

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ МЕТИЛБЕНЗИЛТИОНА  
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

© 2022 г. В. И. Порхун<sup>а</sup>, Н. А. Кузнецова<sup>а,\*</sup>, А. Г. Подопригора<sup>а</sup>, И. Л. Гоник<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

\*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.02.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций метилбензилтиона  $\text{PhCH}_2\text{CSCCH}_3$  (I) методом спектроскопии ЯМР с эффектом химической поляризации ядер (ХПЯ). По знаку ХПЯ  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  установлено, что поляризация возникает при распаде возбужденных тиокетонов в триплетном состоянии. Доказаны элементарные акты реакции и промежуточные соединения. Установлено, что фотолиз тиона (I) протекает по типу Норриш-I с преобладанием рекомбинации в радикальной паре и с регенерацией исходного тиокетона.

**Ключевые слова:** спектроскопия ЯМР, химическая поляризация ядер, радикальные реакции, фотореакции тионов

DOI: 10.31857/S0044453722110243

В данной работе исследованы фотохимические реакции тионов методом спектроскопии ЯМР с эффектом ХПЯ [1]. Тионы присутствуют в терпенах, стероидных гормонах, антибиотиках, участвуют в метаболизме веществ в организмах, применяются в фармакологии. Фотолиз тиокетонов исследуется с целью создания эффективных фотоинициаторов цепных реакций, имеющих прикладное значение. Механизмы темновых реакций меркаптанов, тиокетонов хорошо изучены. Радикальные реакции тионов достаточно подробно освещены в работах [2, 3]. Электронной и колебательной спектроскопии органических соединений серы посвящено много работ [4–9]. В работах [10–14] изучалась фосфоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обстоятельном обзоре [15] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, циклизации, фотоприсоединений. Изучение фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью поляризации ядер не проводилось.

Цель данной работы — исследование фотохимических реакций тионов методом спектроскопии ЯМР с эффектом ХПЯ, позволяющим установить механизмы гомолитических реакций [16–23]. Если импульсный и лазерный фотолиз позво-

ляет изучать кинетику гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворителя, то применение ХПЯ позволяет детально исследовать клеточные процессы. Ранее с использованием эффекта ХПЯ нам удалось детально установить элементарные акты фотореакции в меркаптанах, причем установленный механизм реакции отличался от общепринятого [24].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по фотолизу проводили в модифицированном датчике ЯМР-спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах  $\text{H}^1$  и  $\text{C}^{13}$ , облучая раствор с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ-1000 или ДКсШ-1000 через оптическую систему с набором БС- и ИК-фильтров подавали непосредственно к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали.

Спектры ХПЯ регистрировали при импульсном фотовозбуждении реакции с использованием импульсного режима работы спектрометра. Нами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи импульса спектрометра [25]. При этом генератор парных импульсов Г5-26 запускался от ЭВМ спектрометра через блок импульсного модулято-

**Таблица 1.** Отнесение линий в спектрах ЯМР и знаки ХПЯ при фотолизе тиона (I)

Продукт	Ядро	$\delta$ , м.д.	Знак ХПЯ
CH <sub>3</sub> CSCCH <sub>2</sub> Ph	*CH <sub>3</sub>	2.05	E
	*CH <sub>2</sub>	3.66	E
	Ph(H)	~7	A
	*CH <sub>3</sub>	29.30	E
	*CH <sub>2</sub>	50.50	A
	PhC <sup>1</sup>	135.80	E
	C <sup>2,6</sup>	130.27	A
	C <sup>3,5</sup>	129.04	E
	C <sup>4</sup>	127.30	A
	*CS	246.52	E
CH <sub>3</sub> CHS	*CHS	9.62	A
	*CHS	207.94	A
CH <sub>3</sub> SCSCH <sub>3</sub>	*CH <sub>3</sub>	2.30	A
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	*CH <sub>2</sub>	2.86	A
PhCH <sub>2</sub> CSCCH <sub>2</sub> CSCCH <sub>3</sub>	CSCCH <sub>2</sub> *CS	3.12	E
PhCH <sub>2</sub> C(SH)=CH <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub> *CH <sub>2</sub>	3.40	A
	*CH <sub>2</sub>	4.86	E
	*C(SH)	142.56	A
PhCH <sub>3</sub>	*CH <sub>3</sub>	2.20	A

A – положительный знак поляризации ядра (абсорбция).

