

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТРИЭТИЛАМИНА С ГАЛОГЕНОМЕТАНАМИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет —

Поступило 7 V 1981

Обнаруженные эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ) на протонах продуктов реакций триэтиламина с CCl_4 и CBrCl_3 (положительная поляризация протонов хлороформа и CH_2 -группы диэтилвиниламина) подтверждают радикальный характер этих реакций, протекающих с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). Спектрофотометрическими измерениями установлено образование КПЗ в используемых полярных растворителях—метаноле и ацетонитриле. Предложен обобщенный механизм радикального пути фотолиза КПЗ для систем третичный амин—галогеноалканы с участием следующих друг за другом двух типов радикальных пар. Изучена кинетика ХПЯ хлороформа для реакций триэтиламина с CCl_4 в метаноле и ацетонитриле. Рассчитаны константы скорости реакций и коэффициенты поляризации.

Рис. 4, библиографические ссылки 18.

Фотохимические реакции алифатических аминов с галогеноалканами явились предметом многочисленных исследований. Однако механизм этих реакций (радикальный или нерадикальный) в основном основан на предположениях [1—4]. Экспериментально (спектрофотометрические измерения) доказано лишь образование в алканых растворителях КПЗ, происходящего путем электродонорно-акцепторного взаимодействия между аминами и галогеноалканами (CHCl_3 , CCl_4 , CBrCl_3 , CBr_4 и т. д.) при основном состоянии реагентов. Эти комплексы очень слабые: константы комплексообразования изменяются в интервале от 0,02 до 0,1 л/моль. Поглощение комплексами света приводит к их фотолизу и образованию продуктов. В реакции алифатических аминов с тетрахлоруглеродом продуктами могут быть гидрохлорид амина, хлороформ, гексахлорэтан, имины или виниламины.

В [5, 6] было сообщено об обнаруженных нами эффектах химической поляризации ядер [7] при изучении фотохимической реакции триэтиламина (ТЭА) с тетрахлоруглеродом, что указывало на радикальный и преимущественно нецепной механизм реакций. В настоящей работе на основании полученных результатов по ХПЯ более детально представлен механизм реакций ТЭА с CCl_4 и CBrCl_3 в метаноле и ацетонитриле. Спектрофотометрическими измерениями в УФ области показано существование КПЗ в этих растворителях. Полученные данные по поляризационным эффектам позволяют обобщить радикальный механизм реакций и для других систем амин—галогеноалканы. Изученные нами системы являются немногочисленными примерами фотохими-

ческих реакций, протекающих с образованием свободных ионов (нон-радикалов) из основного состояния КПЗ (см. ниже). Исследования проведены по кинетике ХПЯ для реакций ТЭА с CCl_4 в метаноле и ацетонитриле.

Экспериментальная часть

Исследования по ХПЯ в фотохимических реакциях ТЭА с CCl_4 и CBrCl_3 проведены на ЯМР спектрометре «Varian HA-100» с фотооблучательной установкой (т. н. система фото-ХПЯ). В качестве растворителей использованы метанол, ацетонитрил, а также CD_3OD и CDCN . Концентрационное соотношение ТЭА/галогенометан (моль/л) варьировалось от 4:1 до 1:4. Источником света служила ртутно-ксерононовая лампа высокого давления фирмы «Hanovia 977 В-1» мощностью 1000 Вт (1 Kw-Hg--Xe). Фильтрами служили водные растворы сульфатов кобальта и никеля и УФ пропускающие стекла. Интенсивность света была постоянной и составляла 10^{17} фотон/с. Ампулы с образцами предварительно были обезгажены продувкой аргона. Облучение производилось при длине волны $270 \leq \lambda \leq 330$ нм, соответствующей области поглощения КПЗ. Все использованные химикаты были поставлены фирмами «Fluka» и «Merck» и не подвергались дальнейшей очистке. Спектрофотометрические измерения проведены на приборах «Perkin-Elmer» и «Specord UV-Vis» ($l = 1$ см).

