

УДК 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КРЮКОВ, С. Я. КУЧМИЙ, А. В. КОРЖАК, З. А. ТКАЧЕНКО

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА С ОЛЕФИНАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 II 1975)

В предыдущих работах (¹⁻³) было установлено, что облучение растворов, содержащих хлорное железо и олефины, светом ближней у.-ф. и синнефиолетовой областей приводит к реакциям хлорирования или окисления. Эти фотореакции зарождаются при действии квантов света, соответствующих полосам переноса заряда хлоридных комплексов железа, и, как предполагалось в (¹), проходят через стадию образования свободных радикалов. В настоящей работе методом э.п.р. изучены образование и превращения нестабильных промежуточных продуктов в облучаемых замороженных растворах хлорида железа в гексене-1.

В работе использовался гексен-1 марки х.ч., дополнительно очищенный путем перегонки, и безводное хлорное железо, которое получалось при хлорировании железа армко. Облучение проводилось в сосудах Дьюара при 77° К светом лампы ДРШ-1000 через светофильтр УФС-1. Спектры э.п.р. были получены на радиоспектрометре РЭ-4301. Хлорное железо очень плохо растворяется в гексене-1. Поэтому опыты проводились с насыщен-

ными растворами, содержащими также взвешенные частицы хлорида железа. Такие растворы имеют поглощение в участке 300–400 нм, характерное для хлорсодержащих комплексов железа. При облучении замороженных растворов хлорного железа в гексене образуются свободные радикалы, которые дают сложный многокомпонентный спектр э.п.р., представленный на рис. 1. Проведенный нами анализ показал, что он является суперпозицией трех спектров, каждый из которых состоит из 6 компонентов. Линии 1, 4, 7, 10, 13 и 15 составляют шестикомпонентный спектр с константой расщепления $a=20,3$ гс. Таким же расщеплением характеризуется секстет из линий 2, 5, 8, 11, 14 и 16. Эти спектры смещены по полю относительно друг друга

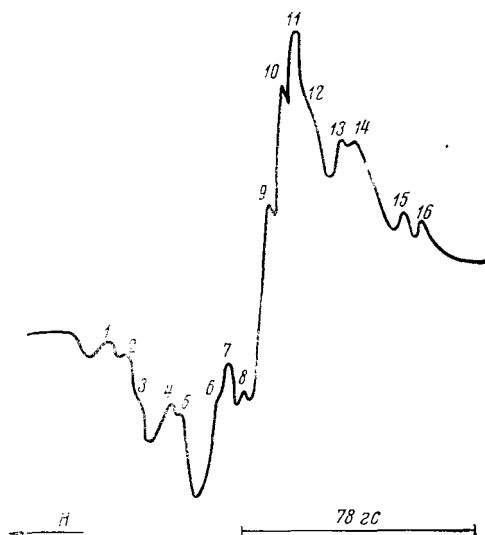


Рис. 1. Спектр э.п.р. облученного при 77° К раствора FeCl_3 в гексене ($t_{\text{обл}}=5$ час.)

примерно лишь на 4,7 гс. Поэтому даже небольшое дополнительное уширение линий, вызванное изменением свойств матрицы, приводит к тому, что соответствующие компоненты двух спектров регистрируются в виде огибающих их кривых. Такие спектры э.п.р. наблюдались в случае образцов, для которых варьировалась скорость замораживания до 77° К.

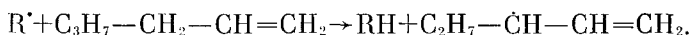
Полученные величины констант расщепления характерны для алкильных радикалов. По-видимому, один из наблюдавшихся спектров из 6 компонентов принадлежит радикалу $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{Cl}$, ко-

торый получается путем присоединения хлора по двойной связи в результате реакции гексена-1 с фотовозбужденным комплексом железа. Такая интерпретация полностью подтверждается результатами анализа конечных продуктов фотохимических реакций. Действительно, в растворах, облучавшихся в отсутствие кислорода, был обнаружен 1,2-дихлоргексан⁽³⁾, который является продуктом дальнейшего хлорирования радикала $C_6H_9\dot{C}HCH_2Cl$. Облучение растворов, насыщенных кислородом, приводит к образованию смеси продуктов⁽²⁾, среди которых есть 1-хлор-2-гидропероксигексан и 1-хлоргексанон-2, что также полностью согласуется с участием в реакциях радикала $C_6H_9-\dot{C}H-CH_2Cl$.

