотоокисление фенолов является одним из способов получения феноксильных радикалов (<sup>8</sup>). Фотовозбуждение через фильтр УФС-6 (320–390 нм) водного обескислороженного раствора *n*-подфенола ( $5 \cdot 10^{-3} M$ ) в присутствии 2,6-дисульфоантрахинона ( $5 \cdot 10^{-5} M$ ) приводило к образованию феноксильных и антрасемихиноновых радикалов (рис. 2):



При введении кислорода в раствор реакция



становится преимущественной реакцией гибели антрасемихиноновых радикалов. В присутствии кислорода к моменту времени  $\approx 3 \cdot 10^{-5}$  сек. антрасемихиноновые радикалы в соответствии с реакцией (10) заменяются на радикалы  $O_2^{\cdot+}$ . При этом поглощение  $\Delta D$  в исследуемой области обусловлено только феноксильным радикалом (рис. 2). Феноксильные и антрасемихиноновые радикалы образуются в эквимолекулярных количествах, что позволяет с использованием известного коэффициента экстинкции антрасемихинонового радикала и данных рис. 2 вычислить значение коэффициента экстинкции *n*-иодфеноксильного радикала в максимуме поглощения  $\epsilon_{420} = 2,8 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Гибель *n*-иодфеноксильных радикалов подчиняется закону второго порядка:



$k_{11} = 5,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  для воздушно-насыщенных водных растворов.

В работе (9), посвященной окислению фенолов, предполагается существование прототропной перегруппировки феноксильный — гидроксифенильный радикал. Однако исследования, проведенные методом импульс-

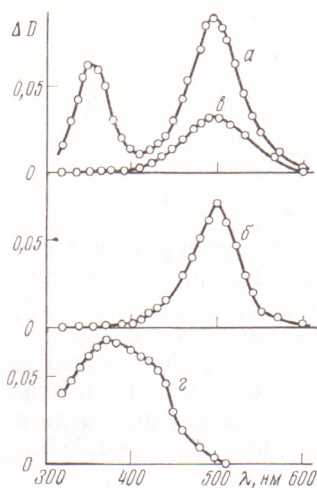


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения промежуточных продуктов к моменту времени  $3 \cdot 10^{-5}$  сек., полученные при импульсном фотолизе растворов *n*-иодфенола в бензоле ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (а),  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (б)), *n*-иодфенола в воде ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (z)). а, б, z — обескислороженные растворы; б — спектр, полученный при импульсном фотолизе раствора йода в бензоле ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ )

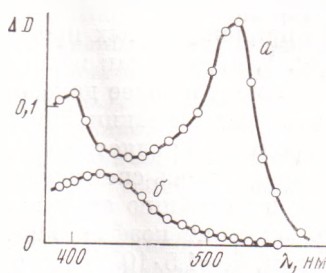
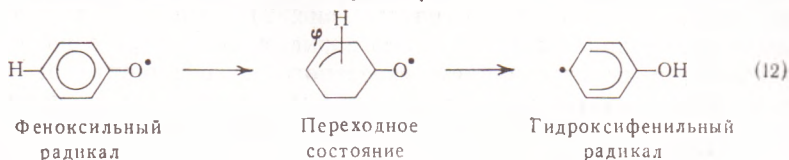


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения промежуточных продуктов к моменту времени  $3 \cdot 10^{-5}$  сек., полученные при импульсном фотолизе водных растворов (рН 9) *n*-иодфенола ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) и 2,6-дисульфохантрахинона ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ): а — обескислороженный раствор; б — воздушно-насыщенный раствор

ного фотолиза, не подтверждают наличия такой перегруппировки. Гибель феноксильных радикалов в обескислороженных растворах строго подчиняется закону второго порядка (10, 8). При фотолизе и радиоллизе *n*-галоидфенолов одним из первичных продуктов является гидроксифенильный радикал, однако и в этом случае при хроматографическом анализе продуктов не обнаружено продуктов реакции гибели феноксильных радикалов (3, 7, 11).

Возможность протекания внутримолекулярной реакции перегруппировки феноксильного в гидроксифенильный радикал исследовалась нами методом MINDO/2 (12, 13) с оптимизацией геометрии по энергии. В этом полуэмпирическом методе параметризация проведена так, что для большинства органических соединений удается получать теплоты образования с «химической» точностью ( $\pm 2-3$  ккал). За движение по координате реакции было принято изменение угла  $\varphi$  от 0 до  $180^\circ$ .



