

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Г.А.РАЗУВАЕВА**

На правах рукописи

**ШУРЫГИНА
МАРГАРИТА ПЕТРОВНА**

**МЕХАНИЗМ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ *ОРТО*-ХИНОНОВ
В ПРИСУТСТВИИ Н-ДОНОРОВ**

02.00.03 – органическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН**

Черкасов Владимир Кузьмич

Нижний Новгород – 2006

Оглавление

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Фотовозбужденные состояния хинонов.	8
1.2. Спектральные характеристики <i>пара</i> - и <i>орто</i> -хинонов.	10
1.3. Современные представления о механизме фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.	15
1.3.1. Промежуточные состояния, образующиеся в ходе фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.	15
1.3.2. Стадия переноса электрона.	21
1.3.3. Стадия переноса протона.	23
1.3.4. Модель постадийного фотопереноса атома водорода.	26
1.4. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления хинонов и на выход продуктов фотопереноса электрона и водорода.	33
1.4.1. Влияние природы реагентов на эффективность фотовосстановления хинонов.	33
1.4.2. Влияние природы растворителя на скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.	39
1.5. Продукты фотовосстановления <i>орто</i> -хинонов различными донорами водорода.	42
1.5.1. Механизм образования продуктов фотореакции <i>орто</i> -хинонов.	43
1.5.2. Фотовосстановление хинонов в присутствии углеводов.	45
1.5.3. Фотовосстановление хинонов в присутствии Н-доноров, содержащих гетероатом.	47
1.6. Стабильность продуктов фотовосстановления <i>орто</i> -хинонов.	52
Глава 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	55
2.1. Кинетические исследования реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии <i>пара</i> -замещенных <i>N,N</i> -диметиланилинов и полиметилбензолов.	58
2.2. Кинетический изотопный эффект в реакции фотовосстановления <i>орто</i> -бензохинонов в присутствии <i>N,N</i> -диметиланилина.	64

2.3. Влияние природы растворителя на кинетику фотовосстановления <i>орто</i> - и <i>пара</i> -бензохинонов.	71
2.4. Продукты фотовосстановления орто-бензохинонов в присутствии <i>пара</i> -замещенных <i>N,N</i> -диметиланилинов.	77
2.5. Стабильность продуктов фотовосстановления <i>орто</i> -бензохинонов.	81
2.6. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии доноров водорода.	93
2.6.1. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии полиметилбензолов.	93
2.6.2. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии <i>пара</i> -замещенных <i>N,N</i> -диметиланилинов.	98
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	101
3.1. Определение эффективных констант скорости фотовосстановления <i>орто</i> -хинонов в присутствии доноров водорода.	102
3.2. Определение квантовых выходов фотовосстановления <i>орто</i> -хинонов.	104
3.3. Исследования методом ЯМР-спектроскопии.	106
3.3.1. Определение эффективной константы скорости распада фенолэфиров.	106
3.3.2. Данные ЯМР-спектроскопии о продуктах фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии <i>пара</i> -замещенных <i>N,N</i> -диметиланилинов и полиметилбензолов.	107
3.3.4. Данные ЯМР-спектроскопии о продуктах фотовосстановления <i>орто</i> -бензохинонов в присутствии <i>пара</i> -замещенных <i>N,N</i> -диметиланилинов.	110
3.4. Расчет изменения нормированной концентрации фенолэфира во времени.	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
ВЫВОДЫ	117
ЛИТЕРАТУРА	119

Введение

Под действием света хиноны подвергаются многочисленным превращениям, в том числе реакции фотовосстановления, которая является составной частью таких важных процессов как фотосинтез зеленых растений, фотодеструкция кубовых красителей, а также лежит в основе большого числа систем, инициирующих радикальную фотополимеризацию. С другой стороны, фотовосстановление карбонилсодержащих соединений - это модельная реакция для многочисленных исследований процессов переноса электрона и водорода. Исследованию этой реакции посвящены сотни публикаций и патентов. Была установлена роль спектральных и электрохимических характеристик реагентов в кинетике процесса, показано образование триплетных радикальных пар, как первичных продуктов переноса водорода, изучено влияние растворителя на направление реакции (перенос электрона или водорода). В последние годы методами импульсного фотолиза и спектроскопии было доказано, что реакция фотопереноса водорода представляет собой последовательность процессов переноса электрона и протона. Были проведены детальные исследования каждой из этих стадий и получены интереснейшие данные о первых мгновениях реакции: спектрально зарегистрировано образование комплекса столкновения между молекулами реагентов, зафиксирована трансформация комплекса столкновения в ион-радикальную пару. Определена кинетика переноса протона в ион-радикальной паре и обнаружено, что зависимость константы скорости переноса протона от свободной энергии переноса протона имеет колоколообразный характер. Также была предложена модель постадийного переноса атома водорода, предсказывающая кинетическое поведение реакционной пары в заданном растворителе.

Актуальность проблемы. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений и, в частности, *орто*-хинонов лежит в основе процессов фотоиницирования радикальной полимеризации, сшивки полимерных цепей в фоторезистах, а также «отвечает» за окраску полимерного стекла, полученного из хинон-содержащих фотополимеризующихся композиций. Как правило, в таких случаях используются бинарные системы, состоящие из *орто*-хинонов и Н-донора.

Несмотря на большое количество экспериментальных данных по реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений, эти результаты носят противоречивый характер и плохо систематизированы. В связи с этим, для понимания деталей механизма фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии доноров водорода и прогнозирования составов наиболее эффективных светочувствительных систем представляются актуальными кинетические исследования процесса фотовосстановления *орто*-хинонов, а также изучение продуктов этой реакции.

Предложенная недавно модель постадийного фотопереноса атома водорода, предсказывает кинетическое поведение той или иной пары реагентов в заданном растворителе. Для ее апробации важен поиск новых классов соединений, вступающих в реакцию фотовосстановления, и систематические исследования влияния природы реагентов и растворителя на кинетику и продукты реакции.

Мы в данной работе в качестве такого класса карбонилсодержащих соединений выбрали *орто*-хиноны, а именно 9,10-фенантренхинон и *орто*-бензохиноны, учитывая также, что до наших работ реакция фотовосстановления *орто*-бензохинонов почти не изучалась. Фотовосстановление *орто*-хинонов в присутствии доноров водорода протекает под действием видимого излучения. Это упрощает проведение необходимых для апробации модели постадийного фотопереноса атома водорода систематических исследований влияния строения и *red/ox* свойств реагентов на кинетику реакции фотовосстановления и позволяет получить более точную информацию о продуктах реакции, так как последние поглощают в УФ-диапазоне и не вступают во вторичные реакции под действием актиничного излучения.

Целью работы является изучение механизма фотопереноса водорода при фотовосстановлении *орто*-хинонов и процессов образования конечных продуктов фотовосстановления *орто*-хинонов.

Объектами исследования в настоящей работе являются производные *орто*-бензохинонов, 9,10-фенантренхинон, *пара*-замещенные *N,N*-диметиланилины и полиметилбензолы.

Методы исследования Спектроскопия электронного поглощения, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- На примерах новых серий карбонилсодержащих соединений и Н-доноров подтвержден экстремальный характер зависимостей эффективных констант скорости k_H и квантовых выходов фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии доноров водорода от свободной энергии переноса электрона ΔG_e с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$. Тем самым, учитывая способность данных систем инициировать радикальную полимеризацию различных мономеров метакрилового ряда, разработан общий подход для поиска наиболее эффективных фотоинициирующих систем, состоящих из *орто*-хинонов и Н-доноров.

- Для пар реагентов, лежащих на левой ветви зависимости k_H от ΔG_e , обнаружен кинетический изотопный эффект свидетельствующий о том, что максимум на кривой $k_H = f(\Delta G_e)$ связан со сменой скорость-лимитирующей стадии реакции фотовосстановления, а именно, стадий переноса электрона и протона. Показано, что скорость реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов понижается с ростом полярности растворителя.

- Впервые установлено, что основным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов является соответствующий фенолэфир. Показано, что стабильность фенолэфиров определяется строением и донорно-акцепторными свойствами реагентов. Обнаружено, что фенолэфиры из *орто*-бензохинонов распадаются по гетеролитическому механизму до пирокатехинов. Фенолэфиры, образующиеся из 9,10-фенантренхинона, перегруппировываются в кетоны в результате темновой или фотореакции.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты изучения влияния природы реакционных пар на скорость фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов;

- результаты исследований кинетического изотопного эффекта в реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина;
- результаты изучения влияния природы растворителя на кинетику фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов;
- результаты исследования первичных продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона и их превращений в ходе вторичных темновых и фото реакций.

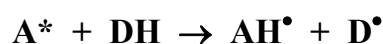
Апробация работы. Результаты выполненных исследований были представлены на XV симпозиуме Современная химическая физика (Туапсе, 2003 г), Международной конференции по координационной и металлорганической химии (Нижний Новгород, 2002 г), Международной конференции «От молекул к материалам» (Нижний Новгород, 2005 г), VIII молодежной школы-конференции по органической химии (Казань, 2005 г.), VII, VIII, IX, X Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2002 – 2005 г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в научных журналах, 8 тезисов докладов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-15-97336, 01-03-33040, 05-03-32706-а и 06-03-33061-а) и грантов Президента РФ № НШ-1649.2003.3 и НШ – 4947.2006.3.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 129 страницах, состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 37 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 111 наименований.

Глава 1. Литературный обзор.

Под действием света хиноны способны подвергаться многочисленным превращениям. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (**A**), в частности, хинонов (**Q**) исследуется на протяжении почти ста лет. Интерес к этой реакции поддерживается с одной стороны практическими задачами (фотоиницирование радикальной полимеризации, стабильность кубовых красителей, фотобиохимический синтез), а с другой, возможностью экспериментальной апробации модельных представлений о переносе электрона, протона и атома водорода. Реакция фотовосстановления заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой акцептора **A*** атома водорода от молекулы Н-донора (**DH**) и присоединение к атому кислорода карбонильной группы. При этом образуются радикалы **АН•** и **D•**, дальнейшее превращение которых дает набор продуктов фотовосстановления [1].



Кинетика реакции определяется природой и энергией низшего возбужденного состояния фотоакцептора, окислительно-восстановительными и пространственными характеристиками реагентов, а также природой растворителя. Соответственно, в литературном обзоре будут приведены результаты исследований: возбужденных состояний хинонов, спектральных характеристик хинонов, природы образующихся в ходе переноса водорода промежуточных состояний, влияния природы реагентов и растворителя на кинетику отдельных стадий фотовосстановления и реакции в целом. Также будут рассмотрены модели, описывающие фотоперенос электрона и протона и их соответствие экспериментальным данным. Кроме того, будут приведены литературные данные по промежуточным и конечным продуктам фотовосстановления хинонов в присутствии различных доноров водорода.

1.1. Фотовозбужденные состояния хинонов.

Реакция фотовосстановления хинонов заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой хинона атома водорода от молекулы Н-донора [2, 3,

4]. Процессы, связанные с поглощением света, а также соотношение энергий различных возбужденных состояний диарилкетонов и хинонов (антрахинон, 9,10-фенантренин, нафтахинон и их производные) можно наглядно представить с помощью энергетической диаграммы, приведенной на рисунке 1.1 [5].

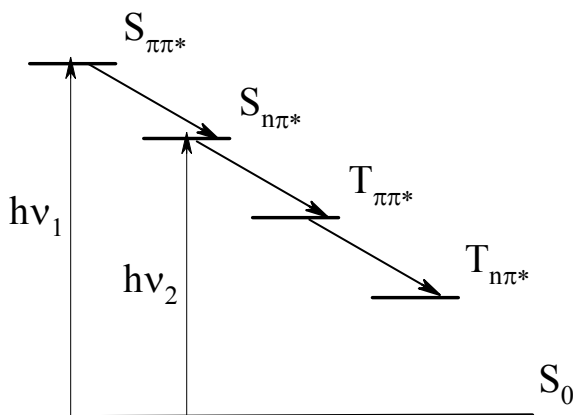


Рис.1.1. Энергетическая диаграмма фотовозбуждения диарилкетонов и хинонов с конденсированной ароматической системой.

Поглощая квант света $h\nu_1$ или $h\nu_2$, молекула фотоакцептора **A** возбуждается на $S(\pi\pi^*)$ или $S(n\pi^*)$ энергетические уровни. Фотовозбужденная молекула акцептора **A** за счет внутренней и интеркомбинационной конверсии в конечном итоге переходит в низшее возбужденное триплетное состояние $T(n\pi^*)$ [4,6, 7].

Время жизни возбужденных триплетных состояний хинонов и диарилкетонов τ , как правило, ≥ 1 мкс [8]. Например, для 9,10-фенантренина (**PQ**) [9], 2,3,5,6-тетрахлор-бензохинона-1,4 (*para*-хлоранила) [10], бензофенона (**BP**) [11] $\tau \sim 10^{-5}$ с. Большое время жизни $T(n\pi^*)$ состояний **A**^{*} в сочетании с бирадикальным распределением электронов в карбонильной группе обеспечивает их высокую активность в реакциях фотовосстановления [5,12,13,14]. Как следует из диаграммы, приведенной на рисунке 1.1, хиноны с конденсированной ароматической системой и диарилкетоны фотовосстанавливаются, поглощая излучение в спектральном диапазоне, соответствующим синглет-синглетным $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходам [13,14]. Конверсия с расположенных выше энергетических уровней в $T(n\pi^*)$ реакционное состояние происходит с квантовым выходом близким к единице [Ошибка! Закладка не определена.,Ошибка! Закладка не определена.,15]. Известно, что низшим возбужденным состоянием большинства *para*-бензохинонов [5] и камфорохинона [16] является $T(n\pi^*)$ состояние. Данные о природе триплетного состояния для *ortho*-бензохинонов отсутствуют. Исходя из

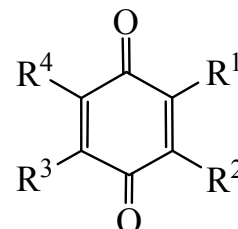
результатов, приведенных в [17], можно предположить, что низшим возбужденным состоянием 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 является также $T(n\pi^*)$ состояние. Косвенным подтверждением этому является наблюдаемое тушение триплетов этих хинонов молекулярным кислородом с высокой константой скорости $\sim 10^9$ л×моль⁻¹с⁻¹. Константа скорости дезактивации триплетов *орто*-бензохинонов в основное состояние S_0 составляет в толуоле $3,0 \times 10^6$ с⁻¹ (3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2) и $2,0 \times 10^6$ с⁻¹ (3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2). Наблюдается также тушение триплетных состояний *орто*-бензохинонов в присутствии Н-доноров (пирокатехинов и диэтиланилина), которое происходит за счет реакции отрыва водорода от молекул **DH** с образованием радикалов **o-QH•** и **D•**. Достоверных данных о последовательности состояний, которые проходит фотовозбужденная молекула *орто*-бензохинона при ее дезактивации в S_0 состояние, в литературе не обнаружено, но мы предполагаем, что этот процесс описывается той же энергетической диаграммой, что и для других хинонов и диарилкетонов (рис.1.1).

1.2. Спектральные характеристики *пара*- и *орто*-хинонов.

Электронные спектры поглощения *пара*- и *орто*-бензохинонов имеют три полосы поглощения, соответствующие разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$, запрещенным $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ синглет-синглетным электронным переходам [18]. Спектр замещенных *пара*-бензохинонов содержит полосы с $\lambda_{max} = 240 - 290$ нм ($\log \epsilon = 4,2 - 4,5$), $280 - 340$ нм ($\log \epsilon = 2,5 - 3,1$) и $410 - 450$ нм ($\log \epsilon = 1,4 - 2,0$). В электронных спектрах *орто*-бензохинонов первая полоса поглощения наблюдается в области $\lambda_{max} = 240 - 290$ нм ($\log \epsilon = 2,6 - 4,1$), вторая при $\lambda_{max} = 370 - 470$ нм ($\log \epsilon \sim 3,5 - 3,2$) и третья слабая полоса в видимой области в районе $\lambda_{max} = 540 - 590$ нм ($\log \epsilon \sim 2,0 - 1,4$) [19,20,21]. Спектральные характеристики *пара*- и *орто*-бензохинонов и энергия низшего колебательного уровня триплетного состояния *пара*-бензохинонов (E_{00}), приведены в таблицах 1.1 и 1.2. Коротковолновая полоса ($\lambda_{max} \sim 400$ нм) относится к разрешенному $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ электронному переходу и имеет коэффициент экстинкции $\epsilon \sim 10^3$ л×моль⁻¹×см⁻¹. Максимум длинноволновой полосы (запрещенный

по симметрии $S(n \rightarrow \pi^*)$ переход, $\epsilon \sim 10^1 - 10^2 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) находится в области 530 – 600 нм. Полоса $S(n \rightarrow \pi^*)$ перехода большинства *орто*-бензохинонов имеет колебательную структуру. Как правило, наиболее интенсивным является $0 \rightarrow 1$ переход. Длинноволновая граница полосы $S(n \rightarrow \pi^*)$ перехода исследованных хинонов находится в пределах 600-650 нм.

Таблица 1.1. Спектральные характеристики *пара*-бензохинонов [22] и энергия низших колебательных уровней триплетных состояний *пара*-хинонов [23,24,25].



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\lambda_{\max} (\log \epsilon), \text{ нм}$			Растворитель	$E_{00},$ ккал/моль
								52,4 ^a
H	H	H	H	246(4,42)	288(2,50)	439(1,35)	CHCl ₃	51,8 ^b 53,5 ^B
CH ₃	CH ₃	H	H	250(4,26)	337(3,05)	425(1,55)	CHCl ₃	51,6 ^a
CH ₃	H	CH ₃	H					51,6 ^a
Cl	Cl	H	H					53,1 ^a
Cl	H	Cl	H					53,0 ^a 55,1 ^B
Cl	H	H	Cl					52,4 ^a 53,0 ^B
Cl	Cl	Cl	Cl	293(4,41)	374(2,37)	-	CHCl ₃	-
MeO	H	MeO	H	278(4,37)	370(2,48)	-	CHCl ₃	-
Bu ^t	H	H	Bu ^t	254(4,25)	318(2,67)	446(1,57)	MeOH	-

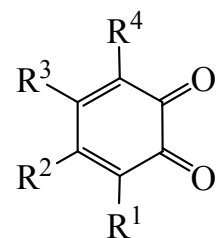
Величина E_{00} , определенная для:

^a Кристаллов при 4 К.

^b Раствора в ди-*n*-пропилэфире при 298 К.

^B В газовой фазе.

Таблица 1.2. Спектральные характеристики *орто*-бензохинонов в видимой области (толуол) [19,20,21].



R^1	R^2	R^3	R^4	$\lambda_{\pi\pi^*}(\log \varepsilon)$, нм	$\lambda_{n\pi^*}(\log \varepsilon)$, нм
Bu ^t	CH ₃ O	CH ₃ O	Bu ^t	400 (3,30)	536 (2,11)
Bu ^t	Pr ⁱ	H	Bu ^t	400	578 (2,11)
Bu ^t	Pr ⁿ	H	Bu ^t	404 (3,32)	578 (1,88)
Bu ^t	CH ₃	H	Bu ^t	395	578 (1,54)
Bu ^t	CH ₃ O	H	Bu ^t	435	565 (1,98)
Bu ^t	Ph	H	Bu ^t	412 (3,34)	595 (1,99)
Bu ^t	H	H	Bu ^t	410 (3,38)	598 (1,78)
Bu ^t	Cl	H	Bu ^t	398 (3,33)	575 (1,93)
Bu ^t	F	H	Bu ^t	398 (3,36)	566(1,78)
Bu ^t	F	F	Bu ^t	387 (3,34)	535 (1,82)
Bu ^t	Cl	Cl	Bu ^t	384 (3,20)	548 (2,05)
Bu ^t	NO ₂	H	Bu ^t	388 (3,40)	591 (1,78)
Bu ^t	CN	H	Bu ^t	388 (3,45)	592 (1,75)
Bu ^t	Et	H	Bu ^t	402	578
Bu ^t	Alyl	H	Bu ^t	400	575
Bu ^t	<i>c</i> -C ₆ H ₁₀	H	Bu ^t	400 (3,40)	580 (2,15)
Bu ^t	H	Bu ^t	NO ₂	401 (3,52)	568 (1,72)
Bu ^t	H	Bu ^t	Cl	440	575 (1,88)
Bu ^t	H	Bu ^t	H	397 (3,26)	595 (1,60)
Bu ^t	H	H	Me	397 (3,26)	583 (1,72)
Bu ^t	H	H	Pr ⁿ	416 (3,36)	592 (1,72)
Bu ^t	H	H	Pr _I	417 (3,34)	595 (1,72)
H	Bu ^t	H	H	415 (3,35)	595 (1,41)
H	CH ₃ O	CH ₃ O	H	385 (3,18)	530 (1,60)

Для *орто*-бензохинонов характерен значительный энергетический интервал между состояниями $S\pi\pi^*$ и $Sn\pi^*$, который составляет $\Delta E = E(S\pi\pi^*) - E(Sn\pi^*) \sim 25$ ккал/моль или около 1,1 эВ (рис. 1.1). Это свойство *орто*-бензохинонов предопределяет уникально широкий, захватывающий большую часть видимой области спектра (от 400 нм до 650 нм) диапазон излучения, под действием которого молекула *орто*-бензохинона возбуждается в реакционноспособное $T(n\pi^*)$ состояние. Для *орто*-хинонов с конденсированной ароматической системой, например, 9,10-фенантренхинона и 1,2-антрахинона величина ΔE составляет 0,6 и 0,48 эВ, соответственно [22]. *орто*- и *пара*-Хиноны с конденсированной ароматической системой характеризуются спектральными полосами поглощения (таблица 1.3), соответствующие разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ и запрещенным $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ синглет-синглетным электронным переходам хиноидного кольца.

Одним из параметров, характеризующих реакционную способность фотовозбужденных молекул карбонилсодержащих соединений, является энергия низшего колебательного уровня триплетного состояния. Из спектров фосфоресценции *пара*-бензохинонов известно, что введение в хиноидное кольцо заместителей (независимо от их природы) практически не оказывает влияния на величину E_{00} (таблица 1.1). *пара*-Хиноны с конденсированной ароматической системой имеют несколько большую энергию $T(n\pi^*)$ состояния (таблица 1.3). Аналогичных данных для *орто*-хинонов меньше. Известные характеристики *орто*-хинонов с конденсированной ароматической системой сведены в таблицу 1.3. Если принять, что, как и в случае *пара*-бензохинонов, введение заместителей в молекулу **Q** не оказывает существенного влияния на величину E_{00} , то энергия низшего возбужденного состояния *орто*-бензохинонов будет приблизительно равна 33 ккал/моль [26]. Таким образом, используя схему фотовозбуждения хинонов с конденсированной ароматической системой, для процесса генерации реакционноспособных триплетных состояний *орто*-бензохинонов можно сказать следующее. Молекула **o-Q**, поглощая квант света, с энергией, соответствующей синглет-синглетному $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переходу, возбуждается в $S(\pi\pi^*)$ состояние. В результате интеркомбинационной конверсии молекула **o-Q** переходит из $S(\pi\pi^*)$ состояния в низшее возбужденное триплетное состояние, которое является активным в реакциях отрыва водорода от молекул Н-доноров. Энергия

низшего возбужденного триплетного состояния приблизительно равна 33 ккал/моль [Ошибка! Закладка не определена.].

Таблица 1.3. Спектральные характеристики *орто*- и *пара*-хинонов и энергия низших колебательных уровней триплетных состояний [22].

Хинон	$\lambda_{\max} (\log \varepsilon), \text{ нм}$			E_{00} ккал/моль	Лит-ра	Растворитель
	Хиноидное	Хиноидное	Хиноидное			
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$			
1,4-Нафтахинон	257 (4,42)	(340-350)	452 (1,51)	58,0	[27]	CHCl ₃
2-Метил-1,4-нафтахинон				58,0 ^a	[27]	
1,4-Нафтахинон	257ш. (4,12)	340-450	425 ^b (1,51)	58,0 ^a	[28]	CHCl ₃
9,10-Антрахинон	263 (4,31)	(320-330) ^b	405 (1,95)	62,4 63,3	[29,30] [29]	CCl ₄ CH ₃ CN
1,2-Антрахинон	299 (4,44)	447,5 (3,64)	500 (3,1)	47,2	[30]	C ₂ H ₅ OH
9,10-Фенантрен-хинон	265 (4,49)	322 (3,62)	-	48,7	[31,32] [31]	CH ₃ OH Диоксан-гексан
1,2-Бензохинон	254 (3,04)	-	587 (1,35)	33,3	[26]	Серный эфир

^a Величина определена в газовой фазе.

^b Полоса наблюдается в растворе изookтана.

1.3. Современные представления о механизме фотопереноса атома водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.

1.3.1. Промежуточные состояния, образующиеся в ходе фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.

Перенос электрона или водорода происходит в комплексе столкновения (КС) между фотовозбужденной молекулой карбонилсодержащего соединения и молекулой донора водорода, находящейся в основном состоянии [10,34]. Термин «комплекс столкновения», используемый авторами [10], совпадает по смыслу с термином «триплетный эксиплекс»: «комплекс определенного стехиометрического состава, образованный возбужденной молекулой и одной или несколькими молекулами, находящимися в основном состоянии» [5]. Образование таких комплексов (эксиплексов) при фотовосстановлении хинонов предполагалось в большинстве работ, выполненных в 70-х – 80-х годах [35,36,37 обзоры 39,40]. Комплексы столкновения впервые были обнаружены и описаны в 1997 г Кочи с сотр. при исследовании процесса фотопереноса электрона [10] методом пикосекундного импульсного фотолиза. Фотоперенос электрона исследовали на модельной системе: хлорсодержащие *пара*-бензохиноны - полиметилбензолы в растворителях с различной полярностью. Процесс регистрировали по изменению интенсивности полос поглощения триплетно-возбужденного *пара*-бензохинона (Q^*), образующегося комплекса столкновения и продуктов его распада: ион-радикалов ($Q^{\bullet-}, DH^{\bullet+}$) и радикалов ($QH^{\bullet}, D^{\bullet}$). При импульсном облучении (25 пс) системы *пара*-бензохинон - донор водорода в спектрах поглощения сразу после окончания импульса наблюдали полосу поглощения возбужденного хинона и постепенное (за сотни пикосекунд) нарастание широкой бесструктурной полосы поглощения в ближней ИК-области, которую авторы [10] отнесли к полосе поглощения КС. Для этой полосы характерен батохромный сдвиг при усилении донорно-акцепторных свойств хинонов и полиметилбензолов [41] (рис.1.2).

