

**ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ ХИМИЧЕСКИ
ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
ЯДЕР ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТОНА.**

РАССМОТРЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

Ш.А.Маркарян

Ереванский государственный университет

Поступило 2.V.1996

С помощью времяразрешенной химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХИДПЯ) изучен фотолиз ацетона под действием лазерного облучения (308нм.) Для основных продуктов (ацетон, бутанон, метан, этан) получены зависимости величин поляризации от микросекундной временной эволюции и интенсивности света. Обнаружены ранее не наблюдаемые поляризации некоторых продуктов. Эффекты ХИДПЯ трактуются в свете первоначально образованных геминальных (синглет- S_1 и триплет- T_1) и свободно-радикальных F -пар. Рассмотрено влияние растворителя (ацетонитрил, циклогексан, вода) на конкуренцию образования этих пар и характер продуктов. Обсуждена возможность двухфотонного процесса для α -расщепления синглетного ацетона. Представлен детальный радикально-парный механизм фотолиза ацетона.

Рис.3, табл.1, библиоцсылок 14.

Времяразрешенная ХИДПЯ и химически индуцированная динамическая поляризация электронов (ХИДПЭ), как современные методы изучения элементарных стадий радикального фотопревращения кетонов дополняют друг друга. Возможности протекания двухфотонного процесса для α -распада кетонов с участием триплетного T_1 и синглетного S_1 состояний рассмотрены в работах [1-3]. Существует множество работ по ХИДПЭ фотолиза ацетона [4,5].

Одним из основных вопросов в этих исследованиях, который до сих пор остается не полностью решенным, является подтверждение участия возбужденного синглетного ацетона 1Ac_1 в начальной стадии фотораспада [6]. В работе [7] на основании определения коэффициента усиления ХИДПЯ сделано заключение о том, что α -фотораспад дибензилкетона в основном протекает из синглетного состояния.

Основными задачами в области фотохимии кетонов в настоящее время являются выявление радикальных пар, их электронного состояния, временная эволюция сигналов ХИДПЯ (ХИДПЭ), спиновая динамика

ка и динамика реакций, а также влияние различных факторов (температура, растворитель, концентрация добавляемого тушителя, интенсивность лазерного облучения) на эти процессы [4-9].

Полученные в данной работе результаты по ХИДПЯ продуктов фотораспада ацетона в ацетонитриле (как непротонодонорном полярном растворителе) указывают на протекание двухфотонного процесса α -распада синглетного ацетона 1Ac_1 . Обнаруженные эффекты ХИДПЯ и анализ продуктов подтверждают, что, помимо первоначально образованной в результате самотушения радикальной пары

$(CH_3)_2\dot{C}OH \quad \dot{C}H_2COCH_3^T$, в триплетном электронном состоянии, т.н.

геминальной триплетной пары, при высокой интенсивности лазерного излучения образуется также геминальная синглетная радикальная па-

ра: $\dot{C}H_3\dot{C}O \quad \dot{C}H_3^S$. Показано, что поляризация для основных продук-

тов (метан, 2-бутанон, этан и ацетон), образующихся с участием метильных радикалов, рождается в свободно диффундируемых радикальных парах с некоррелированными спинами (F -пары).

