

УДК 541.144.8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

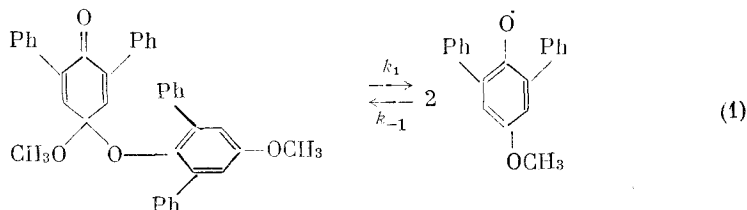
И. В. ХУДЯКОВ, В. А. КУЗЬМИН, Г. ХАГЕМАН, К. де ИОНГЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4-МЕТОКСИ-2,6-ДИФЕНИЛФЕНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ЕГО ДИМЕРА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 18 VII 1975)

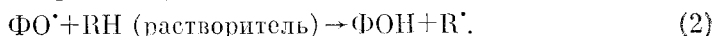
Изучение физико-химических свойств и кинетики гибели феноксильных радикалов в жидкой фазе явилось предметом многих исследований (^{1, 2}). В большинстве случаев гибель феноксильных радикалов подчиняется закону второго порядка и представляет собой реакцию рекомбинации (димеризации) или диспропорционирования. Кинетика гибели некоторых 4-алкил-2,6-ди-трет.-бутилфеноксильных радикалов может подчиняться также закону первого порядка, что объясняется образованием промежуточного соединения — димера феноксильных радикалов (³). В работах (^{4, 5}) было показано, что скорость расхождения феноксильных радикалов может быть уменьшена за счет образования комплекса с соединением переходного металла или органической молекулой.

В настоящей работе методами спектрофотометрии, импульсного фотолитиза и э.п.р. исследовались спектры и кинетика гибели 4-метокси-2,6-дифенилфеноксильного радикала (ФО[•]) и влияние на этот процесс некоторых химических соединений. Обычно феноксильные радикалы получают путем темнового или фотохимического окисления фенолов или разложением перекисей циклогексациенонов. В данной работе источником феноксильных радикалов являлся димер 4-(2,6-дифенил-4-метоксифенокси)-4-метокси-2,6-дифенилциклогекса-2,5-диенон (X). Спектр поглощения X в диоксане и толуоле характеризуется максимумами поглощения при 300, 410 и 650 нм (рис. 1). Исследование зависимости величины оптической плотности при 410 и 650 нм от начальной концентрации X показало, что закон Ламберта — Бера — Бугера не соблюдается; растворы дают сигнал э.п.р. Следовательно, в растворе X диссоциирует с образованием свободных феноксильных радикалов:



В спектре поглощения вещества X в растворе диоксана полосы поглощения при 410 и 650 нм отвечают ФО[•]. При длительном стоянии обескислороженных или воздушно-насыщенных растворов X в диоксане или толуоле ($C \sim 10^{-4}$ M) в спектре поглощения раствора наблюдается уменьшение поглощения при 300, 410 и 650 нм и накопление поглощения конечным продуктом распада X при 320 нм. При этом период полураспада X измеряется сутками, скорость распада не зависит от наличия кислорода воздуха в системе. Нагревание раствора X в диоксане или толуоле приводит к увеличению интенсивности окраски раствора (в спектре поглощения это про-

является в увеличении поглощения при 410 и 650 нм). При повышении температуры выше $\sim 50^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение поглощения при 300, 410 и 650 нм вплоть до полного обесцвечивания раствора при $t \approx 70\text{--}80^\circ$ и накопление продукта с максимумом поглощения при 320 нм. Все изложенное указывает на наличие обратимых изменений в системе $X \rightleftharpoons 2\text{FO}^\bullet$ в толуоле или диоксане. Такие изменения вызваны, по-видимому, протеканием реакции псевдопервого порядка:



Спектр поглощения ФОН (4-метокси-2,6-дифенилфенола) имеет длинноволновый максимум поглощения при 320 нм. Нагревание раствора X в бензоле ($15\text{--}75^\circ$), растворителе, имеющем более прочные C—H-связи,

