

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА ЙОДФЕНОЛА© 2019 г. В. И. Порхун^а, А. В. Аршинов^{а,*}, Г. Ю. Васильева^а, В. Е. Аввакумов^а^а Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

* e-mail: alex1076@inbox.ru

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 03.10.2018 г.

Принята к публикации 15.11.2018 г.

Изучен прямой фотолиз *n*-йодфенола в бензоле и воде. При этом зарегистрированы спектры поглощения комплекса атомарного йода с бензолом и *n*-гидроксифенилгидроксициклогексадиенильного радикала R[•]. Зарегистрирован спектр поглощения и получено абсолютное значение константы скорости реакции гибели по закону второго порядка *n*-йодфеноксильного радикала в опытах по сенсibilизированному фотоокислению *n*-йодфенола.

Ключевые слова: фотолиз, *n*-йодфенол, спектры поглощения

DOI: 10.1134/S0044453719070239

ПРЯМОЙ ФОТОЛИЗ *n*-ЙОДФЕНОЛА

Фенильные радикалы являются простейшими представителями класса ароматических радикалов и так же как и фенольные и семихиноновые радикалы присутствуют в качестве промежуточных продуктов во многих химических, биологических и фотохимических системах, которым в последнее время посвящено много работ [1–8].

Исследование реакционной способности фенильных и феноксильных радикалов также является важной задачей физической кинетики радикальных реакций.

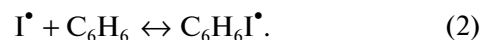
n-Йодфенол может служить удобным источником феноксильных и фенильных радикалов: при фотолизе *n*-йодфенола принципиально возможно образование *n*-йодфеноксильного и гидрофеноксильного радикала. Методом импульсного фотолиза исследовались спектры поглощения и кинетики гибели промежуточных продуктов фотолиза *n*-йодфенола при 20°C.

Импульсное фотовозбуждение ($\lambda > 280$ нм) обескислороженного раствора пара-йодфенола в бензоле (10^{-2} М) привело к возникновению промежуточных продуктов, спектр поглощения которых представлен на рис. 1. Полоса поглощения при 495 нм, согласно экспериментам по импульсному фотолизу растворов йода в бензоле и данным, полученным в настоящей работе (рис. 1), обусловлена образованием комплекса атомарного йода с бензолом. Таким образом, первичный

акт фотолиза представляет собой гомолитический разрыв связи углерод–йод:



Оторвавшийся атом йода участвует в комплексобразовании с растворителем:



Полоса при 350 нм в спектре поглощения промежуточных продуктов (рис. 1) обусловлена образованием *n*-гидроксифенилгидроксициклогексадиенильного радикала при взаимодей-

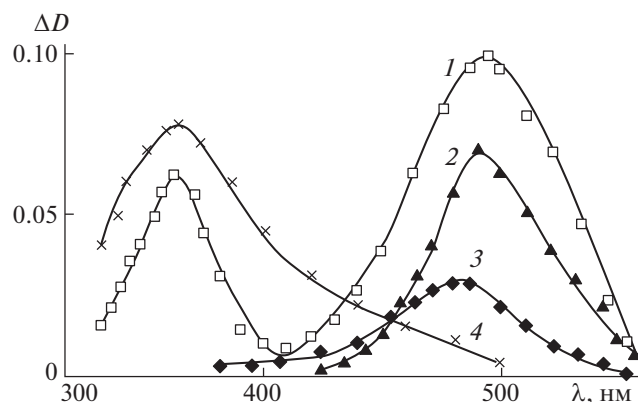


Рис. 1. Спектры поглощения промежуточных продуктов к моменту времени 5×10^5 с, полученных [при импульсном фотолизе *n*-йодфенола в бензоле (1–3) и в воде (4) при различных концентрациях: 1, 4 – 10^{-2} , 2 – 2×10^{-4} , 3 – 2×10^{-5} М.