Экспериментальная часть

Измерения проведены на ЯМР спектрометре "Bruker CXP-200-FT-NMR 200 МГц". Совместная конструкция спектрометра с флеш-лазерным источником света и процедура регистрации времяразрешенной ХИДПЯ описаны в работе [10]. В качестве лазерного источника света использован Xe/Ci эксимер лазер (308 нм, длительность импульса 20 нс) "Lambda-Physics EM6-100". Выходная энергия лазера варьировалась от 20 до 150 мДж/импульс. Спектры ХИДПЯ получены в среднем после 30+50- кратного облучения при разных временах после действия лазера t от 0,5 до 1000 мкс. Концентрация ацетона $C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Большинство измерений проведено в растворах ацетонитрила. Оптическая плотность для 5 мм ЯМР составила $o.p_{308} = 0.055$. Образцы были обезгажены четырехкратным откачиванием воздуха, путем замораживания, отмораживания и запаивания ампул под вакуумом. Использовали спектроскопически чистый ацетон (Fluka) и дейтерированные растворители (ацетонитрил, вода, циклогексан) без дальнейшей очистки.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показан протонный (200 МГц) спектр ХИДПЯ (интегральный эффект), полученный после действия лазерного облучения с наиболее высокой интенсивностью ($t = 10$ мкс) на раствор ацетона в ацетонитриле ($C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Приписание сигналов ХИДПЯ разным продуктам представлено в таблице. Поляризационные эффекты для очень коротких времен (t , время после действия лазерного облучения) $t \leq 1$ мкс (10^{-6} с) регистрировались только для ацетона (1), бутанона (3) и метана (2). Образование этих продуктов, а также енола ацетона (9) можно наблюдать и при сравнительно низких интенсивностях света.

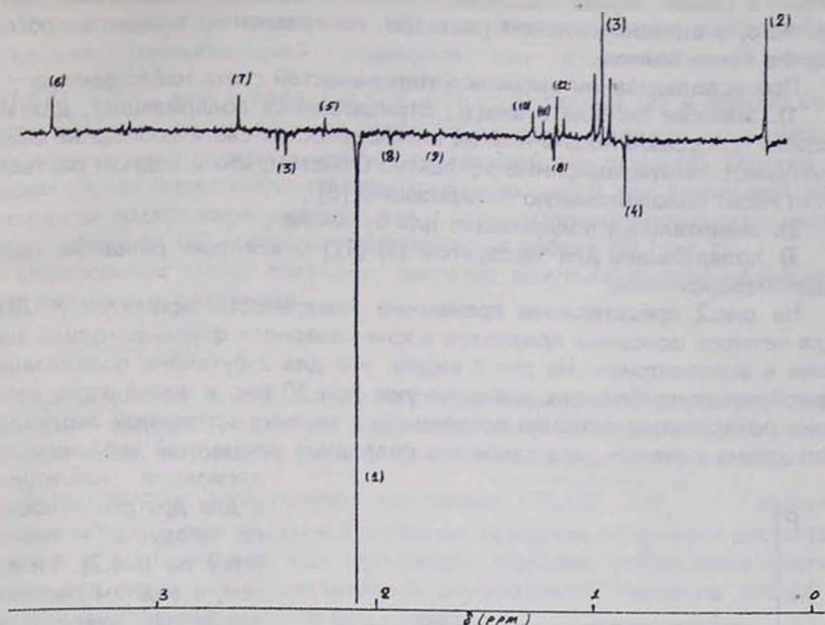


Рис.1. Интегральные эффекты ХИДПЯ после лазерного фотоллиза ацетона в ацетонитриле - d_3 $C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Энергия одиночного импульса 130 мДж/импульс. Использованы 10мм ампулы. Обозначения даны в тексте и в таблице.

Для применения правила Каптейна с целью определения электронного состояния радикальной пары [11] использованы следующие значения магнитных параметров радикалов:

$$\dot{C}H_3 (g = 2,0025; a = -2,28 \text{ мТ}); \quad \dot{C}H_3CO (g = 2,0005; a = +0,4 \text{ мТ});$$

$$CH_3CO\dot{C}H_2 (g = 2,0044; a = -1,98 \text{ мТ});$$

$$(CH_3)_2\dot{C}OH (g = 2,0031; a = +2,0 \text{ мТ});$$

Следует отметить, что знаки поляризации для ацетона, метана, 2-бутанона и 3-метил-3-гидрокси-2-бутанона (10) согласуются с данными фотораспада триплетного ацетона в водных растворах ранее изученного с помощью времязрешенного [8] и стационарного [12] методов ЯМР. В этих работах рассматривается образование двух типов геминальных триплетных пар - одна образуется после α -распада триплетного ацетона $\overline{\dot{C}H_3 \quad O\dot{C}CH_3}^T$, другая - в результате его самотушения $(CH_3)_2\dot{C}OH \quad \dot{C}H_2COCH_3$. Однако, ограничиваясь рассмотрением этих пар, нельзя объяснить общую картину поляризационных эффектов, обнаруженных в данной работе. Существенным отличием является приме-

нение в нашем случае высокоинтенсивного лазерного облучения. Кроме того, в ацетонитрильном растворе, по сравнению с водным, поглощение света больше.