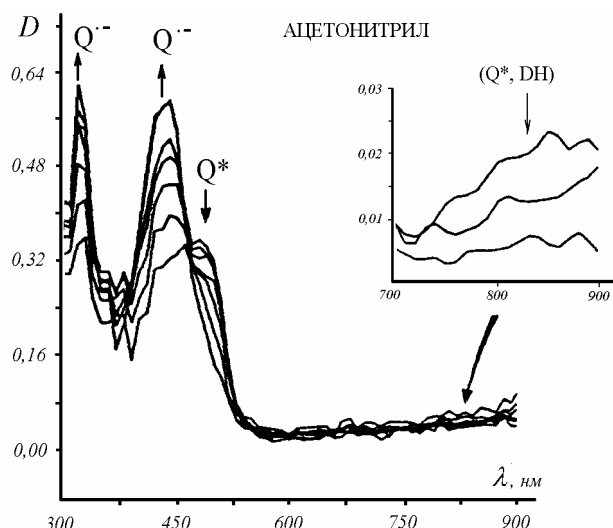


Рис. 1.2. Динамика изменения спектров поглощения промежуточных продуктов фотовосстановления *пара*-хлоранила (2×10^{-3} моль/л) в присутствии дуrola (4×10^{-2} моль/л) (ацетонитрил, $\lambda = 355$ нм, длительность импульса 10 нс) [10].

Максимальная интенсивность полосы поглощения КС наблюдалась по истечении 1 нс после окончания импульса. Далее фиксировались симбатные процессы: уменьшение полос поглощения КС и возбужденного хинона, появление и рост полос поглощения продуктов переноса электрона - ион-радикалов ($Q^{\bullet-}$) и переноса водорода - радикалов (QH^{\bullet}) с $k \sim 5,4 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. В полярном растворителе (ацетонитриле) через 200 нс в спектре наблюдаются только полосы $Q^{\bullet-}$. Квантовый выход образования анион-радикала близок к 1,0. В менее полярных растворителях, таких как CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , исчезновение полосы поглощения КС сопровождается появлением полосы в области поглощения нейтрального радикала QH^{\bullet} . Из этих результатов следует, что тушение триплетных состояний *пара*-бензохинонов полиметилбензолами протекает через образование КС, в котором в зависимости от полярности растворителя происходит перенос электрона или водорода с образованием ион-радикальной или радикальной пары (ИРП и РП, соответственно) [35,36] (схема 1.1).

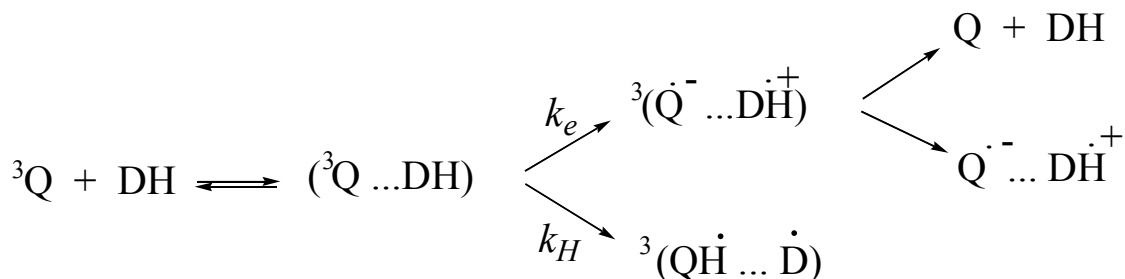


Схема 1.1.

В соответствии с этой схемой предполагается, что перенос водорода в КС происходит в одну стадию. Перенос водорода как последовательный процесс переноса электрона и протона предполагался авторами ряда работ [2,15,37-39,42,43], однако прямые доказательства такого механизма были получены сравнительно недавно при исследовании методом пикосекундного фотолиза системы бензофенон - *N,N*-диметиланилин [44,45,46] и пары бензофенон – *N,N*-диэтиланилин [47]. Показано, что фотовосстановление карбонилсодержащих соединений протекает постадийно по схеме 1.2.

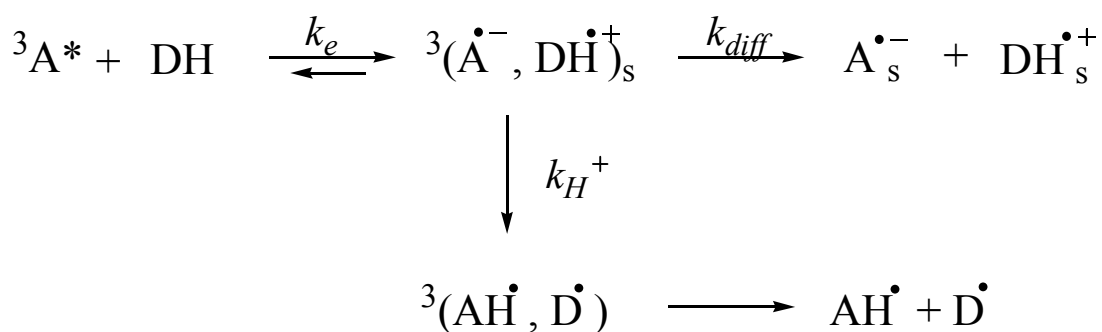


Схема 1.2.

Перенос электрона между молекулами **BP** и **DMA** (на схеме 1.2. ${}^3\text{A}^*$ и **DH** соответственно) приводит к образованию сольватированной контактной ион-радикальной пары, состоящей из анион–радикала бензофенона и катион–радикала *N,N*-диметиланилина и обозначенной на схеме 1.2. ${}^3(\text{A}^{\bullet-}, \text{DH}^{\bullet+})_{\text{s}}$. В ацетонитриле тушение возбужденного состояния бензофенона путем переноса электрона происходит с константой скорости равной $k_e = 8,3 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ [48].

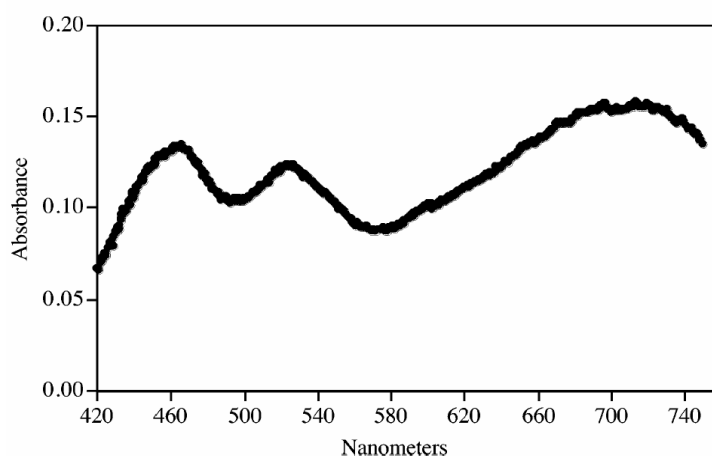


Рис. 1.3. Электронный спектр поглощения, зарегистрированный через 50 пс после окончания облучения ($\lambda=355$ нм, длительность импульса 19 пс) системы

бензофенон (2×10^{-2} моль/л) – *N,N*-диметиланилин (4×10^{-1} моль/л) в ацетонитриле [49].

В электронном спектре поглощения раствора бензофенона и *N,N*-диметиланилина в ацетонитриле (рис. 1.3) наблюдаются три полосы поглощения, соответствующие триплетному состоянию бензофенона (^3BP) ($\lambda_{\text{max}}=525$ нм), катион – радикалу *N,N*-диметиланилина ($\text{DMA}^{\bullet+}$) ($\lambda_{\text{max}}=460$ нм) и анион – радикалу бензофенона ($\text{BP}^{\bullet-}$) ($\lambda_{\text{max}}=710$ нм) [45,50]. В зависимости от полярности растворителя время образования ион-радикальной пары различно. Так в бензоле полоса поглощения анион-радикала $\text{BP}^{\bullet-}$ появляется через 100 пс, в ацетонитриле – 50 пс, а в ДМФА через 25 пс после окончания импульса [44,49]. Рис. 1.4 иллюстрирует накопление и гибель ион-радикальных пар в бензоле по изменению интенсивности полосы поглощения $\text{BP}^{\bullet-}$.

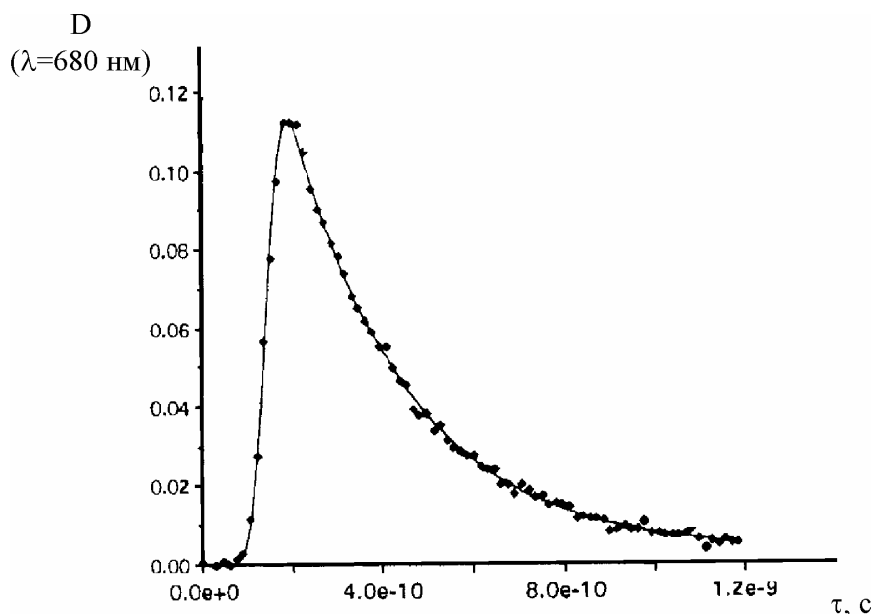


Рис. 1.4. Изменения интенсивности полосы поглощения анион-радикала бензофенона ($\lambda=680$ нм) после облучения бензольного раствора 4-хлорбензофенона (2×10^{-2} моль/л) и *N,N*-диметиланилина (4×10^{-1} моль/л) (бензол, возбуждение $\lambda=355$ нм, длительность импульса 19 пс) [44].

Из приведенных данных видно, что полоса поглощения анион-радикала бензофенона ($\lambda_{\text{max}}=680$ нм) появляется через 100 пс после окончания импульса, ее интенсивность нарастает в течение следующих 100 пс, достигает максимума и

начинает падать. Резкое уменьшение интенсивности полосы ИРП происходит в течение нескольких наносекунд. Затем интенсивность полосы ИРП в наносекундной шкале времени выходит на плато. Высота плато (остаточная концентрация ИРП) в ДМФА в 4-5 раз выше, чем в бензоле. Гибель ИРП происходит по двум направлениям: первое, за счет переноса протона и образования радикальной пары (константа скорости переноса протона k_{H^+}) и, второе, за счет процесса выхода ион-радикалов из клетки и образования сольватно-разделенной ИРП (константа скорости диффузии k_{dif}), в которой перенос протона уже невозможен из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов. Время жизни контактных ИРП составляет несколько наносекунд и меняется в зависимости от природы бензофенона. Константы скорости отдельных стадий реакции имеют следующие величины: $k_{H^+} \sim 12 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (циклогексан) [44] и $5,4 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (АН) [46]; $k_{dif} < 1,0 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (ТГФ, этилацетат, 1,2-дихлорэтан) [45], $\sim 5,0 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (циклогексан, ДМСО) [44,45] и $\sim 1,4 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (ацетонитрил) [46]. Обратный перенос электрона в 10–100 раз медленнее переноса протона [51].

Доказательством наличия стадии переноса протона при фотовосстановлении **ВР** в присутствии *N,N*-диметиланилина является кинетический изотопный эффект (КИЭ) [44,52]. Понижение скорости гибели анион-радикала бензофенона, связанное с заменой водорода на дейтерий в доноре водорода, проиллюстрировано на рисунке 1.5 для систем бензофеноны - $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ и бензофеноны - $(\text{CD}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ в бутаннитриле. Кинетический изотопный эффект более ярок для пар 4-хлор-, 4,4'-ди-фтор-бензофенонов – амин и составляет 2,1 и 2,2, соответственно. КИЭ наблюдается и в менее полярных растворителях. Отношение константы скорости переноса протона к скорости переноса дейтона для пар бензофенон - *N,N*-диметиланилин в ТГФ составляет 2,0, в бензоле – 2,4 [49].

12
6
v
считать

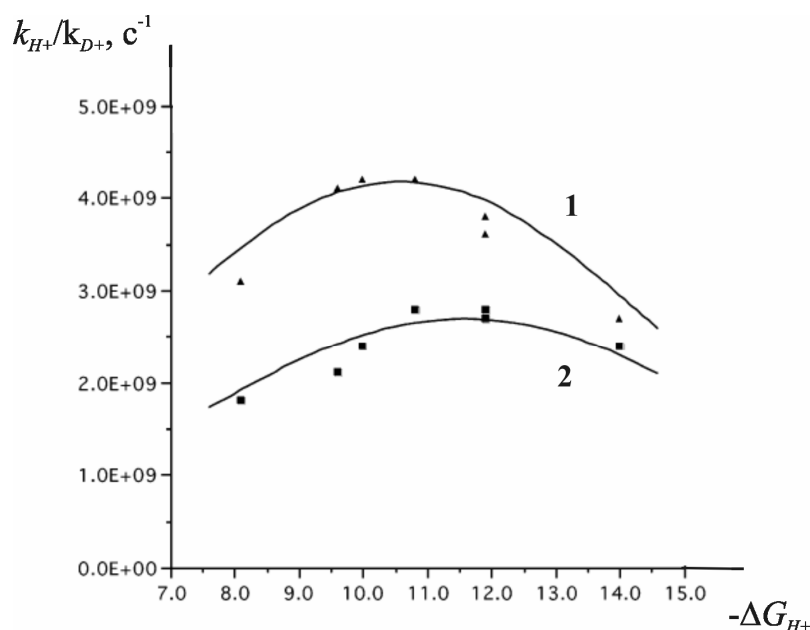


Рис.1.5. Зависимость констант скорости переноса протона (кривая 1) и переноса дейтона (кривая 2) в ион-радикальных парах, образующихся при фотовосстановлении бензофенонов в присутствии *N,N*-диметиланилина и его дейтерированного аналога $(CD_3)_2NC_6H_5$, от свободной энергии переноса протона (ΔG_{H^+}) [Ошибка! Закладка не определена.] (бутаннитрил, $\lambda=355$ нм, длительность импульса 19 пс) [52].

Авторами [44,45,49] предполагается, что перенос протона в ИРП происходит по туннельному механизму при определенной взаимной ориентации ион-радикалов (схема 1.3).

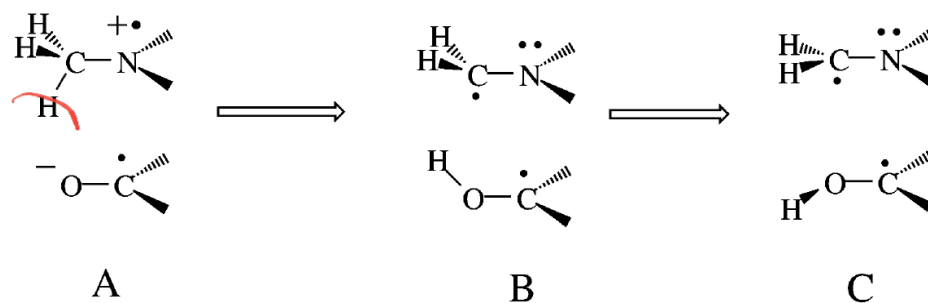


Схема 1.3.

Структура **A**, приведенная на схеме 1.3 является оптимальной для туннельного переноса протона. В результате переноса протона образуется радикальная пара, первичная конформация которой на схеме 1.3 описана структурой **B**. На следующем этапе конформация радикальной пары **B** переходит в конформацию **C**. Расчетное значение энергии состояния **B** на 3,4 ккал/моль выше энергии триплетной РП в конформации **C**, что соответствует энергии вращения О-Н связи [52]. Таким образом, процесс фотопереноса водорода состоит из ряда последовательных стадий: образование комплекса столкновения, перенос электрона с образованием ион-радикальной пары и перенос протона с образованием радикальной пары. Из многостадийности процесса фотопереноса водорода следует, что константа скорости фотовосстановления k_H является комбинацией констант скорости отдельных стадий реакции: прямого и обратного переноса электрона, переноса протона и диффузии ион-радикалов. Природа реагентов и растворителя определяет величину константы скорости переноса электрона k_e , а также k_{H+} , k_{diff} и, тем самым, оказывает влияние на эффективность реакции фотовосстановления.

1.3.2. Стадия переноса электрона.

Наиболее известной классической теорией переноса электрона является теория Маркуса [53-55]. Она получила широкое распространение из-за достаточно простого обоснования, используя которое можно объяснить и соотнести скорости симметричных и асимметричных реакций, а также легкости оценки внутренних барьеров с помощью параметров молекул и среды. Энергетическая диаграмма переноса электрона с соответствующими обозначениями приведена на рисунке 1.6.

Предполагается, что реакция протекает через образование реагирующими молекулами комплекса-предшественника (комплекса столкновения), в котором происходит процесс переноса электрона. Начальное состояние системы – комплекс столкновения и конечное состояние – состояние с переносом заряда находятся в равновесии друг с другом. В обоих состояниях молекулы вместе с координационной сферой совершают гармонические колебания друг относительно друга по нормальной координате. Поэтому сечения поверхности потенциальной

энергии состояний системы U в зависимости от ядерной конфигурации (включая внутренние колебания молекул и сольватную оболочку) описываются парабололами $E_{КС}$ и $E_{ИРП}$.

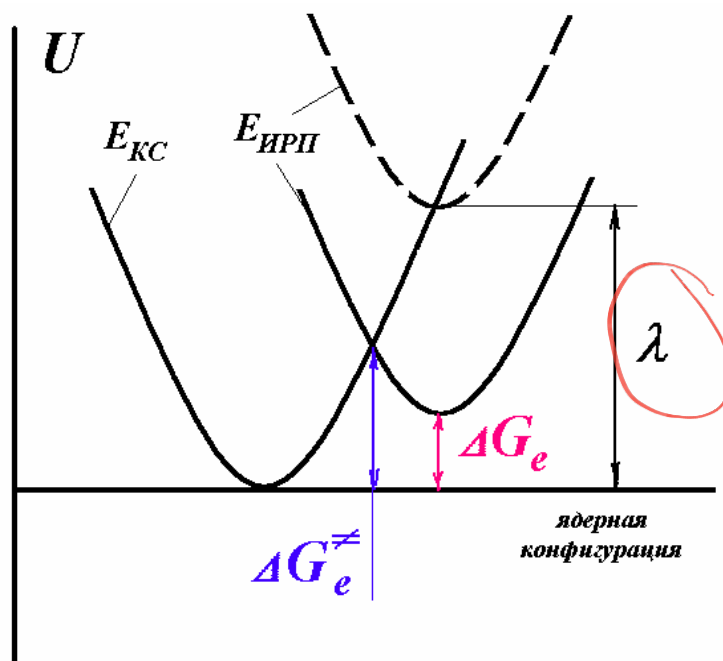


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма переноса электрона. $E_{КС}$ и $E_{ИРП}$ — поверхности потенциальной энергии нулевого порядка начального состояния системы — комплекса столкновения и состояния с полным переносом заряда — ион-радикальной пары [56].

Устойчивым конфигурациям ядер исходного и конечного состояний системы соответствуют минимумы потенциальных кривых. Для того чтобы произошел перенос электрона ядерная конфигурация исходного состояния (комплекса столкновения) должна измениться до некоторого неравновесного исходного состояния, соответствующего конфигурации также неравновесного конечного состояния. В момент переноса ядерные конфигурации начального и конечного состояний не меняются [57]. Единственно возможной областью для переноса электрона является окрестность вблизи точки пересечения потенциальных кривых. Вероятность переноса электрона зависит также от электронных факторов. Если электронного взаимодействия между двумя конфигурациями нет, то переноса электрона не будет. Если оно есть, то область переноса электрона не будет точкой пересечения диабат $E_{КС}$ и $E_{ИРП}$, она должна описываться непересекающимися

функциями. Разница энергии между минимумом кривой начального состояния и точкой пересечения кривых равна свободной энергии активации переноса электрона ΔG_e^\ddagger . При этом константа скорости реакции переноса электрона, превращающей комплекс предшественник в комплекс с переносом заряда, описывается уравнением [56]:

$$k_e = k_e^0 \exp(-\Delta G_e^\ddagger / RT) \quad (1)$$

где: k_e^0 – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор). Энергия исходного состояния системы (без переноса заряда), при координатах внутренних колебаний молекул и сольватной оболочки (координатах ядерной конфигурации) соответствующих равновесному состоянию с полным переносом заряда, называется свободной энергией реорганизации λ . Если принять, что уравнения парабол, которые описывают начальное и конечное состояния системы одинаковы, то величина ΔG_e^\ddagger будет задаваться квадратным уравнением Маркуса (2) [56]:

$$\Delta G_e^\ddagger = \lambda(1 + \Delta G_e/\lambda)^2/4 = (\lambda + \Delta G_e)^2/4\lambda \quad (2)$$

где: ΔG_e – свободная энергия переноса электрона.

Таким образом, теория Маркуса предсказывает колоколообразную зависимость константы скорости переноса электрона от свободной энергии переноса электрона $k_e = f(\Delta G_e)$ с максимумом при $\Delta G = -\lambda$.

1.3.3. Стадия переноса протона.

Авторами [44,45] рассматривается количественная модель переноса протона в контактной ион-радикальной паре, образующейся при отрыве электрона фотовозбужденной молекулой бензофенона от молекулы **DMA**. Предполагается, что процесс переноса протона идет неадиабатически по туннельному механизму. Константа скорости туннелирования определяется разницей между энергиями реагентов и продуктов ΔE . Энергия активации процесса пропорциональна квадрату

величины ΔE . Это означает, что независимо от знака ΔE функция $k=f(\Delta G_{H+})$ будет экстремальной с максимумом при:

$$(\Delta E + \Delta E_{nm}) = -E_s$$

, где ΔE - разница между энергиями реагентов и продуктов, находящимися в своем равновесном поляризованном окружении (аналогично ΔG_e в теории Маркуса); ΔE_{nm} - разница между колебательными энергетическими уровнями реагентов и продуктов реакции; E_s - энергия реорганизации растворителя (для обозначения энергии реорганизации растворителя в литературе используются символы: E_s и λ ; далее мы будем использовать символ λ , как более распространенный). Величина ΔE по сути соответствует разности энергий образования контактной ИРП и РП. Изменение red/ox характеристик реагентов приводит в основном к изменению энергии ИРП и, следовательно, к изменению величины и знака ΔE .

Эта модель используется авторами [44,45] для объяснения экстремального характера зависимости константы скорости переноса протона k_{H+} от электроноакцепторных характеристик бензофенонов, обнаруженного при исследовании фотовосстановления бензофенонов в присутствии **DMA**. С уменьшением электроноакцепторных свойств бензофенонов от 4,4'-ди-хлор-бензофенона ($E_{1/2} = -2,03$ В) до 4,4'-диметокси-бензофенона ($E_{1/2} = -2,39$ В) величина k_{H+} сначала возрастает и становится максимальной для 4-хлор-бензофенона, а затем понижается (рис. 1.7).

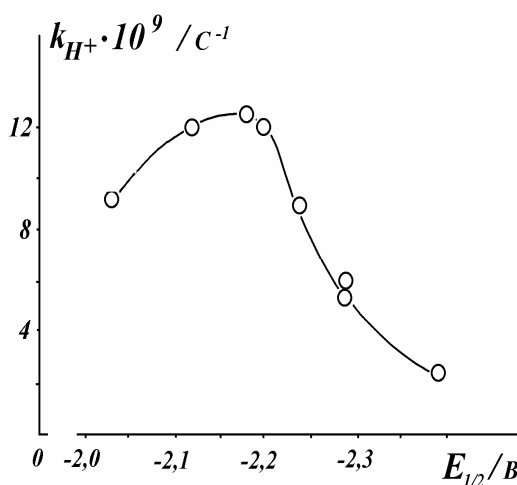


Рис. 1.7. Зависимость константы скорости переноса протона в ИРП, образующихся при фотовосстановлении бензофенонов в присутствии **DMA** в циклогексане от

потенциалов восстановления бензофенонов (график построен по экспериментальным данным, приведенным в [44]).

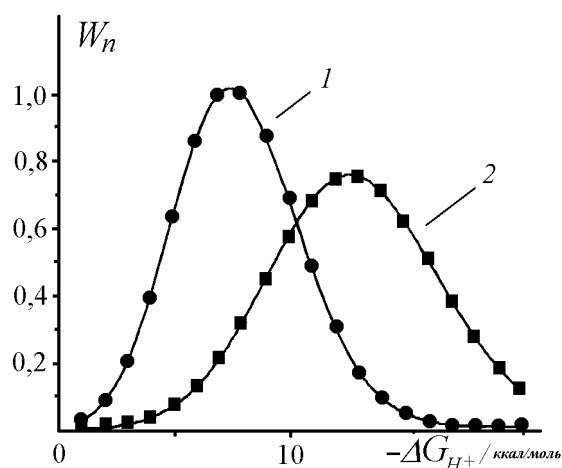
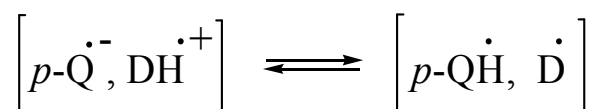


Рис. 1.8. Расчетные кривые зависимости относительной скорости переноса протона W_n от свободной энергии процесса ΔG_{H+} при значениях энергии реорганизации растворителя $E_s=2$ ккал/моль (1) и $E_s=7$ ккал/моль (2) ([44]).

