

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14 : 547.567

УСТАНОВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ФОТОРЕАКЦИЙ
БЕНЗОХИНОНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХПЯ

© 2019 г. В. И. Порхун^{а,*}, И. Л. Гоник^а, С. С. Жуков^а

^а Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*e-mail: zs1978@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 23.11.2018 г.

С помощью эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) установлены механизмы и элементарные акты фотовосстановления бензофенонов с триэтиламинном, N,N-диэтил-*n*-толуидином, N,N-диметиланилином, фенолами и анилином. Бензофенон фотовосстанавливается либо в две стадии (перенос электрона затем протона), или в одну (перенос атома водорода).

Ключевые слова: фотовосстановление, бензофенон, сопряженный перенос электрона и протона, эффекты ХПЯ

DOI: 10.1134/S0044453719060256

Использование эффектов химической поляризации ядер оказалось плодотворным в исследованиях фотопревращений бензофенонов с различными донорами электрона. Важным классом являются производные бензофеноновых радикалов, входящие в биологически активные соединения, такие как витамины, стероиды, гормоны, антибиотики, пластохиноны. Моделью для выяснения механизма взаимодействия могут служить замещенные радикалы и ион радикалы бензохинонов. В данной статье целью являлось изучение механизмов фотохимических реакций бензохинонов с триэтиламинном, N,N-диэтил-*n*-толуидином, N,N-диметиланилином и различными фенолами. В этих реакциях сопряженного переноса электрона и протона (РСЕТ) [1, 2] эффекты ХПЯ позволили однозначно установить элементарные акты гомолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в модифицированном датчике мультядерного ЯМР-спектрометра Tesla-587A (100 МГц) с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ 1000 через оптическую систему, ИК-фильтр и кварцевый световод подавали непосредственно к кварцевой ампуле с реакционной смесью. Полоса облучения подбиралась набором фильтров БС. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ 24–26°C. Для подавления тушения триплетов кислородом воздуха, во всех экспериментах, ампулы с реакци-

онной смесью перед помещением в датчик спектрометра продували аргоном. Реакции проводили в “х.ч.” дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Бензофеноны синтезировали на кафедре ОХ химического факультета ВолГТУ. Их очищали возгонкой и перекристаллизацией из этанола. Реактивы фирмы “Merck” сертифицированы и проверены мультядерным ЯМР. Концентрации бензохинона и восстановителей 5×10^{-2} М, и от 10^{-2} до 10^{-1} М соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протон-связанные реакции переноса электрона (РСЕТ) играют решающую роль в различных химических и биологических процессах, включая фотосинтез, различные ферментные реакции и энергетические устройства, такие как солнечные элементы [3–5]. Для исследования реакций РСЕТ разработаны методы моделирования квантовой и классической молекулярной динамики [6–9].

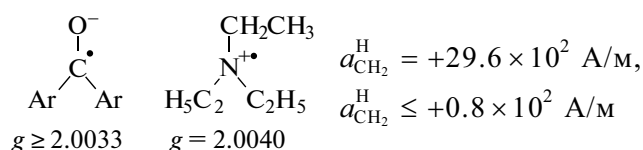
Наши экспериментальные исследования протон-связанных реакций переноса электрона в бинарных комбинациях реальных систем помимо достоверного установления пошагового механизма фотореакции, могут дать новый материал для дальнейших теоретических разработок.

В работах [10–18] с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) используя эффекты химической поляризации (ХПЯ) были исследованы механизмы фотореакций различных карбонильных соединений с целью выяснения процессов первичного переноса заряда или атома водорода.

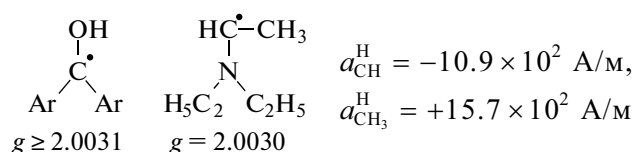
Фотовосстановление бензофенонов алифатическими аминами может протекать с промежуточным переносом электрона или с одностадийным переносом атома водорода.

В работе [19] нами доказаны элементарные стадии реакций бензофенонов с 1.4-дiazобиккло-2.2.2-октаном (ДАБЦО). Проведенный анализ свидетельствовал о двухстадийном (электрон затем протон) переносе атома водорода. Выбор первой элементарной стадии реакции основывался на величинах и знаках параметров по правилу Каптейна, различии g -факторов радикалов в образующихся парах радикальных частиц, и различии в знаках и величинах констант СТВ нейтральных радикалов и ион-радикалов.