Образование алкильных радикалов при взаимодействии фотовозбужденных хлоридных комплексов железа с гексеном-1 может происходить также по механизму отщепления атома водорода в β -, γ - и δ -положениях к двойной связи. Второй шестикомпонентный спектр э.п.р. с константой расщепления, близкой к 20 гс, по-видимому, следует отнести к радикалу $CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH=CH_2$. В пользу этой структуры свободного радикала свидетельствует тот факт, что среди продуктов фотохлорирования гексена-1 и гептена-1 хлорным железом были обнаружены⁽³⁾ соответственно 2-хлоргексен-3 и 2-хлоргептен-3. Образование этих соединений, включающее стадию миграции двойной связи, наиболее приемлемо объяснить изомеризацией радикалов типа $R-\dot{C}H-CH_2-CH=CH_2$ с переносом водорода и присоединением хлора.

Анализ спектра э.п.р., представленного на рис. 1, показывает, что линии 3, 5, 6, 9, 12 и 14 составляют секстет, для которого $a=15,5$ гс. Такие величины констант расщепления, как известно⁽⁴⁾, характерны для аллильных радикалов. Это дает основание считать, что облучение растворов приводит к образованию также радикалов $CH_3-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH=CH_2$. Неспаренный электрон в этих радикалах должен наиболее сильно взаимодействовать с протонами в положениях 1, 3 и 4. Появление наблюдаемого на опыте спектра э.п.р., состоящего из 6 компонентов сверхтонкой структуры, указывает на то, что все эти протоны почти эквивалентны. Следует отметить, что предлагаемое отнесение спектра э.п.р. из 6 компонентов с расщеплением около 15,5 гс к аллильным радикалам полностью согласуется также с результатами анализов смеси конечных продуктов^(2, 3), среди которых были обнаружены 3-хлоргексен-1, 1-хлоргексен-2, 3-гидропероксигексен-1 и гексен-1-он-3.

Полученные данные показывают, таким образом, что фотовозбуждение переноса электрона в хлорсодержащих координационных соединениях железа сопровождается вовлечением в химическую реакцию окружающих молекул растворителя. При этом в случае растворов в гексене-1 образуются свободные радикалы $C_6H_9-\dot{C}H-CH_2Cl$, $C_6H_9\dot{C}H-CH=CH_2$ и $C_6H_9-\dot{C}H-CH_2-CH=CH_2$, которые в дальнейшем могут подвергаться хлорированию или окислению. В условиях жесткой матрицы при 77° К эти реакции не идут и радикалы стабилизируются, так как диффузия реакционноспособных частиц практически невозможна. Тем не менее, изучение поведения свободных радикалов в замороженных растворах показало, что при длительном хранении образцов при 77° К даже в темновых условиях происходят некоторые изменения спектров э.п.р. Они состоят в том, что интенсивности линий, принадлежащих алкильным радикалам, постепенно падают, а компоненты спектра, обязанные аллильным радикалам, возрастают, как видно из рис. 2, после 5 суток выдерживания образца в темноте при 77° К. Главный вклад в получаемую суперпозицию спектров э.п.р. вносит секстет с константой расщепления около 14–16 гс. Это прямо указывает на то, что в замороженном растворе идет реакция



Возможность протекания ее обусловлена тем, что связь C—H, находящаяся в α -положении к группе $-CH=CH_2$, наименее прочна⁽⁵⁾, и в ре-

зультате получается аллильный радикал, который, как известно ⁽⁶⁾, значительно менее активен, чем алкильные радикалы.

Проведенное нами изучение влияния изменения температуры на характер спектров э.п.р. замороженных облученных растворов позволило прямо зарегистрировать образование перекисных радикалов. В этой серии опытов облучавшиеся растворы предварительно не дегазировались и содержали растворенный воздух. Небольшое повышение температуры, не приводящее к полному размораживанию, достигалось тем, что образцы выдерживались в течение нескольких секунд вне со-