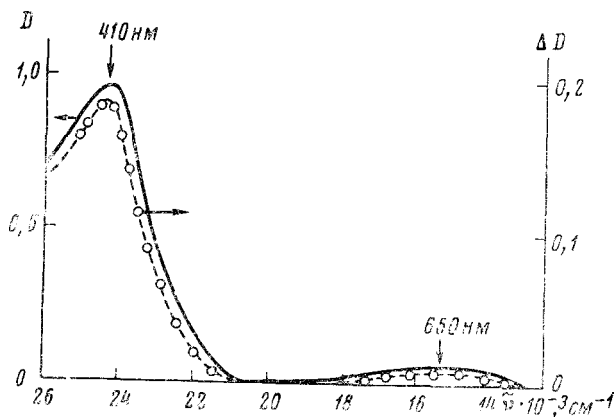


Рис. 1. Спектры поглощения 4-метокси-2,6-дифенилфеноксильного радикала в диоксане, 20°C . Сплошная линия — спектр зарегистрирован на спектрофотометре, начальная концентрация димера $9 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $l=1\text{ см}$. Пунктирная линия — спектр зарегистрирован при помощи установки импульсного фотолиза ⁽⁴⁾ ΔD при $3 \cdot 10^{-5}\text{ сек}$, начальная концентрация димера $2 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $l=20\text{ см}$

показало практически полную обратимость спектральных изменений в системе $X \rightleftharpoons 2\text{FO}^\bullet$.

При импульсном фотовозбуждении X в диоксане ($10^{-6}\text{--}10^{-3}\text{ M}$) через фильтр УФС-2 ($\lambda\text{ } 280\text{--}380\text{ нм}$) наблюдался спектр поглощения промежуточного продукта (рис. 1) с максимумами поглощения при 410 и 650 нм и тем же соотношением интенсивностей. Это промежуточное соединение является, по-видимому, тем же радикалом $\text{FO}^\bullet$, образующимся в результате фотохимического распада X:



Для определения коэффициентов экстинкции $\text{FO}^\bullet$ исследовалась зависимость величины изменения оптической плотности ΔD в растворах низкой концентрации X (начальная концентрация $[\text{X}]_0 \sim 10^{-6}\text{ M}$) от интенсивности света фотолизующей лампы. Начиная с некоторой достаточно высокой по интенсивности вспышки лампы, не наблюдается дальнейшего увеличения величины ΔD , обусловленного полным распадом X. Тогда $\epsilon_{650} = (D + \Delta D)/2[\text{X}]_0 l$, где D — поглощение, обусловленное $\text{FO}^\bullet$ до облучения раствора, ΔD — изменение поглощения, вызванное фотораспадом X и отвечающее плато на зависимости ΔD от интенсивности света фотолизующей лампы. Получено $\epsilon_{650} = 2,7 \cdot 10^3$, $\epsilon_{410} = 5,1 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{ см}^{-1}$ и $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-7}\text{ M}$ (диоксан, 20°C). Исследование зависимости K_1 от температуры в бензоле при помощи спектрофотометрических измерений позволило получить из изобары реакции $\Delta H = 10\text{ ккал/моль}$. Коэффициенты экстинкции $\text{FO}^\bullet$ в диоксане были определены независимо из данных спектров э.п.р и спектров

поглощения по методу, описанному в (6); значения, полученные разными методами, оказались близкими (погрешность измерений ϵ и K_1 составляет 10%).

Препаративный фотолит X в диоксане через фильтр УФС-2 приводит к образованию ФОН с 99% выходом.

Равновесную концентрацию $[\overline{\text{FO}^\bullet}]$ можно считать постоянной в течение нескольких часов при комнатной температуре и в отсутствие облучения. После воздействия кратковременного светового импульса величина $[\text{FO}^\bullet]$ увеличивается до $[\overline{\text{FO}^\bullet}] + \Delta[\text{FO}^\bullet]$. Тогда кинетическое уравнение, описывающее скорость изменения $\Delta[\text{FO}^\bullet]$ во времени, имеет вид:

$$-\frac{d\Delta[\text{FO}^\bullet]}{dt} = \left(2k_{-1}[\overline{\text{FO}^\bullet}] + \frac{k_1}{2} + k_2 + k_{-1}\Delta[\text{FO}^\bullet] \right) \Delta[\text{FO}^\bullet] + k_2[\overline{\text{FO}^\bullet}]. \quad (4)$$

Можно предположить, что в условиях эксперимента

$$2k_{-1}[\overline{\text{FO}^\bullet}] + \frac{k_1}{2} + k_2 = k_{\text{набл}} \gg k_{-1}\Delta[\text{FO}^\bullet], \quad (5)$$

$$\Delta[\text{FO}^\bullet] = \Delta[\text{FO}^\bullet]_0 e^{-k_{\text{набл}} t} - \frac{k_2}{k_{\text{набл}}} [\overline{\text{FO}^\bullet}], \quad (6)$$