При использовании высоких интенсивностей света наблюдаются:

1). эмиссия сигнала этана (E , отрицательная поляризация), для которого при сравнительно низких интенсивностях света вообще не обнаруживают поляризационные эффекты. Отметим, что в водном растворе этан несет положительную поляризацию [8] ;

2). значительная поляризация для бутанона ;

3) поляризация для продуктов (6)-(12) , которые ранее не были идентифицированы.

На рис.2 представлены временные зависимости эффектов ХИДПЯ для четырех основных продуктов после лазерного флеш-фотолиза ацетона в ацетонитриле. Из рис.2 видно, что для 2-бутанона поляризация приобретает наибольшее значение уже при 10 мкс и после этого величина поляризации остается постоянной в течение временной эволюции. Интересно отметить, что такое же поведение временной эволюции поляризации

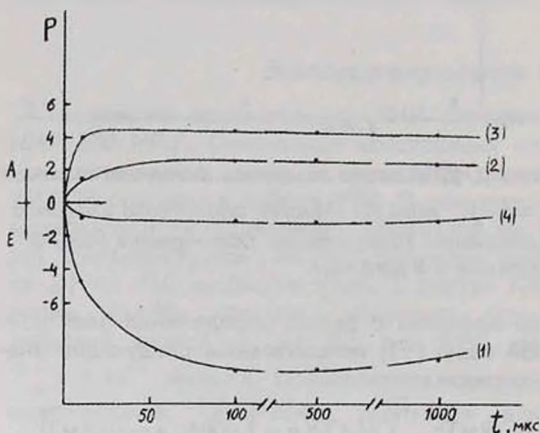


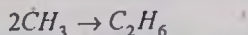
Рис.2. Временная эволюция эффектов ХИДПЯ для основных продуктов после фотолиза ацетона $C_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль / л в ацетонитриле d_3 : 1 - ацетон, 2 - метан, 3 - бутанон, 4 - этан.

наблюдено и для другого основного продукта - метана (кр.2 на рис.2). Между тем, в водном растворе временная шкала образования бутанона, после которого поляризация практически не меняется, соответствует более чем 100 мкс. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что в нашем случае за поляризационные эффекты метана и бутанона ответственны одинаковые по электронному состоянию радикальные пары. Очевидно, эти пары являются F -парами (пары с некоррелированными электронными спинами). Действительно, химически единственный приемлемый путь образования бутанона - это рекомбинация радикалов $\dot{C}H_3$ и $\dot{C}H_2CO\dot{C}H_3$, которые могут встречаться только после выхода из соответствующих пар, образуя F -пары, которые и являются основным источником поляризации бутанона (табл.). Сходная с бутаноном временная зависимость поляризации для метана указывает на то, что его образование обусловлено диспропорционированием $\dot{C}H_3$ и $(\dot{C}H_3)_2\dot{C}OH$ радикалов также в F -паре. Этот результат, а также факт быстрого образования бутанона исключает возможность создания положительной поляризации (A) метана в результате отрыва метильным радикалом

атома водорода от молекулы ацетона.

Отрицательную поляризацию (E) для ацетона в принципе можно объяснить рекомбинацией радикалов или в геминальной паре $\overline{CH_3\dot{C}O \ \dot{C}H_3}^T$, или в паре $\overline{CH_3\dot{C}O \ \dot{C}H_3}^F$. В работе [8] в основу берется образование триплетной пары. Такое представление согласуется с положительной поляризацией, обнаруженной для этана [8]. Однако в нашем случае имеет место не только отличающийся ход временной зависимости поляризации ацетона, но и отрицательная поляризация для этана, обратная той, которая наблюдалась в работе [8] (рис. 1).

