

## ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИНОНОВ

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

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

\*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.

После доработки 29.12.2021 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму, конкурирующему с традиционным механизмом формирования химической поляризации ядер при синглет-триплетных переходах.

**Ключевые слова:** химическая поляризация ядер, фотовосстановление 1,4-бензохинона в кислой среде, триплетный механизм

DOI: 10.31857/S0044453722090114

Согласно модели радикальных пар (РП) Клосса–Каптейна–Остерхоффа формирование химической поляризации ядер (ХПЯ) происходит на стадии рекомбинации радикалов. Благодаря существованию связи между динамикой электронных и ядерных спинов и механизмом реакции, а также увеличению чувствительности (за счет коэффициента поляризации в сотни и тысячи раз) исследования ХПЯ позволяют получать уникальную информацию о механизмах протекающих процессов, структурных характеристиках радикалов и их молекулярной и спиновой динамике. Формирование ХПЯ карбонильных соединений с донорами электронов происходит в модели радикальных пар [1–11]. По правилам Каптейна, сигналы ХПЯ альтернируют в зависимости от характеристик радикалов (разность  $\Delta g$ -факторов, знаки констант СТВ, мультиплетность пары и т.д.). Крайне редко возникают удивительные эффекты аномального усиления и появления сигналов одного знака (триплетный механизм формирования ХПЯ), либо эмиссии, либо абсорбции.

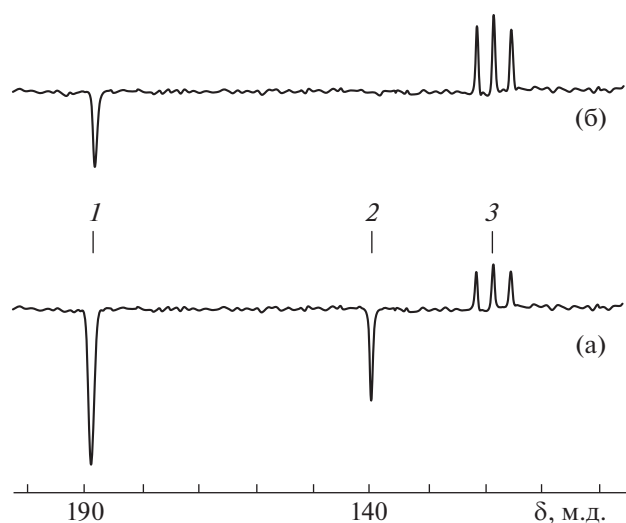
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в модифицированном датчике мультядерных ЯМР-спектрометров Tesla-587A (100 МГц) и Bruker XL90 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. Спектры ХПЯ регистрировали при импульсном фотоиницировании реакции с использованием импульс-

ного режима работы спектрометра. При этом длительность светового импульса ( $\sim 10^{-3}$  с) значительно меньше времени тепловой ядерной релаксации в продукте ( $> 1$  с). Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта. Использовали при фотолизе фильтр БС-8 с полосой пропускания 370–390 нм, т.е. в полосе  $n-\pi^*$ -возбуждения хинона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ составляла 24–26°C. Для подавления тушения триплетов кислородом воздуха во всех экспериментах ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра продували аргоном. Реакции проводили в ХЧ-дейтерированных ратворителях. Хиноны очищали возгонкой и перекристаллизацией из этанола. Реактивы фирмы “Merk” сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

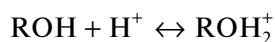
Нами показано, что механизмы фотовосстановления 1,4-бензохинона спиртами в кислой среде значительно отличаются и существенно усложняются. Особенно это проявляется при фотолизе растворов хинона и *трет*-бутанола: в нейтральной среде хинон остается стабильным и на его молекулах сигналы ХПЯ не наблюдаются; при добавках в раствор сильных кислот  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  на хиноне возникает эффект ХПЯ. Появление ядерной поляризации на хиноне обусловлено его реакцией со спиртом, поскольку при фотолизе хинона и кислоты в инертном рас-



**Рис. 1.** Спектр ЯМР изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , записанный при фотолизе 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в дейтеробензоле в магнитном поле напряженности 23 кЭ (а) и в земном (б). Линии 1 и 2 принадлежат углероду  $^{13}\text{C}$  карбонильных и С-Н-групп хинона, линия 3 — дейтеробензолу. Концентрация хинона составляет  $2 \times 10^{-2}$  моль/л, кислоты  $2 \times 10^{-3}$  моль/л, спирта  $10^{-1}$  моль/л.