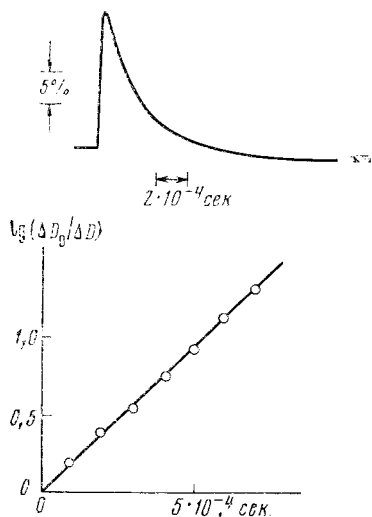


Рис. 2. Осциллограмма спектральных изменений при $\lambda=650$ нм, вызванная образованием и гибелью 4-метокси-2,6-дифенилфеноксильного радикала и соответствующая линейная анаморфоза. Получено при импульсном фотолитзе раствора димера в диоксане (20° С), начальная концентрация димера $2 \cdot 10^{-5}$ М

Исследовавшаяся методом импульсного фотолитза кинетика гибели $\text{FO}^\bullet$ следовала уравнению (6) и в результате спрямления осциллограмм спектральных изменений в соответствующих координатах (рис. 2) получались величины $k_{\text{набл}} \sim 10^3 - 10^4$ сек $^{-1}$.

Добавление в растворы X в диоксане 10% водного раствора тетрабутилгидроксида аммония NBu_4OH приводило к уменьшению скорости расходования ради-

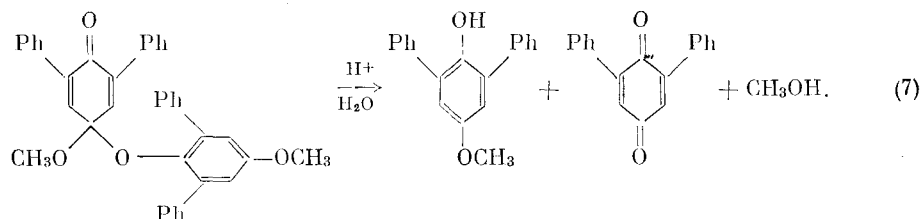
кала (уменьшению величины $k_{\text{набл}}$), что вызвано, вероятно, образованием комплекса $\text{FO}^\bullet \dots \text{HONBu}_4$, который гибнет медленнее. NBu_4OH имеет гидроксильную группу и может, по-видимому, вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с $\text{FO}^\bullet$. Существование комплексов между 4-метил-2,6-ди-трет.-бутилфеноксильным радикалом и NBu_4OH предполагается в работе (5). Образование комплекса $\text{FO}^\bullet \dots \text{HONBu}_4$ сопровождается изменением спектра поглощения исследуемого раствора, выражающееся в уменьшении поглощения при 650 нм и увеличении поглощения в области 400 нм. При этом спектр э.п.р. исследуемого раствора остается практически неизменным, однако концентрация спинов возрастает. Следовательно, образование комплекса $\text{FO}^\bullet \dots \text{HONBu}_4$ сдвигает равновесие (1) вправо.

При добавлении в темноте к раствору X в диоксане водного раствора NBu_4OH наблюдается визуально хемилюминесценция. Эмиттером света в наблюдавшейся новой хемилюминесцентной реакции может быть либо возбужденный комплекс $(\text{FO}^\bullet \dots \text{OHNBu}_4)^*$, либо фенولات-ион, образующийся в возбужденном состоянии в результате окисления NBu_4OH радикалом.

В системе $\text{X} \rightleftharpoons 2\text{FO}^\bullet$ в диоксане ($[\text{X}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ М) наблюдается сравнительно слабая флуоресценция ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 385$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм). При добавлении к этому же раствору водного раствора NBu_4OH (концентрация

NBu_4OH в растворе $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) наблюдается очень интенсивная люминесценция ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 510 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ нм}$), обусловленная, вероятно, флуоресценцией комплекса $\text{FO} \cdots \text{HONBu}_4$.

При добавлении к раствору X в диоксане водного раствора CF_3COOH наблюдается исчезновение окраски, характерной для $\text{FO} \cdot$ и одновременное появление в спектре поглощения отчетливо выраженного максимума при 320 нм (ФОН) и поглощения при 390 нм. Такие изменения в спектре поглощения системы $\text{X} \rightleftharpoons 2\text{FO} \cdot$ вызваны разложением X по реакции:



Важная роль кислотного катализа в реакциях гибели феноксильных радикалов была отмечена в работах (⁷, ⁸).

Авторы благодарны Н. М. Эмануэлю за ценное обсуждение и содействие в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, Киев, «Наукова думка», 1969.
- ² И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Усп. хим., т. 44, 1748 (1975).
- ³ R. D. Parnell, K. E. Russel, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 161.
- ⁴ В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, И. М. Эмануэль, ДАН, т. 206, 1154 (1972).
- ⁵ Э. П. Платонова, В. Д. Походенко, Электрохимия, т. 10, 278 (1974).
- ⁶ И. В. Худяков, Л. М. Писаренко и др., ДАН, т. 222, 1390 (1975).
- ⁷ L. R. Mahoney, S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 585 (1972).
- ⁸ И. В. Худяков, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1975.