ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2019, том 53, № 6, с. 438–440

ФОТОНИКА

УДК 541.124:541.127:541.459:546.214

ОБРАЗОВАНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ГИДРОТРИОКСИДОВ ТРИОРГАНОСИЛАНОВ

© 2019 г. Л. Р. Халитова[a], С. А. Грабовский[a], *, Н. Н. Кабальнова[a]

[a]Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение УФИЦ РАН, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: stas_g@anrb.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.
После доработки 10.06.2019 г.
Принята к публикации 19.06.2019 г.

Методом хемилюминесценции в ИК области спектра впервые определен выход синглетного кислорода ($^1O_2$) при распаде гидротриоксидов силанов: триэтилсилана, диметилфенилсилана, трифенилсилана и диметил(триметилсилокси)силана. Наиболее эффективными источниками синглетного кислорода в изученном ряду являются трифенилсилилгидротриоксид и диметил(триметилсилокси)силилгидротриоксид. Выход $^1O_2$ при их распаде составляет 69 и 92% соответственно.

Ключевые слова: силаны, гидротриоксиды, синглетный кислород

DOI: 10.1134/S002311931906010X

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и изучение новых источников синглетного кислорода на протяжении многих лет представляет интерес для исследователей [1–6]. Химические источники, позволяющие с достаточной эффективностью генерировать синглетный кислород в органических средах и, вследствие этого, наиболее перспективные в органическом синтезе немногочисленны. Прежде всего, это озониды фосфитов и гидротриоксиды, которые могут быть легко синтезированы низкотемпературным озонированием. Озонид трифенилфосфита, при термическом распаде которого выход синглетного кислорода количественный, является одним из эталонных источников $^1O_2$ [7]. Термолиз гидротриоксидов, содержащих атомы германия и кремния, также сопровождается образованием синглетного кислорода, выход которого, определенный по расходованию типичных акцепторов синглетного кислорода (1,3-дифенилизобензофуран тетрафенилциклопентадиенон, 9,10-диметилантрацен) составляет 25–70% [8–13]. Показано, что распад триэтилсилилгидротриоксида сопровождается хемилюминесценцией в ИК области спектра при $\lambda = 1270–1277$ нм [14], характерной для излучательной дезактивации $^1\Delta g$ состояния синглетного кислорода [15, 16], однако выход $^1O_2$ определен не был.

Ранее метод хемилюминесценции нами использован для изучения кинетики термического разложения ряда органических гидротриоксидов и определения выхода синглетного кислорода при их распаде [17]. В данной работе определен выход синглетного кислорода при распаде ряда силилгидротриоксидов в дихлорметане методом хемилюминесценции в ИК области спектра.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали коммерчески доступные силаны (триэтилсилан (**1**), диметилфенилсилан (**2**),

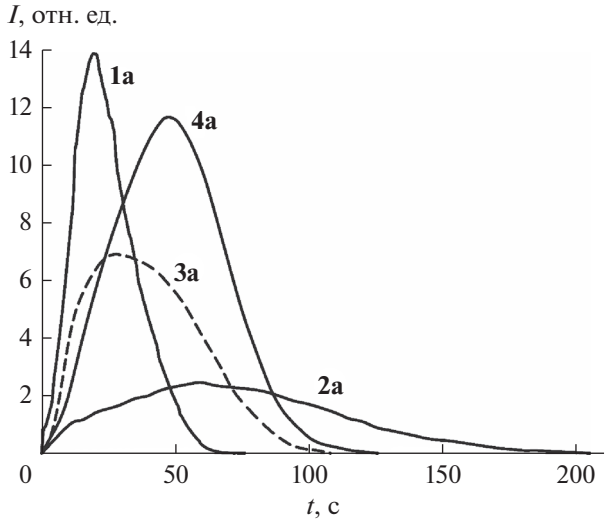

Рис. 1. Кривые хемилюминесценции в ИК области спектра при распаде гидротриоксидов **1a**–**4a** (248 K, дихлорметан, $[\mathbf{1a}]_0 = 3.8 \times 10^{-2}$ M, $[\mathbf{2a}]_0 = 5.8 \times 10^{-2}$ M, $[\mathbf{3a}]_0 = 6.9 \times 10^{-2}$ M, $[\mathbf{4a}]_0 = 3.3 \times 10^{-2}$ M).

