

В. А. КУЗЬМИН, А. С. ТАТИКОЛОВ, Э. Г. РОЗАНЦЕВ,
В. И. СУСКИНА

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТУШЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ
СОСТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

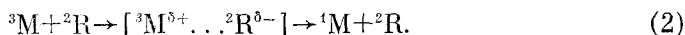
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 VII 1975)

Процессы тушения триплетных состояний ароматических углеводородов нитроксильными радикалами исследовались ранее как косвенными (¹), так и прямыми (²⁻⁴) методами. Относительно механизма этого процесса в настоящее время в литературе имеются следующие предположения.

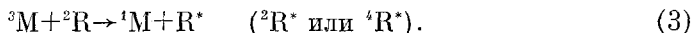
1. Тушение осуществляется в результате ускорения интеркомбинационной конверсии радикалами (для триплетных молекул с $E_T \leq 14\,700\text{ см}^{-1}$)



2. Тушение происходит путем образования состояния с переносом заряда (²) (для $E_T > 14\,700\text{ см}^{-1}$)



3. Для ароматических углеводородов с высокими триплетными энергиями ($E_T > 14\,700\text{ см}^{-1}$), вероятно, происходит перенос энергии с образованием возбужденного состояния радикала (дублетного или квартетного) (⁴)



Настоящая работа посвящена исследованию влияния растворителя на константу тушения (K_q) триплетных состояний ароматических углеводородов нитроксильными радикалами, поскольку это важно с точки зрения выяснения вклада реакций (1)–(3) в общий процесс тушения.

Исследование кинетики гибели триплетных состояний проводилось на установке импульсного фотолиза ($\tau = 2\text{ мксек}$, энергия вспышки 800 Дж). Облучению подвергались обескислороженные растворы при комнатной температуре. Все растворители были очищены перегонкой. K_q находились из зависимости констант псевдопервого порядка гибели триплета от концентрации нитроксильного радикала (⁴):

$$\frac{d[^3M]}{dt} = K_{эфф}[^3M], \quad K_{эфф} = K_q[^2R].$$

Полученные в настоящей работе значения K_q для антрацена и нафталина в различных растворителях представлены в табл. 1. Как было показано ранее (⁴), тушение триплетных молекул антрацена обусловлено главным образом процессом ускорения интеркомбинационной конверсии (реакция (1)). Для триплетных молекул нафталина более вероятным является процесс переноса энергии (⁴).

Как известно, в модели безызлучательной дезактивации комплекса столкновения тушения триплетных состояний радикалами описывается выражением (^{1, 2, 4-6}):

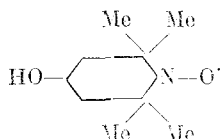
$$K_c = \frac{2\pi\rho}{\hbar} |\beta|^2 F = \frac{2\pi}{\hbar\alpha} |\beta|^2 F, \quad (4)$$

где K_c — константа безызлучательной дезактивации комплекса столкновения, β — матричный элемент для смещения начального и конечного электронных состояний комплекса $\beta = \langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle$, $\rho = 1/\alpha$ — плотность конечных состояний (α — энергия взаимодействия колебательных подуровней комплекса столкновения со средой), F — Франк — Кондоновский множитель.

При этом, если процесс тушения не лимитируется диффузией, т. е. $K_q \ll K_{diff} = 8RT/3000 \eta$ (η — вязкость растворителя), то K_q пропорциональна K_c . Как показано в (4), именно этот случай реализуется при тушении триплетных состояний ароматических углеводородов нитроксильными радикалами.

Таблица 1

Константы тушения триплетных состояний антрацена и нафталина стабильным нитроксильным радикалом



Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	K_q , мл·сек ⁻¹	
		антрацен $E_T = 14700$ см ⁻¹	нафталин $E_T = 14300$ см ⁻¹
Гексан	1,89	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$
Диоксан	2,21	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^8$
Бензол	2,27	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(9,5 \pm 0,5) \cdot 10^8$
Этилацетат	6,02	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(8,8 \pm 0,4) \cdot 10^8$
n-Пропанол	20,1	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^9$
Ацетон	20,7	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^6$	—
Диметилформамид	37,0	$(8,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(5,4 \pm 0,9) \cdot 10^8$