E – отрицательный знак поляризации ядра (эмиссия).

ра. Выходные сигналы генератора подавались на схему поджига лампы и, кроме того, использовались для блокировки спектрометра от воздействия помех при вспышке лампы. Напряжение поджига ~20 кВ, длительность импульса 1 мкс, ток разряда через лампу 800А. Меняя время задержки радиочастотного импульса спектрометра относительно вспышки лампы с регистрацией спектра ЯМР, можно получить зависимость амплитуды сигналов отдельных линий спектра от времени задержки. При этом длительность светового импульса (~10<sup>-3</sup> с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте T<sub>1</sub> > 1с. Этот прием позволяет исключить влияние

релаксации на интенсивность сигнала ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта.

При использовании обычного 90° ВЧ-импульса в спектрах исчезает гомоядерный мультиплетный эффект, и происходит уширение сигналов ХПЯ, поэтому в исследованиях мы задавали 20° ВЧ-импульсы с интервалом 10 с. Для изучения кинетики ХПЯ использовали регистрацию спектров в непрерывном режиме. В импульсном режиме работы спектрометра применяли внутреннюю стабилизацию резонансных условий по сигналу дейтерия.

В работе использовали химический актинометр – раствор феррооксалата калия по известной методике [26] и фотоэлектронный метод с использованием ФЭУ-17 и ФЭУ-97. Число фотонов при вспышке составило 10<sup>16</sup>.

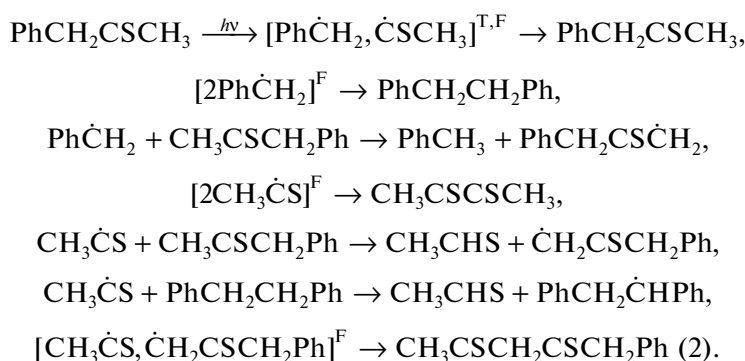
При фотолизе тионов были подобраны фильтры БС с полосой пропускания 460–480 нм, т.е. в полосе n–π\*-возбуждения тиокетона. Температуры при получении спектров с эффектом ХПЯ поддерживали в пределах 26–28°С. Растворители и концентрации реагентов указаны в подписях к рисункам.

Реактивы фирмы “Merk” сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР. Реакции проводили в дейтерированных растворителях C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (“х.ч.”) и гексафторбензоле. Дейтерированные растворители отвечали эталонным требованиям, и не подвергали дополнительной очистке. Продукты фотореакции идентифицировали по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Концентрация тиокетона в эксперименте составила 5 × 10<sup>-3</sup> моль/л.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фотолизе тиокетона (1) обнаружены сигналы ХПЯ на молекулах исходного тиона и продуктах его фотопревращения (рис. 1). Отнесение линий в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H и знаки ХПЯ приведены в табл. 1. ХПЯ на тионе (I) свидетельствует о существовании процесса распада α-связи наряду с протеканием внутримолекулярного фотовосстановления, характерного для карбонилсодержащих соединений с атомами Н в α-положении. Первичный акт фотолиза (I) – α-распад с образованием радикальной пары (РП), сохраняющей спиновую мультиплетность триплетно-возбужденной молекулы-предшественника (схема 1). В этой РП значения g-факторов: g<sub>PhCH<sub>2</sub></sub> = 2.0025, g<sub>CH<sub>3</sub>C</sub> = 2.0007, знаки констант СТВ метильных и метиленовых протонов противоположны [1, 27].

