

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК. 541.14

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФОТОЛИЗ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

© 2020 г. С. И. Кузина^а, А. И. Большаков^а, А. В. Куликов^а, А. И. Михайлов^{а*}

^аРоссийская академия наук, Институт проблем химической физики, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

*e-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Методом ЭПР исследован фотолиз сухого пероксида бензоила (ПБ) при 77 К в диапазоне 480–236 нм и в растворе этилового спирта. Установлено, что первичным фотохимическим актом при облучении ПБ $\lambda = 480\text{--}365$ нм является прямая фотодиссоциация пероксидной связи O–O и C–H-связей бензольных колец с образованием бензоил-оксирадикалов и атомарного водорода, образующегося, очевидно, по двухквантовому механизму. Квантовый выход первичных интермедиатов $\phi \approx 2.7 \times 10^{-5}$. При дальнейшем облучении образца светом $\lambda = 300\text{--}236$ нм бензоил-оксирадикалы отщепляют углекислый газ и превращаются в фенильные радикалы с квантовым выходом $\phi \approx 3 \times 10^{-4}$. При 120–145 К фенильные радикалы реагируют с двойными связями ароматических колец ПБ с образованием фенил-замещенных циклогексадиенильных радикалов, исчезающих при 273 К. Методом функционала плотности (B3LYP/6-311g) выполнены квантово-химические расчеты радикальных структур фотолизованного пероксида, отмечено хорошее соответствие экспериментальных и теоретических параметров. Расчет показал, что в структуре бензоил-оксирадикала происходит выравнивание спиновой плотности на двух кислородных атомах радикала вследствие сопряжения неспаренного электрона с неподеленной *p*-электронной парой на атоме кислорода C=O-группы. При фотолизе $\lambda \geq 365$ нм растворов ПБ в этаноле радикалы растворителя образуются в результате сенсibilизированного фотолиза посредством реакции первичных бензоил-оксирадикалов с молекулами растворителя.

Ключевые слова: пероксид бензоила, низкотемпературный (77 К) фотолиз, радикальные интермедиаты

DOI: 10.31857/S0044453720010161

Пероксид бензоила (ПБ) – известный инициатор радикальных реакций, отвердитель полиэфирных смол, вулканизатор, окислитель, отбеливатель, дезодорант широко применяемый в полимерной химии, органическом синтезе, медицине и быту. Интенсивное изучение ПБ началось в 20-х гг. прошлого века после того, как было обнаружено разложение молекулы ПБ на свободные радикалы в растворах при температурах 60–80°C. Истолкование реакций, как радикальных процессов, проводилось на основании анализа продуктов реакции. Большое количество работ, посвященных изучению термического и фотолитического разложения этого вещества в различных растворителях, обобщено в монографиях Уоллинга (Walling) [1] и Нонхибела и Уолтона (Nonhebel, Walton) [2]. Из литературных данных следует, что термическое разложение ПБ в растворе протекает в две стадии: сначала по реакции гомолитического расщепления O–O-связи образуются бензоил-оксирадикалы, затем при декарбоксилировании бензоил-оксирадикалов

происходит выделение CO₂ и образование фенильных радикалов. В растворе образуются также радикалы растворителя.

Фотолиз пероксида изучен в меньшей степени, хотя фотолитическое разложение ПБ часто используют для радикального иницирования различных реакций, вводя пероксид бензоила в реакционную систему в качестве добавки [2, 3]. Несмотря на большое количество материала, накопленного о ПБ, до настоящего времени практически нет полного обобщения фотолиза этого пероксида. Это связано как с несовершенством исследования, так и с неясностью ряда вопросов.

