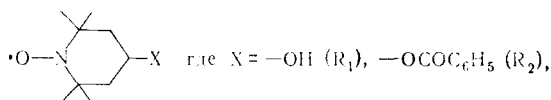


А. С. ТАТИКОЛОВ, В. А. КУЗЬМИН

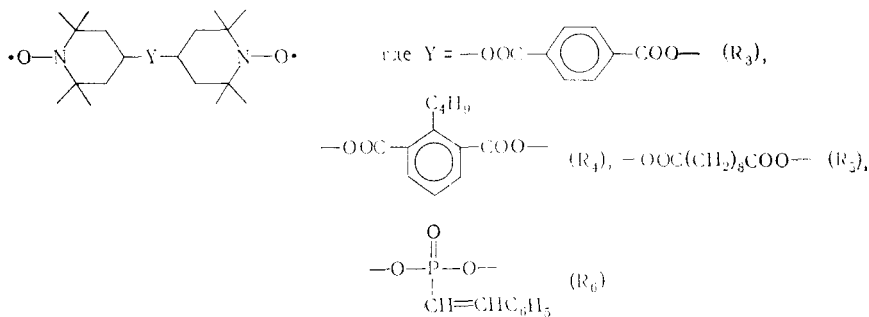
ТУШЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СТАБИЛЬНЫМИ АЗОТОКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 8 IV 1975)

Алифатические азотокисные радикалы вследствие своей чрезвычайно высокой стабильности очень удобны для изучения процессов тушения возбужденных триплетных состояний радикалами. Известно, что в присутствии ди-трет.-бутилазотокисных радикалов ускоряется гибель триплетов многих молекул, причем в ряде случаев константы тушения близки к диффузионным (¹⁻⁵). Вследствие этого ди-трет.-бутилазотокись применяется в качестве пробы для доказательства участия триплетного состояния в фотохимических реакциях (^{2, 3}). Однако процессы тушения азотокисными радикалами пока изучены недостаточно. Например, не рассматривалась зависимость константы тушения триплетного состояния от строения азотокисных радикалов, не рассмотрен вопрос переноса энергии с участием азотокисных радикалов. В настоящей работе сделана попытка дальнейшего изучения этих вопросов на примере взаимодействия триплетных состояний ароматических углеводородов с различными азотокисными радикалами вида (⁶)



и бирадикалами вида



в жидких растворах.

Исследование кинетики гибели триплетных состояний ароматических углеводородов проводилось на установке импульсного фотолиза. Облучению подвергались обескислороженные растворы при комнатной температуре. Все растворители были очищены перегонкой.

При малых концентрациях триплетных состояний ($[^3\text{M}] \leq 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) можно пренебречь процессом Т-Т-аннигиляции, и тогда, согласно (⁵), в присутствии азотокисных радикалов уравнение скорости гибели триплетных состояний запишется в виде

$$d[^3\text{M}]/dt = (K_0 + K_q[R_i]) \cdot [^3\text{M}] = K_{\text{эфф}} [^3\text{M}]. \quad (1)$$

Из линейной зависимости $K_{эфф}$ от концентрации радикалов (рис. 1) определялись константы тушения K_q , приведенные в табл. 1, для процесса $^3M + ^2R \rightarrow ^1M_0 + ^2R$. Зависимость $\lg K_q$ от высоты триплетного уровня E_T для различных углеводородов (рис. 2) имеет минимум при $E_T = 14\,700\text{ см}^{-1}$ и плато в области $E_T > 18\,000\text{ см}^{-1}$. Такой характер изменения константы

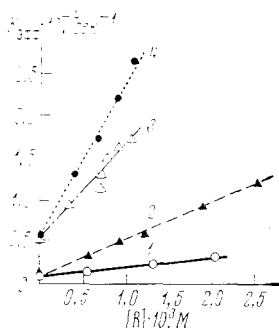


Рис. 1

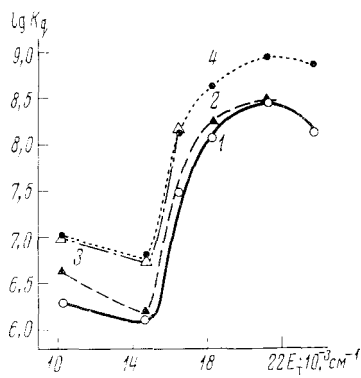


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика гибели триплетных состояний в присутствии азотокисных радикалов. 1 — триплет антрацена + R_1 в пропанол; 2 — триплет антрацена + R_2 в пропанол; 3 — триплет нафтацена + R_1 в гексане; 4 — триплет 1,2,5,6-добензантрацена + R_2 в пропанол