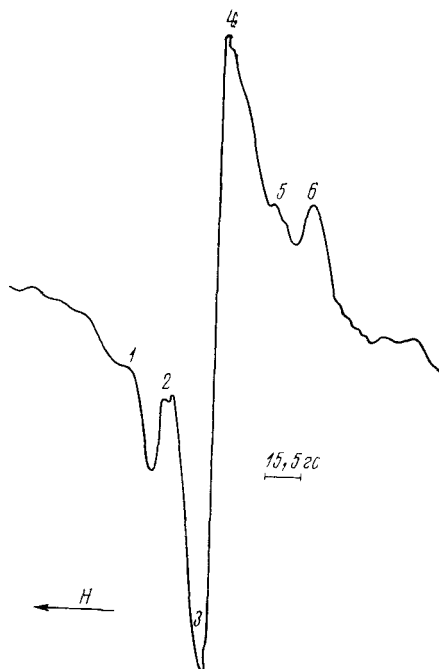


Рис. 2. Спектр э.п.р. облученного раствора FeCl_3 в гексене-1 после хранения при 77°K в течение 5 суток

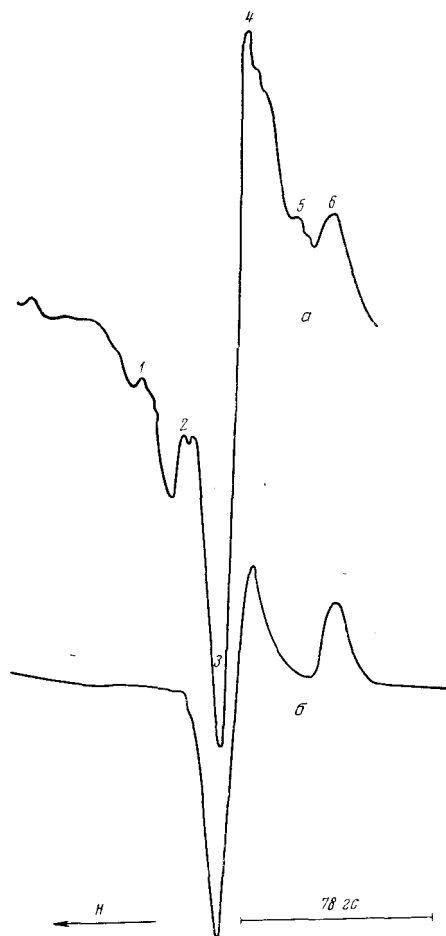
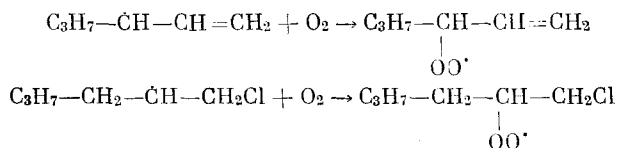


Рис. 3. Влияние «отжига» на вид спектра э.п.р. FeCl_3 в гексене: *a* — спектр э.п.р. облученного при 77°K раствора FeCl_3 в гексене-1; *б* — тот же образец после «отжига» в течение 20 сек.

суда Дьюара со сжиженным азотом. Спектры э.п.р. исследовались после повторного охлаждения образца до 77°K .

Как видно из рис. 3, такой «отжиг» образца приводит к существенно изменению наблюдаемого спектра э.п.р.: постепенно сменяется сверхтонкая структура, которая в данном примере принадлежит главным образом, аллильным радикалам, и меняется форма сигнала. Надо полагать, что некоторое размягчение матрицы, улучшающее возможность диффузии растворенного кислорода, создает условия для его реакции со свободными радикалами.



Образование перекисных радикалов приводит к появлению характерной асимметричной линии, показанной на рис. 3. При дальнейшем «отжиге» замороженного образца наблюдается уменьшение интенсивности сигнала э.п.р., вызванное гибелью свободных радикалов и образованием конечных продуктов. Следует отметить, что в контрольных опытах с растворами, которые не содержали кислорода, нагревание образцов вызывало лишь постепенное снижение интенсивности спектров э.п.р.

Таким образом, полученные данные позволили выяснить природу свободных радикалов, образующихся при фотохимических взаимодействиях хлорида железа с тексеном-1, а также механизм их дальнейших превращений.

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

Поступило
11 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Крюков, З. А. Ткаченко, ДАН, т. 179, 1340 (1968). ² А. И. Крюков, С. А. Иваницкая и др., Укр. хим. журн., т. 34, 93 (1968). ³ С. В. Герей, А. Н. Король и др., Сб. Неподвижные фазы в газовой хроматографии, М., 1970, стр. 89. ⁴ Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1962. ⁵ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., Изд. АН СССР, 1962. ⁶ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1958; Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления в жидкой фазе, М., «Наука», 1965.