

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ МЕТИЛАДАМАНТИЛТИОНА С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

© 2023 г. В. И. Порхун<sup>а</sup>, Н. А. Кузнецова<sup>а,\*</sup>, Е. Н. Савельев<sup>а</sup>

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

\*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций метиладамантилтиона AdCSCH<sub>3</sub> (I) с помощью эффектов химической поляризации ядер, которые проявляют себя в спектрах ЯМР. Установлены и экспериментально доказаны элементарные акты реакции.

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

DOI: 10.31857/S0044453723030226, EDN: DYBWAY

В данной работе для исследования фотохимических реакций применялся эффект химической поляризации ядер (ХПЯ) [1]. Радикальные реакции тионов подробно освещены в работах [2, 3]. В работах [4–14] изучались фотохимия тиосоединений, фосфоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях, и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обзоре [15] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, циклизации, фотоприсоединений. Эффекты химической поляризации ядер изучали при фотолизе замещенных бензохинонов с различными меркаптанами [16–20]. Но детального изучения механизмов фотореакций тионов с помощью эффектов ХПЯ до настоящего времени не проводилось.

В данной работе для исследования фотохимических реакций применялся эффект ХПЯ, который позволял определить элементарные стадии радикальных реакций [21–34]. Ранее с использованием эффекта ХПЯ нам удалось детально установить элементарные акты фотореакции замещенных *n*-бензохинонов в меркаптанах, причем механизм реакции отличался от общепринятого [35]. Считается, что в фотореакции бензохинонов в спиртах первичным актом восстановления хинона является отрыв от спирта  $\alpha$ -атома водорода и его перенос к хинону [36]. И в настоящее время преобладает мнение об участии  $\alpha$ -тиоэтанольного радикала CH<sub>3</sub>ĊSH в процессе фотовосстановления хинонов меркаптаном. Наши экспериментальные данные на основании исследования

сигналов ХПЯ опровергли это мнение, поскольку фотореакции с участием  $\alpha$ -тиоэтанольного радикала объяснить невозможно. Так как константы СТВ в данном радикале составляют:  $\alpha_{\text{CH}_3} = +22 \text{ Э}$ ,  $\alpha_{\text{CH}_2} = -15 \text{ Э}$  [1], то поляризация должна наблюдаться на группах CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> разного знака, что противоречит экспериментальным данным. Для объяснения знаков и масштабов поляризации на продуктах и исходных соединениях необходимо допустить участие радикалов CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ċ, что хорошо согласуется с образованием спирта из поляризованных радикалов CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ċ, для которых константы СТВ  $\alpha_{\text{CH}_2} > \alpha_{\text{CH}_3}$ .

Поскольку отрыв атома водорода от SH-группы спирта менее энергетически выгоден, чем от CH<sub>2</sub>, то первым актом служит перенос электрона от спирта к хинону с образованием катион- и анион-радикалов соответственно, а затем перенос протона, т.е. имеет место двухстадийный процесс фотовосстановления. На основании полученных данных предложен следующий механизм фотолиза тиоэтанола с 2,6-дифенил-1,4-бензохиноном (II): первичный акт – перенос электрона от серы к триплетно-возбужденному (I) с образованием пары заряженных радикалов РП<sub>1</sub>. Затем путем переноса протона РП<sub>1</sub> превращается в пару нейтральных радикалов РП<sub>2</sub> с сохранением спиновой корреляции пары. При диспропорционировании этой пары (алктиольный радикал отрывает атом водорода от фенильного заместителя семихионного радикала) образуется поляризованный тиоспирт и бирадикал. Хи-

**Таблица 1.** Отнесение линий в спектрах ЯМР и знаки ХПЯ при фотолизе кетона I

Продукт	Ядро	$\delta$ , м.д.	Знак ХПЯ
CH <sub>3</sub> SCAd	Ad : CH <sub>2</sub>	1.79	A
	CH <sub>2</sub>	1.83	A
	CH	1.87	A
	CH <sub>3</sub>	2.10	E
	Ad : C <sup>1</sup>	45.5	A
	C <sup>2</sup>	37.2	E
	C <sup>3</sup>	22.7	E
	C <sup>4</sup>	35.5	E
	CH <sub>3</sub>	27.3	E
	CS	212.3	E
CH <sub>3</sub> CSCSCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2.30	A
	CH <sub>3</sub>	27.2	A
CH <sub>3</sub> CHS	CHS	9.76	A
CH <sub>3</sub> CSCH <sub>2</sub> CSAd	CH <sub>3</sub>	2.24	E
	CH <sub>3</sub>	27.6	E
	CH <sub>2</sub>	3.70	A
	CH <sub>3</sub> CS	195.9	E
AdCS	185.4	E	

Обозначения: А – абсорбция, Е – эмиссия.