Настоящая работа посвящена задаче установления природы первичных продуктов фотохимической деструкции пероксида бензоила. Для этой цели методом ЭПР 3 см диапазона исследовали фотолиз (при 77 К) фильтрованным светом в диапазоне $\lambda \geq 500\text{--}236$ нм сухого пероксида и раствора ПБ в этаноле. Данные могут представить интерес для выяснения роли пероксидов как инициа-

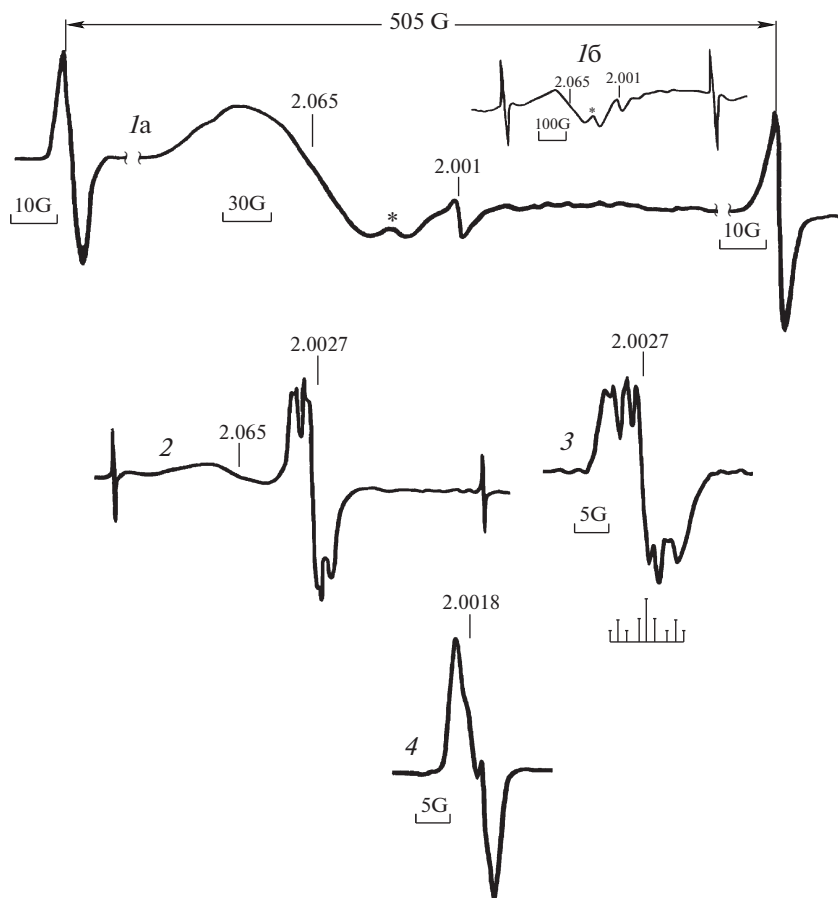


Рис. 1. Спектры ЭПР УФ-облученного при 77 К сухого пероксида бензоила: 1 – фотолиз $\lambda = 480\text{--}365$ нм в течение 1 ч, затем 5 мин $\lambda \geq 236$ нм (2); 3 – фотолиз исходного пероксида $\lambda \geq 236$ нм; 4 – разогрев фото-облученного образца 3 до 145 К.

торов реакций окисления в твердой фазе, как вещественных инициаторов полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксид бензоила $C_{14}H_{10}O_4$ очищали трехкратным переосаждением метанолом из холодного раствора хлороформа. Фотолиз пероксида и 2% раствора ПБ в этаноле проводили в кварцевых и стеклянных ампулах в вакууме при 77 К. Источником УФ-света была ртутная лампа высокого давления ДРШ-1000 (интенсивность потока 3.8×10^{17} квант/(см² с) для $\lambda = 236\text{--}500$ нм). Отдельные участки спектра лампы выделяли с помощью набора стеклянных светофильтров. Разогрев облученных образцов (выше 77 К) проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота. Облученный образец выдерживали в течение нескольких минут при заданной температуре, а спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре 3 см диапазона ЭПР-21 ($\nu_0 = 9.6$ ГГц, мощность СВЧ-поля $\sim 10^{-3}$ Вт). Квантово-химические расчеты радикальных структур

проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 методом функционала плотности B3LYP/6-311g. Спектры оптического поглощения растворов ПБ в этаноле и ацетоне снимали на спектрофотометре Spexord M-40, используя ячейки шириной 1 см. Анализ газовых продуктов фотолиза ПБ проводили на масс-спектрометре MI-1201B.

