ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1196–1199

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 541.14:547.567

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИИ АНТРАХИНОНОВ

© 2023 г. В. И. Порхун[a], Н. А. Кузнецова[a,]*, И. В. Поляков[a], А. С. Юдина[a]

[a] *Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*

**e-mail: bona2803@rambler.ru*

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.
После доработки 13.02.2023 г.
Принята к публикации 14.02.2023 г.

Установлены механизм и продукты фотореакции 2-изопропил-9,10-антрахинона (**1**) с этанолом. Анализ сигналов химической поляризации ядер (ХПЯ) показал, что при формировании ХПЯ имеет место только механизм синглет-триплетных переходов в радикальных парах без участия триплетного механизма. При исследовании фазы мультиплетного и интегрального эффектов определены элементарные акты фотореакции, а также установлена структура антрасемихинонного радикала, принимающего участие в реакции.

Ключевые слова: химическая поляризация ядер, антрахинон, фотореакции

DOI: 10.31857/S0044453723080186, **EDN:** QVXBQM

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны реакции фотовосстановления антрахинона (**1**). Изучение механизма фотолиза хинонов представляет самостоятельный интерес, так как для этого типа реакций, лежащего в основе многих биохимических процессов и широко использующегося в органической химии и химической технологии, важно установить природу первичных процессов в жидкофазных реакциях с донорами электрона и водородного атома.

Считается установленным, что хиноны, имевшие низшее реакционноспособное n–π^*-состояние, под действием света отрывают атом водорода от углеводородных доноров или электрон от неорганических анион-радикалов, имеющих высокий восстановительный потенциал. Однако, даже для простейших хинонов (1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона, 9,10-антрахинона и их производных) в литературе нет единого мнения о природе первичного акта в фотореакциях с соединениями, являющимися потенциальными донорами атома водорода и электрона. Длительное время считалось, что хиноны в первичном акте отрывают Н-атом от молекулы спирта, однако, в последнее время появились работы, в которых показано, что первичным актом при фотолизе спиртовых растворов замещенных хинонов является перенос электрона, а затем перенос протона [1–3]. Если импульсный фотолиз позволяет изучать кинетики гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворителя [4], то применение метода ХПЯ позволяет успешно исследовать клеточные процессы.

В настоящее время известно два маршрута формирования ХПЯ (химическая поляризация ядер). При синглет-триплетной эволюции в радикальных парах и триплетный механизм при фотолизе триплетно-возбужденных молекул. Установление этих совершенно различных по физическим принципам механизмов формирования ХПЯ является фундаментальной задачей при исследовании фотохимических процессов в магнитных полях. В настоящей работе мы не наблюдали конкуренцию указанных моделей. В нашем случае поляризация ядер была обусловлена радикальным механизмом формирования ХПЯ.

Использование эффектов ХПЯ оказалось плодотворным в исследованиях фотопревращений хинонов с различными донорами водорода [5–16]. Доказано, что природа заместителей оказывает существенное влияние на характер и выход продуктов фотохимического восстановления замещенных 1.4-бензохинонов с различными донорами электронов. Замещенные бензохиноны эффективно восстанавливались спиртами и меркаптанами, содержащими α-водород, но медленно – *t*-BuOH и *t*-BuSH с образованием гидрохинона [17–19]. В последние годы появились очень интересные статьи о современных приложениях эффектов ХПЯ. О переносе индуцированной светом ядерной спиновой гиперполяризации, генерации долгоживущих спиновых состояний в ЯМР с помощью РЧ-импульсов. Изучение раз-