нон восстанавливается двухстадийно с участием алкилтиорадикала в ион-радикальной паре.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ХПЯ регистрировали в непрерывном и импульсном режимах работы спектрометра с помощью установки, описанной ранее [35]. Для

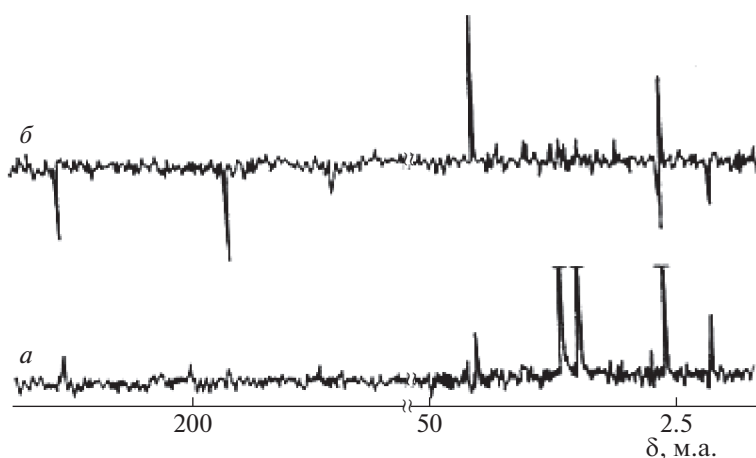
подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали. Нами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи ВЧ-импульса спектрометра [37]. При фотолизе тионов использовали фильтр БС-8 с полосой пропускания 440–480 нм, т.е. в полосе  $n-\pi^*$ -возбуждения тиокетона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ: 26–28°C.

Реактивы фирмы “Merk” сертифицированы. Реакции проводили в ХЧ дейтерированных растворителях C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> и гексафторбензоле (“х.ч.”). Продукты фотореакции идентифицировали по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Концентрации тиокетона 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> М.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Фотолиз кетона (I).** При фотолизе AdCSCCH<sub>3</sub> (I) обнаружены сигналы ХПЯ в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Химические сдвиги ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также знаки ХПЯ сведены в табл. 1, спектры на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C приведены на рис. 1 и 2.

Поляризация исходного кетона и появление таких продуктов выхода из радикальной пары РП, как CH<sub>3</sub>CHS и биацетил (схема 1), позволяют утверждать, что при фотолизе I происходит гемолитический разрыв связи возбужденной молекулы кетона (типа Норриш-I). Рекомбинация образовавшихся пар приводит к регенерации молекул исходного кетона с поляризованными ядрами (см. табл. 1). Знаки ХПЯ на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C указывают на рекомбинацию в триплетной радикальной паре (Т).



**Рис. 1.** Спектры ЯМР <sup>13</sup>C кетона I: а – исходный, б – при фотолизе.

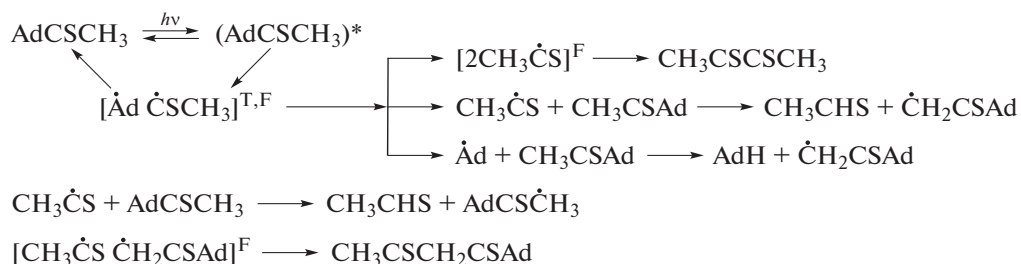


Схема 1

Разность  $g$ -факторов в первичной РП и знаки констант СТВ в радикале  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{S}$  положительны, что приводит к отрицательной поляризации всех ядер ацетильного фрагмента молекулы регенерированного кетона. Избежав рекомбинации в первичной паре, ацетил-радикалы рекомбинируют в [F-паре], т.е. в диффузионной паре. Интегральная положительная ХПЯ метильных протонов биацетила свидетельствует об этом.

В результате встречи ацетила и вторичного радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CSAd}$  образуется отрицательно поляризованный  $\beta$ -дикетон. Полагаем, что положительная поляризация альдегидного протона обязана своим происхождением переносу поляризованного атома Н при встрече ацетила с

поляризованной молекулой регенерированного кетона (I), а не диспропорционированию в первичной РП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью эффектов ХПЯ на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  установлено, что поляризация возникает при распаде возбужденных тиокетонов в триплетном состоянии. Экспериментально доказаны элементарные акты фотореакции метиладамантилтиона. Ранее при исследовании механизмов фотореакций метилбензилтиона было обнаружено несколько путей превращения образующихся высокоактивных радикалов. Наблюдалось межмолекулярное взаимодействие с образованием как дибензила, так и различных продуктов функционализации самого метилбензилтиона.