Результаты и обсуждения

При изучении фотохимической реакции ТЭА с CCl_4 и CBrCl_3 в метаноле и ацетонитриле нами впервые обнаружены поляризационные эффекты на протонах продуктов реакции: положительная поляризация (А) протонов хлороформа и CH_2 -группы диэтилвиниламина [5, 6]. Выбор метанола и ацетонитрила в качестве растворителей обусловлен тем, что в алканых растворителях, где образование КПЗ известно, осаждаются гидроклорид или гидробромид триэтиламина, мешающие наблюдению разрешенных и тем более поляризованных сигналов ЯМР. Чтобы выяснить, имеет ли место образование КПЗ в этих полярных растворителях, нами проведены спектрофотометрические измерения растворов ТЭА в метаноле и ацетонитриле в отсутствие и присутствии CCl_4 и CBrCl_3 . Образование комплекса ТЭА-галогенометан проявляется сильным «красным сдвигом» первой абсорбционной полосы. На рис. 1 приведены УФ спектры ТЭА и CCl_4 и их смесей в метаноле. Как видим, в области от 270 до 330 нм появляется «новая» полоса поглощения, обусловленная частичным переносом заряда в комплексе. Из приведенных спектров видно, что это смещение составляет около 50 нм. Таким образом, несмотря на то, что в метаноле существуют $\text{>N}\cdots\text{HOR}$ водородные связи, в нем имеет место образование комплекса между ТЭА и галогенометаном за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Факт существования КПЗ в метанольном растворе, где доля $\text{>N}\cdots\text{HOR}$ ассоциатов намного больше доли комплексов ТЭА-галогенометан, указывает на то,

что образование КПЗ является энергетически более выгодным процессом. Аналогично можно объяснить существование КПЗ между CHCl_3 и ТЭА [1], где также имеет место наличие водородных связей

($\text{>N}\cdots\text{HCCl}_3$) (ПМР исследования [8]). Подобная же картина наблюдается в системе три-*n*-гексиламин—галогенометан (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_2Br_2 , CBrClH_2 , CHBr_3) [9]—с одной стороны происходит перенос заряда ($n \rightarrow \sigma^*$) между азотом амина и атомом галогена в галогенометане, с другой — образование водородной связи между С—Н галометана и атомом азота амина.

При наличии ($\text{>N}\cdots\text{HOR}$) фотолиз комплекса ТЭА— CCl_4 произойдет при более интенсивном облучении в сравнении со случаями, когда используются растворители, не образующие водородных связей с ТЭА. Действительно, в спиртовых растворителях (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2) под действием дневного света реакция ТЭА с CCl_4 не протекает заметно, в то время как в растворителях, не образующих водородные связи с ТЭА, таких как ацетон, ацетонитрил, гексан и т. д., при дневном свете осаждается соль с желто-коричневым окрашиванием (в полярных растворителях соль растворяется). Эти данные также говорят о том, что именно отсутствие ($\text{>N}\cdots\text{HOR}$) водородных связей, а не полярность растворителя обуславливает заметное протекание реакции при свете с малой интенсивностью (дневной свет).

При облучении реакционной смеси ТЭА с CCl_4 (CBrCl_3) как в ацетонитриле, так и в метаноле в области поглощения переноса заряда ($270 \leq \lambda \leq 330 \text{ нм}$) в спектрах ПМР обнаруживаются положительно поляризованные сигналы хлороформа и диэтилвиниламина (CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$) (рис. 2). Следует отметить, что использованный источник света является очень мощным, и фотолиз комплекса происходит во всех растворителях. На основании известных значений магнитных параметров радикалов ($g_{\text{CCl}_3} = 2,0091$; $g_{\text{Et}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2} = 2,0030$ и $a_{\text{Me}(\text{Et}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2)} = +19,66$) из известного в теории ХПЯ правила Каптейна [7] положительный знак поляризации (А) для CHCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ объясняется тем, что поляризация создается в радикальной паре [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$, $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$] с синглетным электронным состоянием. На основании всех приведенных экспериментальных данных можно предложить обобщенный механизм для радикального пути фотолиза с образованием следующих друг за другом двух типов радикальных пар.