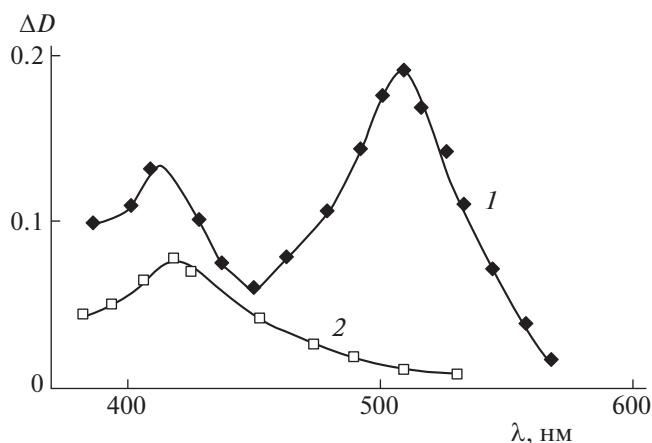


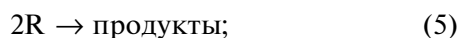
Рис. 2. Спектры поглощения промежуточных продуктов к моменту 5×10^5 с, полученных при импульсном фотолизе водных растворов рН 9 *n*-йодфенола [5×10^{-3} М] и 2,6-дисульфоантрахинона [5×10^{-5} М]; 1 – обескислороженный раствор, 2 – воздушно-насыщенный раствор.

ствии сольватированного гидроксифенильного радикала с исходным фенолом:



В пользу протекания реакции (3) свидетельствует отсутствие поглощения при 350 нм в спектре промежуточных продуктов при импульсном фотолизе растворов, содержащих *n*-йодфенол в низкой концентрации 10^{-5} М (рис. 1). Другим доказательством образования радикала R по реакции (3) служат эксперименты по фотолизу водных растворов *n*-йодфенола. На рис. 1 приведен спектр поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм) радикала R \cdot , образовавшегося по реакции (3) при импульсном фотовозбуждении ($\lambda > 200$ нм) водного раствора *n*-йодфенола (10^{-2} М). Протекание процессов такого типа в водных растворах показано методами импульсного радиолиза, ЭПР и анализом продуктов. Смещение максимума поглощения и некоторое изменение формы полосы поглощения радикала R \cdot обусловлены различиями сольватирующих свойств воды и бензола.

Кинетика гибели комплексов йода с бензолом и радикалов R \cdot (измеренная при 495 и 350 нм соответственно) подчиняется закону второго порядка:



величина $k/\epsilon_{350} = 1.3 \times 10^5$ см с $^{-1}$. Значение квантового выхода реакции (1) при стационарном облучении светом 300 нм составляет 0.12.

При низких концентрациях *n*-йодфенола ($\sim 10^{-5}$ М) реакция рекомбинации гидроксифенильных радикалов



способна составить конкуренцию реакции (3), и в спектре поглощения промежуточных продуктов наблюдается лишь поглощение при 495 нм. В конденсированной фазе гидроксифенильный радикал поглощает в более далекой УФ-области ($\lambda < 300$ нм). В соответствии с реакцией (4), при фотолизе йодфенола одним из конечных продуктов является молекулярный йод. Количество выделившегося йода определялось спектрофотометрически с использованием калибровочного графика. Это позволило определять концентрацию атомов йода в первый момент после вспышки и равную ей концентрацию R \cdot и, следовательно, значение коэффициента экстинкции R \cdot ($\epsilon_{350} = 1.2 \times 10^2$ М $^{-1}$ см $^{-1}$). Значение константы скорости реакции (5) составило: $k_5 = 1.5 \times 10^7$ М $^{-1}$ с $^{-1}$.

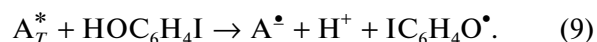
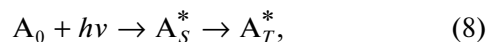
Значение константы равновесия процесса (2) было получено, согласно уравнению:

$$K_2 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{I}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_4][\text{I}\cdot]} = 3 \times 10^{-3} \text{ М}^{-1}. \quad (7)$$

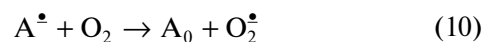
Полученное значение константы равновесия значительно меньше константы равновесия образования комплекса атомарного йода с мезитиленом [1], что связано, по-видимому, с меньшей основностью бензольного кольца.