Рис. 2. Зависимость $\lg K_q$ от высоты триплетного уровня E_T для различных углеводородов. Тушитель: 1 — R_1 , 2 — R_2 , 3 — R_6 в пропанол, 4 — R_1 в гексане

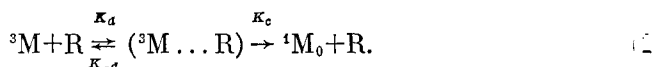
тушения наводит на мысль, что один и тот же механизм не может описать этого изменения во всем изученном интервале E_T . В соответствии с (4) тушение триплетной молекулы радикалом происходит в результате электрон-

Таблица 1

Константы тушения ($K_q \cdot 10^{-6}$, $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) триплетных состояний радикалами R_1 , R_2 и R_6

Триплетная молекула	E_T , см^{-1}	Гексан		Пропанол			Ацетон	
		R_1	R_2	R_1	R_2	R_6	R_1	R_2
Нафтацен	10 250	$10,5 \pm 0,5$	—	$1,88 \pm 0,06$	$4,2 \pm 0,4$	$9,5 \pm 0,2$	—	—
Антрацен	14 700	$4,8 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,7$	$1,25 \pm 0,02$	$1,57 \pm 0,06$	$5,3 \pm 0,2$	—	$1,55 \pm 0,1$
1,2-Бензантрацен	16 500	130 ± 10	—	$29,3 \pm 0,5$	—	140 ± 20	—	—
1,2,5,6-Добензантрацен	18 300	430 ± 40	—	118 ± 5	174 ± 6	—	97 ± 7	71 ± 5
Нафталия	21 300	2400 ± 200	—	550 ± 30	550 ± 30	—	—	—
Флуорен	23 750	200 ± 200	—	280 ± 30	—	—	—	—

ного взаимодействия между триплетной молекулой и радикалом в комплексе столкновения:



Согласно теории безызлучательной дезактивации комплекса столкновения (8), для K_c можно записать выражение

$$K_c = \frac{2\pi\rho}{\hbar} \beta^2 F, \quad (6)$$

где β — электронный матричный элемент для смешения начального и конеч-

нечного состояний комплекса $\beta = |\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle|$, ρ — плотность конечных состояний и F — франк-кондоновский множитель.

Для наблюдаемой на опыте константы тушения с учетом принципа стационарных концентраций, можно получить $K_q = K_d K_c / (K_{-d} + K_c)$.

При этом, если $K_c \gg K_{-d}$, то $K_q \approx K_d$, т. е. константа тушения в этом случае лимитируется диффузионной константой образования комплекса столкновения. Если же $K_c \ll K_{-d}$, то $K_q \approx \frac{K_d}{K_{-d}} K_c$, т. е. $K_q \propto K_c$. Можно счи-

тать, что K_d и K_{-d} одинаковым образом зависят от вязкости растворителя, тогда константа тушения K_q вообще не будет зависеть от вязкости. Изменение K_q в этом случае будет определяться лишь изменением константы K_c . Данные по тушению триплетных молекул в растворителях-гомологах (табл. 2) показывают, что K_q мало зависит от вязкости растворителя, и реализуется случай $K_c \ll K_{-d}$. Об этом же говорят и низкие значения констант тушения, во всех случаях $K_q \ll K_{diff}$.

Ниже рассматриваются возможные механизмы тушения, конкретизирующие изложенную схему.

1. Обменный механизм. Тушение происходит в результате снятия спинового запрета на процесс интеркомбинационной конверсии $^3M \rightsquigarrow ^1M_0$ при обменном взаимодействии с радикалом (⁴, ⁴, ⁷). В этом случае $\lg K_q$ должен линейно уменьшаться с увеличением триплетной энергии. Таким образом, обменный механизм тушения является доминирующим для молекул с низкой триплетной энергией ($\leq 14700 \text{ см}^{-1}$).

2. Механизм переноса заряда. В этом случае главная причина тушения — снятие спинового запрета на процесс интеркомбинационной конверсии в результате частичного переноса заряда в комплексе столкновения (⁴). Для этого механизма характерно сильное влияние полярности растворителя на константу тушения, причем с повышением диэлектриче-

Таблица 2

Константы тушения триплетного состояния нафталина радикалом R₁ в гексане и в тетрадекане

Растворитель	$\eta \cdot 10^2$, пуаз	K_q , $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$K_{diff} = \frac{8RT}{3000\eta}$, $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Гексан	0,31	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^{10}$
Тетрадекан	2,32	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$

ской проницаемости растворителя константа тушения резко возрастает за счет снижения уровня переноса заряда и вследствие этого увеличения β . Как видно из данных табл. 1 и рис. 2, константы тушения в пропаноле ($\epsilon=20,1$) и в ацетоне ($\epsilon=20,7$) в несколько раз ниже, чем в гексане ($\epsilon=1,89$), хотя в случае механизма переноса заряда следовало ожидать меньших величин K_q в гексане, чем в пропаноле и в ацетоне. Это доказывает, что механизм переноса заряда, предложенный в (⁴), для данного случая непригоден.