Образование этана, очевидно, является результатом рекомбинации двух метильных радикалов



Отрицательная поляризация для этана может только являться результатом выхода метильных радикалов из такой геминальной радикальной пары, которая, согласно правилу Каптейна, должна находиться в синглетном электронном состоянии $\overline{CH_3\dot{C}O \ \dot{C}H_3}^S$. Разумно представить, что при высокоинтенсивном лазерном облучении раствора ацетона в ацетонитриле, где происходит большее поглощение света, становится реальным существование двухфотонного процесса для α -распада синглетного ацетона (см. схему).

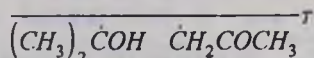
Таким образом, при высоких интенсивностях лазерного облучения фотофизические и фотохимические процессы радикальных превращений ацетона в ацетонитриле отличаются от тех, которые наблюдались для водных растворов.

Одним из основных результатов является и то, что в нашем случае образование продуктов с участием метильных радикалов в основном происходит из свободно-диффундированных радикальных пар (F -пары). В частности, отрицательная поляризация для ацетона возникает в результате рекомбинации радикалов в F -паре: $\overline{CH_3\dot{C}O \ \dot{C}H_3}^F$. С дру-

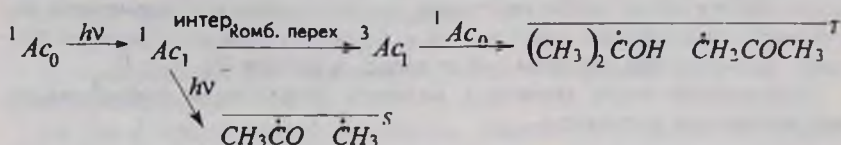
гой стороны, в результате самотушения ацетона образуется геминальная радикальная пара в триплетном состоянии $\overline{(CH_3)_2\dot{C}OH \ \dot{C}H_2COCH_3}^T$. Именно диспропорционирование в этой паре как дополнительный путь поляризации ацетона является причиной наблюдаемой усиленной отрицательной поляризации протонов ацетона (рис. 1.).

Для представления совокупности фотофизических и фотохимических процессов необходимо учесть, что на возбужденное синглетное состояние ацетона 1Ac_0 может действовать как эффективный тушитель (например, триэтиламин) [4,5,9], так и большая интенсивность лазера, приводящая к двухфотонному α -распаду синглетного ацетона. Очевидно, что в отсутствие эффективного тушителя при большой интенсивности облучения может происходить только α -распад синглетного ацетона. Вместе с этим, из-за достаточно длинного времени жизни триплетного ацетона в ацетонитриле (50 ± 2) мкс при $24^\circ C$ и (58 ± 2) мкс при $19^\circ C$ [13] становится реальным самотушение триплетного ацетона за

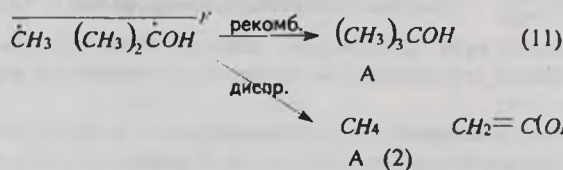
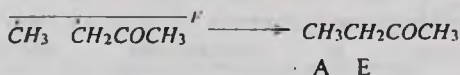
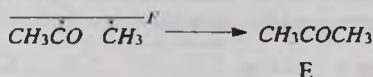
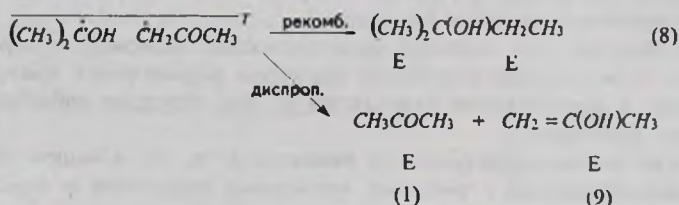
счет межмолекулярного переноса атома водорода, приводящего к образованию геминальной триплетной радикальной пары:



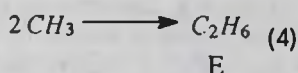
Таким образом образование геминальных пар можно представить следующей схемой:



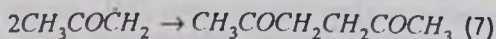
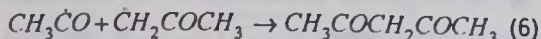
Вышедшие в объем радикалы $(CH_3)_2\dot{C}OH$ и $\dot{C}H_2COCH_3$ совместно с радикалами $CH_3\dot{C}O$ и $\dot{C}H_3$ могут образовывать пары с некоррелированными электронными спинами (F-пары): $\overline{CH_3 \quad \dot{C}H_2COCH_3}^F$, $\overline{\dot{C}H_3 \quad (CH_3)_2\dot{C}OH}^F$, $\overline{CH_3\dot{C}O \quad \dot{C}H_3}^F$. Дальнейшая рекомбинация и диспропорционирование в вышеотмеченных радикальных парах приводят к наблюдаемым эффектам ХИДПЯ (табл.)



Выходящие из синглетной пары $\overline{CH_3\dot{C}O \quad \dot{C}H_3}^S$ метильные радикалы несут отрицательную поляризацию и в итоге получается отрицательная поляризация протонов этана.



Образование других, приведенных в таблице, продуктов представляется следующим образом:



О значительном вкладе F -пар говорит и тот факт, что при длинных временах ($t = 1000$ мкс) абсолютная величина отрицательной поляризации метильной группы енола (9) уменьшается. Это объясняется созданием положительной поляризации при диспропорционировании в паре

$\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_3)_2 \overset{F}{\dot{\text{C}}\text{O}}\text{H}$, что частично компенсирует отрицательную поляризацию CH_3 -группы енола. Эта же пара ответственна за создание положительной поляризации для метана.

На рис.3 показаны зависимости интенсивностей поляризации от энергии импульса для четырех основных продуктов, которые образуются с участием метильных радикалов. Из этого рисунка следует, что для всех этих продуктов характерна квадратичная зависимость и, следовательно, двухфотонный процесс ответственен за образование метильных радикалов.

Следует отметить, что отличительной чертой ацетонитрила как растворителя является то, что он является плохим (слабым) фотовосстановительным агентом. Поэтому следует ожидать, что в растворителях, которые способны взаимодействовать с возбужденным агентом-ацетоном, эффекты ХИДПЯ будут иными. С этой целью были проведены эксперименты в циклогексане (C_6D_{12}). Интересно отметить, что в этом случае отрицательная поляризация (E) для ацетона проявляется начиная с $t \geq 10$ мкс и усиливается при достижении $t = 1000$ мкс. Это наблюдение показывает возможность возникновения отрицательной поляризации (E) ацетона из

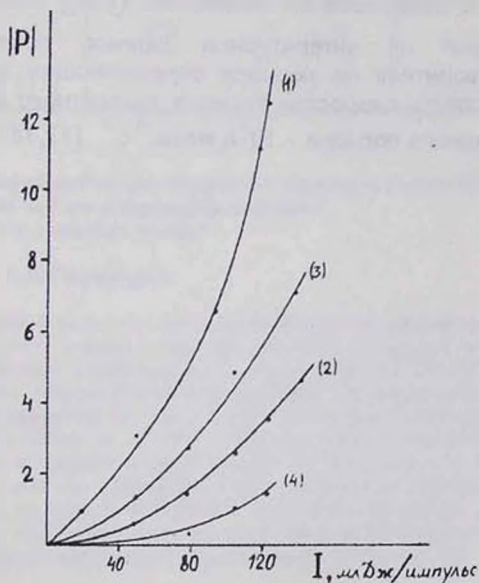


Рис.3. Зависимость абсолютной величины поляризации от энергии лазерного импульса для продуктов 1, 2, 3 и 4. Время регистрации после действия лазера 10 мкс.