Таким образом, модель предсказывает колоколообразную зависимость k_{H+} от red/ox свойств реагентов. Положение максимума должно определяться энергией реорганизации растворителя E_s . С ее увеличением (то есть, с ростом полярности растворителя) положение максимума должно смещаться в область более отрицательных величин ΔG_{H+} . Расчеты, выполненные в рамках модели Borgis – Hynes [44], которая развивает вышеизложенную модель и учитывает межмолекулярные колебания, позволили получить теоретические кривые зависимости относительной скорости переноса протона (W_n) от свободной энергии процесса (рис.1.8). В соответствии с моделью кривые имеют максимум и с увеличением E_s с 2 ккал/моль (кривая 1) до 7 ккал/моль (кривая 2) положение максимума смещается в область более отрицательных величин ΔG_{H+} .

Авторами [36], на примере системы *пара*-бензохиноны – дифениламин (**DH**), была выдвинута идея о наличии прототропного равновесия между ион-радикальной парой и радикальной парой:



Введение, например, электронодонорных заместителей в молекулу фотоакцептора или электроноакцепторных в молекулу донора водорода должно приводить к уменьшению кислотности $p\text{-QH}^\bullet$ и основности \mathbf{D}^\bullet и, тем самым, смещать равновесие в сторону РП, увеличивая константу скорости переноса протона k_{H^+} . В целом это должно приводить к увеличению k_H (или ϕ_H). Величина k_H должна возрастать с уменьшением электронно-акцепторных свойств $p\text{-Q}$ и электронно-донорных свойств \mathbf{DH} . Это предположение объясняет закономерности, наблюдающиеся при фотовосстановлении *пара*-бензохинонов дифениламином. Значения k_H уменьшаются с увеличением потенциала восстановления *пара*-бензохинона в ряду duroхинон - *пара*-хлоранил [36]. Однако результаты исследования кинетики переноса водорода при тушении триплета антантрона в присутствии анилинов и фенолов [58] не совпадают с тем, что можно было бы предположить исходя только из представлений, развиваемых в [36]. Увеличение электронно-донорных свойств анилинов и фенолов при фотовосстановлении антантрона приводит не к уменьшению константы скорости образования радикала, продукта переноса водорода на молекулу антантрона, а к её увеличению. Также в рамках данного предположения не может быть объяснена экстремальная зависимость квантового выхода фотовосстановления флуоренона в присутствии *пара*-замещённых N,N -диметиланилинов ($p\text{-X-DMA}$) [59] от σ^+ констант Гаммета *пара*-заместителей N,N -диметиланилинов.

1.3.4. Модель постадийного фотопереноса атома водорода.

Принципиальное отличие данной модели от представленных ранее состоит в том, что она рассматривает реакцию переноса водорода, учитывая все три стадии процесса: образование комплекса столкновения, перенос электрона с образованием ион-радикальной пары и перенос протона с превращением ИРП в радикальную пару (схема 1.4) [60].

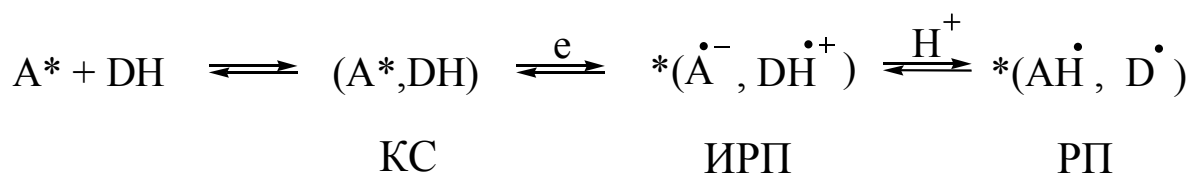


Схема 1.4.

Предполагается, что энергия КС равна энергии низшего возбуждённого триплетного состояния фотоакцептора (E_{00}). Если в серии реагентов варьируется только донор водорода, то энергия КС для всех пар реагентов серии будет равна E_{00} фотоакцептора. Известно, что E_{00} карбонилсодержащих соединений мало зависит от наличия и типа заместителей в молекуле фотоакцептора [61] (таблицы 1.1 и 1.3). Следовательно, в пределах серии фотоакцепторов, являющихся производными одного соединения, величину E_{00} можно также считать постоянной. Соответственно, и энергия КС для всей исследуемой серии будет одинаковой. В комплексе столкновения происходит перенос электрона с преобразованием КС в триплетную ион-радикальную пару $^3(A^{\bullet-}, DH^{\bullet+})$. Теория реакций переноса электрона хорошо разработана и применяется для описания бимолекулярных реакций переноса электрона [53-55]. Энергия триплетной ИРП относительно энергии комплекса столкновения равна свободной энергии переноса электрона ΔG_e . Расчёт величины ΔG_e для каждой пары реагентов проводится по уравнению Рема и Веллера (3) [62,63].

$$\Delta G_e = -\Delta E_{00} - E(A^{\bullet-}/A) + E(DH/DH^{\bullet+}) - T\Delta S_e + 3 \text{ ккал/моль} \quad (3)$$

где: ΔE_{00} - энергия синглетного или триплетного $0 \rightarrow 0$ перехода низшего возбужденного состояния карбонилсодержащего соединения; $E(A^{\bullet-}/A)$ и $E(DH/DH^{\bullet+})$ - энергии восстановления акцептора и окисления донора, численно равные электрохимическим потенциалам акцептора и донора соответственно; ΔS_e - изменение энтропии при образовании комплекса с переносом заряда (контактной ион-радикальной пары), которое для системы ароматические углеводороды (антрацен, пирен) - *N,N*-диэтиланилин составляет ≈ -18 кал/моль \cdot град. Переходя от

размерности “калории” к более удобным в данном случае “электронвольтам” для комнатной температуры (298 K) получим уравнение (4):

$$\Delta G_e = -\Delta E_{00} - E(A^{\bullet-}/A) + E(DH/DH^{\bullet+}) + 0,36 \text{ эВ} \quad (4)$$

Авторами [64] при исследовании фотореакций хинонов, ароматических кетонов, нитронафталинов, азароматических соединений в присутствии ароматических аминов и углеводов было установлено, что величина этой константы изменяется в интервале от 0,18 эВ до 0,55 эВ, в среднем составляя 0,35 эВ.

Энергия состояния с переносом заряда ΔG_e может быть положительной или отрицательной относительно энергии исходного состояния системы (комплекса столкновения). Знак и величина ΔG_e в пределах одной серии фотоакцепторов ($\Delta E_{00}=\text{const}$) и сходных по строению доноров водорода ($\Delta S_e=\text{const}$) определяется red/ox характеристиками реагентов. Диапазон изменений величины ΔG_e может составлять десятки ккал/моль. Перенос протона в ИРП приводит к образованию триплетной РП $^3(АН^{\bullet}, D^{\bullet})$. В рассматриваемой модели [60] допускается, что энергии исходного и конечного состояний системы (комплекса столкновения и триплетной радикальной пары) вырождены и равны энергии триплетного состояния фотоакцептора ΔE_{00} , условно взятой за ноль. Движущей силой реакции фотопереноса водорода является то, что триплетная РП сама по себе является промежуточным продуктом. Энергетическая диаграмма процесса приведена на рисунке 1.9., где по оси ординат отложена энергия состояний реагирующих частиц (КС, ИРП и РП), а по оси абсцисс последовательность образования этих состояний по ходу реакции (рис.1.9-а,б).

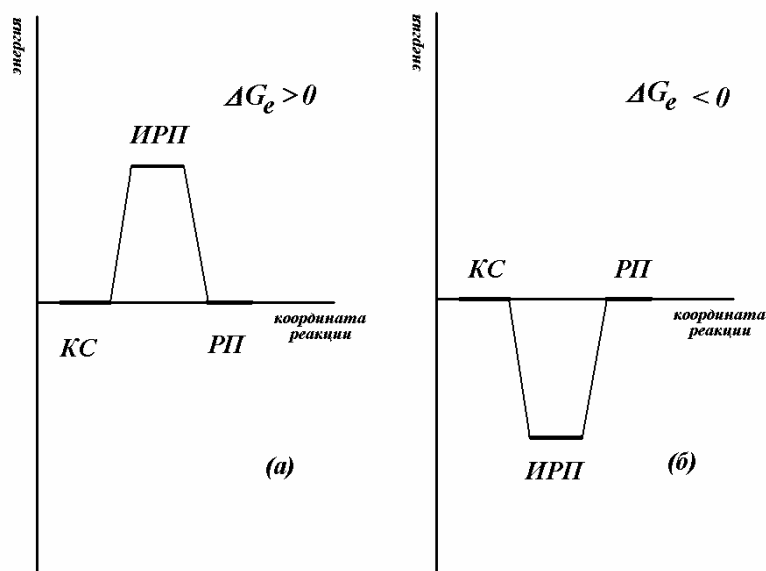


Рис. 1.9. Энергетические диаграммы реакции фотопереноса водорода при фотовосстановлении карбонилсодержащего соединения в присутствии донора водорода: а) $\Delta G_e > 0$; в) $\Delta G_e < 0$ [60].

Таким образом, энергия состояния с переносом заряда в зависимости от red/ox характеристик реагентов может быть больше, меньше или равна нулю. **При $\Delta G_e > 0$** (рис.1.9-а) кинетика реакции переноса водорода в целом будет определяться стадией переноса электрона. Величина ΔG_e задает энергию активации реакции переноса водорода $E_{a(H)}$. С уменьшением ΔG_e константа скорости реакции переноса водорода (фотовосстановления акцептора) k_H должна увеличиваться. **При $\Delta G_e < 0$** (рис.1.9-б) состояние с переносом заряда стабильнее, чем комплекс столкновения. Поэтому вслед за столкновением молекул идет перенос электрона и образуется наиболее стабильная частица $^3(A^{\bullet}, DH^{\bullet+})$. В этом случае для переноса протона и образования триплетной радикальной пары $^3(AH^{\bullet}, D^{\bullet})$ система должна иметь избыточную энергию приблизительно равную ΔG_e . То есть, кинетика переноса водорода в целом будет лимитироваться скоростью переноса протона. При уменьшении значения ΔG_e величина k_H должна уменьшаться. Таким образом, энергия активации переноса водорода пропорциональна абсолютной величине ΔG_e , то есть, $E_{a(H)} \sim |\Delta G_e|$. **При $\Delta G_e = 0$** энергия активации $E_{a(H)}$ минимальна, соответственно должна наблюдаться максимальная величина k_H . Константа

скорости фотовосстановления карбонилсодержащих соединений (k_H) зависит не только от ΔG_e , но и от природы растворителя по уравнению (5) :

$$k_H = k_0 \exp(-(\lambda + |\Delta G_e|)^2 / 4\lambda RT) \quad (5)$$

Энергия реорганизации λ величина аддитивная и состоит из двух частей λ_{in} и λ_{out} [56]. Первая относится к внутренним колебаниям двух реагентов («внутрисферное» взаимодействие), вторая к переполаризации растворителя («внешнесферный» вклад). Вклад λ_{in} связан с различными длинами связей и частотами колебаний окисленных и восстановленных форм молекул реагентов. Поэтому в пределах серии однотипных реагентов величина λ_{in} должна оставаться постоянной и не зависеть от растворителя. Энергия, необходимая для реорганизации сольватной оболочки вне координационной сферы реагентов λ_{out} , связана с изменением атомной и ориентационной поляризации среды и задается уравнением (6) [56]:

$$\lambda_{out} = e^2(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)(1/2a_A + 1/2a_{DH} - 1/d) \quad (6)$$

где: e – заряд электрона; ϵ_∞ - оптическая (высокочастотная) диэлектрическая проницаемость равная квадрату коэффициента преломления света в среде n_D^2 ; ϵ_0 – статическая диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая проницаемость в постоянном поле); a_A и a_{DH} – радиусы акцептора и донора соответственно; d – расстояние между центрами в комплексе в момент столкновения при переносе электрона. Из уравнения (6) следует, что величина λ_{out} определяется диэлектрическими характеристиками среды и должна увеличиваться с увеличением полярности растворителя. Изменение величины λ при переходе от одного растворителя к другому вызывает изменение k_H . Количественное соотношение между константами скорости фотовосстановления в двух различных растворителях $k_H(S_1)/k_H(S_2)$ можно описать уравнением (7):

$$k_H(S_1)/k_H(S_2) = \exp((\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_1\lambda_2 - \Delta G_e^2) / 4\lambda_1\lambda_2 RT) \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что если увеличение полярности растворителя сопровождается ростом λ (за счет «внешнесферного» вклада), то константа

скорости фотовосстановления должна уменьшаться. Таким образом, энергетический барьер реакции фотопереноса водорода имеет двоякую природу. В зависимости от red/ox характеристик реагентов кинетика реакции определяется либо стадией переноса электрона (при $\Delta G_e > 0$), либо стадией переноса протона (при $\Delta G_e < 0$). В соответствии с природой скорость - лимитирующей стадии, брутто-константа скорости реакции переноса водорода k_H определяется константой скорости либо переноса электрона k_e либо протона k_{H+} . Природа скорость - определяющей стадии процесса меняется при равенстве энергий активации переноса электрона и протона. Качественное рассмотрение зависимостей k_e и k_{H+} от свободных энергий переноса электрона и протона (ΔG_e и ΔG_{H+}) приводит к ряду следствий.

Следствие № 1. Константа скорости фотовосстановления фотоакцепторов водорода в присутствии доноров водорода k_H является функцией свободной энергии переноса электрона ΔG_e , которая может быть вычислена по табличным данным в соответствии с уравнением (4).

Следствие № 2. Зависимость $k_H = f(\Delta G_e)$ имеет экстремальный характер с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$ независимо от природы реагентов. Кривая $k_H = f(\Delta G_e)$ включает в себя две ветви, каждая из которых отражает преимущественный вклад той или иной стадии реакции в кинетику процесса переноса водорода в целом. Правая ветвь кривой $k_H = f(\Delta G_e)$ определяется зависимостью константы скорости переноса электрона k_e от ΔG_e . Левая ветвь кривой $k_H = f(\Delta G_e)$ определяется зависимостью константы скорости переноса протона k_{H+} от ΔG_e .

Следствие № 3. Увеличение полярности растворителя, сопровождающееся ростом энергии реорганизации, приводит к уменьшению значений k_H . В соответствии с различной природой стадии, лимитирующей скорость реакции, отклик правой и левой ветвей кривой $k_H = f(\Delta G_e)$ на изменение природы растворителя будет различным. При $\Delta G_e = 0$ изменение k_H при переходе от одного растворителя к другому подчиняется уравнению:

$$\ln k_{H (\Delta G_e=0)} = A - B (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) \quad (8)$$

где: $A = \ln k_0 - \lambda_{\text{in}}/4RT$; $B = e^2(1/2a_A + 1/2a_{\text{DH}} - 1/d)/4RT \quad (9)$

Если увеличение полярности растворителя сопровождается ростом λ , то величина $\ln k_H$ ($\Delta G_e=0$) должна уменьшаться пропорционально росту $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$. В любом случае можно утверждать, что с увеличением полярности среды константа скорости фотовосстановления при $\Delta G_e=0$ не должна возрастать.

Данная модель была предложена для объяснения экстремального характера зависимости квантового выхода фотовосстановления флуоренона в присутствии *p*-X-DMA [59] от σ^+ констант Гаммета *para*-заместителей *N,N*-диметиланилинов. И апробирована на серии пространственно-затрудненных *орто*-бензохинонов в присутствии *para*-замещенных *N,N*-диметиланилинов [20]. Обнаружено, что свободная энергия переноса электрона ΔG_e от молекулы амина на фотовозбужденную молекулу карбонилсодержащего соединения является параметром, характеризующим реакцию и определяющим скорость процесса фотовосстановления (переноса водорода). Графики зависимости k_H от ΔG_e для пар *орто*-хинон – амин приведены на рисунке 1.10.

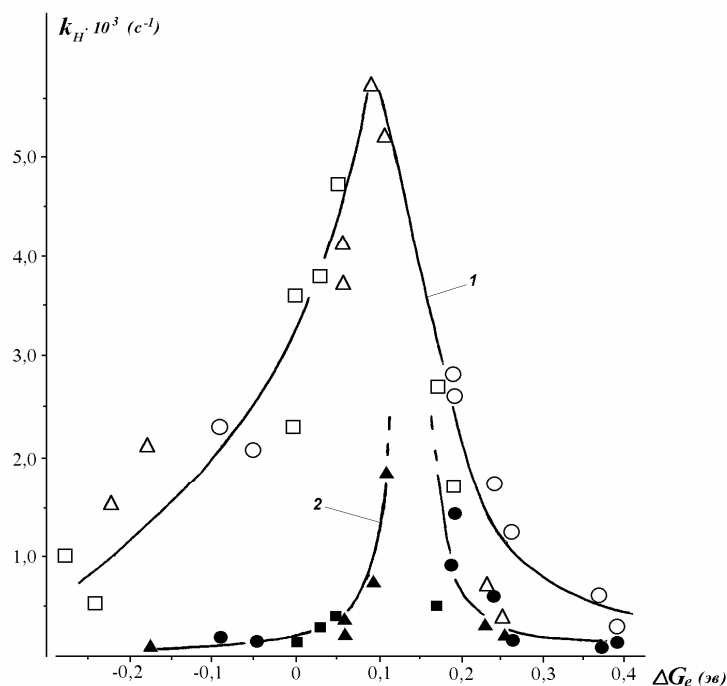


Рис. 1.10 Зависимость константы скорости фотовосстановления *орто*-бензохинонов от свободной энергии переноса электрона в присутствии *N,N*-диметил-*para*-толуидина (квадрат), *N,N*-диметиланилина (кружок), 4-(*N,N*-диметиламино)бензальдегида (треугольник) в толуоле (1) и ацетонитриле (2) при 298 К [20].

Кривые $k_H=f(\Delta G_e)$ имеют ярко выраженные максимумы: при $\Delta G_e \sim 0,1$ эВ в толуоле и при $\Delta G_e \sim 0,15$ эВ в ацетонитриле. При движении по координате ΔG_e в сторону уменьшения значений ΔG_e величина k_H последовательно возрастает до максимальной и при переходе в область отрицательных значений ΔG_e скорость фотовосстановления резко падает. Таким образом, величина константы скорости фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии серии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов является функцией свободной энергии переноса электрона ΔG_e . Кривые зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$ являются экстремальными, максимум находится в области $\Delta G_e \sim 0$. Увеличение полярности растворителя при переходе от толуола к ацетонитрилу, что в рамках предлагаемой модели соответствует увеличению λ (рис. 1.10, кривые 1, 2), приводит к уменьшению k_H при сохранении экстремальной зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$ со сдвигом максимумов.

1.4. Факторы, влияющие на скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений и на выход продуктов фотопереноса электрона и водорода.

1.4.1. Влияние природы реагентов на эффективность фотовосстановления хинонов.

Одним из факторов, влияющим на эффективность фотовосстановления является расстояние между реакционными центрами молекул реагентов в комплексе столкновения [34]. Введение объемных заместителей в молекулы реагентов должно приводить к увеличению расстояния между ними в комплексе столкновения и соответствующему уменьшению вероятности полного переноса электрона.

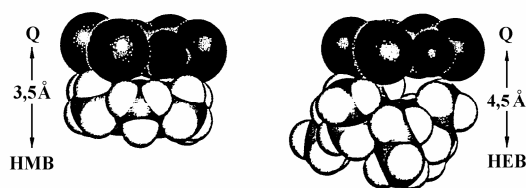


Рис.1.11. Модели комплексов столкновения между *пара*-хлоранилом и гексаметил-бензолом и гексаэтилбензолом [34].

На рисунке 1.11 показано, что замена в алкиларене метильных групп на этильные приводит к увеличению минимального расстояния между плоскостями колец хинона и ДН до 4,5 Å. Увеличение минимального расстояния между молекулами в КС на 1 ангстрем приводит к резкому изменению кинетических параметров переноса электрона. В хлористом метиле константа скорости переноса электрона в паре *para*-хлоранил - гексаэтилбензол в 30 раз меньше, чем в паре *para*-хлоранил - гексаметилбензол [34]. Одновременно значительно сокращается время жизни КС и уменьшается $K_{КС}$ до величин $\ll 1$.

Вторым фактором, определяющим кинетику реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений, является red/ox характеристики хинона и донора водорода. Непосредственное наблюдение КС [10] показало, что скорость его образования определяется природой обоих реагентов и растворителя. Литературные данные о влиянии red/ox характеристик реагентов на кинетику процесса фотовосстановления в целом для хинонов достаточно противоречивы. Авторами [39] показано, что по мере уменьшения электроноакцепторной способности ряда *para*-бензохинонов от +0,01 В (*para*-хлоранил) до -0,84 В (дурохинон) в присутствии дифениламина происходит увеличение скорости фотовосстановления хинона. При фотовосстановлении *para*-бензохинонов в присутствии диэтиламина в ацетонитриле также наблюдается линейная зависимость отношения квантовых выходов фотопереноса водорода и электрона φ_H/φ_e от потенциалов восстановления хинонов $E_{1/2}$ [36,65] (рис. 1.12). Потенциалы восстановления *para*-бензохинонов (относительно насыщенного каломельного электрода) взяты из [66].

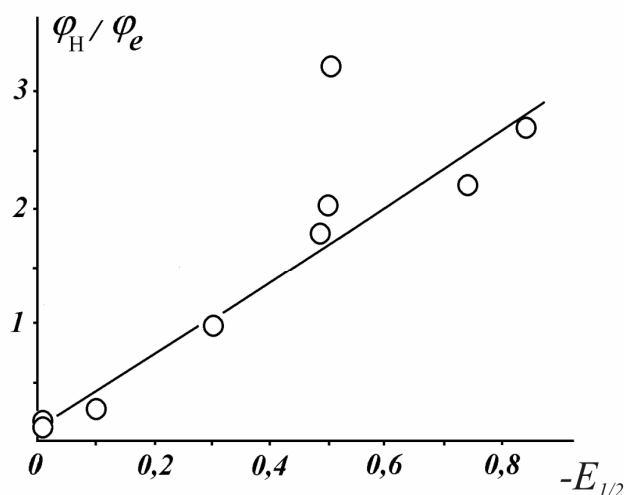


Рис. 1.12. Зависимость отношения квантовых выходов переноса водорода и электрона (ϕ_H/ϕ_e) при фотовосстановлении *пара*-бензохинонов в присутствии дифениламина в ацетонитриле от потенциала восстановления хинонов ($-E_{1/2}$) (для наглядности экспериментальные данные работы [39] приведены нами в графическом виде).

Снижение электронно-акцепторных свойств хинона ускоряет процесс фотовосстановления. (Выпавшая из зависимости точка относится к незамещенному бензохинону-1,4.) Аналогичные результаты были получены при исследовании тушения триплетов *пара*-бензохинонов (2,6-ди-фенилбензохинон-1,4, 2,6-ди-фенил-3-хлорбензохинон-1,4, 2,6-ди-фенил-3,5-ди-хлорбензохинон-1,4 и 2,4,5,6-тетра-хлорбензохинон-1,4) в присутствии 4-фениланилина. При переходе от *пара*-хлоранила к 2,6-ди-фенилбензохинону-1,4 константа скорости образования нейтральных радикальных продуктов увеличивается более чем в 30 раз [67]. С другой стороны, в [58] при тушении триплетного состояния антантрона анилинами или фенолами зарегистрировано увеличение константы скорости образования радикала (продукта переноса водорода) k_H при уменьшении потенциала окисления Н-донора. Зависимость $\lg k_H$ от потенциалов окисления анилинов $\lg k_H = f(E_{1/2})$ является линейной и возрастает в исследованном интервале значений $E_{1/2}$ от +1,45 В до +0,9 В. Для фенолов зависимость $\lg k_H = f(E_{1/2})$ также линейна и возрастает в интервале значений $E_{1/2}$ от +1,7 В до +1,3 В и далее при $E_{1/2} < 1,3$ В выходит на плато.

Для ряда *орто*-бензохинонов также наблюдается общая тенденция к повышению скорости фотовосстановления в присутствии третичных аминов с ростом электронно-акцепторных свойств хинонов [68]. Повышение электронодонорной способности аминов при переходе от первичных и вторичных алифатических аминов к триалкил- и особенно к диалкиламинам приводит к увеличению эффективности, а следовательно, и скорости фотовосстановления (таблица 1.4).

Таблица 1.4. Относительные константы скорости фотовосстановления 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 в присутствии аминов (толуол, 25 °C) [20].

Амин	k_H (отн. ед.)
n-BuNH ₂	0,006
Et ₂ NH	0,021
Et ₃ N	0,15
Ph ₃ N	0,00
N(CH ₂ CH ₂) ₃ N	0,00
Ph ₂ NCH ₂ Ph	0,33
PhN(Me) ₂	0,81
<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ N(Me) ₂	1,00

Однако, в присутствии таких третичных аминов как трифениламин и триэтилендиамин фотовосстановления *о*-Q не происходит. Это означает, что для реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов существуют два ограничения на состав и молекулярное строение амина. Во-первых, молекула амина должна содержать α -атом Н, чего нет в Ph₃N. Во-вторых, как и для диарилкетонов [69] должна быть отличная от нуля вероятность того, что ось связи С-Н α -атома углерода и ось неподеленной электронной пары атома азота будут лежать в одной плоскости. Второе условие не выполняется для триэтилендиамина, строение которого исключает копланарность какой-либо С-Н связи метиленовых групп и неподеленной электронной пары на азоте (рис.1.13). Это третий, стереохимический фактор, определяющий кинетику реакции фотовосстановления.

