

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР В РЕАКЦИЯХ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ 1,4-БЕНЗОХИНОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. В. И. Порхун, А. В. Аршинов*, А. Г. Подопригора

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: alex1076@inbox.ru

Поступило в Редакцию 19 февраля 2021 г.

После доработки 19 февраля 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Химическая поляризация ядер при фотолизе незамещенного бензохинона в кислой среде наблюдается при восстановлении *трет*-бутанолом. Установлено, что протонированные триплетные молекулы хинона акцептируют электрон от спирта. Установлены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

Ключевые слова: 1,4-бензохинон, фотовосстановление, химическая поляризация ядер

DOI: 10.31857/S0044460X21040028

Реакция фотовосстановления 1,4-бензохинонов находит широкое применение в биологии, медицине и технике. Элементарными актами реакции являются перенос электрона и атома водорода. При этом донорами атомов водорода могут быть различные органические соединения, а электроны – гетероатомы (O, N, P, S) или неорганические ионы. Реакции фотовосстановления протекают параллельно при любых фотохимических реакциях 1,4-бензохинонов. Осуществляется ли первоначально перенос электрона или атома водорода, или оба процесса протекают одновременно, во многом зависит от наличия комплексов 1,4-бензохинона как с самим собой, так и с молекулами растворителя или донорами электронов (или атома водорода), т.е. влияние среды может определять элементарный акт фотореакции.

Хорошо исследованы реакции фотовосстановления 1,4-бензохинонов в различных спиртах и тиолах [1–14]. В настоящей работе показано, что в кислой среде механизм фотовосстановления 1,4-бензохинона существенно усложняется и значительно отличается от известного. Особенно это отличие проявляется при фотолизе растворов хи-

нона и *трет*-бутанола: в нейтральной среде хинон остается стабильным и на его молекулах сигналы химической поляризации ядер не наблюдается; при добавках в раствор сильных кислот CCl_3COOH и CF_3COOH на хиноне возникает эффект химической поляризации ядер. Наблюдаемый эффект обусловлен его реакцией со спиртом, поскольку при фотолизе хинона и кислоты в инертном растворителе эффект химической поляризации ядер не наблюдается.

Химическая поляризация ядер на хиноне возникает также при использовании спиртов, содержащих α -водородный атом, однако при небольшой концентрации кислоты в растворе $[\text{CCl}_3\text{COOH}] \leq [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$ этот эффект сопровождается окислением спиртов, знаки химической поляризации ядер на которых совпадают с наблюдаемыми при фотолизе хинона и спирта в нейтральной среде (рис. 1). Это означает, что наряду с механизмом дезактивации хинона в кислой среде, общим для этанола, изопропанола и *трет*-бутанола, происходит также его фотовосстановление этанолом и изопропанолом, характерное для фотолиза в нейтральной среде.

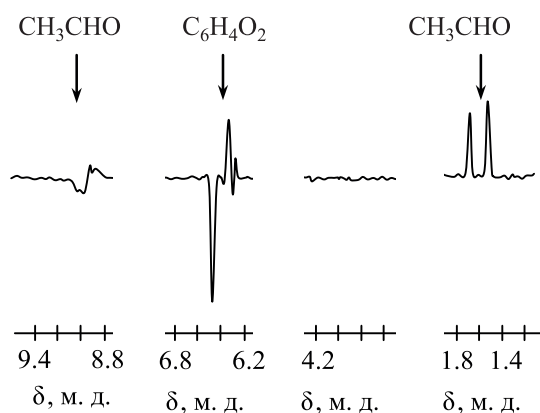
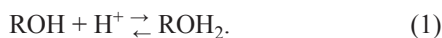


Рис. 1. Спектр ЯМР при фотолизе раствора 1,4-бензохинона ($c \times 10^{-2}$ моль/л), EtOH (c 0.1 моль/л) и CCl_3COOH ($c \times 10^{-3}$ моль/л) в C_6D_6 .

Для установления механизма дезактивации хинона спиртами в кислой среде была изучена зависимость эффекта химической поляризации ядер от концентрации кислоты (рис. 2). Вначале повышение концентрации кислоты CCl_3COOH в растворе приводит к резкому усилению эффекта, что 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 на 0.3 эВ выше, чем у непротонированных.