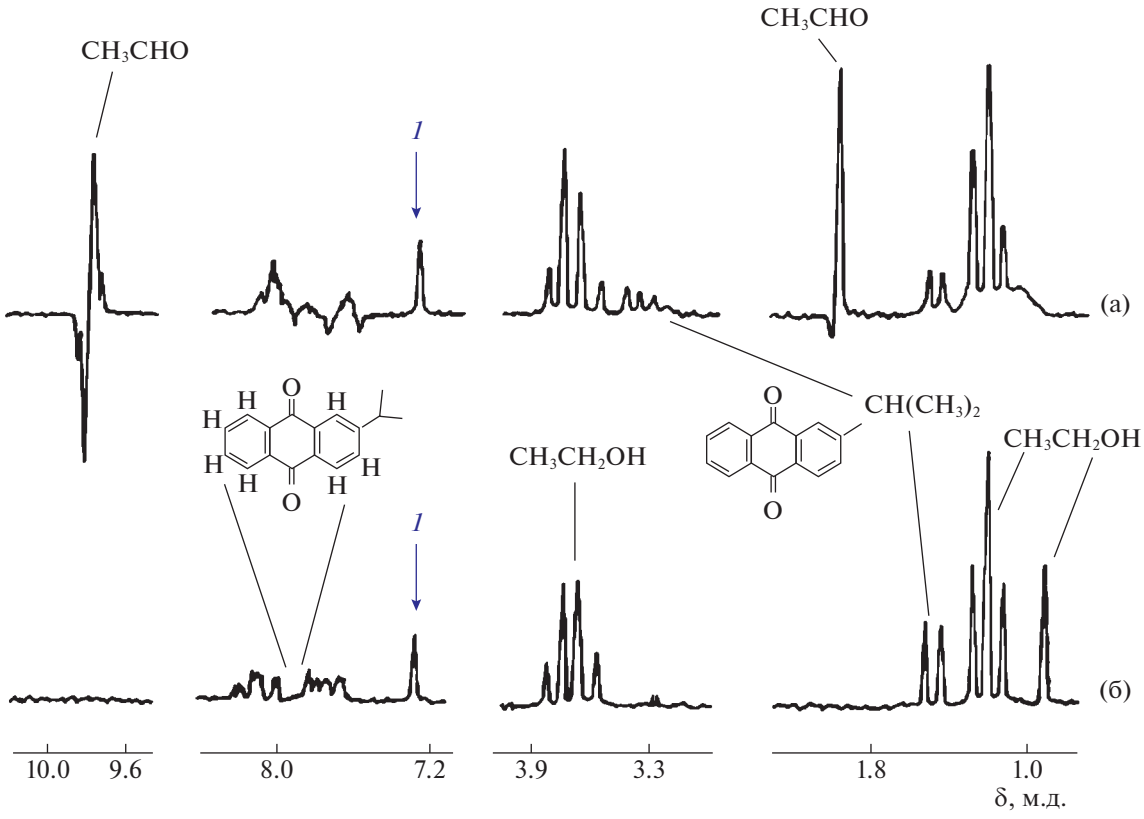


Рис. 1. Химическая поляризация ядер при фотолизе раствора 2-изопропил-9,10-антрахинона и этанола в двухкомпонентном растворителе – смеси C_6F_6 и $C_6Д_6$; а – спектр ЯМР, записанный при облучении раствора; б – после облучения. Линия *1* принадлежит протонам непродейтерированных молекул $C_6Д_6$. Концентрация спирта 10^{-2} М/л. Концентрация антрахинона (**1**) – 5×10^{-3} М/л.

личных эффектов спектрального обмена в жидкой фазе [20–23].

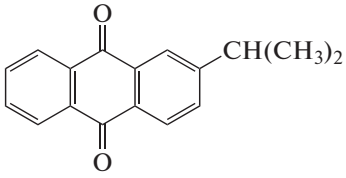
В данной работе целью являлось изучение механизмов фотохимического восстановления 2-изопропил-9,10-антрахинона этанолом с помощью эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ), которые позволяют надежно и достоверно определить элементарные акты реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР конечных продуктов снимали на спектрометре ЯМР BrukerXL90. Опыты по фотолизу проводили в модифицированном нами датчике ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах H^1 и C^{13}, облучая исследуемый раствор непосредственно в датчике с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ 1000 или ДКсШ 1000 (для импульсного фотовозбуждения) через оптическую систему, ИК-фильтр (дистиллированная вода) и набором фильтров БС (в полосе пропускания 360–380 нм), подавали к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний хинона кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ: 26–28°С.

Спектры ХПЯ регистрировались при импульсном фотовозбуждении реакции с использованием импульсного режима работы спектрометра. Для этого нами была сконструирована установка [24], в которой генератор парных импульсов Г5-26 запускается от ЭВМ спектрометра через блок импульсного модулятора. Выходные импульсы генератора подаются на схему поджига лампы и, кроме того, используются для блокировки спектрометра от воздействия помех при вспышке лампы. Напряжение поджига ~20 кВ, длительность импульса 1 мкс, ток разряда через лампу 800А. При этом длительность светового импульса (порядка 10^{-3} с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте $T_1 > 1$ с. Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта.

Таблица 1. ХПЯ при фотовосстановлении 2-изопропил-9,10-антрахинона этанолом в смеси C_6F_6 и $C_6Д_6$

Продукты		ХПЯ	δ, м.д.	*M*, Гц
Антрахинон 	CH_3	E + AE	1.45	6
	CH	A + AE	3.25	
CH_3CHO	CH_3	E + AE	2.1д	2.2
	CH	A + AE	9.7к	
CH_3CH_2OH	CH_3	AE	1.2т	7
	CH_2	AE	3.7к	

Обозначения: δ – химический сдвиг, *M* – мультиплетность, д – дублет, к – квартет, т – триплет.

В импульсном режиме работы спектрометра применялась внутренняя стабилизация резонансных условий по сигналу дейтерия.

Реакции проводили в “х.ч.”-дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Реактивы фирмы “Merk” сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР. Хинон перед фотолизом очищали кристаллизацией из метанола. Концентрации реактивов указана на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конечными продуктами препаративного фотовосстановления 2-изопропил-9,10-антрахинона в фотореакции с этиловым и изопропиловым спиртами являются алкилзамещенный гидроантрахинон, ацетальдегид и ацетон.