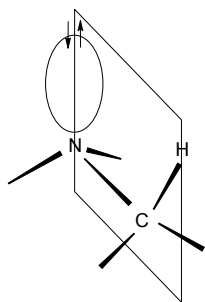


Рис.1.13. Строение донора водорода, при котором происходит наиболее эффективное фотовосстановление *o*-Q.

Систематическое исследование влияния природы *орто*-хинонов на скорость их фотовосстановления [20] показало, что зависимость константы скорости фотовосстановления пространственно - затрудненных *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных диметиланилинов от red/ox характеристик хинонов ($E_{1/2}(\text{Q}^{\bullet-}/\text{Q})$) не линейна (рис.1.14). Обнаружено, что точки, отвечающие фотовосстановлению соединений, потенциалы восстановления которых изменяются от -0,53 (4-*изо*-пропил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2) до -0,06 В (4-циано-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2) в присутствии **DMA**, укладываются на кривую с отчетливым максимумом. Таким образом, изменение скорости фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии аминов при увеличении $-E(\text{Q}^{\bullet-}/\text{Q})$ носит экстремальный характер [20], а не меняется симбатно электронно-акцепторным свойствам *орто*-хинонов, как считалось раньше [20,36,39].

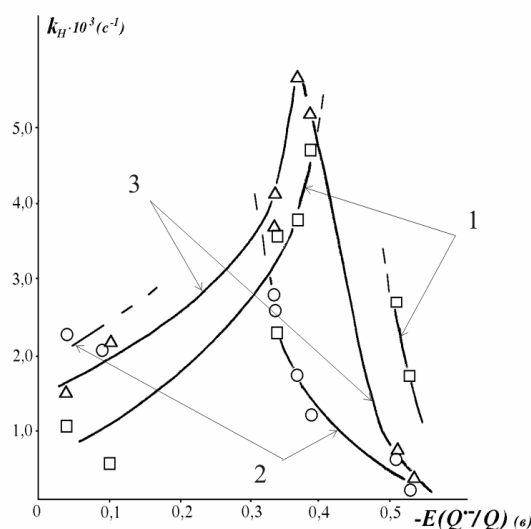


Рис.1.14. Зависимость константы скорости фотовосстановления *орто*-бензохинонов от их потенциала восстановления $E(\text{Q}^{\bullet-}/\text{Q})$ в присутствии *N,N*-диметил-*пара*-толуидина (1), *N,N*-диметиланилина (2), 4-(*N,N*-диметиламино)бензальдегида (3) (толуол, 298 К) [20].

Аналогичный экстремальный характер присущ зависимости константы скорости переноса протона k_{H^+} в ион-радикальной паре от электронно-акцепторных характеристик бензофенонов при фотовосстановлении в присутствии **DMA** [44] (рис. 1.7). При последовательном уменьшении электроноакцепторных свойств бензофенонов от 4,4'-ди-хлор-бензофенона ($E_{1/2}=2,03$ В) до 4,4'-ди-метокси-бензофенона ($E_{1/2}=2,39$ В), величина k_{H^+} сначала возрастает и становится максимальной для 4-хлор-бензофенона, а затем падает.

Зависимость квантового выхода φ_H и константы скорости фотовосстановления флуоренона в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов [40,59] от σ^+ констант Гаммета *пара*-заместителей **DMA** носит экстремальный характер (рис.1.15).

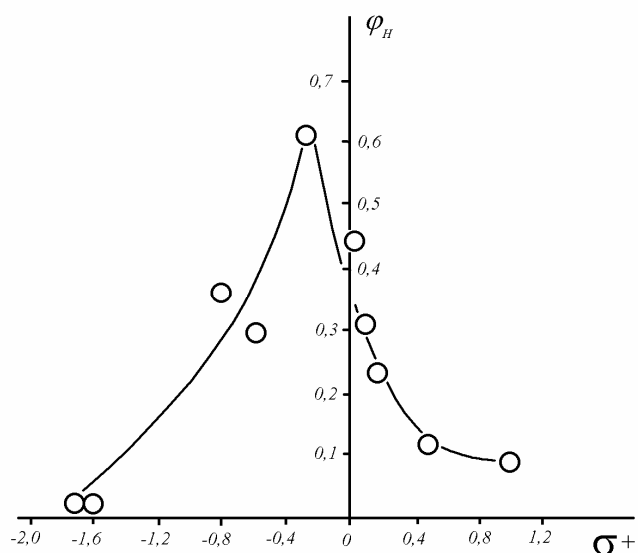


Рис.1.15. Зависимость квантового выхода фотовосстановления флуоренона в присутствии *N,N*-диметиланилинов от σ^+ констант Гаммета *пара*-заместителей *N,N*-диметиланилина (кривая построена по данным, приведенным в [59]).

С увеличением электронно-донорных свойств *p*-X-DMA в ряду от *p*-CN-DMA до *p*-CH₃-DMA (значения σ^+ меняются от +1,0 до -0,31) величина φ_H флуоренона растет; при дальнейшем увеличении электронодонорной способности амина от *p*-CH₃-DMA до *p*-(CH₃)₂N-DMA (σ^+ от -0,31 до -1,70) величина φ_H падает. Максимальное значение φ_H наблюдается для пары флуоренон – *N,N*-диметил-*пара*-толуидин.

Таким образом, эффективность фотовосстановления акцепторов электрона в

присутствии аминов зависит от red/ox потенциалов обоих компонентов фотореакции. Принципы оптимизации состава пар фотоакцептор – Н-донор по наибольшей эффективности фотопереноса водорода предложены в описанной выше модели постадийного фотопереноса атома водорода [60] (следствие 2).

1.4.2. Влияние природы растворителя на скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений.

Прямое наблюдение за поведением КС между молекулами фотовозбужденного *пара*-бензохинона и полиметилбензола показало, что полярность растворителя определяет направление трансформации КС. В хлороформе КС превращается в РП (идет процесс переноса водорода), а в ацетонитриле КС превращается в ИРП (перенос электрона) [10]. В [52] на примере пары 4,4'-диметокси-бензофенон – *N,N*-диметиланилин методом пикосекундного фотолиза было показано, что увеличение полярности растворителя от циклогексана до пентаннитрила повышает скорость тушения триплетно-возбужденного бензофенона (рис. 1.16).

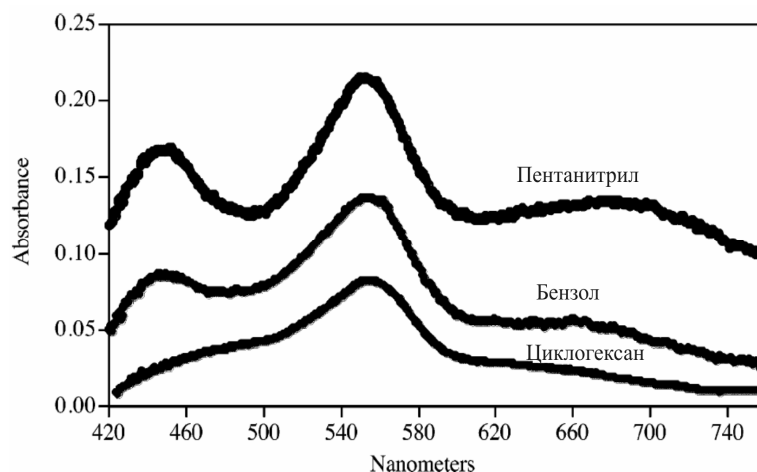


Рис. 1.16. Электронный спектр поглощения, зарегистрированный через 50 пс после окончания облучения ($\lambda=355$ нм, длительность импульса 19 пс) реакционной пары 4,4'-диметокси-бензофенон (2×10^{-2} моль/л) - *N,N*-диметиланилин (4×10^{-1} моль/л) в циклогексане, бензоле и пентаннитриле [52].

Через 50 пс после окончания облучения электронный спектр реакционной смеси 4,4'-диметокси-бензофенон - *N,N*-диметиланилин в циклогексане содержит только полосу поглощения триплетно-возбужденного бензофенона ($\lambda=550$ нм). Увеличение полярности растворителя приводит к появлению в спектре полос поглощения, относящихся к катион – радикалу **DMA** (450 нм) и анион – радикалу бензофенона (690 нм).

На рисунке 1.17 приведены результаты исследования реакции duroхинона с дифениламином методом импульсного фотолиза [65]. Установлено, что в бензоле с высоким выходом образуется радикал $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ (полоса поглощения $\lambda_{\text{max}}=770$ нм), в ацетонитриле наряду с $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ образуется и $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet+}$ (полоса поглощения $\lambda_{\text{max}}=680$ нм), в метаноле выход $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet+}$ больше по сравнению с ацетонитрилом. Аналогичный результат был получен авторами [36] при исследовании тушения триплетов 14-ти *пара*-бензохинонов дифениламином в бензоле, бензонитриле и ацетонитриле. Во всех случаях увеличение полярности растворителя приводило к росту квантового выхода продукта переноса электрона - ион-радикала $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet+}$.

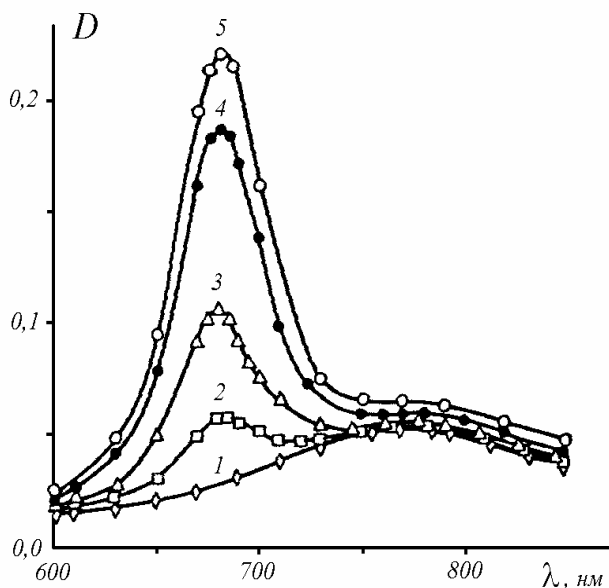


Рис.1.17. Спектры поглощения промежуточных продуктов, полученных при импульсном фотолизе 2,6-ди-фенил-3-хлор-бензохинона-1,4 в присутствии дифениламина: 1 – бензол; 2 – смесь бензола с бензонитрилом (50 об. %); 3 – смесь бензола с бензонитрилом (65 об. %); 4 – бензонитрил; 5 – ацетонитрил. Полоса поглощения $\lambda_{\max}=680$ нм соответствует $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet+}$; полоса поглощения $\lambda_{\max}=770$ нм соответствует $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet}$ (по данным [64]).

Квантовый выход фотопереноса водорода при тушении триплета бензофенона производными *N,N*-диметиланилина в бензоле также уменьшается при небольших добавках метанола [67]. При исследовании тушения триплетов *para*-хлоранила и 9,10-антрахинона в присутствии индола и его производных в различных растворителях было установлено, что выход ион-радикалов возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды, стремясь к постоянному значению при больших ϵ [70]. Авторами [44,52] методом пикосекундного лазерного фотолиза исследовалось влияние полярности растворителя на константу скорости переноса протона k_{H^+} в ИРП от свободной энергии переноса протона ΔG_{H^+} . В неполярных растворителях (циклогексан, бензол) зависимость $k_{\text{H}^+}=f(\Delta G_{\text{H}^+})$ носит экстремальный характер. С увеличением полярности растворителя (ДМФА) экстремальный характер кривой становится менее выраженным (рис.1.18).

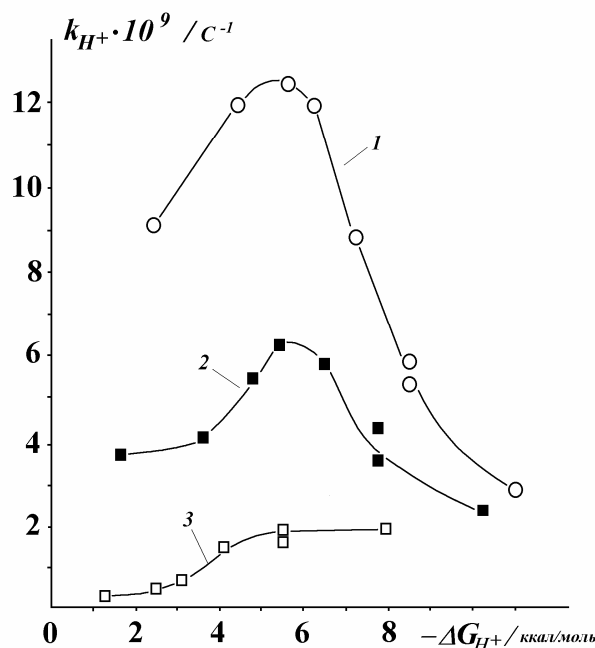


Рис.1.18. Зависимость константы скорости переноса протона k_{H+} в ИРП, образующейся при тушении триплетов бензофенонов молекулой **DMA** от свободной энергии переноса протона ΔG_{H+} : 1) циклогексан; 2) бензол; 3) ДМФА (кривые построены по экспериментальным результатам, приведенным в [44]).

Наличие максимума в зависимости $k_{H+}=f(\Delta G_{H+})$ означает, что, начиная с некоторого значения ΔG_{H+} (с дальнейшим ростом экзотермичности процесса переноса протона), энергия активации реакции ΔG_{H+}^{\ddagger} начинает увеличиваться. Причем, чем меньше полярность растворителя, тем сильнее эффект. В целом, увеличение полярности растворителя приводит к значительному снижению величины k_{H+} . Аналогично поведение эффективной (суммарной) константы скорости фотовосстановления k_H орто-бензохинонов при смене растворителя [20]. При переходе от толуола к ацетонитрилу экстремальный характер зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$ сохраняется со сдвигом максимумов, при этом значения k_H уменьшаются (рис. 1.10).

Из вышесказанного следует, что в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в присутствии Н-доноров всегда существует определенная вероятность образования продуктов переноса и электрона, и водорода. С ростом полярности растворителя вероятность образования ион-

радикальных продуктов увеличивается, но это не всегда сопровождается симбатным снижением выхода продуктов переноса водорода. При этом скорость фотовосстановления карбонилсодержащих соединений снижается с увеличением полярности растворителя.

1.5. Продукты фотовосстановления *орто*-хинонов различными Н-донорами.

Продукты реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений образуются по радикальному механизму, например, в соответствии со схемой 1.5, описывающей фотовосстановление бензофенона и его аналогов [11]. Триплетно-возбужденная молекула карбонилсодержащего соединения отрывает водород от Н-донора с образованием триплетной радикальной пары, которая распадается на свободные радикалы. Кетильные радикалы могут рекомбинировать с радикалами, образованными Н-донорами в результате отрыва атома водорода, (путь *а*), взаимодействовать друг с другом (путь *б*) или диспропорционировать (путь *в*).

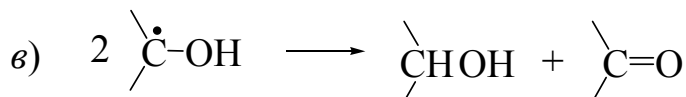
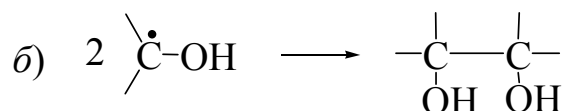
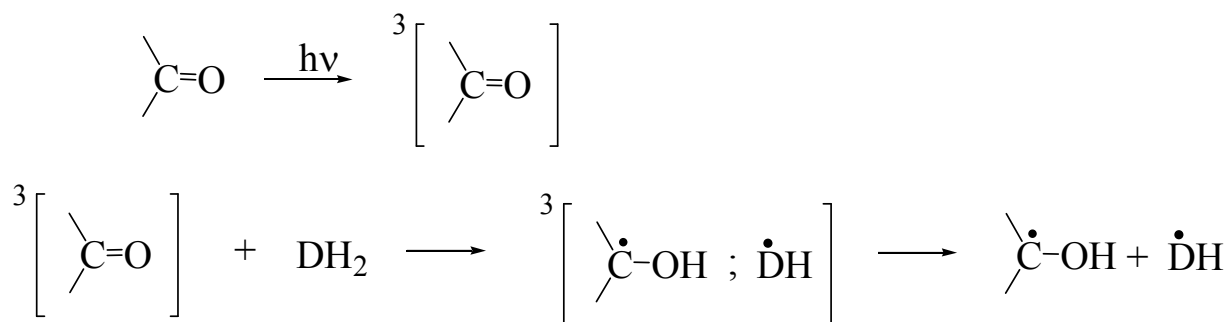


Схема 1.5.

При фотовосстановлении диарилкетонов, ацетофенонов, бензальдегидов и некоторых алифатических кетонов образующийся кетильный радикал, как правило, димеризуется (схема 1.5, путь б). Исходные Н-доноры дегидрируются: углеводороды до олефинов и димеров; спирты дают соответствующие альдегиды и кетоны; кроме того, образуются аддукты состава 1:1 – ацилгидрохиноны или моноэфиры гидрохинонов (в основном в том случае, когда Н-донорами являются альдегиды) [71].

1.5.1. Механизм образования продуктов фотореакции *орто*-хинонов.

Наиболее детально исследованы продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии различных доноров водорода. При УФ-облучении раствора **PQ** в среде Н-донора (ArCH_2R) в спектрах ЯМР появляется усиленный сигнал поглощения в области протона метиновой группы фотоаддукта (на схеме 1.6 протон, обуславливающий ХПЯ, подчеркнут), который исчезает с прекращением облучения. Из чего авторами сделан вывод о том, что процесс фотовосстановления хинона протекает через стадию образования триплетной радикальной пары. Фотовосстановление **PQ** в толуоле, этилбензоле и дифенилметане приводит к образованию соответствующих кетолов (схема 1.6, продукт 1) [72]. Методом ХПЯ исследовалось фотовзаимодействие **PQ** с флуореном, ксантеном, 9,10-дигидроантраценом и также было установлено, что реакция протекает через образование триплетной РП с последующей рекомбинацией радикалов до кетолов [73]. Аналогичный результат был зафиксирован и при изучении фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии эфиров PhCH_2OR ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$, Ph и *para*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{Ph}$) [74]. В этом случае конечным продуктом являлся не кетол, а фенолэфир (схема 1.6, продукт 2). Таким образом, несмотря на идентичность первичного акта фотореакции, природа образующихся продуктов фотовосстановления **PQ** определяется строением донора водорода.

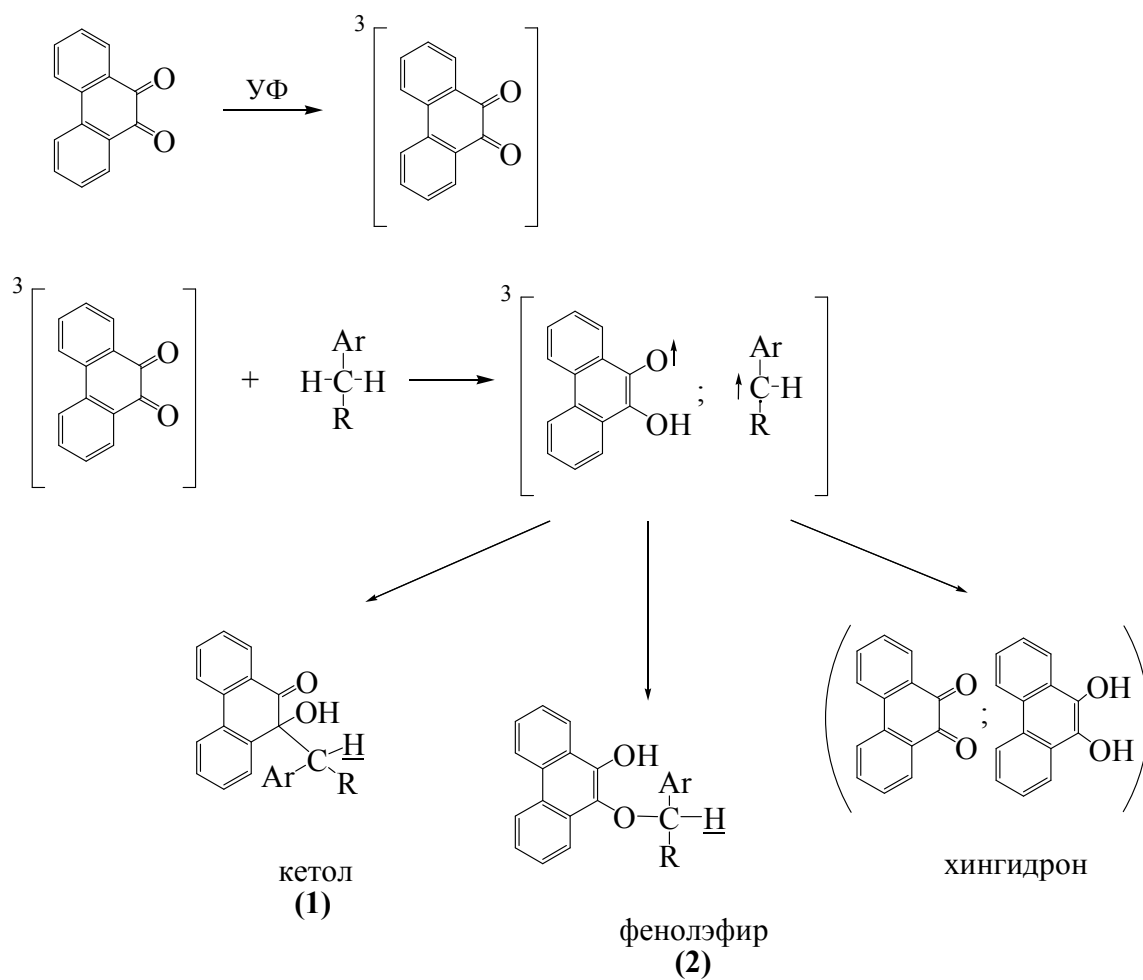


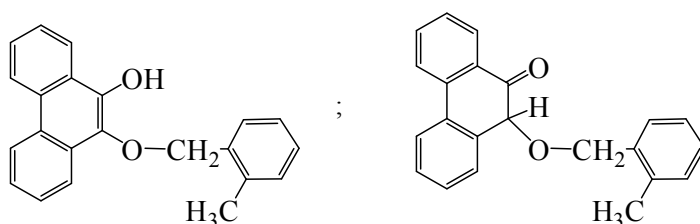
Схема 1.6.

1.5.2. Фотовосстановление хинонов в присутствии углеводов.

Фотовосстановление *орто*-хинонов углеводородами приводит к образованию как кетолов, так и фенолэфиров. [2,3,75,76]. Соотношение кетолов и фенолэфиров (схема 1.6), образующихся при фотовосстановлении *орто*-хинонов в присутствии алкиларенов определяется характером заместителя в *пара*-положении к метильной группе, от которой отрывается водород [2]. Доля кетолола возрастает с увеличением электронодонорной способности заместителя вследствие дефицита электронов при углеродном и избытка при кислородном атомах семихинона.

Облучением 9,10-фенантренхинона [3,77] и тетрахлор-бензохинона-1,2 [3] в бензоле, наряду с соответствующими пирокатехинами и дифенилом, получены монофениловые эфиры пирокатехинов. Шенберг сообщает, что при длительном (в течение нескольких месяцев) облучении солнечным светом растворов **PQ** в *орто*-

или *para*-ксилоле или 1,2,4-триметилбензоле (псевдокумоле) также фиксируются продукты присоединения, которым приписаны следующие структуры [75]:



Строение продуктов присоединения подтверждается данными ИК-спектроскопии. Продукт присоединения, полученный из 9,10-фенантренина и *para*-ксилола, не реагирует с диазометаном, что объясняется авторами значительным преобладанием кетоформы.

При облучении в тех же условиях раствора 9,10-фенантренина в толуоле, *m*-ксилоле или мезитиле образуются фенантренингидрохинон (схема 1.6), окрашенный в черный цвет, продукт диспропорционирования 9-оксифенантрениноксильных радикалов [75]. Фотовзаимодействие 9,10-фенантренина с такими алкиларенами, как *ortho*-производные толуола, приводит к образованию в качестве основных продуктов соответствующие кетоны (схема 1.7) [78].

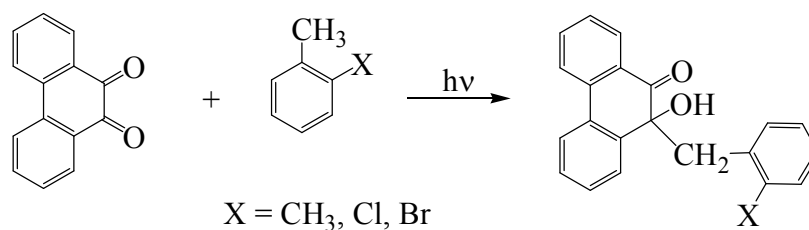


Схема 1.7.

В фотореакциях *ortho*-хинонов с олефинами главными являются продукты циклоприсоединения (реакция Шенберга) - дигидродоксины и оксетаны [11]. Так, 3,4,5,6-тетра-хлорбензохинон-1,2 (*ortho*-хлоранил) и **PQ** образуют соответствующие производные 1,4-диоксина при облучении в присутствии 1,2-дифенилэтилена [75] и циклоалкенов C_{6-12} [79]. В реакции **PQ** с *цис*- и *транс*-2-

Относительно продуктов фотовосстановления других *орто*-хиноидных соединений в присутствии углеводов известно значительно меньше. Камфорохинон (1,7,7-триметилби-цикло[2,2,1]гептан-2,3-дион) в присутствии *орто*- и *пара*-ксилолов фотовосстанавливается до соответствующих кетолов [81].

Литературных данных о фотовосстановлении *орто*-бензохинонов в присутствии углеводов не найдено.

1.5.3. Фотовосстановление хинонов в присутствии Н-доноров, содержащих гетероатом.