Ослабление эффекта при дальнейшем повышении содержания кислоты также объясняется в рамках механизма переноса электрона. Действительно, при увеличении концентрации кислоты равновесие (1) смещается вправо, что приводит к понижению равновесной концентрации спирта.



Химическая поляризация ядер, наблюдаемая на хиноне, не находит объяснения в рамках модели синглет-триплетных переходов (S–T) в радикальных парах. В рамках механизма S–T₀ нельзя объяснить одинаковые знаки эффекта на карбонильных и метилиденовых атомах углерода хинона (рис. 3а), так как константы сверхтонкого взаимодействия на этих ядрах в семихиноновом радикале имеют противоположенные знаки. С помощью

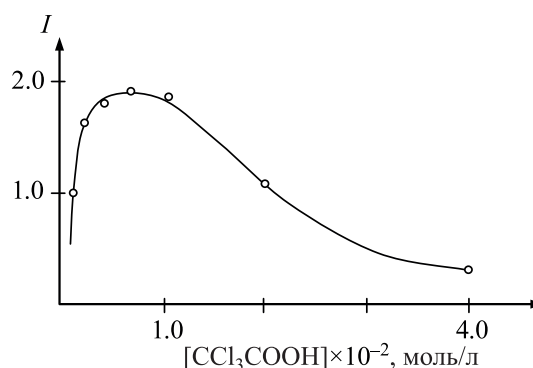


Рис. 2. Зависимость эффекта химической поляризации ядер на 1,4-бензохиноне (10^{-2} моль/л) при фотолизе в C_6F_6 , содержащем 2.5×10^{-2} моль/л *трет*-бутанола, от концентрации кислоты CCl_3COOH .

механизма S–T-переходов нельзя объяснить одинаковую эффективность химической поляризации ядер в сильном и слабом магнитных полях (рис. 3). Действительно, при фотолизе растворов в сильном магнитном поле формирование ядерной поляризации в рамках механизма S–T-переходов эффективно только тогда, когда обменное взаимодействие в радикальных парах велико и сравнимо с зеемановским взаимодействием, т. е. $2J \approx \Delta g\beta H$. Если бы это условие выполнялось, химическая поляризация ядер не наблюдалась бы при фотоли-

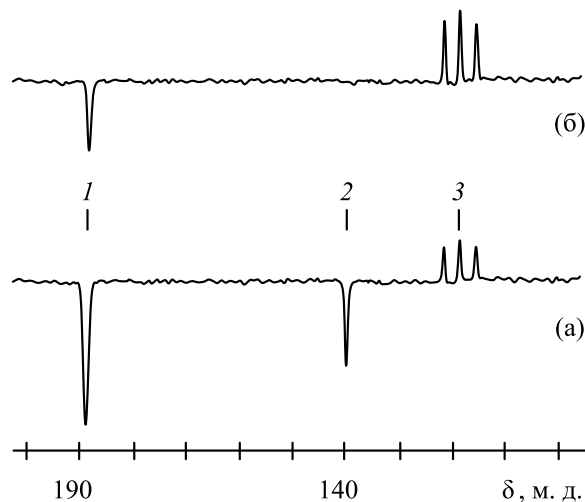


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C при фотолизе смеси 1,4-бензохинона, *трет*-бутанола и CCl_3COOH в C_6D_6 в магнитном поле напряженности 23 кЭ (а) и в поле Земли (б). Линии 1 и 2 принадлежат атомам углерода C=O и CH групп хинона, линия 3 – C_6D_6 .

зе растворов в земном магнитном поле, так как в этом случае терм Δg мал и предполагаемое большое обменное взаимодействие препятствовало бы смещению термов S и T.