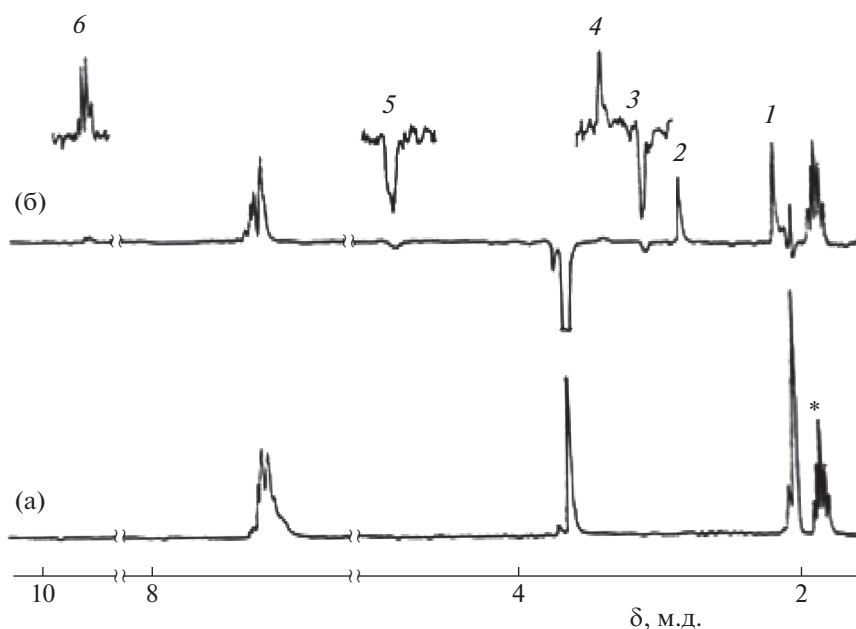
## Схема 1



Рекомбинация радикалов с такими магнитными параметрами должна приводить к появлению отрицательного сигнала ХПЯ на протонах обеих групп регенерированного кетона, что и наблюдалось экспериментально. Продукты превращения радикалов, покинувших РП (дибензил и биацетил), имеют противоположный знак поляризации.

Радикалы, избежавшие рекомбинации в первичной РП, выходят в объем и участвуют в диффузионных встречах, образуя так называемые F-пары, и дают те же продукты, что и в первичных парах, причем с тем же знаком поляризации. В этих продуктах наблюдалась интегральная или мультиплетная поляризация, знаками отвечающая рекомбинации из триплетных пар,  $A$  – поглощение,  $E$  – эмиссия [1]. В таком случае при ре-

комбинации диффузионных РП (с некоррелируемыми спинами) появляется поляризация, причем ее знак совпадает со знаком поляризации для случая геминальной рекомбинации из начального триплетного состояния. Объяснить это можно следующим образом. При первом контакте в ансамбле диффузионных (F-пар) синглетные пары рекомбинируют независимо от ядерного состояния в паре, и в молекулах, образовавшихся в первом контакте, никакой поляризации ядер, естественно, не появляется. Однако, после первого контакта в ансамбле F-пар относительная доля триплетных РП увеличивается и происходит своеобразное обогащение триплетными РП. Далее в промежутках времени между повторными контактами из триплетного состояния РП переходят в синглетное, и в продуктах рекомбинации появляется поляризация ядер точно таким же об-



**Рис. 1.** Спектры ПМР тиокетона (I): а – исходный, б – при фотолизе. Сигналы ядер продуктов: 1 –  $\text{CH}_3\text{CSCSCH}_3$ , 2 –  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ , 3 –  $\text{PhCH}_2\text{CSCH}_2\text{CSCH}_3$ , 4 –  $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{SH})=\text{CH}_2$ , 5 –  $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{SH})=\text{CH}_2$ , 6 –  $\text{CH}_3\text{CHS}^* - \text{CD}_3\text{CN}$ .

