

УДК 541.144.8

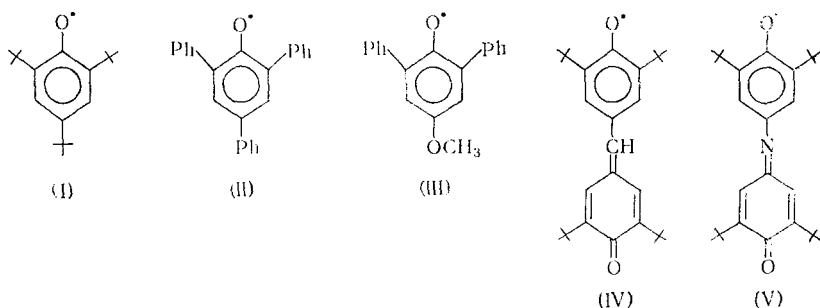
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КУЗЬМИН, И. В. ХУДЯКОВ, А. С. ТАТИКОЛОВ,
А. И. ПРОКОФЬЕВ, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободные радикалы в электронно-возбужденных дублетных или кватерных состояниях проявляют фотохимическую активность в различных фотохимических реакциях (¹, ²). Исследование расхождения начального вещества и накопления продуктов фотохимических реакций радикалов позволило получить косвенные данные о природе возбужденного состояния радикала и оценить некоторые его параметры (время жизни, константы тушения). В ряде случаев удавалось наблюдать люминесценцию ароматических радикалов и радикал-анионов (³⁻⁵). Предполагается, что электронно-возбужденные состояния радикалов получаются при тушении триплетных состояний органических молекул стабильными нитроксильными радикалами (⁶). Строгим доказательством такого механизма тушения триплетов явилась бы регистрация по спектрам поглощения возбужденных дублетных или кватерных состояний радикалов. Однако в литературе отсутствуют данные по спектрам поглощения возбужденных состояний радикалов.

В настоящей работе методом импульсного фотолиза проведено исследование реакций ряда стабильных феноксильных радикалов (I—V) в электронно-возбужденном состоянии.



Радикалы I—V были получены окислением при помощи PbO_2 соответствующих фенолов в атмосфере азота согласно (⁷). Радикал I дополнительно очищен возгонкой. Установка импульсного фотолиза обладает разрешающим временем $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ сек., энергия 200 дж; исследуемая спектральная область 400—800 нм. Использовались свежеприготовленные и обескислороженные растворы, $t = 20^\circ C$.

Облучение радикала I (10^{-3} — 10^{-5} M) через фильтр УФС-5 (260—380 нм) в пропанол или в гексане приводит к необратимому выцветанию поглощения радикала. Одновременно наблюдается возникновение новых полос в спектре поглощения, соответствующих фенолу



где RH — растворитель. Фотовозбуждение радикала I через фильтр УФС-6 (320–390 нм) не вызывает спектральных изменений в исследуемом растворе.

Окисление 2,4,6-трифенилфенола и 4-метокси-2,6-дифенилфенола приводит к образованию радикалов II и III соответственно, находящихся в равновесии с димером (⁸, ⁹):



Импульсное фотовозбуждение (260–380 нм) такой системы (радикалы II и III в равновесии с соответствующими димерами) в гексане или пропанолe вызывает появление короткоживущего поглощения, имеющего такой же спектр поглощения, как и соответствующие феноксильные радикалы. Следовательно, наблюдается протекание фотохимической реакции



при которой образуется сверхравновесная концентрация $\text{FO}^{\cdot}$. Однако при длительном фотооблучении растворов и в этом случае наблюдалось уменьшение концентрации радикалов II и III после облучения, вызванное протеканием реакции (2). Реакция (2) протекает только при возбуждении в области $\lambda < 320$ нм. Между тем при импульсном фотовозбуждении растворов радикалов I–III не было обнаружено спектральных изменений, которые можно было бы отнести к электронно-возбужденному состоянию этих радикалов. Вероятно, это обусловлено малым временем жизни $\text{FO}^{*\cdot}$ ($\tau < 10^{-6}$ сек.).