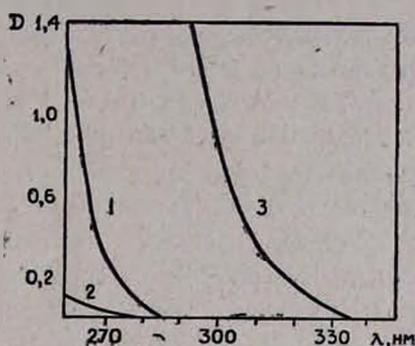
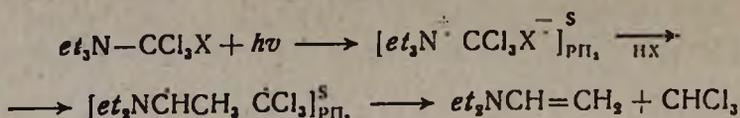


Рис. 1. Типичные УФ спектры поглощения растворов ТЭА и CCl_4 в метаноле: 1 — амин (1 моль/л), 2 — CCl_4 (1 моль/л), 3 — смесь 1 моль/л ТЭА с 1 моль/л CCl_4 .



где $X=Cl, Br$.

При этом превращение первой радикальной пары (РП₁) в нейтральную (РП₂) с выделением НХ происходит очень быстро, в течение наносекунд [5]. Выделяющийся НХ образует с находящимся в избытке ТЭА гидрохлорид (гидробромид) ТЭА, появление которого отражается селективным уширением и искажением CH_2 квартета ТЭА (рис. 3), обусловленным медленным обменом с молекулами ТЭА и добавочным расщеплением протонов CH_2 группы с протоном N^+H -группы [10]. Добавление основания (водного раствора NaOH) устранил возможность образования соли и вместе с тем селективное уширение CH_2 группы. Тот факт, что для растворов, содержащих основание, не наблюдается ХПЯ для исходного ТЭА, указывает на практическую необратимость образования ион-радикалов (фотониндуцированный перенос электрона) и согласуется с быстрым превращением ион-радикальной РП₁ в нейтральную РП₂.

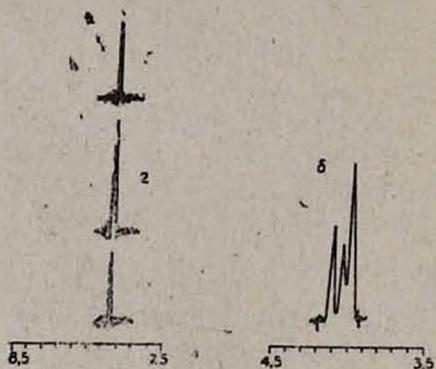


Рис. 2. Спектры ЯМР— H^1 (100 МГц) положительно поляризованных протонов (а) хлороформа: 1—10 с, 2—20 с и 3—40 с после облучения и (б) CH_2 -группы диэтилвиниламина. $C_{ТЭА} = 4$ моль/л; $C_{CCl_3} = 1$ моль/л. Растворитель CD_3OD .

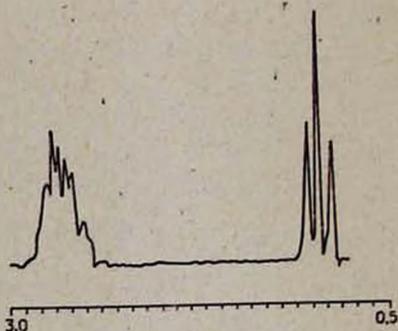


Рис. 3. Спектр ЯМР H^1 (100 МГц) раствора 4 моль/л ТЭА с 1 моль/л CCl_4 в CD_3OD во время фотооблучения. Селективное уширение CH_2 квартета ТЭА обусловлено образованием соли гидрохлорида амина.