Таблица 1. Выход синглетного кислорода при термическом распаде гидротриоксидов силанов **1a**–**4a** и эффективные константы скорости затухания хемилюминесценции при 248 K в CH_2Cl_2

	Гидротриоксид	$k \times 10^2$, c^{-1}	φ ($^1O_2$), %
1a	$Et_3SiOOOH$	9.1 ± 0.8	57 ± 4
2a	$PhSi(Me_2)OOOH$	2.7 ± 0.2	33 ± 3
3a	$Ph_3SiOOOH$	8.1 ± 0.7	69 ± 4
4a	$Me_3SiO–Si(Me_2)OOOH$	10 ± 1	92 ± 6

трифенилсилан (**3**), диметил(триметилсилокси)силан (**4**)), фирмы "Fluka"/"Aldrich" чистотой >95% (по ГЖХ) без дополнительной очистки. Дихлорметан очищали стандартным методом и сушили над молекулярными ситами 4 Å. Озон получали в озонаторе стандартной конструкции [18]. Концентрация озона в газовой фазе составляла ~1.75 ммоль/л$^{-1}$. Озонид трифенилфосфита был получен по методике, описанной в [19]. Анализ озонида трифенилфосфита проводили методом ^{31}P ЯМР (стандарт H_3PO_4).

Гидротиоксиды силанов получали при температуре 183 K пропуская через раствор соответствующего силана 0.038–0.2 M в CH_2Cl_2 охлажденную озон-кислородную смесь. Время озонирования 3–14 мин. Концентрацию гидротриоксидов и озонида трифенилфосфита определяли по стандартной методике с трифенилфосфином [17]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian Mercury-500 позволяющем записывать спектры при пониженных температурах до 183 K.

Хемилюминесценцию в ИК-области регистрировали с помощью высокочувствительной установки [17] с фотоумножителем ФЭУ-83, охлаждаемым током азота до 183 K. Область излучения синглетного кислорода выделяли граничным светофильтром ИКС-7 (λ > 900 нм). Хемилюминесцентную установку калибровали, используя источник с известным выходом синглетного кислорода (Ф) – озонид трифенилфосфита, для которого Ф = 1.0 [7]. Все эксперименты по определению выхода синглетного кислорода проводили при постоянстве таких параметров, как геометрия и объем реактора, суммарный объем реакционной смеси, напряжение, подаваемое на фотоумножитель (1.6 кВ) и его температура. Выход синглетного кислорода рассчитывали по методике [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературное (183 K) озонирование триэтилсилана (**1**), диметилфенилсилана (**2**) трифенилсилана (**3**), диметил(триметилсилокси)-силана (**4**) в дихлорметане позволяет получить соответствующие гидротриоксиды (**1a**–**4a**), которые идентифицированы с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии, по характерному для гидротриоксидов сигналу в области δ = 12–14 м.д., который соответствует протону –OOOH группы [13, 21], необратимо исчезающий после нагревания до комнатной температуры. Для силана **4**, синтезированного впервые, сигнал наблюдается в области δ = 14.02 м.д. (198 K, ацетон-d_6).

Термическое разложение гидротриоксидов триорганосиланов сопровождается хемилюминесценцией в ИК области с максимумом ~1270 нм. Хемилюминесценцию в реакции термического разложения гидротриоксидов **1a**–**4a** изучали в дихлорметане при 248 K. Реакцией гидролиза гидротриоксидов силанов на силанол и гидротриоксид водорода в данном случае можно пренебречь. Это связано с большим периодом полупревращения гидротриоксидов в реакции гидролиза по сравнению со временем выполнения эксперимента, которое составляло 20 мин, в то время как время полупревращения при гидролизе по данным ЯМР ^{1}H составляет около 10 ч при 235 K.

Кинетические кривые ИК хемилюминесценции при термическом разложении гидротриоксидов силанов показаны на рис. 1. Затухание ИК хемилюминесценции протекает по кинетическому закону первого порядка, рассчитанные константы скорости приведены в табл. 1. Гидротриоксиды силанов менее стабильны по сравнению с органическими гидротриоксидами [22].

Методом хемилюминесценции был определен выход $^1O_2$ при термическом разложении гидротриоксидов **1a**–**4a** (табл. 1). Для изученных гидротриоксидов он находится в интервале от 33% для гидротриоксида фенилдиметилсилана до 92% для гидротриоксида диметил(триметилсилокси)силана. По данным, полученным с использование 9,10-диметилантрацена, как акцептора синглетного кислорода, для **1a**–**3a** выход $^1O_2$ выход составлял 70 ± 10% [13], что хорошо совпадает с полученными нами, за исключением $PhSi(Me_2)OOOH$. Для него согласно результатам, полученным методом хемилюминесценции, выход в два раза меньше, что можно объяснить его меньшей стерической затрудненностью и как следствие большей реакционной способностью, что приводит к завышению результатов методом акцепторов за счет прямой реакции акцептора с гидротриоксидом. При