Влияние растворителя на K_q , вообще говоря, сложно, так как от природы растворителя могут зависеть в общем случае три параметра в выражении (4): α , F и β . Однако, согласно теории Робинсона — Фроша (3), F мало зависит от природы растворителя, а влияние растворителя заключается в расщеплении колебательных подуровней молекулы в результате взаимодействия с молекулами растворителя и характеризуется энергией этого взаимодействия α . При этом $\alpha = \hbar/\tau_{\text{кол}}$, где $\tau_{\text{кол}}$ — время колебательной релаксации, имеющее величину порядка 10^{-12} сек. (тогда $\alpha \approx 5$ см⁻¹). Значение α также мало зависит от природы растворителя. В пользу этого предположения говорит тот факт, что, по данным работы (2), константа тушения триплетного состояния 3,4,8,9-дибензпирена окисью азота не зависит от природы растворителя (в этом случае можно считать β не зависящим от растворителя, поскольку осуществляется механизм ускорения интеркомбинационной конверсии при взаимодействии с молекулой NO (2)).

Из данных табл. 1 видно, что максимальное значение K_q имеют в гексане, а при переходе к остальным растворителям K_q резко понижаются и затем меняются мало. Такая закономерность качественно выполняется как в случае антрацена, так и в случае нафталина. Механизмы тушения в этих случаях различны: для антрацена имеет место механизм ускорения интеркомбинационной конверсии, а для нафталина осуществляется перенос энергии на радикал. Для тушения триплетного состояния нафталина Франк — Кондоновский фактор F будет связан не только с триплетной молекулой, но главным образом с квартетным или дублетным состоянием радикала. Уменьшение K_q в полярных растворителях по сравнению с гексаном обусловлено сольватацией нитроксильных радикалов. В структуре этих радикалов имеются стерические препятствия, вызванные четырьмя метильными группами около парамагнитного фрагмента $\text{>N-O}^\bullet$, затрудняющие

обменное взаимодействие с триплетной молекулой. Сольватация радикалов усиливает этот эффект, что приводит к понижению электронного матричного элемента β . Гексан, как инертный растворитель, очень слабо сольватирует нитроксильные радикалы. Другие же растворители оказывают сольватирующее действие в результате чисто дипольной сольватации и специфических химических взаимодействий. Как известно, нитроксильные радикалы могут образовывать комплексы с гидроксилсодержащими соединениями за счет водородной связи, с кислородсодержащими соединениями за счет неподеленной пары электронов кислорода, π -комплексы с ароматическими соединениями (⁷). Эти специфические взаимодействия, по-видимому, и являются причиной отсутствия корреляции между K_q и диэлектрической проницаемостью.

Влияние растворителя на K_q невозможно объяснить участием состояния с переносом заряда в процессе тушения, как это предполагается в (²), поскольку этот механизм предсказывает возрастание K_q с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Действительно, согласно (²), $\beta_{ct} = \langle \Psi_i | H | \Psi_{ct} \rangle \langle \Psi_{ct} | H | \Psi_j \rangle / (E_{ct} - E_t)$, где $E_{ct} - E_t$ есть разность энергий состояния с переносом заряда и триплетного уровня молекулы, которая уменьшается с увеличением полярности растворителя, согласно оценкам, произведенным в работе (²), что в конечном счете приводит к увеличению константы β . Однако экспериментально этот факт не подтверждается.

Таким образом, рассмотренное выше влияние растворителя на процесс тушения триплетных состояний указывает, что более вероятным механизмом тушения при $E_t > 14\,700\text{ см}^{-1}$ является процесс переноса энергии от триплетного состояния на нитроксильный радикал, предложенный ранее в работе (⁴).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Caldwell, R. E. Schwerzel, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 1035 (1972); v. 95, 1382 (1973). ² O. L. J. Gijzen, F. Kaufman, G. Porter, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, v. 69, 727 (1973). ³ A. R. Watkins, Chem. Phys. Lett., v. 29, 526 (1974). ⁴ А. С. Тапиколов, В. А. Кузьмин, ДАН, т. 223, 403 (1975). ⁵ G. J. Hoytink, Accounts Chem. Res., v. 2, 114 (1969). ⁶ G. W. Robinson, R. P. Frosch, J. Chem. Phys., v. 37, 1962 (1962). ⁷ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, М., «Химия», 1973.