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ *n*-ЙОДФЕНОЛА

Сенсибилизированное 2,6-дисульфоантрахиноном фотоокисление фенолов – один из способов получения феноксильных радикалов. Фотовозбуждение через фильтр УФС-6 ($\lambda = 320\text{--}360$ нм) водного обескислороженного раствора в присутствии *n*-йодфенола (5×10^{-3} М) 2,6-дисульфоантрахинона (5×10^{-5} М) приводило к образованию *n*-йодфеноксильных и антрасемихиноновых радикалов (рис. 2).



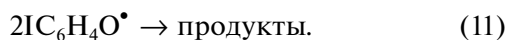
Введение кислорода в раствор приводило к тому, что реакция



становилась преимущественной реакцией гибели антрасемихиноновых радикалов, и в присутствии кислорода к моменту времени 3×10^{-5} с антрасемихиноновые радикалы, в соответствии с реак-

цией (10), заменяются на радикалы O_2^{\bullet} . При этом поглощение в исследуемой области обусловлено только феноксильным радикалом (рис. 2).

Был вычислен коэффициент экстинкции *n*-йодфеноксильного радикала в максимуме поглощения при 420 нм ($\epsilon = 2.8 \times 10^3$ л М⁻¹см⁻¹). Реакция гибели *n*-йодфеноксильных радикалов в воздушно-насыщенных растворах подчиняется закону второго порядка:



$k_{11} = 5.5 \times 10^8$ М⁻¹ с⁻¹. *n*-Йодфенол способен отдавать атом водорода и образовывать феноксильные радикалы, обладающие такими же спектральными и кинетическими свойствами как феноксильные радикалы фенола и крезолов. Это означает, что *n*-йодфенол должен вести себя как ингибитор темновых жидкофазных реакций окисления. На свету *n*-йодфенол распадается с образованием очень реакционноспособных гидроксифенильных радикалов и, по-видимому, будет вести себя как катализатор цепных процессов. Возможно, что при изучении окисляющих систем, содержащих *n*-йодфенол в определенной концентрации, удастся управлять цепной реакцией окисления при помощи света.

Таким образом при изучении прямого фотолиза *n*-йодфенола в бензоле и воде зарегистрированы спектры поглощения комплекса атомарного йода с бензолом и *n*-гидроксифенилйодгидроксициклогексадиенильного радикала R_x^{\bullet} . Установлено, что реакция гибели комплексов атомарного

йода с бензолом и радикалов R_x^{\bullet} (5) подчинялась закону второго порядка; в бензоле при 20°C значение $k_5 = 1.5 \times 10^7$ М⁻¹ с⁻¹. Квантовый выход реакции фотолиза *n*-йодфенола (1) при стационарном облучении светом 310 нм составляет 0.12.

Зарегистрирован спектр поглощения и получено абсолютное значение константы скорости реакции гибели по закону второго порядка *n*-йодфеноксильного радикала в опытах по сенсibilизированному фотоокислению *n*-йодфенола. Экспериментальный факт отсутствия перегруппировки феноксильного радикала в гидроксифенильный согласуется с высокой энергией активации этого процесса (больше 100 ккал/моль), рассчитанной методами РМ-3 и Хартри–Фока–Рутана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин В.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1394.
2. Худяков И.В. // Там же. 1975. Т. 225. № 4. С. 882.
3. Steward J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
4. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 1. С. 154.
5. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 455.
6. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аршинов А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87 (149). № 4. С. 570.
7. Васильева Г.Ю., Юдина А.С., Перминов В.Н., Порхун В.И. // Там же. 2015. Т. 85. № 1. С. 39.
8. Порхун В.И., Сивко А.Н., Порхун Э.В., Рахимов А.И. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 5. С. 30.