При импульсном фотовозбуждении радикалов IV и V ($C \sim 10^{-4}$ M) через фильтр УФС-5 наблюдалось короткоживущее поглощение, имеющее дифференциальные спектры, представленные на рис. 1. Такие спектральные изменения обусловлены, по-видимому, образованием и гибелью электронно-возбужденных состояний феноксильных радикалов $\text{FO}^{*\cdot}$. Время жизни $\text{FO}^{*\cdot}$ в условиях опыта составляло $\sim 10^{-5}$ сек. Импульсное или стационарное облучение растворов IV и V в пропанолe и гексане через фильтр УФС-5 приводит к необратимым изменениям, вызванным протеканием реакции (2). Это подтверждается образованием соответствующих фенолов, зарегистрированных по спектрам поглощения при облучении исходных радикалов IV и V в растворах. Так например, при фотолизе радикала V в пропанолe и гексане наблюдается уменьшение поглощения с λ_{max} 453 нм в спектре поглощения радикала V и накопление поглощения с λ_{max} 499 нм, отвечающее фенолу. Такой переход желтой окраски раствора (радикал) в красную (фенол) убедительно доказывает протекание реакции отрыва атома водорода (2). Фотовозбуждение воздушно-насыщенных растворов радикалов II–V не приводит к превращению радикалов в соответствующие фенолы. Кроме того, при импульсном фотовозбуждении воздушно-насыщенных растворов IV и V в тех же условиях не было обнаружено поглощения, отвечающего короткоживущим промежуточным частицам. Следовательно, возбужденные состояния радикалов IV и V эффективно тушатся кислородом воздуха:



Введение в растворы радикалов IV и V стабильных азотокисных радикалов приводило к тушению возбужденных состояний радикалов. При увеличении концентрации исходных радикалов IV и V возникает явление самотушения электронно-возбужденных состояний радикалов, согласно реакции



Импульсное фотовозбуждение растворов исходных фенолов, соответствующих радикалам IV и V не дает спектральных изменений в системе (холостой опыт).

Таким образом, при фотовозбуждении радикалов I—V наблюдается реакция отрыва атома водорода от растворителя электронно-возбужденным состоянием феноксильного радикала. Это электронно-возбужденное состояние радикалов получается только при возбуждении в ультрафиолетовой области (260–320 нм). По-видимому, этот факт является достаточно общим для фотохимии свободных радикалов (¹, ²). Время жизни FO^* должно быть больше в растворителе, имеющем более прочные С—Н-связи. Действительно, эффективные константы гибели возбужденного состояния радикала V в пропанолe и гексане составили $3,0 \cdot 10^4$ и $2,1 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ соответственно (начальная концентрация V была одной и той же).

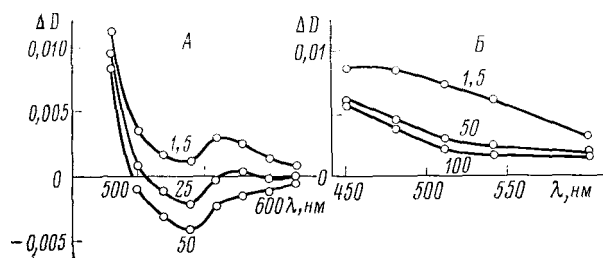


Рис. 1. Дифференциальные спектры поглощения радикала IV (А) и V (Б) в пропанолe, полученные к различным моментам времени. Цифры при кривых — время, выраженное в микросекундах

Наблюдавшиеся электронно-возбужденные состояния радикалов IV и V являются (предположительно) кватерными состояниями. В пользу этого свидетельствуют следующие данные. Известно, что у незаряженных ароматических радикалов и радикал-анионов кватерный уровень по энергии расположен выше первых дублетов (³, ²) и возбуждение в кватерное состояние происходит лишь под действием у.-ф. света. Поскольку кватер-дублетные переходы являются запрещенными по спину, это состояние имеет сравнительно большое время жизни (в условиях данных опытов $\sim 10^{-5}$ сек.) и является весьма активным в силу высокой энергии и наличия трех неспаренных электронов.

Авторы благодарят А. Л. Бучаченко за ценную дискуссию.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Усп. хим., т. 44, 2171 (1975). ² В. Я. Огинец, Хим. высоких энергий, т. 9, 190 (1975). ³ В. А. Кузьмин, Канд. дисс., МГУ, М., 1971. ⁴ Y. Ono, T. Ikeshoji, T. Mizuno, Chem. Phys. Lett., v. 34, 451 (1975). ⁵ G. J. M. Brugman, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoytink, Chem. Phys. Lett., v. 8, 263 (1971). ⁶ А. С. Тагиколов, В. А. Кузьмин, ДАН, т. 223, 403 (1975). ⁷ А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 324. ⁸ K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer, Chem. Ber., v. 90, 2058 (1957). ⁹ И. В. Худяков, В. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 225, 146 (1975).