$\overline{CH_3\dot{C}O \quad \dot{C}H_3}^F$. Отметим, что метильные радикалы несут отрицательную поляризацию после выхода из синглетной геминальной пары. Таким образом, проведенный эксперимент в свою очередь подтверждает то, что основным путем создания отрицательной поляризации для ацетона является рекомбинация в паре $\overline{CH_3\dot{C}O \quad \dot{C}H_3}^F$. В циклогексане, помимо самотушения триплетного ацетона, согласно [14], может происходить также тушение триплетного ацетона молекулами циклогексана, за счет отрыва атома водорода из циклогексана. Полученные нами результаты по ХИДПЯ указывают на существование $\overline{(CH_3)_2\dot{C}OH \quad \dot{C}_6H_{11}}^T$ триплетной радикальной пары, где $g_{\dot{C}_6H_{11}} = 2,0026$.

Действительно, как и следовало ожидать наблюдаемая при всех временах (после действия лазера) положительная поляризация метильной группы енола может являться результатом диспропорционирования именно в этой паре. Кроме этого, различие, в сравнении с полярным непротонодонорным ацетонитрилом, проявляется и в том, что до 5 мкс поляризация для ацетона положительна, а начиная с 10 мкс становится отрицательной. Вместе с тем, очень слабая поляризация Δ , и то после 10 мкс, наблюдается для метана. Это означает, что метана образуется мало и метильные радикалы в циклогексане, в отличие от растворов в ацетонитриле, образуются незначительно. Полученные данные говорят о способности протонодонорного растворителя, в данном случае циклогексана, взаимодействовать с возбужденным триплетным ацетоном с образованием кетильного $(CH_3)_2\dot{C}OH$ радикала. При этом, как следует из литературных данных, полярность протонодонорного растворителя не является определяющим фактором в этом процессе. Константы скоростей тушения триплетного ацетона алканами и спиртами одного порядка - $10^5 \text{ л. моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [13,14].

ХИДПЯ при фотолизе ацетона (0,05 моль/л в ацетонитриле)

Продукт	Протоны	м.д.	ХИДПЯ
CH_3COCH_3 (1)	CH_3^-	2,09	Е
CH_4 (2)	CH_4	0,204	А
$CH_3COCH_2CH_3$ (3)	$\overline{CH_3CH_2^-}$	0,96	А
	$\overline{CH_3CH_2}$	2,43	Е
C_2H_6 (4)	CH_3^-	0,86	Е
$CH_3COC(O)CH_3$ (5)	CH_3^-	2,25	А
$CH_3COCH_2COCH_3$ (6)	$-CH_2^-$	3,50	А
$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ (7)	$-CH_2^-$	2,64	А
$CH_3COCH_2(OH)C(CH_3)_2$ (8)	$(CH_3)_2C^-$	1,18	Е
	$-CH_2^-$	1,95	Е
$CH_3C(OH)=CH_2$ (9)	CH_3	1,74	Е
$CH_3COC(OH)C(CH_3)_2$ (10)	$(CH_3)_2C^-$	1,28	А
$(CH_3)_3COH$ (11)	CH_3^-	1,23	А
$(CH_3)_2C(OH)(HO)C(CH_3)_2$ (12)	CH_3^-	1,17	А

Ժամանակի ընթացքում տարալուծված քիմիապես հարուցված միջուկների դիսամիակահան բենեռացումը ացետոնի ֆոտոլիզի ժամանակ:
Լուծիչի ազդեցությունը