3. Механизм переноса энергии. Тушение происходит в результате переноса энергии с возбужденной триплетной молекулы на радикал. При этом можно ожидать образования возбужденных состояний радикала — дублетного или квартетного.

Необходимое условие осуществления процесса — уровень триплетной энергии должен быть выше или, по крайней мере, лежать не слишком

низко по отношению к возбужденному уровню энергии радикала, чтобы могло эффективно осуществляться тепловое заселение колебательных подуровней триплетной молекулы, лежащих выше возбужденного уровня радикала. При повышении уровня триплетной энергии углеводорода следует ожидать вначале быстрого увеличения константы тушения вблизи возбужденного уровня радикала, а затем при дальнейшем росте триплетной энергии выше этого уровня константа должна изменяться мало. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, изображенными на рис. 2. Встает вопрос о природе возбужденного состояния радикала, которое могло быть ответственным за перенос энергии. Исходя из хода кривых рис. 2, можно сказать, что высота этого уровня около $18\,000\text{--}18\,500\text{ см}^{-1}$ и мало зависит от заместителя в гетероцикле радикала или замены монадикала бирадикалом. Независимость положения этого уровня от строения радикала подтверждают и данные работ (¹, ⁵) по тушению триплетных состояний ди-трет-бутилазотоксиным и тетраметилпиперидиназотоксиным радикалами, константы тушения в которых изменяются симбатно нашим данным. Все это наводит на мысль, что этот уровень связан с парамагнитными фрагментами $\text{N—O}\cdot$ радикалов.

Что касается спиновой мультиплетности этого уровня азотокисных радикалов, то пока еще нет данных, позволяющих однозначно решить, какое из двух возможных возбужденных состояний радикала, дублетное или кватерное, образуется при тушении. На наш взгляд, более вероятно образование кватерта, поскольку известно, что у окиси азота, аналогами которой являются азотокисные радикалы, низший возбужденный уровень — кватерный (⁹).

Для выяснения особенностей электронного взаимодействия при тушении мы также использовали бирадикалы различного строения $\text{R}_3\text{—R}_6$. Приводим константы тушения триплетного состояния антрацена бирадикалами в пропанол:

$k_T \cdot 10^{-6}, \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Бирадикал			Монадикал	
	R_3	R_4	R_5	R_6	R_2
	$4,38 \pm 0,06$	$4,4 \pm 0,6$	$6,7 \pm 1,2$	$5,5 \pm 0,2$	$1,57 \pm 0,06$

Поскольку константа тушения мало зависит от строения бирадикала, это указывает на главный механизм тушения — электронное взаимодействие триплетной молекулы с парамагнитными фрагментами $\text{N—O}\cdot$. При сравнении тушения бирадикалом R_3 и соответствующим по строению монадикалом R_2 можно сделать вывод, что при тушении бирадикалом могут играть роль и одновременные взаимодействия триплетной молекулы с обоими парамагнитными фрагментами бирадикала. Это вызывает увеличение константы тушения бирадикалом R_3 более чем в два раза по сравнению с R_2 , за счет увеличения электронного матричного элемента β (константа тушения пропорциональна β^2 , см. выражение (3)).

Авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву за предоставление образцов азотокисных радикалов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Caldwell, R. E. Schwerzel, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 1035 (1972); v. 95, 1382 (1973).
- ² L. A. Singer, G. A. Davis, V. P. Muralidharan, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 897 (1969).
- ³ N. C. Yang, R. Loeschen, D. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5465 (1967).
- ⁴ O. L. J. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, J. Chem. Soc. Farad. Trans., v. 11, 69, 727 (1973).
- ⁵ A. R. Watkins, Chem. Phys. Lett., v. 29, 526 (1974).
- ⁶ E. G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, N. Y.—London, 1970.
- ⁷ G. J. Hoytink, Accounts Chem. Res., v. 2, 114 (1969).
- ⁸ K. Kawaoka, A. U. Khan, D. R. Kearns, J. Chem. Phys., v. 46, 1842 (1967); v. 47, 188 (1967).
- ⁹ R. P. Frosch, G. W. Robinson, J. Chem. Phys., v. 41, 367 (1964).