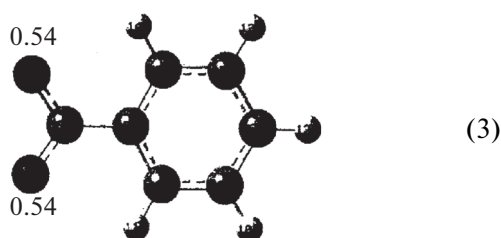
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бензоил-оксирадикалы, атомарный водород

При проведении фотолиза и определения граничной длины волны, вызывающей фотодиссоциацию, образец ПБ последовательно облучали фильтрованным светом с $\lambda \geq 500$, ≥ 480 , ≥ 440 , ≥ 400 , ≥ 365 нм (общее время облучения 1 ч) и после каждой экспозиции регистрировали спектр ЭПР. Сигналы в спектрах ЭПР появились при действии света с $\lambda \geq 480$ нм, интенсивность сигналов увеличивалась с увеличением энергии кванта (вплоть до 365 нм) и времени экспозиции. Спектр, зарегистрированный после облучения $\lambda = 480\text{--}365$ нм, приведен на рис. 1. В спектре од-

который превалирует в спектре и закрывает первую линию слабого дублета. Вторая линия дублета (отмечена на рисунке звездочкой) более четко регистрируется при записи спектра на узкой развертке (рис. 16 на врезке). Широкий синглет в спектре I_a ($\Delta H \cong 100$ Гс, $g = 2.065$) можно отнести к синглету вышедших из клетки индивидуальных бензоил-оксирадикалов, а дублет (расщепление линий $\alpha \approx 60$ Гс, $g \approx 2.045$) может быть сигналом небольшой доли ($\sim 8\%$) оставшихся в клетке радикальных пар. Известно, что сигналы радикальных пар с $g \approx 2$ ($\Delta m = 1$ переход) регистрируются в виде широкого дублета [7], и их наличие может быть причиной уширения синглета. Квантовый выход R_1 и радикальных пар $(RP)_1$ в диапазоне $\lambda = 480\text{--}365$ нм при 77 К составил $\phi \approx 2.7 \times 10^{-5}$.

Бензоил-оксирадикал – сопряженный радикал, в котором неспаренный π -электрон на атоме кислорода находится в π - p -сопряжении с неподеленной p -электронной парой на атоме кислорода карбонильной группы. Квантово-химические расчеты показали, что из-за эффектов сопряжения и обменных взаимодействий спиновая плотность в радикале R_1 распределяется практически поровну (по ~ 0.54) между двумя кислородными атомами и структурную формулу R_1 можно представить следующим образом



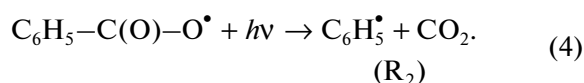
Вызывает интерес большая ширина спектра I_a ($\Delta H \approx 100$ Гс) и существенное смещение g -фактора ($g = 2.065$) от чисто спинового значения. Как отмечалось выше, основной причиной уширения спектра может быть присутствие радикальных пар, имеющих различные расстояния между радикалами в паре [7], не исключено также увеличение ширины синглета вследствие спин-спинового взаимодействия двух спиновых центров в радикале. Существенное смещение g -фактора от чисто спинового значения свидетельствует о заметном вкладе орбитального магнетизма в полный эффективный магнитный момент радикала.

В литературе доказательства образования бензоил-оксирадикалов, как первичного продукта деструкции ПБ, основываются на анализе продуктов реакции, которые можно ожидать при превращении бензоил-оксирадикалов [1, 2]. Зарегистрированный в процессе низкотемпературного фотолиза ПБ спектр ЭПР (на рис. 1), включающий синглет индивидуальных бензоил-окси-

радикалов, дублет их радикальных пар и дублет атомарного водорода, является доказательством прямого фотолиза (под действием видимого света) пероксидной O–O-группы и C–H-связей фенильных групп с образованием бензоил-оксирадикалов и атомов H \cdot как первичных радикальных интермедиатов.