Наблюдаемый эффект можно объяснить в рамках так называемого триплетного механизма поляризации ядер. В работе [15] впервые предложен механизм ядерной поляризации, получившей название триплетной модели химической поляризации ядер. В фотореакциях ненасыщенных углеводородов эффект химической поляризации ядер может возникать не при S–T₀ переходах в радикальных парах, а в процессе электрон-ядерной кросс-релаксации в радикалах, неравновесная электронная поляризация которых возникает при формировании триплетного состояния молекулы. Этот механизм химической поляризации ядер объединяет следующие явления: электронную поляризацию в триплетных молекулах, ее переход в радикалы при химической реакции триплетов, т. е. возникновение комплекса с переносом заряда в рамках триплетного механизма, и динамическую поляризацию ядер [16]. Знак химической поляризации ядер в радикалах зависит от того, будет ли электрон-ядерная кросс-релаксация индуцироваться изотропным или анизотропным сверхтонким взаимодействием. Наблюдаемая нами поляризация отвечает ожидаемому знаку эффекта. Электронная поляризация в триплетных молекулах хинонов имеет отрицательный знак, который сохраняется при переходе в радикалы. Можно предположить, что наблюдаемую отрицательную ядерную поляризацию на протонах и углероде молекул хинона индуцируют электрон-ядерные релаксационные переходы в семихиноновом радикале, обусловленные модуляцией анизотропного сверхтонкого взаимодействия молекулярным вращением. Эта реакция сопровождается обменным процессом (2), в результате которого создаются необходимые условия для перехода электронной поляризации к ядерным спинам и ядерной поляризации семихиноновых радикалов к диамагнитным молекулам хинона.



Таким образом, при фотолизе незамещенного бензохинона в кислой среде химическая поляризация ядер на хиноне наблюдается не только при использовании спиртов, содержащих α -H атом, но

и при восстановлении *трет*-бутанолом. Установлено, что протонированные триплетные молекулы хинона акцептируют электрон от спирта, что объясняется повышением окислительного потенциала хинона при его протонировании. Определены элементарные акты формирования ядерной поляризации по триплетному механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры химической поляризации ядер на ядрах ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре TESLA-587A в импульсном режиме. Облучение реакционной смеси проводили непрерывным светом лампы ДРШ-1000 непосредственно в модифицированном датчике прибора, используя ИК фильтр (20 см кювета с водой), и набор оптических фильтров с полосой пропускания 370–390 нм. Длительность облучения варьировали в диапазоне от 1 до 15 с. Растворы барботировали сухим аргоном. Химические сдвиги измерены в м. д. относительно ГМДС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов, Б.Д., Сердобов М.В., Порхун В.И., Попонова Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 105.
2. Кузьмин В.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1394.
3. Худяков И.В., Кузьмин В.А., Хагеман Н., де Йонге К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 882.
4. Порхун В.И., Свиридов, Б.Д., Никифоров Г.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1607.
5. Порхун В.И., Рыков, С.В., Никифоров Г.А., Рыгалов Л.Н. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 244.
6. Порхун В.И., Рыков С.В., Никифоров Г.А. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 304.
7. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 12. С. 2041; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 12. P. 1915. doi 10.1134/S0036024412120242
8. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 11. С. 1881; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 11. P. 1751. doi 10.1134/S0036024412110222
9. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физ. 2012. № 11. С. 14.
10. Порхун В.И., Рахимов А.И. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 801; Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Gen.

- Chem. 2011. Vol. 81. N 5. P. 890. doi 10.1134/S1070363211050112
11. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001; Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 7. P. 1358. doi 10.7868/S0044453717070275
12. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 367; *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 3. P. 475. doi 10.1134/S0036024417030220
13. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН, Сер. хим. 2018 № 8. С. 1364. *Porkhun V.I., Aristova Y.V., Gonik I.L.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. N 9. P. 1851. doi 10.1134/S0036024418090212
14. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565; *Porkhun V.I., Aristova Y.V.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 3. P. 565. doi 10.1007/s11172-019-2455-x
15. Vyaz H.M., Wan J.K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 34. N 3. P. 424.
16. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.

Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization in Photoreduction Reactions of 1,4-Benzoquinone in an Acidic Medium

V. I. Porkhun, A. V. Arshinov*, and A. G. Podoprigora

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

** e-mail: alex1076@inbox.ru*

Received February 19, 2021; revised February 19, 2021; accepted March 11, 2021

Chemically induced dynamic nuclear polarization during photolysis of unsubstituted benzoquinone in an acidic medium was observed upon reduction with tertiary butyl alcohol. It was found that protonated triplet quinone molecules accept an electron from alcohol. Elementary acts of the formation of nuclear polarization by the triplet mechanism was established.

Keywords: 1,4-benzoquinone, photoreduction, chemically induced dynamic nuclear polarization