Особенность фотореакции 1-трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дек-1-илэнтантиона (метиладамантилтиона) заключается в том, что наличие в его структуре термодинамически стабильного конформационно жесткого фрагмента адамантана приводит к образованию термодинамически стабильных фрагментов адамантил-, тиоацетил- и 1-трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дек-1-илэнтантиона радикалов, и состав продуктов реакции хорошо этим объясняется. Необходимо отметить, что в продуктах реакции отсутствуют производные, которые могли бы свидетельствовать о дальнейшей функционализации термодинамически стабильного конформационно жесткого фрагмента 1-трицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]дек-1-илэнтантиона. Фотолиз тиона (I) протекает по типу Норриш-I с преобладанием рекомбинации в РП и с регенерацией исходного тиокетона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.

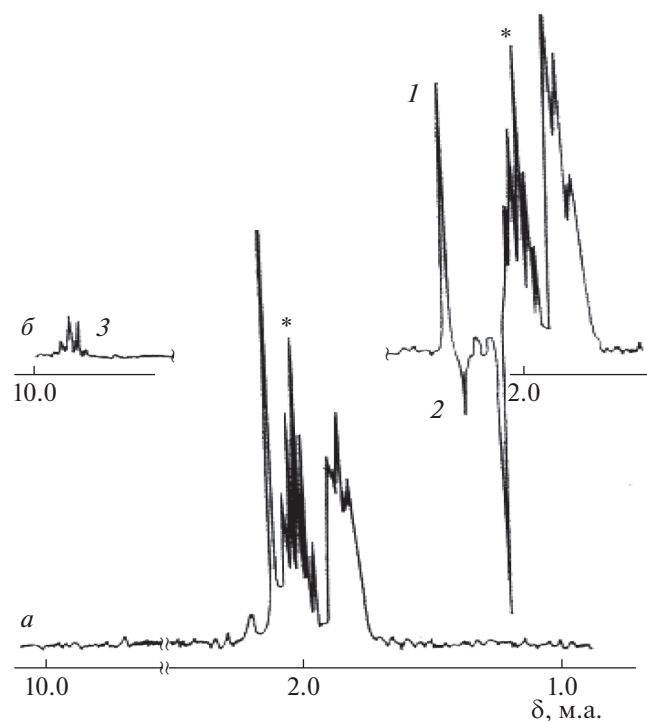


Рис. 2. Спектры ПМП кетона I: а – исходный; б – при фотолизе. Сигналы ядер продуктов: 1 –  $\text{CH}_3\text{CSCSCH}_3$ , 2 –  $\text{CH}_3\text{CSCH}_2\text{CSAd}$ , 3 –  $\text{CH}_3\text{CHS}$ , \* –  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

3. Кондрор 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. et al. *Tetrahedron Lett.* 1993. V. 34. P. 873.
5. Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. P. 869.
6. Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 2799
7. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 9. С. 1992–1998
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. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02765>
11. Simon Lévesque, David Gendron, Nicolas Bérubé et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118 (8). P. 3953. <https://doi.org/10.1021/jp411300h>
12. Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N. Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114 (45). P. 14320. <https://doi.org/10.1021/jp911698s>
13. Marian Szymanski // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102 (4). P. 677. <https://doi.org/10.1021/jp9723978>
14. Abraham K. Newman, Ava M. Henry, Jose P. Madriaga et al. // *Photochem. & Photobiol. Sci.* 2022. V. 21 (3). P. 303.
15. Coyle J.D. // *Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds.* 1985. V. 41. P. 5393.
16. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аришинов А.В. и др. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. № 4. P. 703.
17. Порхун В.И., Порхун Э.В., Гурулев Д.Н., Палаткина Л.В. // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 8. С. 1258.
18. Порхун В.И., Рыков С.В., Свиридов Б.Д. // *Применение ЯМР в химии и нефтехимии: матер. III Всесоюз. конф. Волгоград, 1990.* С. 28.
19. Порхун В.И., Рыков С.В., Никифоров Г.А., Рыгалов Л.Н. // *Журн. общ. химии.* 1991. № 1. С. 244.
20. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аришинов А.В. и др. // *Там же.* 2017. Т. 87. № 4. С. 570.
21. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 3. С. 565.
22. Leshina T.V., Polyakov N.E. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
23. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
24. Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // *Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1999. № 9. P. 1897.
25. Johson J., Inbaraj R.J. // *Photochem. and Photobiol. A.* 1999. V. 124. № 1. P. 95.
26. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
27. Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* 2014. V. 81. P. 1.
28. Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
29. Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L. // *J. Phys. Chem.* 2015. V. 465. № 1. P. 267.
30. Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting // *Chin. Chem. Lett.* 2003. № 14. P. 270.
31. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В. и др. // *Журн. общ. химии.* 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
32. Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 1336.
33. Порхун В.И., Рахимов А.И. // *Хим. физика.* 2012. Т. 31. № 11. С. 14.
34. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95 (11). P. 4442.
35. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 8. С. 1364.
36. Калверт Дж., Питтс Дж. *Фотохимия.* М.: Мир, 1968. 672 с.
37. Порхун В.И. // *Изв. вузов. Приборостроение.* 2010. Т. 53. № 10. С. 65.