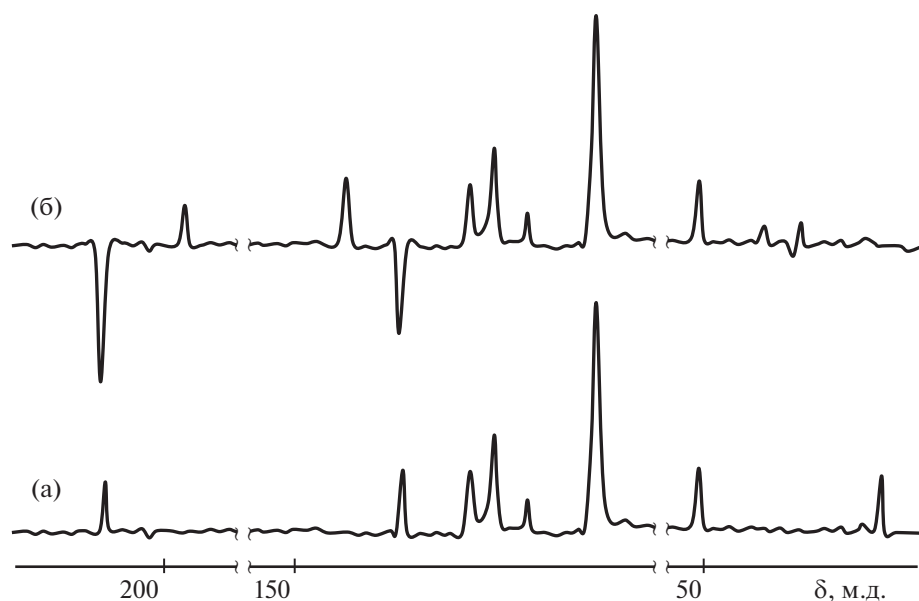


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  тиокетона (I): а – исходный; б – при фотолизе. Растворитель –  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

разом, как и в случае геминальной рекомбинации из начального триплетного состояния.

Среди продуктов реакций идентифицирован  $\beta$ -дитиокетон (2), в котором метиленовые протоны ( $\text{CSCH}_2\text{CS}$ ) поляризованы отрицательно. Из знака ХПЯ следует, что этот продукт образуется в диффузионных парах радикалов  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{S}$  и  $\text{PhCH}_2\text{CS}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Поляризация ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  тиоальдегидного фрагмента свидетельствует о том, что тиоацетальдегид — продукт превращения радикалов, избежавших рекомбинации или диспропорционирования в клетке, причем в последнем случае углерод тионовой группы должен быть поляризован отрицательно, однако, экспериментально обнаруженная ХПЯ  $^{13}\text{C}$  и группы  $\text{CHS}$  положительна. Это — результат переноса атома  $\text{H}$  при встрече ацетила с какой-либо молекулой, несущей тот же знак поляризации (вероятнее всего, с молекулой дибензила).

При фотолизе в спектрах ПМР (рис. 1) были также обнаружены сигналы усиленного поглощения (А) — 3.40 м.д. и эмиссии (Е) — 4.86 м.д., а в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2) усиленного поглощения (А) — 142.56 м.д. Появление этих сигналов можно объяснить существованием поляризованных молекул енола тиофенилацетона. Знаки ХПЯ указывают на то, что эти молекулы образуются при рекомбинации триплетной РП, в которой знаки констант СТВ протонов  $\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}_2$  отрицательны. Такая РП рождается при  $\alpha$ -распаде триплетно-возбужденной молекулы енола тиофенилацетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.
3. Кондроп И.И. Новые радикальные реакции серосодержащих соединений: Дис ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС, АН СССР. 1985. 303 с.
4. Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A., Reginata G., Ricci F. // *Tetrahedron Lett.* 1993. № 34. P. 873.
5. Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // *Pure Appl. Chem.* 1996. № 68. P. 869.
6. Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. № 118. P. 2799.
7. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 9. С. 1992.
8. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // *Там же.* 1986. № 9. С. 1992.
9. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К. и др. // *Там же.* 1985. № 8. С. 1780.
10. Zong-Ying Liu, Jiun-Wei Hu, Chun-Hao Huang et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 25. P. 9885.
11. Lévesque Simon, Gendron David, Bérubé Nicolas et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 8. P. 3953.
12. Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N. Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 45. P. 14320.
13. Marian Szymanski // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 4. P. 677.
14. Abraham K. Newman, Ava M. Henry, Jose P. Madriaga, et al. // *Photochemical & Photobiological Sciences.* 2022. V. 21 № 3. P. 303.

15. *Coyle J.D.* // *Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds.* 1985. № 41. P. 5393.
16. *Порхун В.И., Аристова Ю.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 3. С. 565.
17. *Leshina T.V., Polyakov N.E.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
18. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
19. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // *Там же.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
20. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
21. *Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L.* // *J. Phys. Chem.* 2015. jpcb. 5b03032. <https://doi.org/10.1021/acs>
22. *Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting* // *Chin. Chem. Lett.* 2003. № 14. P. 270.
23. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. № 131. P. 1336.
24. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 8. С. 1364.
25. *Порхун В.И.* // *Изв. вузов. Приборостроение.* 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
26. *Калверт Дж., Питтс Дж.* *Фотохимия.* М.: Мир, 1968. 672 с.
27. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* *Стабильные радикалы.* М.: Химия, 1973. 408 с.