На рис. 3 приведена зависимость теплоты образования  $\Delta H_f$  от угла  $\varphi$ . Переходному состоянию отвечает угол  $\varphi=90^\circ$ ,  $\Delta H^{\ddagger}=110$  ккал/моль. Вычисленная нами теплота реакции  $\Delta H_{12}=14$  ккал/моль находится в хорошем согласии с величиной  $\Delta H$ , полученной при термохимическом расчете  $\Delta H_{12}=12$  ккал/моль (<sup>11</sup>).

При рассмотрении радикальных реакций в жидкой фазе необходимо учитывать сольватацию (<sup>14</sup>). На рис. 3 отражено изменение дипольного момента при движении по координате реакции. Ввиду того, что дипольный момент переходного состояния больше дипольного момента феноксильного радикала можно ожидать некоторого уменьшения энергии активации при рассмотрении перегруппировки в полярных растворителях. Понижение активационного барьера  $\Delta H_{12}^{\ddagger}$  за счет большей сольватации переходного состояния по сравнению с феноксильным радикалом, полученное по формуле Кирквуда, составляет не более 3–4 ккал/моль. Таким образом, реакция перегруппировки (12) имеет чрезвычайно большую энергию активации по сравнению с энергией активации реакции рекомбинации феноксильных радикалов ( $E_{\text{акт}}=3$  ккал (<sup>1</sup>)) и протекание такой перегруппировки при комнатной температуре представляется крайне маловероятным. Такая перегруппировка представляет собой превращение  $\pi$ -радикала в  $\sigma$ -радикал и, возможно, является запрещенной по симметрии.

*n*-Иодфенол способен отдавать атом водорода и образовывать феноксильные радикалы, обладающие такими же спектральными и кинетическими свойствами, как феноксильные радикалы фенола и крезолов (<sup>8</sup>). Это означает, что *n*-иодфенол должен вести себя как ингибитор в реакциях темнового жидкофазного окисления углеводородов. При облучении таких систем р.-ф. светом образование реакционноспособных гидроксифенильных радикалов, по-видимому, будет оказывать каталитическое действие. Следовательно, *n*-иодфенол будет обладать двойственной функцией (катализатор – ингибитор) и предоставлять возможность управлять цепной реакцией окисления при помощи света.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 206, 1154 (1972).
- <sup>2</sup> R. L. Strong, J. Phys. Chem., v. 66, 2423 (1962). <sup>3</sup> K. Omura, T. Matsuura, Tetrahedron, v. 27, 3101 (1971).
- <sup>4</sup> A. Levy, D. Meyerstein, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., v. 77, 3044 (1973).
- <sup>5</sup> B. Cercek, M. Krongshaug, J. Phys. Chem., v. 74, 4319 (1970).
- <sup>6</sup> A. Beckwith, R. Norman, J. Chem. Soc. B, 1969, 403.
- <sup>7</sup> K. Bhatia, R. Schuller, J. Phys. Chem., v. 77, 1356 (1973).
- <sup>8</sup> И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Хим. высоких энергий, т. 4, 331 (1973).
- <sup>9</sup> Г. И. Макалец, Л. Г. Иванова, В. В. Курзанова, Нефтехимия, т. 11, 723 (1971).
- <sup>10</sup> E. Land, G. Porter, Trans Farad. Soc., v. 59, 2016 (1963).
- <sup>11</sup> H.-I. Joschek, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 3269, 3273 (1966).
- <sup>12</sup> N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys., v. 50, 1262, 1275 (1969).
- <sup>13</sup> M. J. S. Dewar, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 590 (1970).
- <sup>14</sup> Н. М. Эмануэль, В сборн. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950, стр. 185.

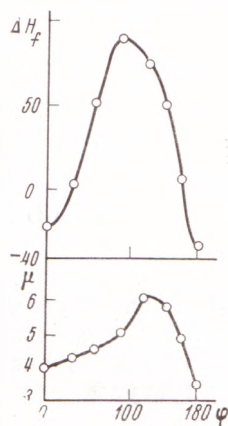


Рис. 3. Изменение теплоты образования и дипольного момента радикала при движении вдоль координаты реакции