При облучении раствор приобретает желто-коричневую окраску вследствие появления вторичных продуктов. Нами был выделен вторичный продукт реакции, оказавшийся полимером с системой π -электронного сопряжения (ПСС), обладающим парамагнитными свойствами. Было показано, что этот полимер образуется из диэтилвиниламина [11]. Тот факт, что эти полимеры характеризуются молекулярной дисперсностью, связанной с разным числом полисопряженных звеньев (n), отражается на их электронных спектрах ($\pi \rightarrow \pi^*$ переходы). На рис. 4 представлены спектры полимеров, полученных из продуктов реакции ТЭА с $CHCl_3$ и $CBrCl_3$, снятые в видимой области в водных растворах.

Как видно из рисунка, максимум поглощения для полимера, полученного из системы CBrCl_3 —ТЭА, смещен в сторону более длинных волн. Этот результат показывает, что в полимере, полученном из системы CHCl_3 —ТЭА, число сопряженных связей меньше. В растворах этих полимеров в метаноле, где их растворимость сравнительно большая, присутствуют полимерные фракции с разным n . Это приводит не только к смещению и уширению максимума, но в некоторых случаях и к его не проявлению. Отсутствие максимума поглощения в видимой области (хотя и растворы окрашены в желто-коричневый цвет) указывает на очень тесное расположение максимумов для полимерных фракций с разным n [12]. Более подробные сведения о механизме получения ПСС и его характеристик даны нами в [11]. В этой же работе дан анализ общности радикального механизма в реакциях ТЭА с различными электроноакцепторными соединениями. С помощью метода ХПЯ нами уточнен механизм термической реакции ТЭА с пероксидом бензоила [13], сходный с механизмом фотохимических реакций ТЭА с галогенометанами. По аналогичному радикальному механизму протекают фотохимические реакции ТЭА с кетонами, на продуктах которых также были обнаружены эффекты ХПЯ [14]. Фотохимические реакции ТЭА с галогеноалканами, в особенности с CCl_4 и CHCl_3 , являются типичными примерами реакций реагентов с классическими растворителями.

Изученную ранее нами методом ПМР гидратацию ТЭА [15] можно рассматривать не только как элементарный акт, но и как модельную систему для изучения реакционной способности реагента. Действительно, как показали полученные результаты, по отношению к ТЭА вода проявляет как электроноакцепторные, так и протонакцепторные свойства. В этой работе был применен новый методологический подход для более точной оценки гидрофобной гидратации алкильных фрагментов. Было показано, что для ТЭА основным гидратационным (реакционным) центром является атом азота. Однако с помощью оценки гидрофобной гидратации также доказывается способность протонов ТЭА образовывать межмолекулярные ассоциаты. Эти данные указывают на принципиальную возможность участия не только электронов (атом азота), но и протонов ТЭА в химических реакциях. Интерес представляет изучение вышеуказанных фотохимических реакций ТЭА с галогенометанами в водных растворах. Результаты этих исследований будут даны в дальнейших публикациях.

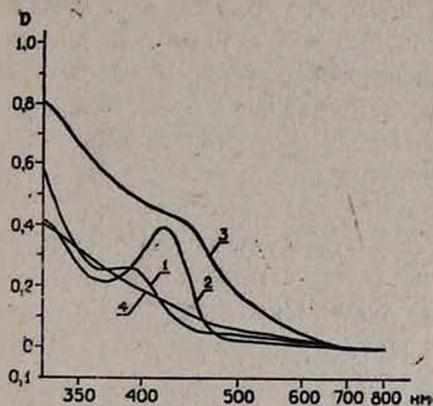


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в видимой области для полимеров, выделенных из продуктов реакции ТЭА с CHCl_3 (1), с CBrCl_3 (2) (водные растворы), с CBrCl_3 (3), CCl_4 (4) (в метаноле).

Реакционная способность α -протонов третичных алифатических аминов рассмотрена и в [16]. В этой работе на основании данных по изучению ХПЯ в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона показано, что в полярных растворителях катион-радикал триалкиламина $(RCH_2)_3N^+$ проявляет кислотное свойство, которое отражается в участии α -протонов в реакциях обмена.