Главное отличие фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии доноров водорода, содержащих гетероатом (эфирами, альдегидами, спиртами и аминами), заключается в том, что на начальной стадии реакций происходит отрыв атома водорода от α – атома углерода по отношению к связи с гетероатомом [22, 75]. Облучение раствора **PQ** в эфире (диизопропилового, дибутилового [82], дфенилбензилового, дибензилового эфиров, а также дибензиловых эфиров этиленгликоля и 1,4-диоксибензола [75], этиловых эфиров уксусной и пропионовой кислот, дитиана [2], этилвинилсульфида [3]) приводит к образованию фенолэфиров (схема 1.6, продукт **2**) [1]. В спектрах ХПЯ наблюдается протон H (схема 1.8-*a*) в образующемся продукте реакции и это подтверждает, что аддукты образуются в радикальной паре в клетке растворителя. Фотовзаимодействие **PQ** с диоксаном [22] и тетрагидрофураном [83] также приводит к образованию фенолэфиров (Схема 1.8-*б, в*).

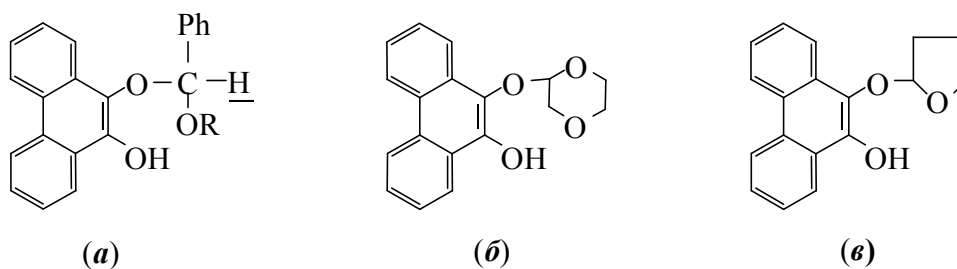


Схема 1.8.

Более редким случаем является образование кетолов при фотовосстановлении хиноном в присутствии эфиров. Кетолы были получены при фотолизе аценафтенхинона в тетрагидрофуране [1] и 1,2-нафтохинона или его 3-хлор-, 3- и 6-бромпроизводных в присутствии ксантена [84,85].

Фенантренхинон на свету реагирует с алифатическими, ароматическими и ненасыщенными альдегидами, давая соответствующие фенолэфиры (схема 1.9 *a*) и/или циклические ацетали (схема 1.9 *б*) [2,3,75,86].

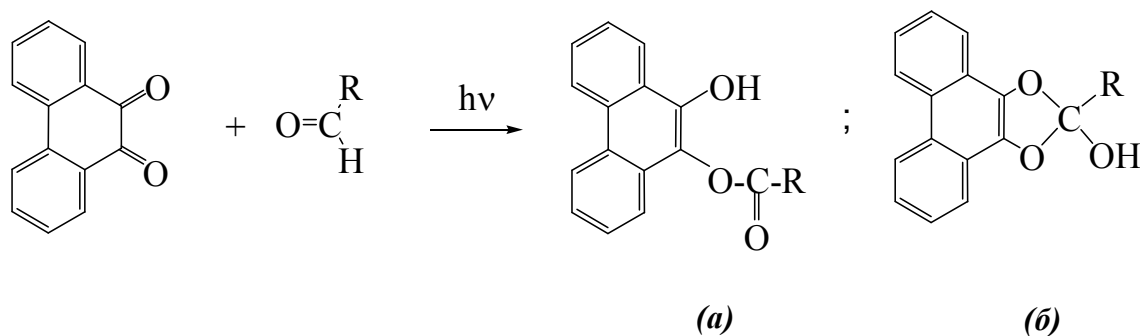


Схема 1.9.

Получающиеся фенолэфиры гидролитически расщепляются на гидрохинон и кислоту $\text{RC}(\text{O})\text{OH}$, что в ряде случаев представляет препаративный интерес.

Продукты присоединения с альдегидами образуют также тетра-хлор- и тетра-бромбензохиноны-1,2, производные нафтохинона-1,2, аценафтенхинон, ретенхинон, хризенхинон [1]. Фотовосстановление камфорохинона в присутствии альдегидов под действием видимого света также дает смесь соответствующих продуктов (схема 1.10) [75].

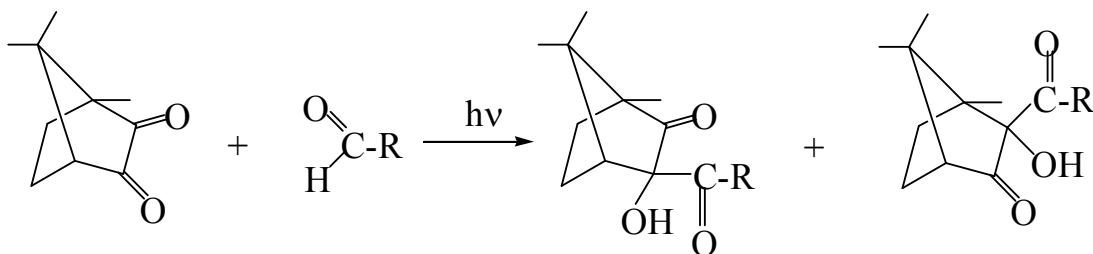


Схема 1.10.

Фотовосстановление хинонов в присутствии спиртов – одна из наиболее изученных фотореакций хинонов. Подробные обзоры литературных данных по этому вопросу выполнены авторами [15,43,62,75,87]. Так же как в случае с эфирами и альдегидами, первой стадией реакции фотовосстановления хинонов в присутствии спиртов является отрыв α -атома водорода [22]. В ходе исследований методом импульсного фотолиза метанольных растворов хинонов были получены

доказательства того, что конечные продукты образуются в темновой реакции при дегидрировании гидроксильных групп радикала хиноном (схема 1.11):

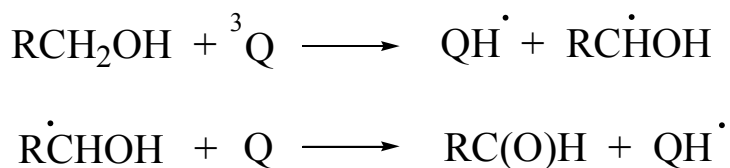


Схема 1.11.

1,2-Нафтохинон в 2-пропаноле при облучении восстанавливается до нафтален-1,2-диола [75]. Камфорохинон в дегазированном растворе метилового спирта с низким квантовым выходом ($\phi \sim 0,02$) фотовосстанавливается до кетолов (а) и (б) (Схема 1.12). В растворе пропанола-2 с квантовым выходом $\phi = 0,06$ образуются гидроксикетоны (в) и (з) (Схема 1.12) [75].

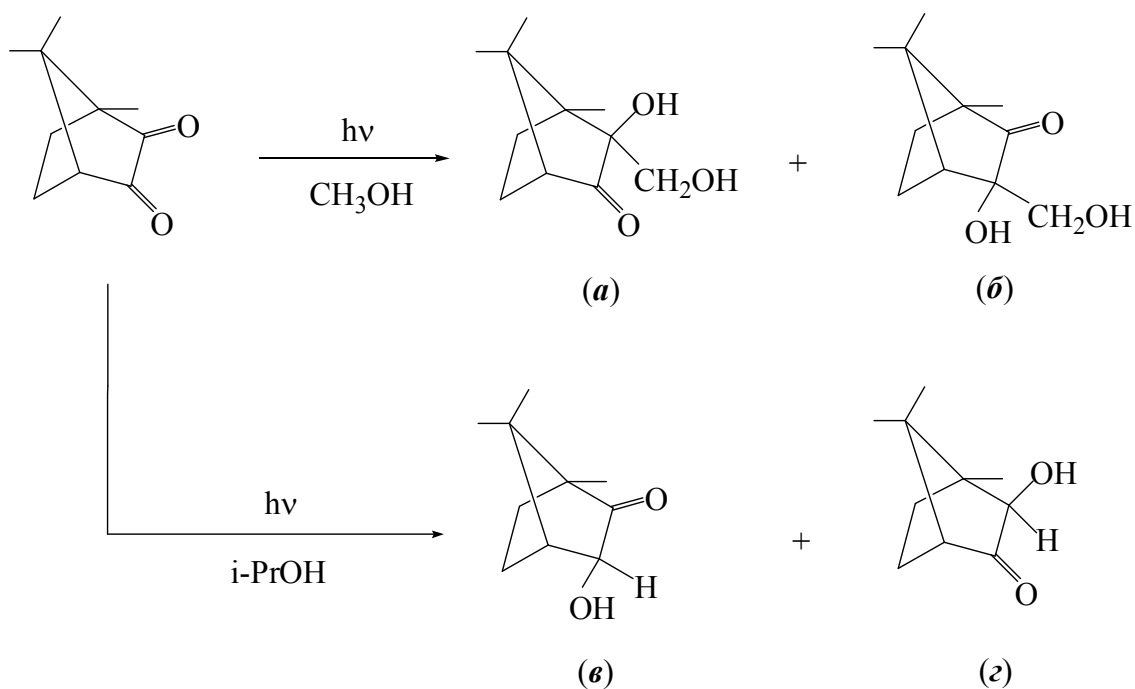


Схема 1.12.

Фотовосстановление 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 в присутствии соответствующих им пирокатехинов приводит к образованию

семихинонов, которые диспропорционируют до исходных хинонов и пирокатехинов (**3**) (схема 1.13) [17].

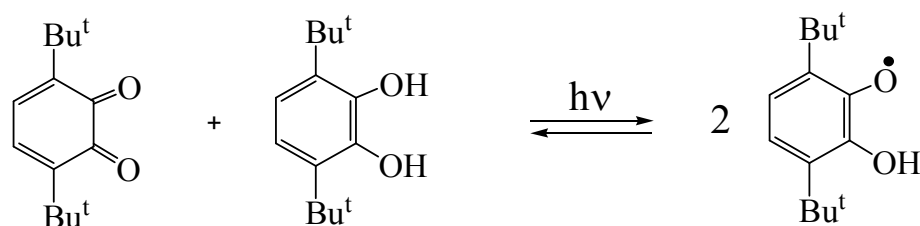
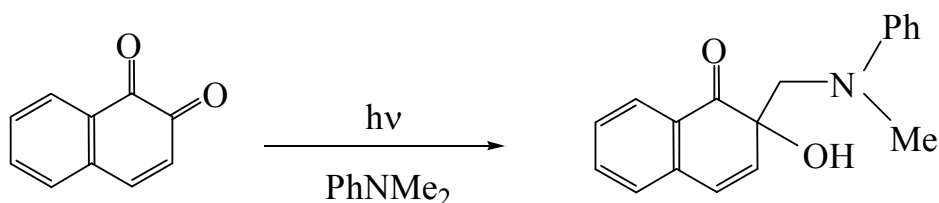


Схема 1.13.

Фотовосстановление в присутствии третичных аминов антрахинона [88], фенантренхинона [89] и камфорохинона [16] приводит к продукту диспропорционирования кетильного радикала – хингидрону. Иначе протекает реакция фотовосстановления *орто*-хинонов в среде *N,N*-диметиланилина [90]. Обнаружено, что 1,2- и 1,4-нафтохиноны, антрахинон, бензохинон-1,4 и 2,3,5,6-тетрахлор-бензохинон-1,4 при облучении в **DMA** фотовосстанавливаются до кетолов (или этаноламинов).



Интересный результат дает фотовзаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 и 3,6- ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина. В индивидуальном виде были выделены в случае первого хинона фенолэфир (**4**), а во-втором случае, пирокатехин [68].

Характерная особенность аминов состоит в том, что их эффективность как водород-донорных соединений в реакциях фотовосстановления определяется и стереохимическим фактором (см. пункт 1.4.1., рис.1.13) [68]. Предполагается, что такой «стереоэлектронный эффект» связан со стабилизацией образующегося в ходе реакции аминильного радикала за счет сопряжения неспаренного электрона и

неподеленной электронной пары азота. При этом амины дают продукты дегидрирования, например, енамины [19] (схема 1.14).

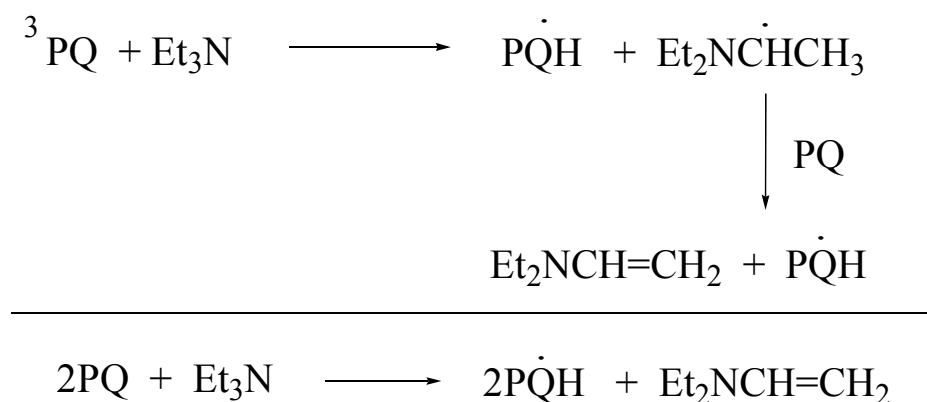


Схема 1.14.

Обобщая все вышесказанное, можно сказать, что протекающий через образование триплетной радикальной пары, процесс фотовосстановления *орто*-хинонов приводит к образованию кетолов (**1**), фенолэфиров (**2** и **4**) или пирокатехинов (**3**) (схема 1.15). Преимущественное накопление того или иного продукта определяется природой Н-донора. Так, в присутствии алканов, алкенов и алкинов **PQ** и камфорохинон фотовосстанавливаются до соответствующих кетолов (Схема 1.15, продукт **1**).

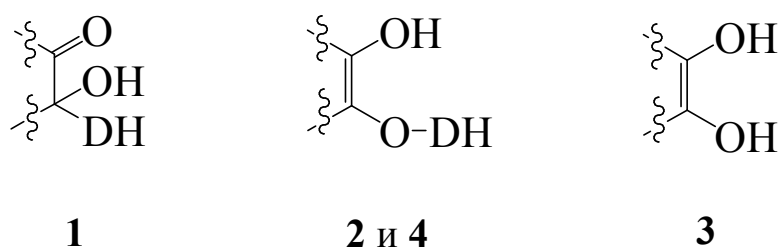


Схема 1.15

В то же время фотовосстановление *орто*-хинонов в присутствии эфиров и альдегидов, спиртов и аминов, протекающее по механизму отрыва α -водорода, дает фенолэфир (Схема 1.15, продукт **2** – это фенолэфиры, образованные при фотовосстановлении 9,10-фенантренхинона, а **4** – фенолэфиры, получающиеся при

фотовосстановлении *орто*-бензохинонов). Фотовосстановление камфорохинона в присутствии низших спиртов приводит к образованию кетолов. *орто*-Бензохиноны в присутствии фенолов и аминов фотовосстанавливаются до пирокатехинов (Схема 1.15, продукт 3).

1.6. Стабильность продуктов фотовосстановления *орто*-хинонов.

Как показано авторами [76] продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона являются неустойчивыми соединениями. Так, кетолаы, образующиеся по реакции **PQ** с дифенилметаном, флуореном и ксантеном при нагревании до температуры 150 °C, 175 °C и 110 °C соответственно, распадаются с образованием хингидрона (выделен в виде темно-пурпурных кристаллов) и продукта димеризации арилсодержащего радикала (хингидрон и димеры охарактеризованы химически и спектрально, схема 1.16). При этом в спектрах ХПЯ наблюдается эмиссия в той же области, что и при фотосинтезе кетола. Это означает, что термическое разложение кетола проходит через образование синглетной РП того же состава, что и триплетная РП, возникающая при фотовосстановлении **PQ**. При распаде РП вышедшие из клетки растворителя радикалы претерпевают независимые друг от друга превращения.

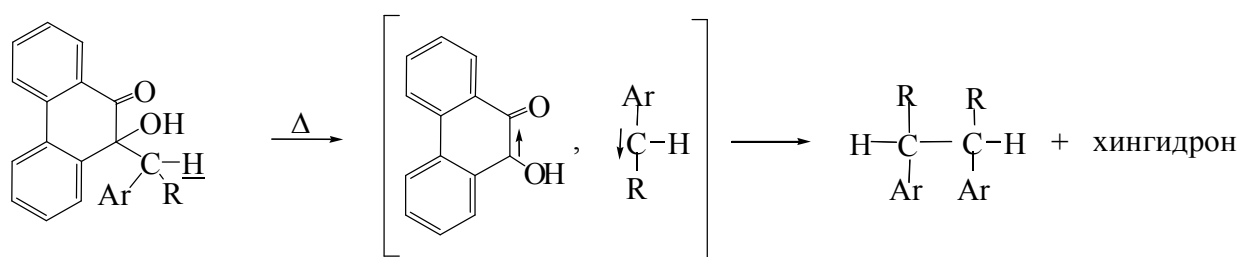


Схема 1.16.

Интересно, что при УФ-облучении кетолаы при температуре ~ на 25 градусов ниже температуры разложения в спектрах ХПЯ наблюдается появление усиленного сигнала поглощения также в области метинового протона. То есть, фотовозбуждение карбонильной группы кетола приводит к образованию триплетной радикальной пары идентичной РП, возникающей при

фотовосстановлении **PQ**. Иными словами процессы синтеза и распада кетолов 9,10-фенантренхинона происходят через образование одних и тех же радикальных продуктов; меняется лишь спиновое состояние радикальных пар. Преимущественное образование кетола означает, что при фотовосстановлении триплетная РП переходит в синглетную РП, и далее идет рекомбинация радикалов. В процессе разложения синглетная РП оказывается неустойчивой и распадается на составляющие ее радикалы. Образующиеся при фотовозбуждении 1,2-нафтохинона в метаноле кетола также термически нестабильны и разлагаются до исходного камфорохинона.

В большинстве случаев образующиеся при фотовосстановлении *орто*-хинонов фенолэфиры также неустойчивы [1,2]. Например, фенолэфир, образующийся при фотовосстановлении **PQ** в дибензиловом эфире при 70 °С разлагается под действием УФ-излучения, давая фенантренхингидрон, бензальдегид, *сим*-дифенилэтан, толуол и неидентифицированные продукты (Схема 1.17). Состав продуктов говорит о распаде фенолэфира по радикальному механизму.

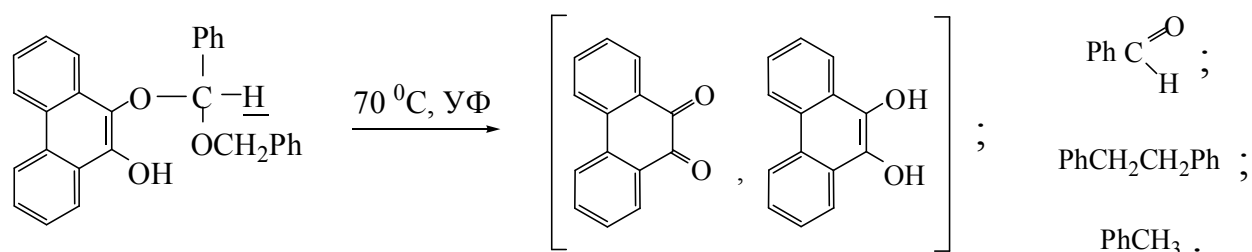


Схема 1.17.

В [2] зафиксировано, что при облучении фенолэфиров, образующихся при фотовосстановлении 9,10-фенантренхинона в присутствии анизола и диоксана, происходит его перегруппировка в соответствующий кетол. Данный пример является единственным, известным нам случаем перегруппировки фенолэфира в кетол.

Таким образом, фотовосстановление *орто*-хинонов в присутствии различных доноров водорода приводит к образованию продуктов рекомбинации (кетолы и фенолэфиры) либо к продуктам независимых превращений свободных радикалов. Кетолы и фенолэфиры распадаются при нагревании или под действием

УФ излучения. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию продуктов фотовосстановления хинонов, ряд вопросов остается открытым. А именно, что определяет направление фотореакции карбонилсодержащих соединений и, соответственно, набор продуктов реакции? Какие факторы влияют на стабильность продуктов фотовосстановления *орто*-хинонов?

Глава 2. Результаты и их обсуждение

Предложенная в 2002 г. модель постадийного фотопереноса атома водорода [60] имеет три основных следствия, определяющих кинетику фотовосстановления карбонилсодержащих соединений. Во-первых, константа скорости фотовосстановления k_H является функцией свободной энергии переноса электрона ΔG_e , которая носит экстремальный характер с максимумом при $\Delta G_e=0$. Во-вторых, экстремум связан со сменой природы скорость-определяющей стадии реакции; для пар реагентов, находящихся на правой ветви зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$, скорость фотовосстановления определяется стадией переноса протона, для пар реагентов на левой ветви – переносом электрона. В-третьих, с увеличением полярности растворителя k_H должна уменьшаться, причем для пар, находящихся в области максимума кривой $k_H=f(\Delta G_e)$ должна соблюдаться линейная зависимость между $\ln k_H=f(\Delta G_e)$ и разностью обратных величин диэлектрических характеристик среды. Однако к началу наших работ эти следствия модели имели недостаточное экспериментальное подтверждение. Было известно лишь, что для серии 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 [20] и флуоренона [59] в присутствии *N,N*-диметиланилинов зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$ и $\phi_H=f(\Delta G_e)$ носят экстремальный характер с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$. А также, что для системы реагентов 3,6-ди-*трет*-бутилбензохиноны-1,2 - *N,N*-диметиланилины при переходе от толуола к ацетонитрилу k_H уменьшается [20]. Соответственно, целью данной работы явилась, с одной стороны, более детальная экспериментальная апробация модели постадийного фотопереноса атома водорода, а именно, проверка справедливости ее положений на примере фотовосстановления не только 3,6-, но и 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов в различных растворителях. И, с другой стороны, изучение продуктов реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов.

Объектами наших исследований стали пространственно-затрудненные *орто*-бензохиноны, а именно, 4-циано-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_I**), 4-нитро-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{II}**), 4-фтор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{III}**), 4,5-ди-фтор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{IV}**), 4-

хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_v**), 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{vi}**), 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{vii}**), 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{viii}**), 4-*н*-пропил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{ix}**), 4-*изо*-пропил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_x**), 6-нитро-3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{xi}**), 3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{xii}**), 3-метил-6-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{xiii}**), 3-*изо*-пропил-6-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{xiv}**), 4,5-ди-метокси-бензохинон-1,2 (***o*-Q_{xv}**) и 9,10-фенантренхинон. В качестве Н-доноров использовали *пара*-замещенные *N,N*-диметиланилины: *N,N,N',N'*-тетраметил-*п*-фенилендиамин (***p*-(CH₃)₂N-DMA**), 4-метокси-*N,N*-диметиланилин (***p*-CH₃O-DMA**), 4-метил-*N,N*-диметиланилин (***p*-CH₃-DMA**), *N,N*-диметиланилин (**DMA**), его дейтерированный аналог (C₆H₅N(CD₃)₂), 4-формил-*N,N*-диметиланилин (***p*-H(O)C-DMA**), 4-бром-*N,N*-диметиланилин (***p*-Br-DMA**), 4-циано-*N,N*-диметиланилин (***p*-NC-DMA**) и полиметилбензолы (**ArH**): гексаметилбензол (**HMB**), 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) (**DUR**), 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) (**MEZ**), *пара*- и *орто*-ксилолы (***p*-XYL**) и (***o*-XYL**), толуол (**TOL**).

Квантовые выходы и эффективные константы скорости фотовосстановления хинонов в присутствии доноров водорода определяли спектрофотометрически по убыли полосы поглощения хинона. Облучение реакционных смесей и спектрофотометрические наблюдения за убылью полосы поглощения хинонов во всех исследованных реакциях проводили по полосам $S(\pi\pi^*)$ или $S(n\pi^*)$ электронных переходов. Стандартные методики кинетических исследований приведены в экспериментальной части. Доноры водорода подбирали в соответствии с их потенциалами окисления ($E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$) таким образом, чтобы интервал изменения величин ΔG_e охватывал области положительных и отрицательных значений ΔG_e при расчете величин ΔG_e по уравнению Рема – Веллера (4). Значения ΔE_{00} для 9,10-фенантренхинона, *орто*-бензохинонов составляют 2,12 эВ [66], 1,35 эВ [20] соответственно. Значения электрохимических потенциалов хинонов $E(\text{A}^{\bullet-}/\text{A})$ и доноров водорода ($E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$) приведены в таблице 2.1 в порядке ослабления электроноакцепторных и электроно-донорных свойств реагентов.

Таблица 2.1. Потенциалы восстановления *орто*-хинонов $E_{1/2}(A^{\bullet-}/A)$ [20,66] и потенциалы окисления *пара*-замещённых *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов $E_{1/2}(DH/DH^{\bullet+})$ [66].