На молекулах продуктов и исходных реагентов при фотолизе растворов антрахинона в этаноле при облучении в датчике спектрометра наблюдаются интегральная и мультиплетная поляризации в спектрах ЯМР (рис. 1). Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия и знаки ХПЯ приведены в таблице 1.

Легко показать, что эффекты ХПЯ, наблюдающиеся на молекулах спирта и ацетальдегида, формируются по механизму синглет-триплетных ($S–T_0$)-переходов в радикальных парах (РП), состоящих из антрасемихинонных α-оксиалкильных радикалов. Действительно, знак константы СТВ на α-протонах α-оксиэтанольного радикала отрицателен, на β-протонах – положителен [20]; знак константы вицинального спин-спинового взаимодействия, как известно, положителен. Тогда, согласно правилу Каптейна, теоретическая фаза мультиплетного эффекта на протонах спирта:

$$Г = + + + – + + = AE$$

и альдегида

$$Г = + – + – + + = EA$$

совпадает с экспериментальной. При этих оценках принимается, что молекулы спирта образуются в клеточной реакции при обратном переносе атома водорода, а альдегид – при превращении α-оксиэтанольных радикалов, свободно диффундирующих в объеме.

ХПЯ на молекулах антрахинона возникает при их образовании в клеточных реакциях. Тогда знак ХПЯ мультиплетного эффекта на протонах заместителя антрахинона

$$Г = + + + – + + = AE$$

совпадает с экспериментальным. Здесь также учитывается, что знак константы вицинального ССВ положителен, а знак констант СТВ на α- и β-протонах заместителя в антрасемихинонных радикалах противоположны [25].

При определении теоретически ожидаемой фазы мультиплетного эффекта учитывается произведение знаков констант СТВ на α- и β-протонах изопропильного заместителя, поэтому выбор структуры несимметричного замещенного антрасемихинонного радикала неоднозначен. Этот выбор легко сделать при рассмотрении интегральной поляризации, наблюдающейся на протонах заместителя. В антрасемихинонном радикале g-фактор превосходит g-фактор α-оксиалкильного [26, 27], поэтому теоретические знаки интегральной поляризации на α-протонах заместителя:

$$Г = + + + + = A$$

и на β-протонах

$$Г = + + + – = E$$

совпадают с экспериментальными при положительной константе СТВ на α-протонах заместителя антрасемихинонного радикала и отрицательной на β-протонах. Такие знаки констант СТВ на протонах заместителя отвечают только антрасемихинонному радикалу со следующей структурой (рис. 2).

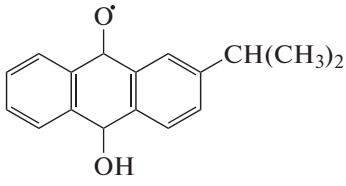


Рис. 2. Структура несимметрично замещенного антрасемихинонного радикала.

Таким образом, установлены лабильные и конечные продукты фотореакции 2-изопропил-9,10-антрахинона с этиловом спиртом.

При исследовании знаков мультиплетного и интегрального эффектов с помощью правил Каптейна определены элементарные акты фотореакции, а также установлена структура антрасемихинонного радикала, принимающего участие в реакции.

Анализ сигналов химической поляризации ядер показал, что ХПЯ формируется только в рамках механизма синглет-триплетных переходов в радикальных парах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1237.
2. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Литинская Н.Н.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1581.
3. *Порхун В.И., Рахимов А.И.* // Там же. 2011. Т. 81. № 5. С. 801.
4. *Кузьмин В.А., Дарманян А.П., Левин П.П.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 5. С. 1150.
5. *Leshina T.V., Polyakov N.E.* // J. of Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
6. *Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K.* // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
7. *Johson J., Inbaraj R.J.* // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
8. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
9. *Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R.* // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
10. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
11. *Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting* // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
12. *Мищенко О.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
13. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al.* // J. of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
14. *Porkhun V.I., Gonik I.L., Zhukov S.S.* // Rus. J. of Gen. Chemistry. 2018. V. 88. № 6. P. 1081–1085.
15. *Порхун В.И., Рахимов А.И.* // Хим. физика. 2012. № 11. С. 14.
16. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
17. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аршинов А.В. и др.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 570–573. https://doi.org/10.1134/S1070363217040077
18. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // Изв. АН. Серия химическая. 2018. № 8. С. 1364.
19. *Порхун В.И., Аристова Ю.В.* // Там же. 2019. № 3. С. 565.
20. *Bielytskyi P., Gräsing D., Mote K.R. et al.* // J. Magn. Reson. 2018. V. 293. P. 82–91. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.06.003
21. *Ding Y., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 18436. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54671-4
22. *Rodin B.A., Sheberstov K.F., Kiryutin A.S.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 6. https://doi.org/10.1063/1.5079436
23. *Nasibulov E.A., Ivanov K.L., Sagdeev R.Z.* // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. P. 1233–1240.
24. *Порхун В.И.* // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
25. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
26. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
27. *Sullivan P.J., Koski W.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. 86. P. 159.