творителе эффекты не наблюдаются. Для установления механизма дезактивации хинона спиртами в кислой среде важно изучение зависимости масштаба эффекта ХПЯ от концентрации кислоты. Первоначальное повышение концентрации кислоты  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в растворе приводит к увеличению эффекта. Этот факт можно объяснить особой ролью в реакции протонированного триплетно-возбужденного хинона, доля которого увеличивается с повышением концентрации кислоты. Полагая, что первичным актом реакции является перенос электрона, роль протонирования можно объяснить увеличением способности хинона акцептировать электрон, так как окислительный потенциал протонированных молекул выше на 0.3 эВ по сравнению с непротонированными.

Уменьшение масштаба эффекта при дальнейшем повышении содержания кислоты также объясняется в рамках механизма переноса электрона. Действительно, при увеличении концентрации кислоты равновесие



смещается в сторону образования протонированной формы спирта, что приводит к понижению равновесной концентрации молекул донора, т.е. молекул спирта.

В наших экспериментах ядерная поляризация, наблюдаемая на хиноне (рис. 1), не находит объяснений в рамках модели синглет-триплетных переходов в радикальных парах (РП). С помощью

механизма  $S-T_0$ -переходов нельзя объяснить одинаковые знаки эффекта на углероде  $^{13}\text{C}$  карбонильных и СН-групп хинона (рис. 1а), так как эффективные знаки констант СТВ на соответствующих ядрах в семихинонном радикале имеют противоположенные знаки. С помощью же механизма  $S-T_0$ -переходов нельзя объяснить одинаковую эффективность формирования ХПЯ в сильном и слабом магнитных полях (рис. 1а, 1б). Действительно, при фотолизе растворов в сильном магнитном поле формирование ядерной поляризации в рамках механизма  $S-T_0$ -переходов эффективно только тогда, когда обменное взаимодействие в РП велико и сравнимо с зеемановским взаимодействием, т.е.  $2J \approx \Delta g\beta H$ . Если бы это условие выполнялось, ядерная поляризация не наблюдалась бы при фотолизе растворов в земном магнитном поле, так как в этом случае  $\Delta g$ -терм мал, и предполагаемое большое обменное взаимодействие препятствовало бы смещению  $S$ - и  $T_0$ -термов.

Единственную причину появления подобной ядерной поляризации можно объяснить в рамках редко наблюдаемого так называемого триплетного механизма поляризации ядер. В работе [12] впервые предложен механизм ядерной поляризации, получившей название триплетной модели ХПЯ. В фотореакциях ненасыщенных углеводородов ядерная поляризация может возникать не при  $S-T_0$ -переходах в радикальных парах, т.е. в классическом механизме формирования ХПЯ, а в процессе электрон-ядерной кросс-релаксации в радикалах, неравновесная электронная поляризация которых создается при формировании триплетного состояния молекулы, что наблюдается в нашем эксперименте. Этот механизм ХПЯ объясняет следующие явления: возникновение электронной поляризации в триплетных молекулах, затем ее переход в радикалы при химической реакции триплетов, т.е. возникновение КПЗ в рамках триплетного механизма, и явление динамической поляризации ядер [13].

Знак ядерной поляризации в радикалах зависит от того, будет ли электрон-ядерная кросс-релаксация индуцироваться изотропным или анизотропным СТВ. Наблюдаемая нами поляризация (сигнал эмиссии) отвечает ожидаемому знаку эффекта. Подчеркнем, что электронная поляризация в триплетных молекулах хинонов имеет отрицательный знак, и этот знак сохраняется при переходе в радикалы.

В соответствии с теорией, наблюдаемую отрицательную ядерную поляризацию на протонах и углероде молекул хинона индуцируют электрон-ядерные релаксационные переходы в семихинонном радикале, обусловленные модуляцией молекулярным вращением анизотропного сверхтон-

кого взаимодействия [1]. Эта реакция сопровождается обменным процессом



В результате создаются необходимые условия для перехода электронной поляризации к ядерным спином, ядерной поляризации семихиноновых радикалов к диамагнитным молекулам хинона, проявляющие себя в спектрах ЯМР (аномальные сигналы эмиссии).

Таким образом, при фотолизе 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и  $CCl_3COOH$  в дейтеробензоле установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

### 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. Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 94. № 11. P. 4379.
3. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565.
4. Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
5. Johnson J., Inbaraj R.J. // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
6. Antonio E., Ferrer A., Flores W. // J. Photochem. and Photobiol. 1999. V. 127. № 1. P. 54.
7. Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V. et al. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
8. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881.
9. Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.-M., Ivanov K.L. // J. Phys. Chem. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03032>
10. Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
11. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1364.
12. Vyaz H.M., Wan J.K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. № 3. P. 428.
13. Порхун В.И., Гоник И.Л., Жуков С.С. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 6. P. 1081.