Хинон	$E_{1/2}(A^{\bullet-}/A)$ (В)	Донор водорода	$E_{1/2}(DH/DH^{\bullet+})$ (В)
<i>o</i> -Q _I	- 0,06	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-DMA	0,16
<i>o</i> -Q _{II}	- 0,10	<i>p</i> -CH ₃ O-DMA	0,49
<i>o</i> -Q _{III}	- 0,34	<i>p</i> -CH ₃ -DMA	0,65
<i>o</i> -Q _{IV}	- 0,34	DMA	0,71
<i>o</i> -Q _V	- 0,37	C ₆ H ₅ N(CD ₃) ₂	0,71
<i>o</i> -Q _{VI}	- 0,39	<i>p</i> -H(O)C-DMA	0,84
<i>o</i> -Q _{VII}	-0,48	<i>p</i> -Br-DMA	0,86
<i>o</i> -Q _{VIII}	-0,49	<i>p</i> -NC-DMA	1,12
<i>o</i> -Q _{IX}	- 0,51	HMB	1,46
<i>o</i> -Q _X	- 0,53	DUR	1,59
<i>o</i> -Q _{XI}	-0,03	MEZ	1,85
<i>o</i> -Q _{XII}	- 0,37	<i>p</i> -XYL	1,86
<i>o</i> -Q _{XIII}	-0,35	<i>o</i> -XYL	1,87
<i>o</i> -Q _{XIV}	-0,35	TOL	2,28
PQ	-0,66		

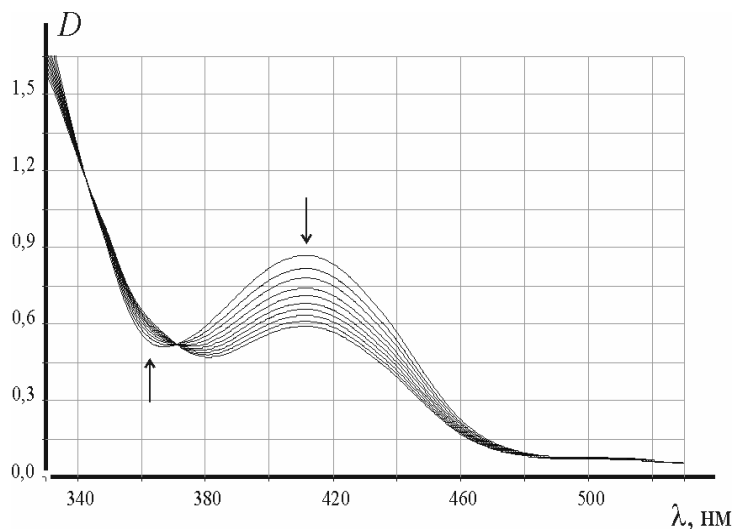
Величины потенциалов окисления доноров водорода *p*-X-DMA (кроме *p*-H(O)C-DMA) и ArH взяты из [66]. Величина $E_{1/2}(DH/DH^{\bullet+})$ для *p*-H(O)C-DMA

рассчитана из линейной зависимости между величинами $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ и σ_p константами Гаммета заместителей в молекулах *N,N*-диметиланилина [20]. Потенциалы окисления полиметилбензолов получены приведением табличных значений $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$, взятых из [66], к значениям потенциала относительно нас.к.э. в 0,5 М растворе NaClO_4 в ацетонитриле.

2.1. Кинетические исследования реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов.

9,10-Фенантренхинон является наиболее изученным из *орто*-хинонов, но основное количество публикаций посвящено анализу продуктов фотореакции **PQ**. Нами исследована реакция фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии ряда *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов [91,92,93]. Облучение видимым светом бензольных растворов 9,10-фенантренхинона в присутствии Н-доноров приводит к изменению окраски растворов, связанному с реакцией фотовосстановления **PQ**. В качестве типичных примеров изменения спектральных характеристик на рисунках 2.1 и 2.2 приведены электронные спектры деаэрированных и насыщенных аргоном бензольных растворов **PQ** - **MEZ** и **PQ** - **DMA** при облучении их светом $\lambda < 430$ нм через равные временные интервалы. Видно, что убывание интенсивности полосы поглощения хинона в области 410 нм сопровождается ростом поглощения растворов в УФ области спектра, причём в обоих случаях наблюдаются чёткие изобестические точки.

Рис. 2.1. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении через равные временные интервалы (40 с) раствора 9,10-фенантренхинона



($4,2 \times 10^{-4}$ моль/л) и мезитилена ($2,1 \times 10^{-2}$ моль/л) (бензол, $\lambda < 430$ нм, 298 К).

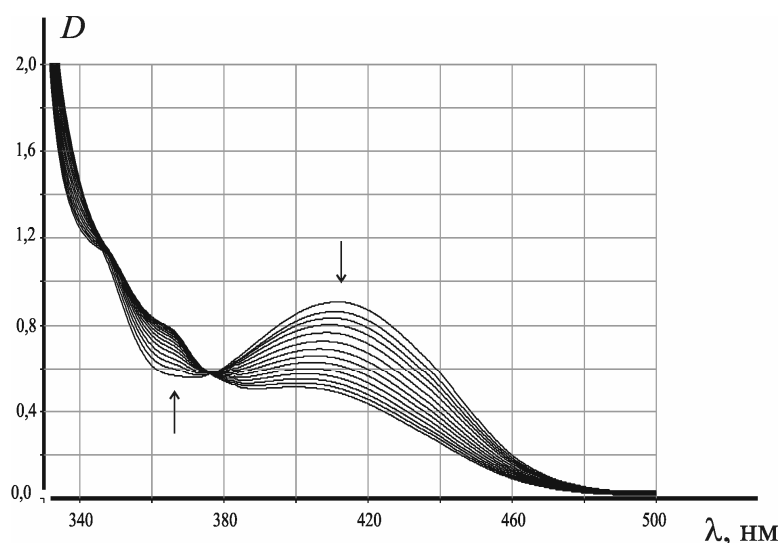


Рис. 2.2. Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении через равные временные интервалы (40 с) раствора 9,10-фенантрехинона ($4,2 \times 10^{-4}$ моль/л) и *N,N*-диметиланилина ($2,1 \times 10^{-2}$ моль/л) (бензол, $\lambda < 430$ нм, 298 К).

Основным продуктом фотовосстановления 9,10-фенантрехинона в присутствии **ArH** является соответствующий кетол [76,91], что было подтверждено нами при анализе продуктов фотовзаимодействия **PQ** и **MEZ** (подробнее см. ниже). Кетоны имеют слабую жёлтую окраску [80]. В электронном спектре поглощения продукта фотовосстановления **PQ** в присутствии **MEZ** - 9-гидрокси-9-(3',5'-диметилбензил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрена (**1a**) в видимой области имеется неразрешённая полоса с красной границей при 500 нм. Коэффициент экстинкции данной полосы поглощения при $\lambda = 410$ нм равен $12 \text{ моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$. Это значение на два порядка ниже, чем величина молярного коэффициента экстинкции 9,10-фенантрехинона при $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм, что позволяет изучать кинетику фотовосстановления **PQ** в присутствии **ArH** спектрофотометрически по убыли полосы поглощения **PQ** $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм. Исследование методом ЯМР продуктов реакции **PQ** и **DMA** показало, что в этом случае также образуется кетол 9-гидрокси-9-((*N*-фенил-*N*-метил)-аминометил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрена (**1b**) [91]. Результаты, полученные в ходе кинетических исследований фотовосстановления 9,10-фенантрехинона, а именно, значения квантовых выходов (ϕ_H) и эффективных констант скорости фотовосстановления (k_H) **PQ** в

присутствии полиметилбензолов и *para*-замещенных *N,N*-диметиланилинов, а также табличные значения потенциалов окисления Н-доноров и расчетные величины ΔG_e для каждой пары реагентов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Потенциалы окисления полиметилбензолов и *para*-замещённых *N,N*-диметиланилинов ($E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$) [66], расчетные величины ΔG_e , экспериментальные значения квантового выхода (Φ_H) и эффективной константы скорости фотовосстановления (k_H) 9,10-фенантренхинона в присутствии указанных Н-доноров (бензол, 298 К).

Донор водорода	$E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ (В)	ΔG_e (эВ)	Φ_H	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-DMA	0,16	- 0,94	~0*	0
<i>p</i> -CH ₃ O-DMA	0,49	- 0,61	~0*	0,04
<i>p</i> -CH ₃ -DMA	0,65	- 0,45	0,41	1,55
DMA	0,71	- 0,39	0,53	1,90
<i>p</i> -H(O)C-DMA	0,84	- 0,24	0,63	3,24
<i>p</i> -Br-DMA	0,86	- 0,26	0,41	3,20
<i>p</i> -NC-DMA	1,12	+ 0,02	0,70	4,37
HMB	1,46	+ 0,36	0,43	3,30
DUR	1,59	+ 0,49	0,34	1,37
MEZ	1,85	+ 0,75	0,14	0,91
<i>p</i> -XYL	1,86	+ 0,76	0,15	0,67
<i>o</i> -XYL	1,87	+ 0,77	0,10	0,75
TOL	2,28	+ 1,18	0,03	0,27

* Регистрируемые значения Φ_H меньше ошибки эксперимента.

В таблице 2.2. доноры водорода расположены в порядке убывания их электронодонорной способности: от *N,N,N',N'*-тетраметил-*пара*-фенилендиамин до *пара*-нитрил-*N,N*-диметиланилина в серии *N,N*-диметиланилинов и от толуола до гексаметилбензола в серии полиметилбензолов. Таким образом, использование в качестве доноров водорода полиметилбензолов и *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов позволяет исследовать кинетику фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в широком интервале значений ΔG_e от $-0,94$ до $+1,18$ эВ.

Для полиметилбензолов значения ϕ_H и k_H последовательно уменьшаются более чем на порядок при переходе от гексаметилбензола к толуолу: от 0,43 до 0,03 и от $3,30 \times 10^{-3}$ до $0,27 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Очевидно, что причиной этого может быть уменьшение числа атомов водорода в молекулах соединений исследуемого ряда Н-доноров. Например, квантовые выходы фотовосстановления 2,3,5,6-тетрахлорбензохинона-1,4 в присутствии 1,4-ди-метилнафталина и 1-метилнафталина различаются приблизительно в два раза [94]. Однако, и нормированные к числу атомов водорода в молекуле полиметилбензола значения ϕ_H и k_H при переходе от **HMB** к **TOL** понижаются в 2,4 и 2 раза, соответственно. По-видимому, для исследуемой реакции величины ϕ_H и k_H определяются как числом атомов водорода в молекуле донора водорода, так и его red/ox характеристиками. С увеличением потенциала окисления **ArH** эффективность полиметилбензолов как Н-доноров падает.

В *N,N*-диметиланилинах при переходе от одного амина к другому реакционный центр – диметиламино-группа – остаётся постоянным, что делает анализ зависимостей ϕ_H и k_H от электронодонорной способности ***p*-X-DMA** более корректным. Из представленных данных следует, что с уменьшением потенциала окисления $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ амина происходит снижение значений ϕ_H и k_H . На рисунках 2.3 и 2.4 приведены зависимости ϕ_H и k_H фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии ***p*-X-DMA** и **ArH** от свободной энергии переноса электрона ΔG_e и red/ox характеристик доноров водорода $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ (облучение светом $\lambda=412 \text{ нм}$, бензол, 298 К).

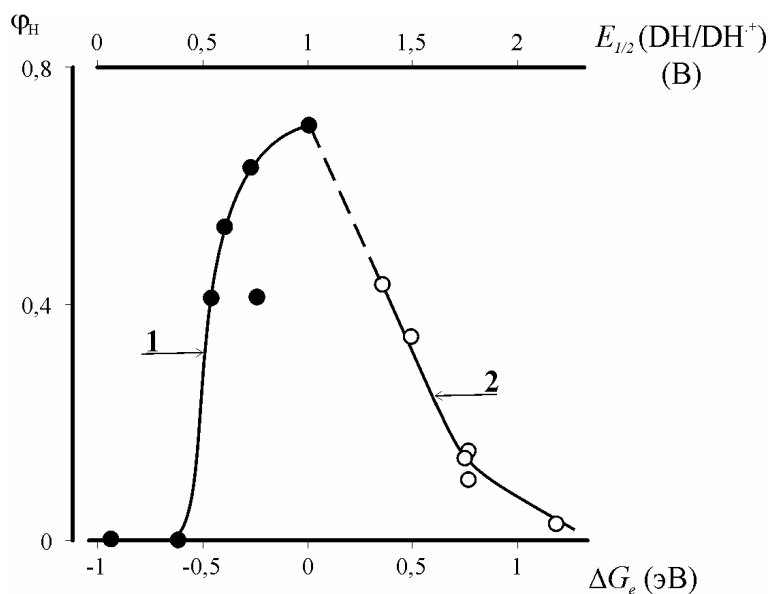


Рис. 2.3. Зависимость квантового выхода ϕ_H фотовосстановления 9,10-фенантренина в присутствии *N,N*-диметиланилинов (кривая 1) и полиметилбензолов (кривая 2) от свободной энергии переноса электрона ΔG_e и $E_{1/2}(DH/DH^{•+})$ (бензол, $\lambda=412$ нм, 298 K).

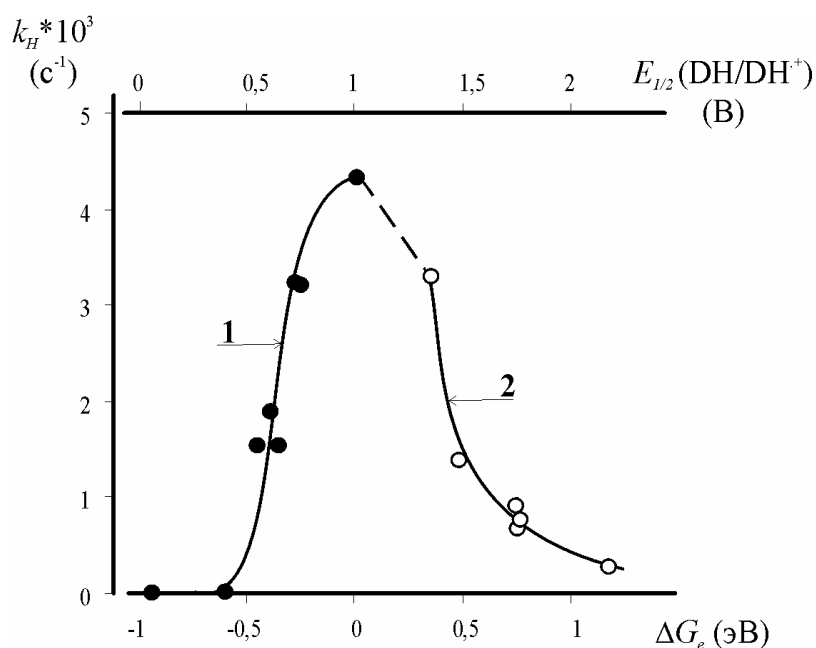


Рис. 2.4. Зависимость констант скорости (k_H) фотовосстановления 9,10-фенантренина в присутствии *N,N*-диметиланилинов (кривая 1) и полиметилбензолов (кривая 2) от свободной энергии переноса электрона ΔG_e и $E_{1/2}(DH/DH^{•+})$ (бензол, $\lambda < 430$ нм, 298 K).

В целом, зависимости $\varphi_H = f(\Delta G_e; E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}))$ и $k_H = f(\Delta G_e; E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}))$ носят куполообразный характер. При $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}) < -0,5$ В и $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}) > 0,8$ В значения φ_H и k_H минимальны, а в интервале $-0,5 < E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}) < 0,8$ В наблюдается их резкое изменение. Из монотонной зависимости $\varphi_H = f(\Delta G_e; E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}))$ выпадает значение φ_H для ***p*-Br-DMA**, что может быть объяснено влиянием Br на время жизни возбуждённого комплекса между молекулами реагентов, то есть эффектом тяжелого атома [5]. Необходимо отметить, что характеры зависимостей $\varphi_H = f(\Delta G_e; E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}))$ и $k_H = f(\Delta G_e; E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+}))$ сходны между собой как для системы **PQ - ArH**, так и для системы реагентов **PQ – *p*-X-DMA**. Это позволяет использовать оба экспериментально определяемых параметра (φ_H и k_H) для описания кинетических зависимостей реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений. Таким образом, полученные экспериментальные данные в целом образуют куполообразные зависимости $\varphi_H = f(\Delta G_e)$ и $k_H = f(\Delta G_e)$. При движении по кривой зависимости $\varphi_H = f(\Delta G_e)$ (рис.2.3) из области отрицательных в область положительных значений ΔG_e , то есть при ослаблении электронно-донорных свойств донора водорода, от $-0,94$ до $+0,02$ эВ (система **PQ – *p*-X-DMA**) величина φ_H увеличивается от нуля (***p*-(CH₃)₂N-DMA** и ***p*-CH₃O-DMA**) до максимального значения $0,70$ (***p*-NC-DMA**). Величина k_H также возрастает от 0 и $4,0 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (***p*-(CH₃)₂N-DMA** и ***p*-CH₃O-DMA**) до максимума $4,37 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $\Delta G_e = +0,02$ эВ (***p*-NC-DMA**). Дальнейшее увеличение значений ΔG_e (система **PQ – ArH**) от $+0,36$ (гексаметилбензол) до $+1,18$ эВ (толуол) приводит к монотонному уменьшению величин φ_H более чем на порядок от $0,43$ до $0,03$, а значений k_H на 2 порядка от $3,30 \times 10^{-3}$ до $2,9 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Отсутствие доноров водорода в области значений $+0,02 < \Delta G_e < +0,36$ эВ не позволяет точно определить нахождение максимума зависимостей $\varphi_H = f(\Delta G_e)$ и $k_H = f(\Delta G_e)$.

Исследование кинетики реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии доноров водорода (*N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов) показало, что с ростом потенциала окисления доноров водорода квантовый выход фотовосстановления и эффективная константа скорости реакции изменяются экстремально. В координатах φ_H - изменение свободной энергии переноса электрона ΔG_e для пар хинон – H-донор в обоих случаях φ_H растёт по мере

приближения значений ΔG_e к нулю: для серии аминов это происходит в области отрицательных значений ΔG_e ($\Delta G_e < 0$), а для серии полиметилбензолов – в области положительных величин ($\Delta G_e > 0$). Максимальные значения φ_H и k_H наблюдаются для пары 9,10-фенантренхинон – *para*-циано-*N,N*-диметиланилин. Таким образом, как и для 3,6-ди-трет-бутилбензохинонов-1,2 в присутствии *N,N*-диметиланилинов, величины φ_H и k_H 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов являются функциями ΔG_e , которые имеют экстремальный характер с максимумом в области значений $+0,02 < \Delta G_e < +0,36$ эВ.

2.2. Кинетический изотопный эффект в реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина.

Как уже говорилось, в рамках модели постадийного фотопереноса атома водорода [60,95] экстремум на кривых зависимостей k_H и φ_H от ΔG_e связан с изменением природы скорость - лимитирующей стадии реакции. А именно, при $\Delta G_e > (\Delta G_e)_{kH=\max}$ скорость реакции определяется стадией переноса электрона, а при $\Delta G_e < (\Delta G_e)_{kH=\max}$ - стадией переноса протона. Однозначным доказательством того, что для пар реагентов, находящихся на левой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ скорость-определяющей стадией фотовосстановления является стадия переноса протона, будет наличие кинетического изотопного эффекта (КИЭ).

В качестве объектов исследования выбраны производные 3,6- и 3,5-ди-трет-бутилбензохинонов-1,2 (*o*-Q_I - *o*-Q_{III}, *o*-Q_V - *o*-Q_{VII}, *o*-Q_{IX} - *o*-Q_{XII}). В качестве доноров водорода *para*-замещенные *N,N*-диметиланилины и дейтерированный аналог *N,N*-диметиланилина ($C_6H_5N(CD_3)_2$) [96,97]. Облучение видимым светом органических растворов *орто*-бензохинонов и *N,N*-диметиланилинов приводит к изменению окраски растворов, связанному с реакцией фотовосстановления хинонов [22]. На рисунке 2.5 приведены спектральные изменения характеристик раствора 3,5-ди-трет-бутил-бензохинона-1,2 и *para*-бром-*N,N*-диметиланилина в толуоле при облучении светом $\lambda \geq 500$ нм. Подобные изменения спектров поглощения в ходе фотовосстановления *орто*-бензохинонов наблюдались для всех исследованных реакционных пар.

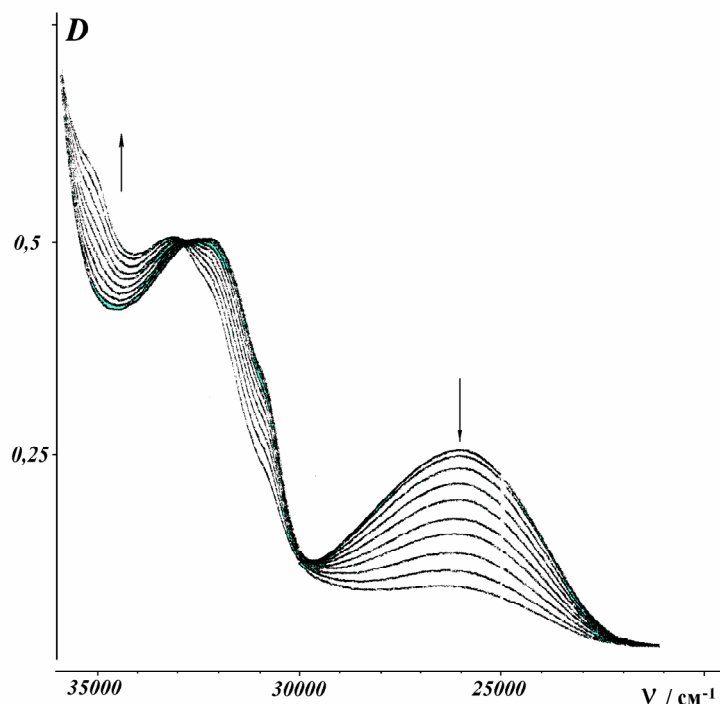


Рис.2.5. Изменение спектральных характеристик раствора 3,5-ди-*tert*-бутил-1,2-бензохинона (3×10^{-4} моль/л) и *p*-бром-*N,N*-диметиланилина ($1,5 \times 10^{-3}$ моль/л) при облучении через равные временные интервалы (40 с) (толуол, $\lambda \geq 500$ нм, 298 К).

Кинетические исследования реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CD}_3)_2$ проводили спектрофотометрически по убыли полосы поглощения *орто*-бензохинона, соответствующей $S(\pi\pi^*)$ электронному переходу в области $\lambda \sim 400$ нм по стандартной методике (см. экспериментальную часть). Расчет величины свободной энергии переноса электрона ΔG_e для каждой пары реагентов проводили по уравнению (4). Величины электрохимических характеристик реагентов указаны в таблице 2.1. Значение $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CD}_3)_2$ приняли 0,71 В равным величине $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^{\bullet+})$ **DMA**. Рассчитанные значения ΔG_e и экспериментальные величины k_H и k_D приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Рассчитанные для каждой пары реагентов значения ΔG_e , экспериментальные величины k_H и k_D и значения кинетического изотопного эффекта (k_H/k_D), определенные при фотовосстановлении *орто*-бензохинонов (*о*-Q_I - *о*-Q_{III}, *о*-Q_V - *о*-Q_{VII}, *о*-Q_{IX} - *о*-Q_{XII}) в присутствии *N,N*-диметиланилана и C₆H₅N(CD₃)₂ (толуол, $\lambda \geq 500$ нм, T=298 K).

<i>орто</i> -Хинон	ΔG_e (эВ)	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)	$k_D \times 10^3$ (с ⁻¹)	k_H / k_D
<i>о</i> -Q _I	- 0,22	2,40	0,92	2,6
<i>о</i> -Q _{II}	- 0,18	1,76	0,60	2,9
<i>о</i> -Q _{III}	+ 0,06	3,97	3,39	1,2
<i>о</i> -Q _V	+ 0,09	5,18	4,43	1,2
<i>о</i> -Q _{VI}	+ 0,11	5,02	5,33	0,94
<i>о</i> -Q _{VII}	+ 0,20	0,76	0,49	1,5
<i>о</i> -Q _{IX}	+ 0,23	0,58	0,42	1,4
<i>о</i> -Q _X	+ 0,25	0,45	0,33	1,4
<i>о</i> -Q _{XI}	- 0,25	0,83	0,20	4,2
<i>о</i> -Q _{XII}	+ 0,09	3,29	3,08	1,1

На рисунке 2.6 приведены зависимости эффективных констант скорости фотовосстановления серии 4-замещенных 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинонов-1,2 в присутствии *N,N*-диметиланилина и его дейтерированного аналога (k_H и k_D , соответственно) от ΔG_e .

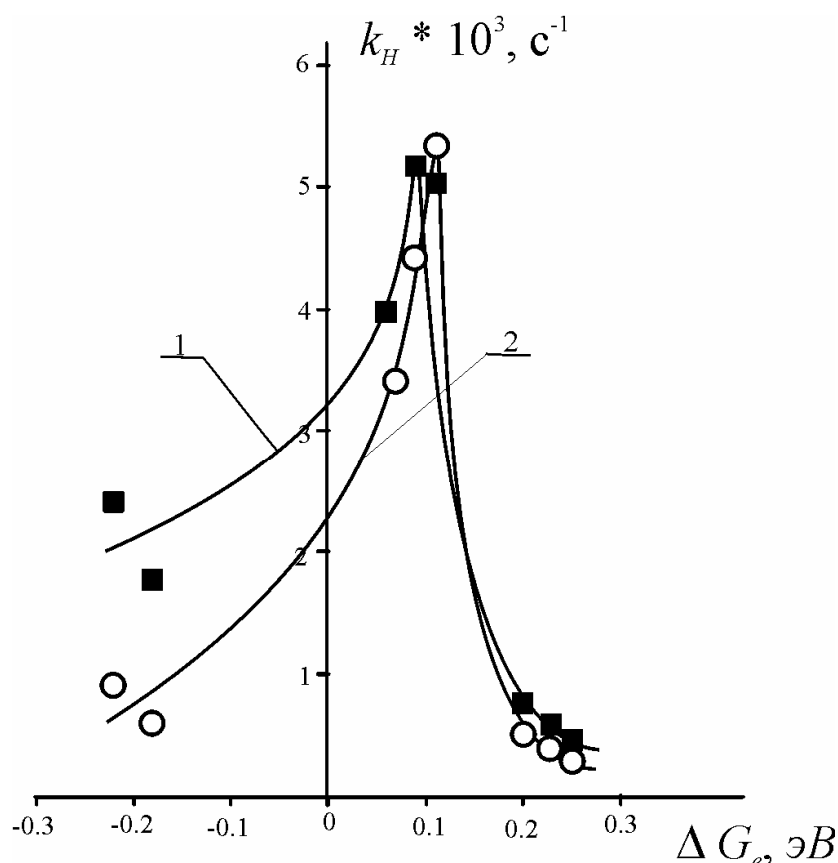


Рис. 2.6. Зависимость k_H (кривая 1) и k_D (кривая 2) от ΔG_e ряда производных 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (5×10^{-4} моль/л) в присутствии *N,N*-диметиланилина и его дейтерированного аналога ($2,5 \times 10^{-2}$ моль/л) (толуол, $\lambda \geq 500$ нм, 298 К).