Фенильные радикалы

При облучении пероксида бензоила, содержащего бензоил-оксирадикалы УФ-светом с $\lambda = 300\text{--}236$ нм, последние деструктируют по C–C(O)O связи с образованием фенильных радикалов R_2 и углекислого газа:



В процессе облучения широкий сигнал с $g = 2.065$, ответственный за бензоил-оксирадикалы и радикальные пары, уменьшается, а при $g = 2.0027$ появляется сигнал фенильных радикалов. Значительный сдвиг в величине g -фактора (2.065 и 2.0027) позволяет одновременно регистрировать сигналы R_1 и R_2 (как на рис. 1, спектр 2). При фотолизе исходной ПБ более жестким светом $\lambda \geq 236$ нм стадия образования бензоил-оксирадикалов практически незаметна и спектр фенильных радикалов регистрируется с начала облучения (спектр 3), а образец при этом мгновенно окрашивается в ярко-оранжевый цвет. Квантовый выход накопления фенильных радикалов при 77 К, $\lambda \geq 236$ нм составил $\phi \approx 3.1 \times 10^{-4}$. Следовательно, при фотолизе ПБ длина волны фотолизующего света влияет на природу образующихся радикалов и в зависимости от состава ультрафиолета можно получать те или иные радикалы.

Спектр ЭПР радикалов R_2 представляет собой биномиальный триплет триплетов с неравномерным взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца. Константа сверхтонкого расщепления $\alpha_1 = 23\text{--}24$ Гс (от взаимодействия с *орто*-протонами), $\alpha_2 = 7.5$ Гс (от *мета*-протонов), $g = 2.0027$, что хорошо согласуется с известными данными [8]. Константы СТР для *орто*- и *мета*-протонов экспериментальных спектров ЭПР значительно различаются (23–24 Гс и 7.5 Гс), а теоретические значения констант, рассчитанные квантово-химическим методом для радикалов в газовой фазе, мало отличаются друг от друга и равны соответственно $\alpha = 18\text{--}15$ Гс. Отклонение экспериментальных констант от теоретических можно связать с особенностью твердой фазы и влиянием молекул окружения на углы и длину C–H связей радикала.

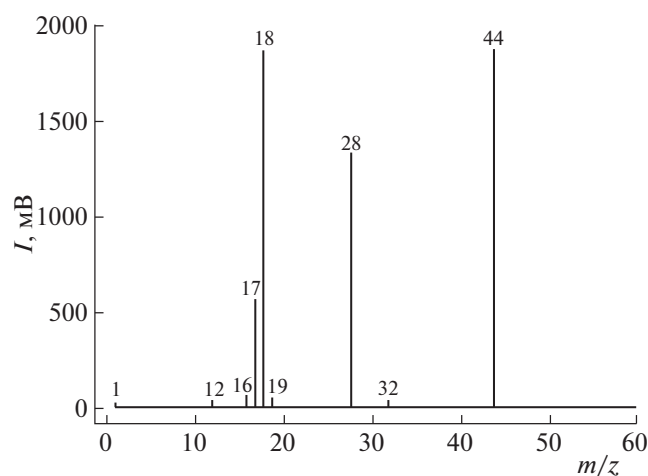


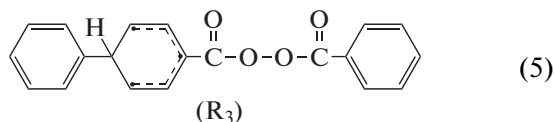
Рис. 3. Масс-спектр газообразных продуктов фотолиза ПБ $\lambda \geq 236$ нм при 77 К.

Летучие продукты фотолиза ПБ

Разрывы O—O-, C—H- и C—C-связей молекул ПБ сопровождаются образованием летучих продуктов фотолитического разложения пероксида. На рис. 3 приведены данные основных продуктов фотодеструкции ПБ. На масс-спектрограмме видны следы атомарного водорода (H^{\bullet}), а интенсивные пики воды и углекислого газа свидетельствуют об основных продуктах низкотемпературного фотолиза ПБ.