В настоящей работе установлено, что при фотовосстановлении бензофенона и его производных триэтил амином перенос электрона может приводить к образованию ион-радикалов:



а перенос атома водорода – к образованию нейтральных радикалов



Видно, что в аминиевых катион-радикалах константы СТВ значительны лишь для α -протонов, а в нейтральных аминоалкильных радикалах – и для α -, и для β -протонов.

В рассматриваемых реакциях наблюдается ХПЯ неустойчивого продукта окисления – диэтилвиниламина $-\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. При взаимодействии n,n -дихлорбензофенона с триэтиламино α -протоны диэтилвиниламина поляризованы отрицательно, а β -протоны положительно. В реакции $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с дейтероацетоном n,n' -диметокси- или n,n -диметилбензофеноном для всех винильных протонов диэтилвиниламина регистрируется мультиплетный эффект АЕ. Наблюдение поляризации как α - так и для β -прото-

нов, обнаружение мультиплетного эффекта, а не интегральной поляризации указывает на возникновение поляризации в парах с участием нейтральных аминоалкильных радикалов и согласуется с одностадийным переносом атома водорода.

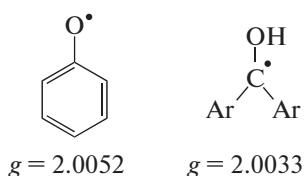
При фотовосстановлении бензофенонов N,N -диэтил- n -толуидином поляризация ядер зарегистрирована как в продукте реакции, так и в исходных соединениях. Для всех трех винильных протонов продукта реакции – этил- n -толилвиниламина – мультиплетный эффект АЕ с равными коэффициентами усиления свидетельствует об образовании этого соединения и возникновении его поляризации в парах с участием нейтральных аминоалкильных и кетильных радикалов. Однако в исходном аминe наблюдается интегральная поляризация (отрицательная метиленовой группы и положительная α -протонов кольца), в то время как метильные группы в остатках C_2H_5 не поляризованы. Эти данные не согласуются с возникновением поляризации исходного амина в парах с участием нейтральных радикалов, но отвечает ее возникновению в парах с участием ион-радикалов.

Для объяснения знаков поляризации можно предположить, что диэтилвиниламин, образующийся при взаимодействии триэтиламина с n,n -дихлорбензофеноном, получается из радикалов $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{NCHCH}_3$, вышедших из Т-пар, а диэтилвиниламин образующийся в реакциях триэтиламина с ацетоном, n,n -диметокси- или n,n -диметилбензофеноном – внутриклеточный продукт. В реакции бензофенонов N,N -диэтил- n -толуидином следует предположить, что исходный амин – продукт выхода радикал ионов $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^{+\bullet}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ из Т-пар, а этил- n -толилвиниламин – внутриклеточный продукт диспропорционирования радикалов $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}^\bullet\text{HCH}_3$ в этих парах.

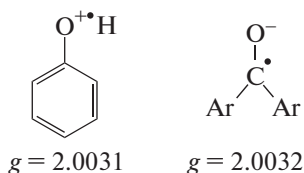
Таким образом, анализ спектров ХПЯ позволил обнаружить и доказать участие, в рассмотренных реакциях, как пар нейтральных радикалов так и пар ион-радикалов. Первые ведут к образованию продуктов и возникновению в них ХПЯ, вторые – к регенерации исходных реагентов и появлению в них поляризации.

Аналогичный метод использован нами для выяснения механизма идентификации промежуточных частиц, возникающих в фотореакции бензофенона с фенолами. В этой системе может происходить перенос атомов водорода от фенолов к

бензохинону с образованием пар нейтральных радикалов:



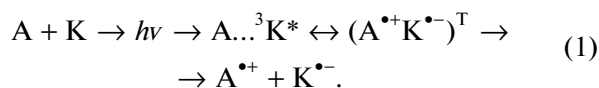
Или же перенос электронов, дающий пары ион радикалов:



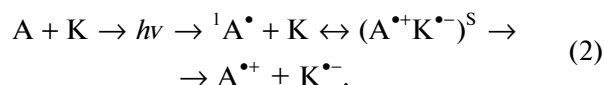
При освещении бензофенона и декадейтеробензафенона в присутствии 4-метил-, 2,3-дитретбутил-, 2,5-диметил-, 2,6-дитрет-бутил-фенола в дейтерированных растворителях (ацетонитрил, ацетон). В спектрах ПМР названных соединений присутствуют мультиплеты, но они не дают мультиплетную поляризацию на соответствующих протонах, во всех случаях наблюдали только интегральные поляризации, знаки которых однозначно соответствовали знакам констант СТВ на ядрах водорода. Отсутствие в спектрах мультиплетной поляризации говорит о том, что поляризация возникает в паре нейтральных радикалов с различными значениями g -факторов ($g \neq 0$). Для ион-радикальных пар $g \approx 0$ таким образом поляризация образуется при переносе атомов водорода от фенолов к бензофенонам, в паре нейтральных радикалов и согласуется с одностадийным механизмом переноса атома водорода. Отметим, что знаки ХПЯ (по правилу Каптейна) указывают на возникновение поляризации в триплетных радикальных парах.

В системах бензофенон – N,N-диметиланилин обнаружена зависимость знака и интенсивность ХПЯ от длины волны поглощаемого света. Селективное возбуждение кетона в области $\lambda = 380$ нм ($n-\pi^*$ -переход) приводит к появлению сигналов исходных реагентов с противоположными знаками поляризации. Это объясняется различием мультиплетности ион-радикальных пар, образующихся в различных диапазонах длин волн. Селективное возбуждение кетона (К) ведет к образованию комплекса между триплетным кетоном и амином (А) в основном состоянии. Перенос электронов в этом комплексе приводит к образованию триплетных радикальных пар, в кото-

рых и генерируется поляризация исходных реагентов:



При освещении в диапазоне поглощения амина (А) его молекулы в возбужденном синглетном состоянии отдают электроны кетону (К) в основном состоянии, давая синглетные радикальные пары:



Обнаружено также, что добавление бифенила уменьшает интенсивность сигналов ХПЯ до 30%, регистрируемых при возбуждении кетона, незначительно усиливает сигналы ХПЯ 10–12%, возникающие при возбуждении амина. Действие бифенила объясняется тем, что он является гасителем триплетных состояний кетона, и тем, что при селективном возбуждении амина реакция (2) небольшой вклад в поляризацию вносит процесс (1).

Таким образом, приведенные данные показывают, что механизмы фотопереноса атома водорода зависят от строения реагентов и характеристик соответствующих радикалов (значение g -фактора, знаки констант СТВ, мультиплетности радикальных пар) и может быть как одностадийным, так и двустадийным.

В этих реакциях сопряженного переноса электрона и протона (РСЕТ) эффекты ХПЯ позволили однозначно установить элементарные акты ряда реакций фотовосстановления.

В системах, где образуются пары ион-радикалов, имеет место влияние рН среды на поляризационные эффекты. В кислой среде должно происходить протонирование анион-радикалов, в основных – депротонирование катион-радикалов. Превращение ион-радикалов в нейтральные радикалы должно облегчить диффузию из пар и подавлять процессы быстрого электронного обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weinberg et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 4016.
2. *Warren J.J., Tronic T.A., Mayer J.M.* // Ibid. 2010. V. 110. P. 6961.
3. *Hammes-Schiffer S., Stuchebrukhov A.A.* // Ibid. 2010. V. 110. P. 6939.
4. *Chakraborty A., Hammes-Schiffer S.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 204101.
5. *Hammes-Schiffer S.* // Acc. Chemical Research. 2001. V. 34. P. 273.

6. Fang J.-Y., Hammes-Schiffer S. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 8442.
7. Fang, J.-Y. Hammes-Schiffer S. // Ibid. 1997. V. 107. P. 5727.
8. Hurley M.M., Hammes-Schiffer S. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3977.
9. Sudakov A.V., Hammes-Schiffer S. // J. Phys. Chem. Letters. 1999. V. 299. P. 503.
10. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 801.
11. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 2041.
12. Свиридов Б.Д. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 105.
13. Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 4. С. 872.
14. Порхун В.И., Свиридов Б.Д., Никифоров Г.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1607.
15. Порхун В.И. и др. // Там же. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 244.
16. Порхун В.И., Рыков С.В., Никифоров Г.А. // Там же. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 304.
17. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1237.
18. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В. // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 455.
19. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Там же. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881.