Շ.Ա.Մարգարյան

Ժամանակի ընթացքում տարալուծված քիմիապես հարուցված միջուկները դիսամիակահան բենեռացման (ՔՆՄԴԲ) օգնությամբ ուսումնասիրվել է ացետոնի ֆոտոլիզը լազերային ճառագայթման (308 նմ) ազդեցությամբ: Հիմնական վերջնանյութերի (ացետոն, բութանոն, մեթան և էթան) համար սպացվել են բենեռացման մեծության կախվածությունները՝ միկրովայրկյանային ժամանակամիջոցից եւ լույսի ինտենսիվությունից: Որոշ վերջնանյութերի համար հայտնաբերվել են նախկինում չգրանցված բենեռացման էֆեկտներ: ՔՆՄԴԲ էֆեկտները բացատրվում են ելևելով սկզբից եւեթ գոյացող (գեմինալ) ռադիկալային զույգերի՝ սինգլետ S_1 եւ փրիպլետ T_1 եւ ազատ ռադիկալային զույգերի F առաջացմամբ: Քննարկված է լուծիչի բնույթի (ացետոնիլարիլ, ցիկլոհեքսան, ջուր) ազդեցությունը այդ զույգերի առաջացման եւ վերջնանյութերի բնույթի վրա: Բացահայտված է երկֆոտոն պրոցեսի հնարավորությունը սինգլետ ացետոնի α -ճեղքման համար: Ներկայացված է ացետոնի ֆոտոլիզի ռադիկալազույգային մանրամասն մեխանիզմը:

TIME-RESOLVED CIDNP DURING THE PHOTOLYSIS OF ACETONE SOLVENT EFFECT

Sh.A. Markarian

Laser flash photolysis (308nm) of acetone has been studied by the means of net CIDNP. The microsecond time-evolution and intensity dependencies of polarization for main products (acetone, butanone, methane and ethane) were obtained. Several not previously recognized polarization of products were found. Two types of geminate (S_1 and T_1) as well as F-radical pairs were considered as sources for observed CIDNP effects. The solvent effect on the formation of these pairs and CIDNP pattern of products were discussed.

The possibility of two-photon process for α -cleavage of singlet acetone was revealed. The detailed radical pair mechanism of acetone photolysis is presented.

ЛИТЕРАТУРА

1. McGimpsey W.G., Scaiano J.C. - J.Am.Chem.Soc., 1987, v.109, p.2179.
2. Jent F., Paul H., Fischer H. - Chem.Phys.Lett., 1988, v.146, p.315. д
3. Mukai M., Yamauchi S., Hirota N. - J.Phys.Chem., 1989, v.93, p.4411.
4. Hirota N., Tominaga K., Yamauchi S. - Bull.Chem.Soc.Japan, 1995, v.68, p.2997 и ссылки, приведенные там.
5. McLaughlan K.A., Simpson N.J.K., Smith P.D. - in "Spin Chemistry", Ed.by Y.J.I'Haya, 1991, p.26.
6. Henne A., Fischer H. - J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, p.300.
7. Sakata t., Terazima M., Azum T. - in "Spin Chemistry", Ed.by Y.J. I'Haya, 1991, p.145.
8. Leuschner R., Fischer H. - Chem.Phys.Lett., 1985, v.121, p.554.
9. Markarian S.A., Fischer H. - in 6th Organic Free Radical Internat. Symp., The Netherlands, 1992.
10. Vollenweider J.-K., Fischer H., Hennig J., Leuschner R. - Chem.Phys., 1985, v.97, p.217.
11. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салухов К.М. - Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, Наука, 1978, 296с.
12. Vaish S.P., McAlpine R.D., Cocievera M. - J.Am.Chem.Soc., 1974, v.96, p.1683.
13. Porter G., Dogra S.K., Loutfy R.O., Sugamori S.E., Yip R.W. - J.Chem. Soc.Faraday Trans.I, 1973, v.69, p.1462.
14. Tominaga K., Yamauchi S., Hirota N. - J.Phys.Chem., 1991, v.95, p.3671.