Фенилзамещенные циклогексадиенильные радикалы

При разогреве фотолизированных (при 77 К) образцов ПБ, содержащих фенильные радикалы, последние сохраняются до 120 К, а в области 120–145 К спектр R_2 трансформируется в дублет (рис. 1, спектр 4) с константой СТР $\alpha_{\beta}^H = 24$ Гс, $g = 2.0018$. Согласно [9], дублет принадлежит фенилзамещенным циклогексадиенильным радикалам R_3 , которые являются продуктом реакции фенильных радикалов с двойной связью ароматических колец молекулы ПБ. При взаимодействии фенильного радикала с молекулой ПБ происходит разрыв двойной связи кольца и присоединение радикала к молекуле пероксида:



С появлением радикалов R_3 образец приобретает коричневую окраску. Квантово-химические расчеты показали, что основная спиновая плотность в радикале R_3 локализуется (относительно заместителя) на углеродных атомах в *орто*-, *пара*-положениях кольца 0,4, 0,4, 0,5 соответственно.

Взаимодействие неспаренного электрона (локализованного на атомах углерода в *орто*-положении) с ближайшим β -протоном атома водорода (H показан в структурной формуле R_3) приводит к возникновению дублетной структуры с расщеплением $\alpha = 24$ Гс, что полностью согласуется с квантово-химическим расчетом ($\alpha = 24$ Гс). Дополнительное расщепление линий теоретического дублета на двух протонах кольца (с константой СТР $\alpha = 3.4$ Гс) в твердой фазе экспериментальных спектров не заметно.

В радикале R_3 диенильный фрагмент в ароматическом кольце в сопряжении с неспаренным электроном (π – π -сопряжение) и неподеленной электронной парой на атоме кислорода карбонильной группы (π – p -сопряжение) образуют единую сопряженную систему. Такая система с делокализованной электронной плотностью резко снижает энергию радикала, повышая его термодинамическую устойчивость, но при этом одновременно снижается реакционная способность радикала. В облученном пероксиде бензоила радикалы R_3 сохраняются до 273 К.

Изменения пероксида бензоила в процессе хранения

При разогреве облученного ($\lambda = 480$ – 236 нм при 77 К) пероксида бензоила до комнатной температуры сигналы радикальных структур исчезают, остается один сигнал с $g = 2.001$ силильных радикалов в кварцевой ампуле. При повторном УФ-облучении (при 77 К) этого образца дублет атомарного водорода отсутствует. Еще более существенные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР и в ИК-спектрах пероксида, долго хранившегося в лабораторных условиях. При облучении такого пероксида $\lambda = 480$ – 365 нм (при 77 К) в спектрах ЭПР не наблюдается никаких сигналов, не изменяется и белый цвет порошкообразных образцов. В ИК-спектре, приведенном на рис. 4б (в сравнении со стандартным ИК-спектром ПБ, рис. 4а) полностью отсутствует самая интенсивная полоса валентных колебаний C—H-связей при $\nu \approx 2924$ cm^{-1} , заметно также уменьшение интенсивности полос в диапазоне 1600–1450 cm^{-1} , связанных с деформационными колебаниями CH_2 -связей (эффект изменений в ИК-спектрах ПБ требует дополнительных исследований). Однако облучение долго хранившегося пероксида коротковолновым светом с $\lambda \geq 236$ нм сопровождается эффективным образованием фенильных радикалов, регистрируемых в спектрах ЭПР. В белом образце ПБ появляется ярко-рыжее пятно — это цвет фенильных радикалов. По мере их гибели рыжее пятно исчезает. Таким образом, в обычных условиях хранения ПБ тепло и свет губительно действуют на вещество, вызывая реакции деструкции. При этом первичные бензоил-