Реакция ТЭА с галогеноалканами индуцируется под воздействием света и далее имеет нефотохимическое продолжение. Кроме того, скорость реакции в области больших мощностей света не зависит от интенсивности облучения. В этом случае число образовавшихся комплексов сравнимо с числом поглощенных фотонов за время первого сканирования сигнала (8—10 с). Эти факты позволяют использовать кинетические уравнения ХПЯ, выведенные для обычных реакций, для расчета констант скоростей и коэффициента поляризации [17]. Кинетика ХПЯ изучена при одном постоянном значении интенсивности облучения в двух разных растворителях (метаноле и ацетонитриле) для реакции ТЭА с CCl_4 при избытке амина. Поляризация $CHCl_3$ в ацетонитриле возникает с опозданием.

Применяя известное кинетическое уравнение для реакции первого порядка [17] при $t > T_{1n}$, имеем

$$K = (EKT_{1n} - 1)e^{-kt} \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; T_{1n} — время спин-решеточной релаксации, которое для хлороформа, определенное с помощью быстрого сканирования, составляет 12 с; E — коэффициент ядерной поляризации, показывающий, во сколько раз неравновесная ядерная намагниченность молекулы (в данном случае $CHCl_3$) превышает ее равновесную намагниченность.

$$K = \frac{I - I_{0\infty}}{I_{0\infty}}$$

где $I_{0\infty}$ — интенсивность сигнала соответствующей равновесной заселенности ядерных зеемановских уровней $I_{0\infty} = \lim I$, при $t \rightarrow \infty$, I — интенсивность поляризованного сигнала. Из уравнения (1) найдены следующие значения K и E : в метаноле $K = 3,2 \cdot 10^{-2} c^{-1}$, $E = 14$, в ацетонитриле $K = 1,5 \cdot 10^{-2} c^{-1}$, $E = 9$. Эти данные в свою очередь подтверждают предложенный механизм реакций. Уменьшение константы скорости реакции и вместе с тем величины поляризации в ацетонитриле можно объяснить удлинением времени жизни ион-радикальной пары и, следовательно, замедлением его превращения в нейтральную радикальную пару, где должна создаваться ХПЯ.

На это указывают и обнаруженные эффекты ХПЯ на ядрах исходного ТЭА в системе ТЭА—ацетонитрил [18]. Существующая конкурирующая реакция обратимого фотоиндуцированного переноса электрона от ТЭА на молекулу ацетонитрила уменьшает как скорость образования основных продуктов реакции ТЭА с CCl_4 , так и величину поляризации $CHCl_3$.

В работе [4] изучена фотохимическая реакция *n*-бутиламина с CCl_4 и рассматривается радикальный механизм. Константа скорости реакции в избытке амина составляет $\sim 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, т. е. в нашем случае константа скорости больше в 3—4 раза, что согласуется со значением констант комплексообразования. Для системы CCl_4 с ТЭА она равна 0,096 л/моль [1], в то время как с *n*-бутиламином—0,032, с ди-*n*-октил-метиламином—0,06, а с три-*n*-гексиламином—0,021 л/моль. В отличие от третичных в случае первичных и вторичных аминов механизм реакций может несколько изменяться из-за возможного участия протонов при азоте во время фотораспада комплекса.

**ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՀԱԼՈՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԻՋՈՒԿՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲԵՎՆՈՒՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Տրիէթիլամինի և հալոմեթանների (CCl₄, CBrCl₃) միջև ընթացող ֆոտոքիմիական ռեակցիայի հետևանքով ստացված վերջնանյութերում (քլորոֆորմ և դիէթիլվինիլամին) ի հայտ եկող միջուկների քիմիական բևեռացման (մ. ք. ք.) երևույթները հաստատում են այդ ռեակցիաների ռադիկալային բնույթը: Սպեկտրոֆոտոմետրիկ չափումներով հաստատված է տրիէթիլամինի և հալոմեթանի միջև լիցքի տեղափոխումով կոմպլեքսի առաջացումը ացետոնիտրիլում և մեթանոլում: Ուսումնասիրված է քլորոֆորմի մ. ք. ք. կինետիկան:

Որոշված են ռեակցիայի արագության հաստատունը և բևեռացման գործակիցը:

**CIGNP INVESTIGATIONS OF THE MECHANISM
AND KINETICS IN PHOTOCHEMICAL REACTIONS
BETWEEN TRIETHYLAMINE AND HALOMETHANES**

Sh. A. MARKARIAN

The observed enhanced absorptions for the chloroform proton and for the terminal olefinic protons of N,N-diethylvinylamine during the photoreaction of triethylamine with CCl_4 and CBrCl_3 evidence the radical character of these reactions. A complex formation between triethylamine and halomethane in methanol and acetonitrile with a charge transfer has been established by means of spectrophotometric measurements. A general mechanism for the photolysis of the tertiary amine-halomethane complex including two types of radical pairs has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. P. Stevenson, G. M. Copplinger, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 149 (1962).
2. Э. М. Косовер, в сб. «Новые проблемы физической органической химии», Изд. «Мяр», М., 1969, стр. 36.
3. W. I. Lautenberger, E. M. Jones, J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1110 (1964).
4. C. J. Biaselle, J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 3813 (1974).
5. Sh. A. Markarian, H. Fischer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1970**, 1055.

6. Ш. А. Маркарян, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 46.
7. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, Изд. «Наука», М., 1974.
8. G. R. Witley, S. I. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
9. J. P. Sheridan, D. E. Martire, F. P. Bands, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4788 (1973).
10. W. R. Anderson, Jr. R. M. Silverstein, Analyt. Chem., 37, 1417 (1965).
11. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982).
12. C. J. Timmons, UV and Visible Spectroscopy in Organic chemistry Series One, 1, 63 (1973). Butherworths.
13. Ш. А. Маркарян, И. М. Бейлерян, ТЭХ, 17, 424 (1981).
14. H. D. Roth, M. L. Manion, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6886 (1975).
15. Ш. А. Маркарян, Д. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).
16. G. P. Gardini, J. Bargon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 757.
17. A. L. Vuchachenko, Sh. A. Markaryan, Int. J. Chem. Kinetics, 4, 513 (1972).
18. Я. Баргон, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 8.

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 288—293 (1982 г.).

УДК 541.126+542.943

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ХОЛОДНОМ ПЛАМЕНИ ПРОПАНА

М. Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1981

Изучено распределение концентрации промежуточных и конечных продуктов реакции по вертикальному сечению реактора в стабилизированном холодном пламени пропана для смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. Изучены также температурные зависимости накопления продуктов. Установлено, что концентрации всех кислородсодержащих продуктов (кроме H_2O_2) с увеличением температуры холодного пламени растут, достигая максимума при $350-355^\circ$, а затем падают. Концентрации олефинов и H_2O_2 во всей температурной области ($320-370^\circ$) непрерывно растут. Полученные закономерности накопления продуктов в стабилизированном пламени пропана совпадают с закономерностями, наблюдаемыми в медленной реакции окисления пропана в области ОТК, характерной для того же интервала температур.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Исследования стабилизированных холодных пламен углеводородов методом ЭПР позволило вскрыть ряд фактов, проливающих свет на причины возникновения и затухания холодных пламен, сопровождающих окисление углеводородов [1—5]. На примере холоднотемпературного окисления пропана [1, 2, 4] и бутана [3] было показано, что при переходе от медленной реакции к холодному пламени происходит резкое возрастание концентрации радикалов. Этот факт свидетельствует о цепной природе холоднотемпературного окисления.

С повышением температуры до определенных значений в пламени концентрация радикалов растет, проходит через максимум ($T=350-360^\circ$), и далее наблюдается отрицательное воздействие температуры на