Зависимостей $k_H = f(\Delta G_e)$ и $k_D = f(\Delta G_e)$ фотовосстановления 4-замещенных 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинонов-1,2 в присутствии *N,N*-диметиланилинов имеют экстремальный характер с максимумами при $\Delta G_e = +0,09$ (*o-Q_v*) и $+0,11$ эВ (*o-Q_{VI}*), соответственно (рис. 2.6.). По мере ослабления электроно-акцепторных свойств *орто*-бензохинонов от $-0,22$ эВ (*o-Q_I*) до $+0,11$ эВ (*o-Q_{VI}*), то есть, при переходе из экзотермической области значений ΔG_e в эндотермическую, величины k_H и k_D возрастают от $2,40 \times 10^{-3}$ до $5,02 \times 10^{-3}$ с⁻¹ и от $0,92 \times 10^{-3}$ до $5,33 \times 10^{-3}$ с⁻¹, соответственно. Дальнейший рост ΔG_e до $+0,25$ эВ (*o-Q_x*) приводит к резкому падению значений k_H и k_D до $0,45 \times 10^{-3}$ и $0,33 \times 10^{-3}$ с⁻¹, соответственно. При этом правые ветви кривых $k_H = f(\Delta G_e)$ и $k_D = f(\Delta G_e)$ близки между собой.

Величины КИЭ, определенные из соотношения k_H/k_D для пар, расположенных на правой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$, находятся в интервале 1,0 – 1,5.

Максимумы кривых практически совпадают и в точке максимума – кинетического изотопного эффекта нет ($\text{КИЭ}=0,94$). После прохождения максимума кривые расходятся и в экзотермической области значений ΔG_e (левой ветви зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$) Н/D-изотопный эффект увеличивается до 2,6 ($o\text{-Q}_I$) и 2,9 ($o\text{-Q}_{II}$).

С целью расширения объектов исследования КИЭ изучена реакция фотовосстановления 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 и его 6-нитро-производного. Первым этапом работы стало определение «принадлежности» пар *орто*-хинон - **DMA** к ветвям зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$. Отметим, что для этих реакционных пар величина ΔG_e определяется red/ox характеристиками и хинона, и амина (в отличие от системы 4-замещенные 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохиноны-1,2 – **DMA** (рис. 2.6), где изменение ΔG_e задается только природой хинона). Реакция фотовосстановления $o\text{-Q}_{XI}$ и $o\text{-Q}_{XII}$ исследована в присутствии 6-ти *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов; полученные результаты приведены на рисунке 2.7.

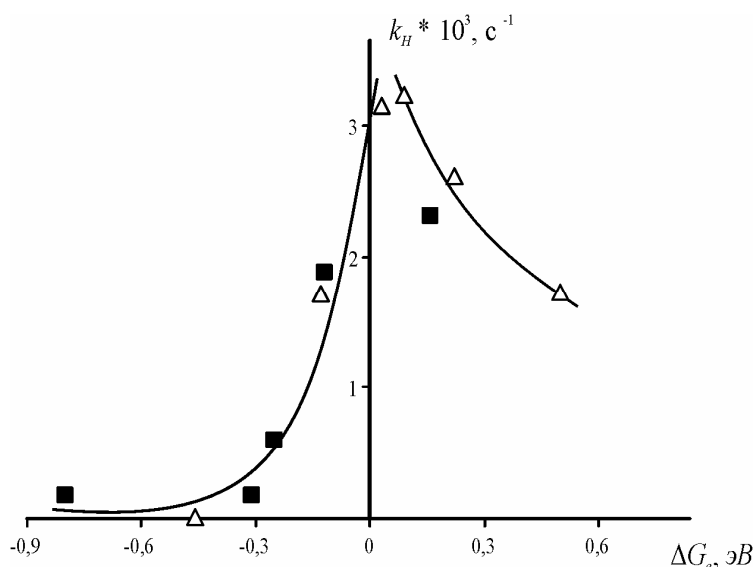


Рис. 2.7. Зависимость $k_H=f(\Delta G_e)$ для реакции фотовосстановления 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (треугольник) и его 6-нитро- производного (квадрат) (5×10^{-4} моль/л) в присутствии *N,N*-диметиланилинов ($2,5 \times 10^{-2}$ моль/л) (толуол, $\lambda \geq 500$ нм, 298 К).

Видно, что зависимость $k_H=f(\Delta G_e)$ для системы реагентов $o\text{-Q}_{XI}$, $o\text{-Q}_{XII}$ - *пара*-замещенные *N,N*-диметиланилины также носит экстремальный характер с

максимумом в области значений $\Delta G_e \sim +0,1$ эВ, а пары **o-Q_{XI}** – **DMA** и **o-Q_{XII}** – **DMA** принадлежат левой и правой ветвям зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$, соответственно. Результаты исследования кинетического изотопного эффекта для данных реакционных пар приведены в таблице 2.3. Как видно из представленных данных замена атома водорода на дейтерий в *N,N*-диметиланилине практически не снижает скорости фотовосстановления пары **o-Q_{XII}** – **DMA** ($\Delta G_e = +0,09$ эВ), которая располагается в области максимума зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$. Значения k_H и k_D составляют $3,15 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $3,08 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно; величина КИЭ (k_H/k_D) равна 0,98. В то же время фотовосстановление **o-Q_{XI}** при переходе от **DMA** к его дейтерированному аналогу ($\Delta G_e = -0,28$ эВ) значительно замедляется. Константа скорости фотовосстановления **o-Q_{XII}** в присутствии **DMA** равна $6,0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а в присутствии **C₆H₅N(CD₃)₂** – $1,4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Величина Н/Д-изотопного эффекта равна 4,2.

Таким образом, в реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина кинетический изотопный эффект (k_H/k_D) наблюдается только для реакционных пар, которым соответствуют величины $\Delta G_e < (\Delta G_e)_{kH=\max}$. В дополнение к константам скорости фотовосстановления хинонов в ходе работы определены квантовые выходы фотовосстановления хинонов **o-Q_I**, **o-Q_{II}**, **o-Q_{VI}**, **o-Q_X**, **o-Q_{XI}**, и **o-Q_{XII}** в присутствии **DMA** (ϕ_H) и **C₆H₅N(CD₃)₂** (ϕ_D). Реакционные пары **o-Q_X** – **DMA** (**C₆H₅N(CD₃)₂**) принадлежат правым ветвям зависимостей $k_H=f(\Delta G_e)$ и $k_D=f(\Delta G_e)$. Парам реагентов **o-Q_{VI}** и **o-Q_{XII}** – **DMA** (**C₆H₅N(CD₃)₂**) соответствуют точки на кривой $k_H=f(\Delta G_e)$ в области ее максимума. Парам **o-Q_I**, **o-Q_{II}** и **o-Q_{XI}** – **DMA** (**C₆H₅N(CD₃)₂**) отвечают точки на левых ветвях зависимостей $k_H=f(\Delta G_e)$ и $k_D=f(\Delta G_e)$. Значения квантовых выходов реакции ϕ_H , ϕ_D приведены в таблице 2.4, вместе со значениями ΔG_e для каждой пары реагентов и величинами КИЭ, рассчитанными из квантовых выходов фотовосстановления (ϕ_H/ϕ_D) в сравнении с Н/Д-изотопным эффектом, определенным из эффективных констант скорости реакции (k_H/k_D).

Анализ результатов, представленных в таблице 2.4, показывает следующее. При переходе из эндотермической области значений ΔG_e ($\Delta G_e < (\Delta G_e)_{kH=\max}$) в экзотермическую ($\Delta G_e > (\Delta G_e)_{kH=\max}$) величины квантовых выходов

фотовосстановления *орто*-бензохинонов изменяются экстремально. Максимум зависимости $\varphi_H = f(\Delta G_e)$ находится в области значений ΔG_e вблизи нуля.

Таблица 2.4. Значения свободной энергии переноса электрона ΔG_e для пар хинон – DMA ($C_6H_5N(CD_3)_2$), квантовые выходы фотовосстановления хинонов *o*-Q_I, *o*-Q_{II}, *o*-Q_{VI}, *o*-Q_X, *o*-Q_{XI} и *o*-Q_{XII} в присутствии *N,N*-диметиланилина (DMA) (φ_H) и его дейтеропроизводного ($C_6H_5N(CD_3)_2$) (φ_D) и значения КИЭ (φ_H/φ_D и k_H/k_D) (толуол, 298 K).

<i>орто</i> - Бензохинон	ΔG_e , (эВ)	φ_H	φ_D	φ_H / φ_D	k_H / k_D
<i>o</i> -Q _I	-0,22	0,33	0,16	2,1	2,6
<i>o</i> -Q _{II}	-0,18	0,35	0,12	2,9	2,9
<i>o</i> -Q _{VI}	+0,11	0,67	0,69	1,0	0,9
<i>o</i> -Q _X	+0,25	0,14	0,1	1,4	1,4
<i>o</i> -Q _{XI}	-0,28	0,22	0,04	5,5	4,3
<i>o</i> -Q _{XII}	+0,09	0,94	0,65	1,4	1,0

Характерно, что для каждой реакционной пары величины КИЭ, определенные и как φ_H/φ_D , и как k_H/k_D совпадают или близки. Следовательно, определение КИЭ из отношения эффективных констант скорости корректно. Таким образом, для реакционных пар, находящихся на левой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$, скорость - лимитирующей стадией реакции фотовосстановления является стадия переноса протона. Отсутствие, или малая величина Н/Д-изотопного эффекта на правой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ позволяет утверждать, что лимитирующей стадией реакции в этой серии пар реагентов является перенос электрона.

2.3. Влияние природы растворителя на кинетику фотовосстановления *орто*-бензохинонов.

В литературном обзоре уже отмечалось, что скорость реакции фотовосстановления карбонилсодержащих соединений определяется не только природой реагентов, но и полярностью растворителя. С повышением полярности вклад направления, связанного с переносом водорода уменьшается, соответственно понижается и скорость реакции фотовосстановления карбонилсодержащего соединения. В модели постадийного фотопереноса атома водорода [60, 95] природа растворителя характеризуется разностью обратных величин оптической ε_∞ и статической ε_0 диэлектрических проницаемостей ($1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$). В соответствии с этим увеличение полярности растворителя должно приводить к уменьшению константы скорости фотовосстановления фотоакцептора. Для пар реагентов, у которых $\Delta G_e = 0$ зависимость $\ln k_H$ ($\Delta G_e = 0$) от $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ должна быть линейной и описываться уравнением (4). Как было показано ранее [20, 60], реакционная пара 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 – *N,N*-диметиланилин соответствует максимуму зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ при $\Delta G_e = 0,09$ эВ, что позволяет использовать её в качестве объекта изучения влияния растворителя на кинетику фотовосстановления хинонов. Результаты кинетических исследований фотовосстановления ***o*-Q_{VI}** в присутствии **DMA** в различных растворителях представлены в таблице 2.5

Из приведенных данных следует, что с увеличением полярности растворителя наблюдаемая константа скорости фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 в присутствии *N,N*-диметиланилина монотонно уменьшается. Величина k_H при переходе от бензола ($\varepsilon = 2,28$ л/моль×см [98]) к ДМСО ($\varepsilon = 49,0$ л/моль×см [98]) уменьшается в 3 раза от $5,16 \times 10^{-3}$ до $1,43 \times 10^{-3}$ с⁻¹. Схожие результаты были получены ранее при исследовании влияния природы растворителя на скорость фотовосстановления 3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина [55].

Таблица 2.5. Наблюдаемые константы скорости фотовосстановления k_H 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 в присутствии *N,N*-диметиланилина в различных растворителях.

Растворитель	ε_0 (л/моль×см)	$1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)
C ₆ H ₆	2,28	0,0052	5,16
TOL	2,38	0,0266	5,20
CHCl ₃	4,70	0,2655	4,53
C ₆ H ₅ Cl	5,62	0,2526	4,45
ТГФ	7,32	0,3699	4,28
CH ₂ Cl ₂	8,90	0,380	4,61
CH ₃ CN	36,2	0,526	1,76
ДМФА	36,7	0,4616	2,27
ДМСО	49,0	0,4380	1,43

Рассмотрим, как соотносятся полученные экспериментальные данные с прогнозируемой в рамках модели [60,95] зависимостью k_H от разности диэлектрических проницаемостей ($1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$). Экспериментальная зависимость $\ln k_H = f(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ для *o*-Q_{VI} – DMA приведена на рисунке 2.8.

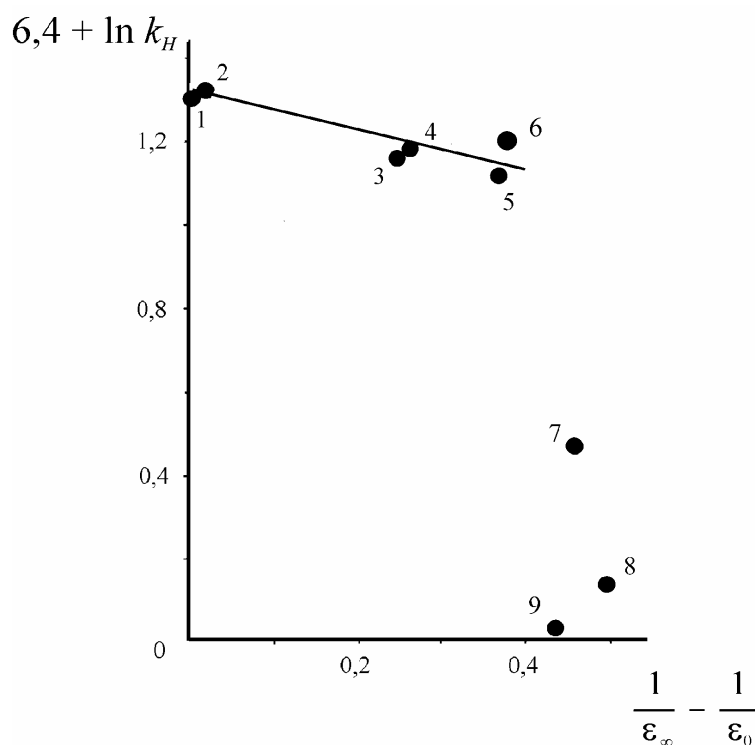


Рис. 2.8. Влияние диэлектрических характеристик среды на наблюдаемую константу скорости фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 (1×10^{-3} моль/л) в присутствии *N,N*-диметиланилина (5×10^{-2} моль/л). (1-бензол; 2-толуол; 3-хлорбензол; 4-хлороформ; 5- ТГФ; 6- дихлорметан; 7- ацетонитрил; 8- ДМФА; 9-ДМСО).

Как видно из рисунка 2.8 в интервале значений $(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$ от 0,005 (бензол) до 0,381 (дихлорметан) величина $\ln k_H$ уменьшается линейно. Значения k_H в бензоле составляют $5,16 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в дихлорметане $k_H = 4,61 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При $(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) > 0,38$ (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) происходит резкое падение значений $\ln k_H$ ($k_H = 1,76 \times 10^{-3}$, $2,27 \times 10^{-3}$, $1,43 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Для определения причины нарушения линейной зависимости $\ln k_H = f(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$ целесообразно сравнить кривые $k_H = f(\Delta G_e)$ системы *орто*-бензохиноны – *пара*-замещённые *N,N*-диметиланилины в трёх областях функции $\ln k_H = f(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$, а именно, в точке нарушения зависимости при $(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0) \approx 0,38$ (дихлорметан) и по обе стороны от нее. Зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещённых *N,N*-диметиланилинов в толуоле и ацетонитриле, для которых параметр $(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$ равен 0,0266 и 0,526, соответственно, были получены ранее [20]. В данной работе проведено изучение

фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов в дихлорметане [92,93]. В качестве фотоакцепторов использовали 4-производные 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2, а именно, *o*-Q_{II} - *o*-Q_{VI}, *o*-Q_{VIII}, *o*-Q_{IX}. В качестве доноров водорода были взяты *p*-CH₃O-DMA, *p*-CH₃-DMA, DMA и *p*-H(O)C-DMA. Результаты исследования кинетики фотовосстановления *o*-Q в присутствии *p*-X-DMA в дихлорметане приведены в таблице 2.6 и на рисунке 2.9.

Таблица 2.6. Наблюдаемые константы скорости фотовосстановления k_H *орто*-бензохинонов (*o*-Q_{II} - *o*-Q_{VI}, *o*-Q_{VIII}, *o*-Q_{IX}) в присутствии *пара*-замещённых *N,N*-диметиланилинов (*p*-CH₃O-DMA, *p*-CH₃-DMA, DMA, *p*-H(O)C-DMA) и соответствующие каждой паре реагентов расчётные значения ΔG_e (дихлорметан, 298 K).

Хинон	<i>p</i> -CH ₃ O-DMA		<i>p</i> -CH ₃ -DMA		DMA		<i>p</i> -H(O)C-DMA	
	ΔG_e	$k_H \times 10^3$	ΔG_e	$k_H \times 10^3$	ΔG_e	$k_H \times 10^3$	ΔG_e	$k_H \times 10^3$
	(эВ)	(с ⁻¹)	(эВ)	(с ⁻¹)	(эВ)	(с ⁻¹)	(эВ)	(с ⁻¹)
<i>o</i> -Q _{II}	-0,34	-	-0,24	-	-0,18	0,35	-0,05	1,60
<i>o</i> -Q _{III}	-0,16	-	0,09	-	0,06	1,69	0,19	-
<i>o</i> -Q _{IV}	-0,16	-	0,09	1,10	0,06	3,46	0,19	0,73
<i>o</i> -Q _V	-0,13	-	0,03	-	0,09	3,17	0,22	0,28
<i>o</i> -Q _{VI}	-0,11	0,89	0,05	2,30	0,11	4,61	0,25	-
<i>o</i> -Q _{VIII}	-0,01	-	0,15	1,17	0,21	-	0,35	-
<i>o</i> -Q _{IX}	0,01	0,82	0,17	0,48	0,23	-	0,37	-

Зависимость $k_H=f(\Delta G_e)$ фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещённых *N,N*-диметиланилинов в дихлорметане является экстремальной с максимумом при $\Delta G_e=0,11$ эВ (*o*-Q_{VI} - DMA). На рисунке 2.9

приведены зависимости $k_H=f(\Delta G_e)$ *орто*-бензохинонов в толуоле (1) (максимум k_H при $\Delta G_e=0,09$ эВ) [20], дихлорметане (2) (максимум k_H при $\Delta G_e=0,11$ эВ) [93] и ацетонитриле (3) (максимум k_H при $\Delta G_e \sim 0,15$ эВ) [20]. Экспериментальные точки образуют три схожие по форме пикообразные кривые, располагающиеся одна внутри другой. Размер пиков уменьшается с увеличением полярности растворителя, они как бы сжимаются за счёт движения ветвей кривых навстречу друг другу.

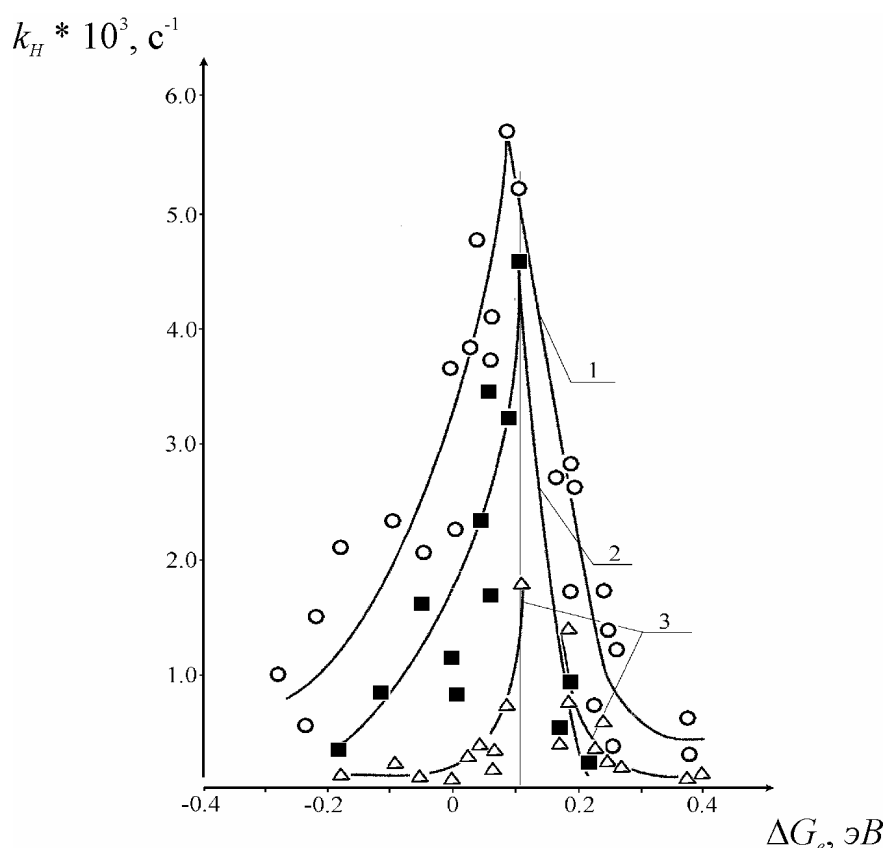


Рис. 2.9. Зависимость эффективных констант скорости фотовосстановления производных 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 (1×10^{-3} моль/л) в присутствии *пара*-замещённых *N,N*-диметиланилинов (5×10^{-2} моль/л) в различных растворителях: (1) толуол [20]; (2) дихлорметан [93]; (3) ацетонитрил [20] (298 К).

Характерно, что при переходе от одного растворителя к другому правая и левая ветви кривой $k_H=f(\Delta G_e)$ ведут себя по разному. Левая ветвь последовательно сдвигается вправо при переходе от толуола к дихлорметану и далее ацетонитрилу. В противоположность этому, правая ветвь кривой ощутимо сдвигается влево

только при переходе от толуола к дихлорметану, различие между правыми ветвями кривых в дихлорметане и ацетонитриле незначительно. Несимметричность сдвига ветвей кривых $k_H=f(\Delta G_e)$ при замене растворителя может быть объяснена различием скорости - лимитирующей стадией реакции для пар реагентов, находящихся по разные стороны от значения ΔG_e , соответствующему максимуму k_H . При $\Delta G_e < (\Delta G_e)_{k_H=\max}$ (левая ветвь кривой) скорость фотопереноса водорода определяется скоростью стадии переноса протона, а при $\Delta G_e > (\Delta G_e)_{k_H=\max}$ – скоростью стадии переноса электрона (правая ветвь кривой). Для пар реагентов, принадлежащих к разным ветвям кривой, влияние растворителя на кинетику реакции различно. Существенные изменения правой ветви кривой $k_H=f(\Delta G_e)$ (скорость-определяющая стадия - перенос электрона) при переходе от толуола к дихлорметану связаны с тем, что константа скорости переноса электрона зависит от $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$, а разность величин $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ дихлорметана и толуола в два раза больше разности $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ ацетонитрила и дихлорметана (0,354 и 0,145, соответственно). Неравномерное «встречное движение» правой и левой ветвей кривой $k_H=f(\Delta G_e)$ при увеличении полярности растворителя приводит к смещению максимума k_H в эндотермическую область ΔG_e : в толуоле максимум k_H при $\Delta G_e=0,09$ эВ; в дихлорметане - при $\Delta G_e=0,11$ эВ, а в ацетонитриле - при $\Delta G_e \sim 0,15$ эВ. Так, например, точка, соответствующая k_H пары **o-Q_{VI} - DMA**, в толуоле лежит на правой ветви кривой $k_H=f(\Delta G_e)$, в дихлорметане она находится на максимуме зависимости (принадлежит и правой и левой ветви кривой), а в ацетонитриле находится уже на левой ветви кривой (для наглядности на рис. 2.9 эта метаморфоза проиллюстрирована вертикальной линией). По-видимому, именно этим переходом с одной ветви кривой на другую объясняется нарушение линейной зависимости $\ln k_H = f(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ (рис. 2.8). Если при $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0) > 0,38$ скорость фотовосстановления **Q_{VI}** в присутствии **DMA** лимитируется стадией переноса протона, а не электрона, то функция $\ln k_H = f(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)$ теряет свой смысл, и зависимость k_H от диэлектрических характеристик среды должна быть другой.

Таким образом, изучение фотовосстановления *орто*-бензохинонов, а также 9,10-фенантренхинона, в присутствии «подходящих» доноров водорода показало, что фотореакция описывается зависимостью $k_H=f(\Delta G_e)$, которая имеет

экстремальный характер с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$. Экстремальный характер функции $k_H(\varphi_H) = f(\Delta G_e)$ связан со сменой скорости - лимитирующей стадии фотопереноса водорода. Отсутствие КИЭ на правой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ при фотовосстановлении *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина подтверждает предположение модели постадийного фотопереноса водорода о том, что лимитирующей стадией реакции серии пар реагентов, характеризующихся $\Delta G_e > (\Delta G_e)_{kH=\max}$, является перенос электрона. Наличие H/D-изотопного эффекта для реакционных пар, находящихся на левой ветви зависимости $k_H = f(\Delta G_e)$ (с величинами $\Delta G_e < (\Delta G_e)_{kH=\max}$), скорость - лимитирующей стадией является перенос протона. Увеличение полярности растворителя приводит к уменьшению k_H фотовосстановления *орто*-бензохинонов.

2.4. Продукты фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов.

Продукты фотовосстановления *орто*-бензохинонов в литературе изучены очень мало. Успехи в области синтеза новых *орто*-бензохинонов [99-103] позволили нам провести более детальные исследования образующихся продуктов фотореакции *о*-Q. Объектами изучения стали пространственно затрудненные *орто*-бензохиноны: *о*-Q_{II}, *о*-Q_{VI}, *о*-Q_{VII}, *о*-Q_{XII} - *о*-Q_{XV} (стр. 56). Фотовосстановление проводили в присутствии *p*-CH₃O-DMA, *p*-Br-DMA и *p*-NC-DMA. За изменением состава продуктов реакций фотовосстановления *орто*-хинонов следили методом ЯМР-спектроскопии. Продукт фотовосстановления 3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 *пара*-бром-*N,N*-диметиланилином охарактеризован данными элементного анализа, методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии [104,105].