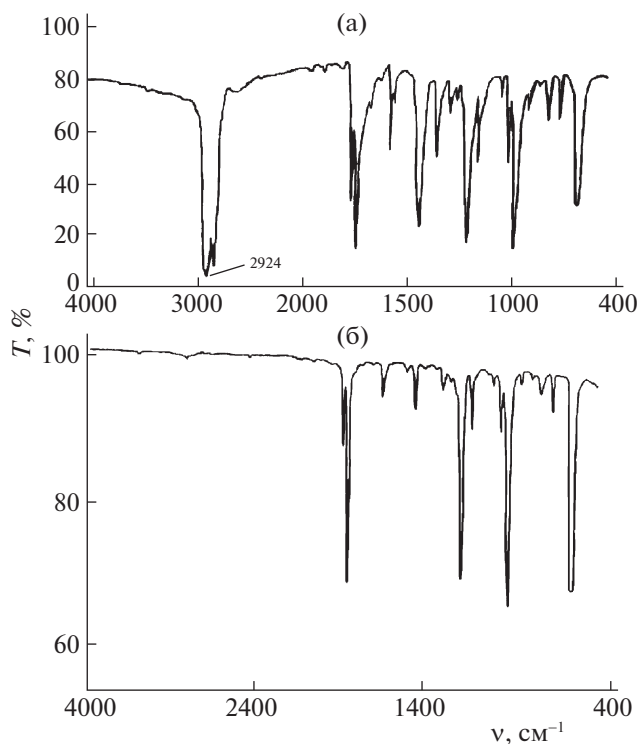


Рис. 4. Стандартный ИК-спектр сухого пероксида бензоила (а) и ИК-спектр пероксида, хранившегося в лабораторных условиях в течение года (б).

оксирадикалы, обладающие высокой возбудимостью и реакционной способностью, не всегда удается зафиксировать методом ЭПР. Но способность генерировать фенильные радикалы сохраняется и ПБ можно использовать в качестве инициатора радикальных реакций.

Фотолиз пероксида бензоила в растворе

При низкотемпературном (77 К) облучении $\lambda \geq 365$ нм 2% раствора ПБ в этиловом спирте через несколько минут в спектрах ЭПР наблюдается хорошо разрешенный семикомпонентный сигнал (рис. 5). Концентрация парамагнитных центров достигает $\sim 7 \times 10^{16}$ спинов в 1 г раствора и по мере дальнейшего облучения уменьшается вследствие убыли содержания ПБ.

Анализ формы спектра показал, что радикалы образуются из ароматической и спиртовой компонентов смеси и наблюдаемый спектр является суперпозицией двух сигналов. Две крайние компоненты спектра (отмечены звездочкой в спектре и кружками в схеме линий СТС) на расстоянии 90 Гс принадлежат триплету с $\alpha_{\beta}^{2H} = 45$ Гс циклогексадиенильных (R_{CGD}) радикалов, образующихся по реакции атомарного водорода с ароматическими кольцами молекул ПБ.

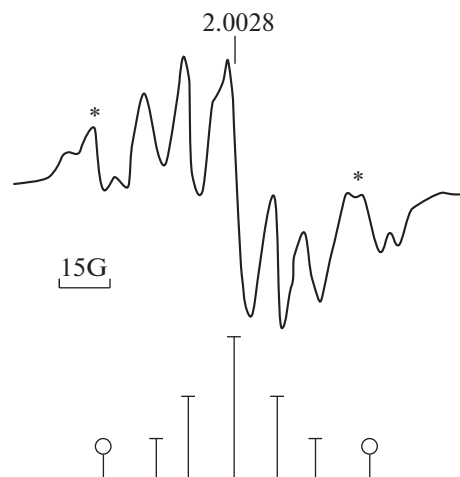
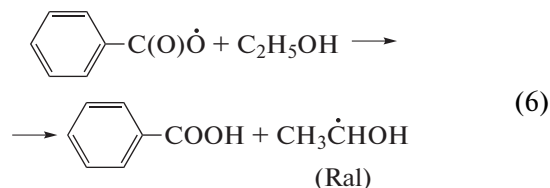
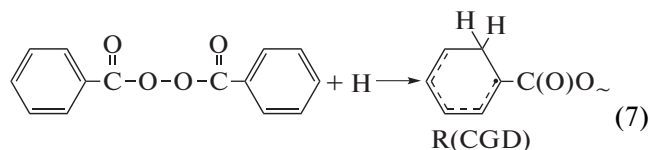


Рис. 5. Спектр ЭПР при фотолизе ($\lambda \geq 365$ нм, 77 К) 2% раствора пероксида бензоила в этиловом спирте.