термическом разложении гидротриоксидов углеводородов выход синглетного кислорода не превышает 15% (1,4-диметилциклогексилгидротриоксид, 15°C, дихлорметан) [23, 24]. Замена углерода на кремний в гидротриоксидном фрагменте оказывает существенное влияние на выход синглетного кислорода при их распаде, что, по-видимому, связано с увеличением стабильности радикального комплекса [$R_3SiO^{\bullet}$ $HOO^{\bullet}$], что увеличивает вероятность сохранения бирадикальной пары в синглетном состоянии, по сравнению с углеродсодержащим аналогом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом хемилюминесценции в ИК области спектра определен выход синглетного кислорода O_2 ($^1\Delta_g$) при разложении гидротриоксидов силанов – триэтилсилана, диметилфенилсилана, трифенилсилана и диметил(триметилсилокси)силана. Значение выхода $^1O_2$ сопоставимо, либо выше, чем для органических гидротриоксидов. Полученные ранее значения выхода $^1O_2$ для силилгидротриоксидов завышены из-за отсутствия учета прямой реакции ловушек с гидротриоксидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miyata Sh., Yamada T., Isozaki T., Sugimura H., Xu Ya.-Z., Suzuki T.* // Photochemistry and Photobiology. 2018. V. 94. № 4. P. 677. https://doi.org/10.1111/php.12900
2. *Westberg M., Bregnhøj M., Etzerodt Ogilby P.R.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 12. P. 2561. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b00561
3. *Solovieva A.O., Kirakci K., Ivanov A.A., Kubát P., Pozmogova T.N., Miroshnichenko S.M., Vorontsova E.V., Chechushkov A.V., Trifonova K.E., Fufaeva M.S., Kretov E.I., Mironov Yu.V., Poveshchenko A.F., Lang K., Shestopalov M.A.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 21. P. 13491. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02212
4. *Prado F.M., Oliveira M.C.B., Miyamoto S., Martinez G.R., Medeiros M.H.G., Ronsein G.E., Di Mascio P.* // Free Radical Biology & Medicine. 2009. V. 47. № 4. P. 401. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2009.05.001
5. *Fudickar W., Linker T.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. № 17. P. 9258. https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01765
6. *Jary W.G., Ganglberger T., Pöchlauer P., Falk H.* // Monatshefte für Chemie. 2005. V. 136. № 4. P. 537. https://doi.org/10.1007/s00706-004-0251-1
7. *Cominade A., Khatib F., Koenig M.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 3203.
8. *Ouellette R.J., Marks D.L.* // J. Organomet. Chem. 1968. V. 11. P. 407.
9. *Spialter L., Pazdernik L., Bernstein S., Swansiger W.A., Buell G.R., Freeburger M.E.* // Adv. Chem. Ser. 1972. V. 112. P. 65.
10. *de Meijere A., Wolf F.* // Methoden der organische Chemie / Ed. Kropf H. Stuttgart:Wiley, 1988. E13 teil 1. P. 971–990.
11. *Plesničar B.* // Organic Polyoxides / Ed. Ando W. Chichester: Wiley. 1992. P. 479–533.
12. *Plesničar B., Cerkovnik J., Koller J., Kovač F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 13. P. 4946. https://doi.org/10.1021/ja00013a034
13. *Cerkovnik J., Tuttle T., Kraka E., Lendero N., Plesničar B., Cremer D.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 12. P. 4090. https://doi.org/10.1021/ja058065v
14. *Corey M.E.J., Mehrotra M., Khan A.U.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 9. P. 2472. https://doi.org/10.1021/ja00269a070
15. *Wu H., Song Q., Ran G., Lu X., Xu B.* // Trends in Analytical Chemistry. 2011. V. 30. № 1. P. 133. https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.08.009
16. *Bregnhøj M., Westberg M., Minaev B.F., Ogilby P.R.* // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. № 8. P. 1920. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00169
17. *Халитова Л.Р., Антипин А.В., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 432.
18. *Vendillo V.P., Emel'janov Yu.M.* // Zavodskaja Laboratorija (USSR) 1959. P. 1401.
19. *Thompson Q.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 4. P. 845. https://doi.org/10.1021/ja01465a027
20. *Хурсан С.Л., Хализов А.Ф., Авзянова Е.В., Якупов М.З., Шерешовец В.В.* // Ж. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1225.
21. *Koenig M., Barrau J., Hamida N.B.* // J. Organomet. Chem. 1988. V. 356. P. 133.
22. *Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 123.
23. *Avzyanova E.V., Timerghazin Q.K., Khalizov A.F., Khursan S.L., Spirikhin L.V., Shereshovets V.V.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. № 2. P. 87.
24. *Khursan S.L.* // PATAI's Chemistry of Functional Groups / Ed. Wuts P.G.M. Kalamazoo: Wiley. 2014. https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0874