Источником атомарного водорода являются молекулы спирта. Отрыв Н от алкильной группы спирта приводит к образованию спиртовых радикалов $CH_3\dot{C}HON$ (Ral) через реакцию сенсibilизированного фотолиза бензоил-оксирадикалов с молекулой спирта:



Атомарный водород эффективно присоединяется к двойной связи ароматических колец молекул ПБ, образуя циклогексадиенильные радикалы. Согласно [7], присоединение Н происходит в *орто*-, *пара*-положения кольца (по отношению к заместителю), дополнительное расщепление $\alpha = 7.5$ Гс обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя протонами кольца:



При фотолизе $\lambda \geq 365$ нм чистого спирта, без ПБ, радикалы не обнаружены. Пятикомпонентный спектр радикала $CH_3\dot{C}HON$ расположен в центре спектра рис. 5 между двумя крайними компонентами. Соотношение интенсивностей квинтиплета (1 : 2 : 3 : 2 : 1) и различные константы СТР ($\alpha = 18-11$ Гс) свидетельствуют о неэквивалентности α - и β -протонов, что характерно для радикалов этилового спирта в твердой фазе и согласуется с данными [7]. Однако в нашем спектре

спиртовых радикалов (Ral) константы СТР не-много занижены, по-видимому, вследствие суперпозиции с сигналом R_{CGD} . Содержание R_{CGD} и Ral в смеси радикалов составляет 70 и 30% соответственно.

Таким образом, при низкотемпературном фотолизе растворов ПБ $\lambda \geq 365$ нм радикалы растворителя образуются в результате сенсibilизированного фотолиза посредством реакции первичных бензоил-оксирадикалов с молекулами растворителя.

Таким образом в диапазоне длин волн 480–236 нм исследован низкотемпературный (77 К) фотолиз пероксида бензоила (ПБ). Основное внимание уделено радикальным интермедиатам, регистрируемых методом ЭПР. Показано, что длина волны фотолизующего света влияет на природу образующихся радикалов. Свет $\lambda = 480-365$ нм вызывает прямую фотодиссоциацию O–O- и C–H-связей молекулы с образованием двух бензоил-оксирадикалов и атомарного водорода, образующегося по двухквантовому механизму. Спектр ЭПР бензоил-оксирадикалов, представляющий широкий синглет с $\Delta H \cong 100$ Гс, g -фактор 2.065, зарегистрирован в суперпозиции с дублетным сигналом радикальных пар.

Фотолиз ПБ $\lambda \geq 236$ нм генерирует фенильные радикалы, образующиеся при декарбоксилировании бензоил-оксирадикалов. При 120–145 К фенильные радикалы по реакции с двойными связями молекул пероксида образуют устойчивые фенил-замещенные циклогексанильные радикалы, сохраняющиеся до 273 К. Методом функционала плотности проведен квантово-химический расчет радикальных структур фотолизированного перокси-

да, отмечено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных параметров.

При фотолизе $\lambda \geq 365$ нм растворов ПБ радикалы растворителя образуются в результате сенсibilизированного фотолиза посредством реакции бензоил-оксирадикалов с молекулами растворителя.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0089-2019-0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уоллинг Ч. / Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во. Иностран. лит., 1960, 512 с. (Cheves Walling / Free Radicals in Solution. New York–London: J. Wiley Inc., 1957).
2. Нонхелл Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. М.: Мир, 1977. 582 с. (D.C. Nonhebel, J.C. Walton / Free Radical Chemistry. Structure and Mechanism. Cambridge University Press. 1974).
3. Большаков А.И., Кузина С.И., Кирюхин Д.П. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 466. (Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 482.)
4. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 4. С. 399.
5. Карпунин О.Н., Слободецкая Е.М. // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 3. С. 391.
6. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. Издательство Московского университета, 1994.
7. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, 480 с.
8. Kasai P.H., Hedaya E., Whipple E.B. // JACS. 1969. V. 91. P. 4364.
9. Корицкий А.Т., Зубков А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9-А. № 4. С. 789.