В ходе работы было обнаружено, что при фотовосстановлении всех *орто*-бензохинонов образуется смесь продуктов, состоящая из пирокатехинов (**3a** – **3f**), фенолэфиров (**4a** - **4j**) и набора азот-содержащих соединений (схема 2.1).

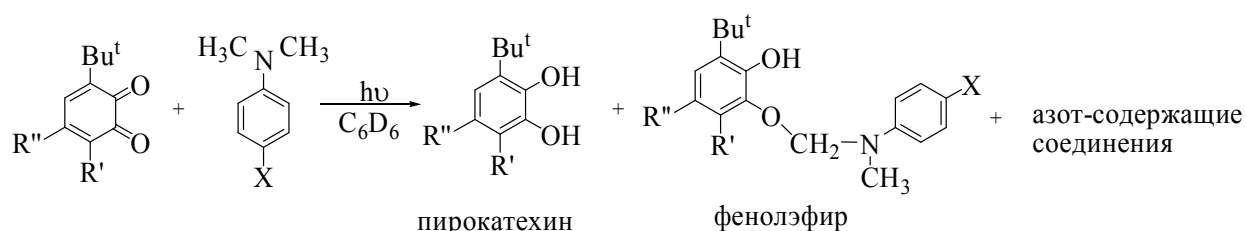
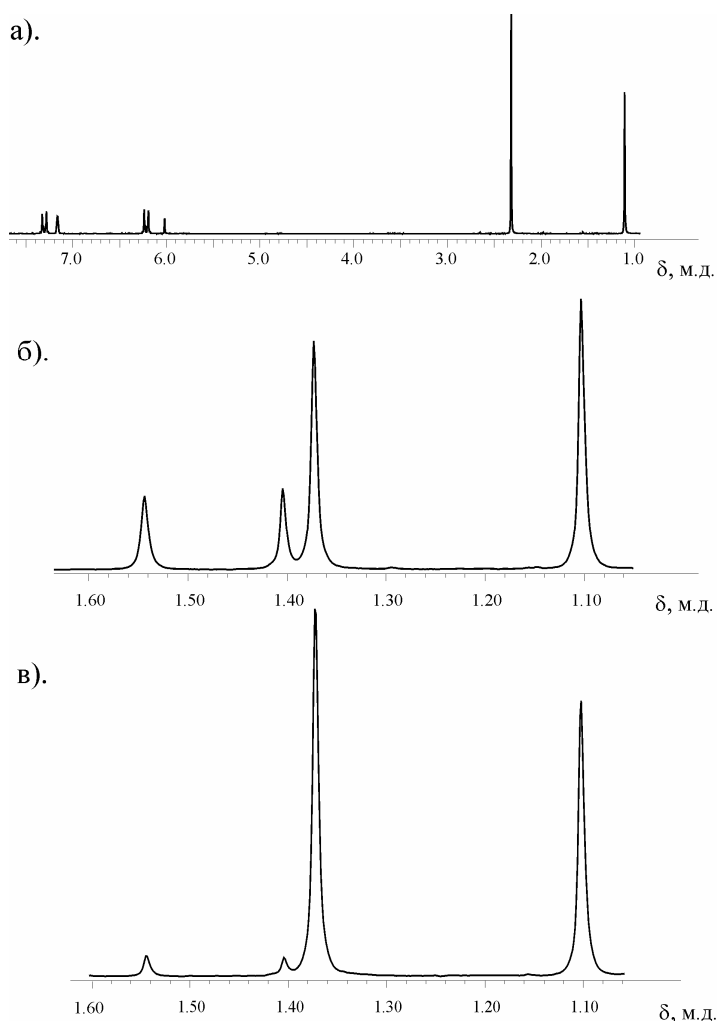


Схема 2.1.

Характерная динамика изменений спектров ЯМР ^1H реакционной смеси в результате облучения и в ходе темновой реакции приведена на рис. 2.10. В ЯМР ^1H спектре исходного раствора *o*-**Q_{VI}** и *p*-**Br-DMA** в C_6D_6 (рис. 2.10 а) наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам метильных групп в *p*-**Br-DMA** ($\delta_{\text{H}}=2,31$ м.д.) и двум эквивалентным *трет*-бутильным группам *o*-**Q_{VI}** ($\delta_{\text{H}}=1,11$ м.д.). В спектре, полученном через 2 минуты после окончания облучения (время облучения 1 мин.) (рис. 2.10 б), зафиксировано уменьшение интенсивностей сигналов протонов *трет*-бутильных групп *o*-**Q_{VI}** и появление новых сигналов, относящихся к протонам Bu^t групп 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (**3a**) ($\delta_{\text{H}}=1,37$ м.д.), протонам двух *трет*-бутильных групп, метильной и метиленовой групп фенолэфира 2-(*N*-*n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенола (**4a**) ($\delta_{\text{H}}=1,40$; 1,54; 2,34 и 4,48 м.д., соответственно). Соотношение между интенсивностями сигналов *трет*-бутильных групп **3a** и **4a** равно 3:1. В ходе темнового процесса интенсивность сигналов, относящихся к пирокатехину **3a**, растет, а сигналов, относящихся к фенолэфиру **4a**, падает (рис. 2.10 в). К исходу четвертой минуты темновой реакции соотношение увеличивается до 15:1. Аналогичные изменения ЯМР ^1H спектров характерны для реакций фотовосстановления всех исследуемых *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина.

Рис. 2.10. Изменения в спектре ЯМР ^1H в ходе фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (3×10^{-2} моль/л) в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметил-анилина ($1,5 \times 10^{-1}$ моль/л) в C_6D_6 . ЯМР ^1H спектры до облучения (а); через 2 мин после облучения (б) и через 6 мин после облучения (в). Время облучения 1 мин.



Таким образом, образующиеся в фотореакции фенолэфиры являются нестабильными соединениями и распадаются в темновой реакции на пирокатехин и азот-содержащие соединения. Вследствие неустойчивости всех фенолэфиров, выделить их в индивидуальном виде не удалось (исключением является IX), поэтому охарактеризованы они лишь по данным ЯМР спектроскопии. Соотношение между пирокатехинами (3a – 3e) и фенолэфирами (4a – 4e), зарегистрированное в реакционной среде через 3 минуты после окончания облучения, определяется молекулярной геометрией *орто*-бензохинона, а именно, наличием и объемом заместителей в 3 и 6 положениях хиноидного кольца. Выход пирокатехина максимален (60-65%), если заместители, независимо от объема, одинаковы (H и H (3b), Bu^t и Bu^t (3a)) или незначительно различаются (Prⁱ и Bu^t (3c)). Содержание пирокатехина в смеси с фенолэфиром резко возрастает (в 2,5-3 раза) при замене атома водорода (3d) или метильной группы (3e) на *изо*-

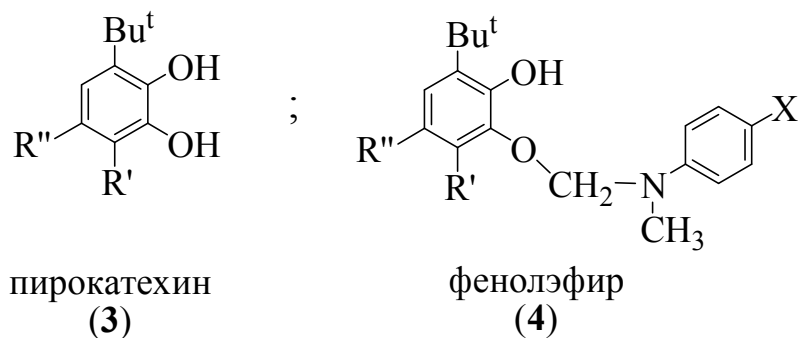
пропильную (**3c**) в положении 3 хиноидного кольца с 20 и 25% до 65%, соответственно [104,105].

Продукты превращения третичных аминов в ходе фотовосстановления изучали на примере взаимодействия ***p*-Br-DMA** с 3,6-ди-*трет*-бутилбензохиноном-1,2 [104]. Реакцию проводили при мольном соотношении реагентов 1:1 в бензоле в атмосфере аргона под действием света $\lambda > 500$ нм. Облучение вели до полного обесцвечивания раствора с последующим удалением бензола. Перекристаллизованный на воздухе из *n*-гексана осадок растворяли в дейтерохлороформе и анализировали методом ЯМР. В ЯМР ^1H спектре наблюдается 8 сигналов, сгруппированных в районе 3, 5 и 7 м.д. Из ЯМР ^1H , ^{13}C , и DEPT спектров следует, что в смеси присутствуют соединения, имеющие: 4 различные метильные группы ($\delta_{\text{H}} = 2.81, 2.85, 3.01$ и 3.04 м.д., $\delta_{\text{C}} = 30.7, 36.4, 38.6$ и 39.0 м.д.); 3 метиленовые группы ($\delta_{\text{H}} = 4.71, 4.78$ и 4.95 м.д., $\delta_{\text{C}} = 57.6, 70.1$ и 81.0 м.д.) и ароматические фрагменты ($\delta_{\text{H}} = 6.4, 6.7$, и 7.3 м.д., δ_{C} в областях 110, 115, 131.5 и 148 м.д., группы по 4 сигнала). Двумерный COSY спектр показал спин-спинового взаимодействия сигналов $\delta_{\text{H}} = 2.85$ с $\delta_{\text{H}} = 4.71$ м.д., $\delta_{\text{H}} = 3.01$ с $\delta_{\text{H}} = 4.78$ м.д., $\delta_{\text{H}} = 3.04$ с $\delta_{\text{H}} = 4.95$ м.д. Это означает, что соответствующие пары метильных и метиленовых групп находятся в одной молекуле. Все вышеперечисленные группы имеют кросс-пики с протонами ароматической области. Вероятно, образуется смесь четырех продуктов, при этом исходя из химических сдвигов, интегральных интенсивностей и корреляционных экспериментов три продукта содержат фрагмент $-(\text{CH}_3)\text{NCH}_2-$ и один продукт фрагмент $-\text{NH}-\text{CH}_3$. Химический сдвиг метиленовых групп в ЯМР спектрах указывает на то, что они находятся близко от акцептора электронов (например, азота или кислорода). Предположительно это следующие соединения: $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$ - на образование такого соединения указывает наличие метильной группы ($\delta_{\text{H}} = 2.81$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 30.1$), не связанной ни с одной метиленовой; $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-BrC}_6\text{H}_4)$ - на образование такого продукта указывает наличие двух метильных групп ($\delta_{\text{H}} = 2.85$, $\delta_{\text{C}} = 36.5$ м.д.), приходящихся на одну метиленовую ($\delta_{\text{H}} = 4.71$, $\delta_{\text{C}} = 70.1$ м.д.), и сигналов ароматических углеродов δ_{C} 110.0 (CBr), 115.2 (CH), 131.8 (CH) и 147.9 (CN) м.д., хим. сдвиги которых на протонном и углеродном спектре хорошо согласуются с ожидаемыми для такой структуры. Также, исходя из хим. сдвига

метиленовых групп остальных продуктов в ЯМР ^1H и ^{13}C спектрах, можно предположить образование соединений, содержащих фрагменты $\text{ArN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ и продукты окисления аминов, включающие $\text{ArN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ -фрагменты.

2.5. Стабильность продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов.

С целью исследования факторов, определяющих стабильность образующихся фенолэфиров, были изучены продукты фотовосстановления ряда стерически затрудненных *орто*-бензохинонов в присутствии трех *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов и кинетика распада фенолэфиров до соответствующих пирокатехинов [106,107,108]. Объектами исследований стали *o*-**Q**_{III}, *o*-**Q**_{VI}, *o*-**Q**_{VII}, *o*-**Q**_{XII} и *o*-**Q**_{XIII}. Фотовосстановление *орто*-хинонов проводили в присутствии 4-метокси-*N,N*-диметиланилина (*p*-**CH₃O**-DMA), 4-бром-*N,N*-диметиланилина (*p*-**Br**-DMA) и 4-циано-*N,N*-диметиланилина (*p*-**NC**-DMA). В ходе работы методами ЯМР-спектроскопии и РСА нами было показано, что фотовосстановление указанных *орто*-бензохинонов также приводит к образованию смеси продуктов: пирокатехинов (**3a**, **3d** – **3f**), фенолэфиров (**4a**, **4d** – **4j**) и азот-содержащих соединений.



Обозначения: **3a**: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{H}$; **3d**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Bu}^t$; **3e**: $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{H}$; **3f**: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{F}$.

4a: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$; **4d**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{Br}$; **4e**: $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$; **4f**: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{F}$, $\text{X} = \text{Br}$; **4g**: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{X} = \text{Br}$; **4h**: $\text{R}' = \text{Bu}^t$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{CN}$; **4i**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$; **4j**: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{CN}$.

На рисунке 2.11 приведены типичные кинетические кривые темновой реакции распада фенолэфира **4e** (кривая 1) и накопления пирокатехина **3e** (кривая 2) в реакционной среде (продукты фотовосстановления 3-метил-6-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина). По оси абсцисс отложена интенсивность сигналов характеристичных групп **4e** и **3e** в относительных единицах. Аналогичные зависимости получены при исследовании кинетики распада и остальных фенолэфиров. Как явствует из приведенных данных, в ходе темновой реакции фенолэфир **4e** эквимольно превращается в пирокатехин **3e**.

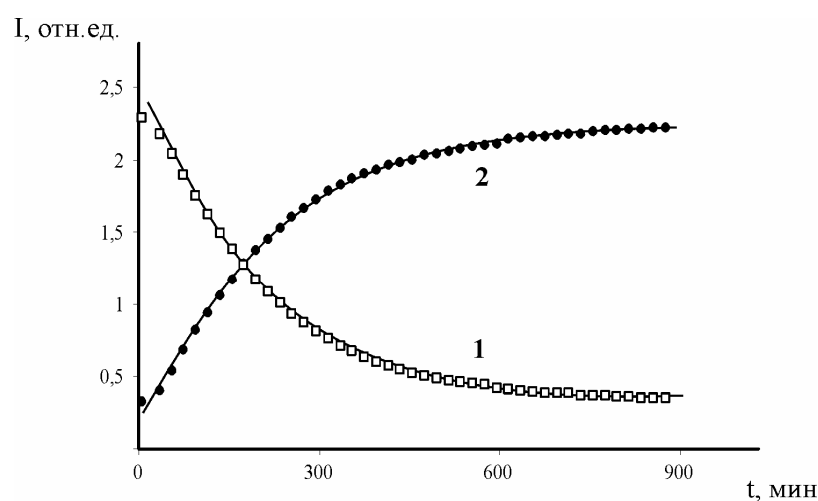


Рис. 2.11. Кинетические кривые распада фенолэфира **4e** (кривая 1) и накопления пирокатехина **3e** (кривая 2) (реакционная среда, темнота, вакуум, $T = 298^{\circ}\text{K}$).

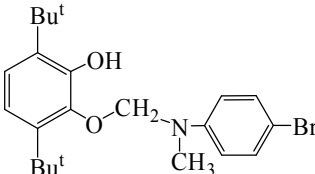
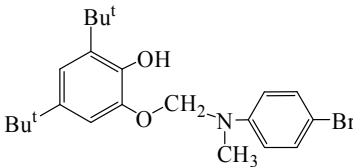
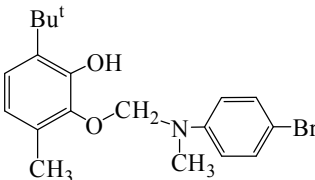
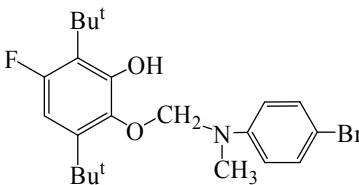
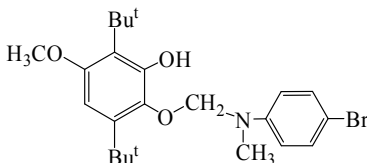
Реакция распада фенолэфира начинается с момента его образования и идет во время облучения и подготовки ЯМР-спектрометра (время подготовки 1,5 - 2 мин, см. экспериментальную часть). Поэтому, из экспериментально регистрируемых кинетических кривых распада фенолэфира и накопления пирокатехина нельзя определить является ли фенолэфир единственным продуктом фотовосстановления хинона, а пирокатехин появляется в реакционной смеси только как продукт его распада или фенолэфир и пирокатехин образуются одновременно. Если предположить, что фенолэфир является единственным первичным продуктом фотовосстановления хинона, то изменение его концентрации во время облучения и темновой реакции должно подчиняться системе кинетических уравнений, соответствующих последовательной (10) и мономолекулярной реакциям (11).

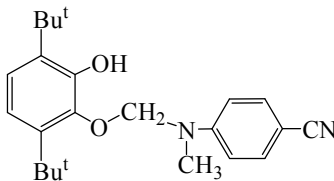
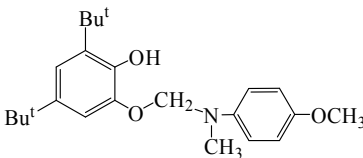
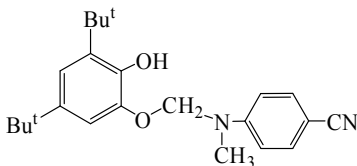
$$\left\{ \begin{array}{l} [\Phi\Xi]_{\tau_1} = \frac{k_H [\text{o-Q}]_0}{k_P - k_H} (e^{-k_H \tau_1} - e^{-k_P \tau_1}) \end{array} \right. \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\Phi\Xi]_{\tau_2} = [\Phi\Xi]_{\tau_1} \times e^{-k_P \tau_2} \end{array} \right. \quad (11)$$

где: $[\Phi\Xi]_{\tau}$ – текущая концентрация фенолэфира; $[\text{o-Q}]_0$ – начальная концентрация *орто*-бензохинона; k_H – константа скорости накопления фенолэфира, равная константе скорости фотовосстановления *орто*-бензохинона, k_P – константа скорости реакции распада фенолэфира, τ_1 – время облучения реакционного раствора, τ_2 – время темновой реакции, включая время подготовки ЯМР-спектрометра. Подставляя в уравнения (10) и (11) полученные в одинаковых экспериментальных условиях значения k_H и k_P , можно рассчитать теоретическую концентрацию фенолэфира к моменту времени τ реакции ($\tau_1 + \tau_2$) и сопоставить ее с экспериментальным значением. Совпадение теоретических и экспериментальных величин будет означать, что фенолэфир является единственным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов. В таблице 2.7 приведены значения эффективных констант скорости накопления и распада фенолэфиров, экспериментальные ($P_{\text{эксп}}$) и расчетные ($P_{\text{теор}}$) нормированные концентрации фенолэфира (равные отношению текущей концентрации фенолэфира к начальной концентрации хинона), определенные на момент реакции τ , равный суммарному времени облучения (τ_1) и темновой реакции (τ_2).

Таблица 2.7. Наблюдаемые константы скорости накопления (k_H) и распада фенолэфиров (k_P), экспериментальные ($P_{\text{эксп}}$) и теоретические ($P_{\text{теор}}$) нормированные концентрации фенолэфиров в реакционной среде к моменту времени реакции $\tau = \tau_1 + \tau_2$, где: τ_1 – время облучения, τ_2 – время темновой реакции (C_6D_6 , 298 °K).

Фенолэфир	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)	$k_P \times 10^3$ (с ⁻¹)	$P_{\text{эксп}}$ (%)	$P_{\text{теор}}$ (%)	τ_1 , с	τ_2 , с	
	4a	5,47	3,30	25 ± 3	19 ± 7	120	90
	4d	4,07	0,026	53 ± 5	52 ± 4	180	120
	4e	4,63	0,022	62 ± 6	56 ± 4	180	120
	4f_{1,2}	4,64	1,70	33 ± 3	31 ± 6	120	120
	4g	1,36	0,014	14 ± 1	61 ± 5	700	120

Фенолэфир	$k_H \times 10^3$ (с ⁻¹)	$k_P \times 10^3$ (с ⁻¹)	$P_{\text{эксп}}$ (%)	$P_{\text{теор}}$ (%)	τ_1 , с	τ_2 , с	
	4h	1,45	0,06	23 ± 2	17 ± 2	120	120
	4i	2,29	0,30	20 ± 2	23 ± 3	120	120
	4j	2,90	0,05	14 ± 1	16 ± 2	60	120

Как видно из данных, приведенных в таблице 2.7, константы скорости фотовосстановления исследованных хинонов и, соответственно, константы скорости накопления фенолэфиров близки между собой. В то же время в зависимости от природы хинона и амина значения k_P изменяются на два порядка. Расчетные кривые изменения нормированных концентраций фенолэфиров **4a** и **4d** от времени приведены на рисунке 2.12. Характер кривых $P_{\text{теор}} = f(\tau_{\text{реакции}})$ фенолэфира **4f** подобен кривым **4a** (рис 2.12 а), фенолэфиров **4h**, **4i** и **4j** близок к **4d** (рис. 2.12 б).

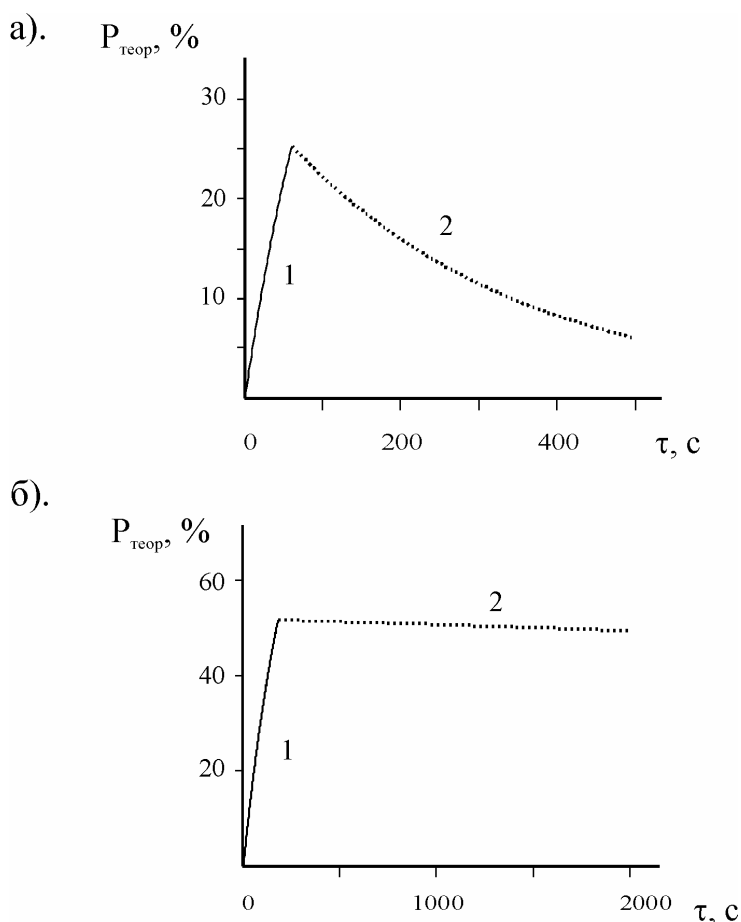


Рис. 2.12. Расчетные кривые изменения нормированных концентраций фенолэфиров **4a** (а) и **4d** (б) во время облучения (кривая 1) и в темновом процессе (кривая 2).

Сопоставление величин $P_{\text{эксп}}$ и $P_{\text{теор}}$ показывает, что только для фенолэфира **4g** значения $P_{\text{эксп}}$ ниже чем $P_{\text{теор}}$ (возможная причина этого будет обсуждена ниже). Полученные результаты позволяют говорить о том, что фенолэфиры **4a – 4f**, **4h – 4j** являются основными продуктами фотовосстановления *орто*-хинонов. В то же время низкая точность эксперимента не позволяет однозначно утверждать, что фотовосстановление исследованных *орто*-бензохинонов идет только через образование на промежуточной стадии реакции соответствующих фенолэфиров.

Из результатов, приведенных в таблице 2.7 видно, что одним из факторов, определяющим стабильность фенолэфира является его строение. Теоретически в реакциях фотовосстановления исследованных *орто*-бензохинонов возможно образование двух изомерных форм фенолэфира (**4₁** и **4₂**, схема 2.2), за исключением реакции фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2.

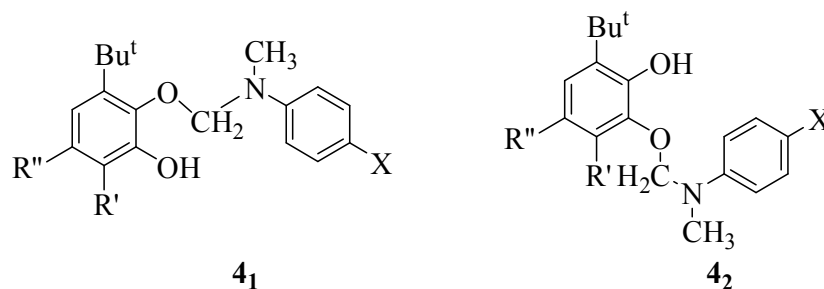


Схема 2.2.

Однако, экспериментально обе формы фенолэфира наблюдаются лишь при фотовосстановлении 4-фтор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (*o*-**Q**_{IV}) в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина (**4f**₁ и **4f**₂, рис. 2.13). В ЯМР ¹H спектре реакционной смеси помимо сигналов исходного хинона, амина и образующегося пирокатехина видны два характеристичных сигнала метиленовых групп фенолэфиров с химическими сдвигами 4,42 и 4,48 м.д. Интересно, что протоны одной *трет*-бутильной группы одного изомера фенолэфира расщепляются на фторе и проявляются в ЯМР ¹H спектре в виде дублета (1,69 м.д., J=3 Гц), другая Bu^t группа - в виде синглета. Протоны *трет*-бутильных группы второго изомера не расщепляются на фторе, а наблюдаются в спектре как два неэквивалентных синглета.

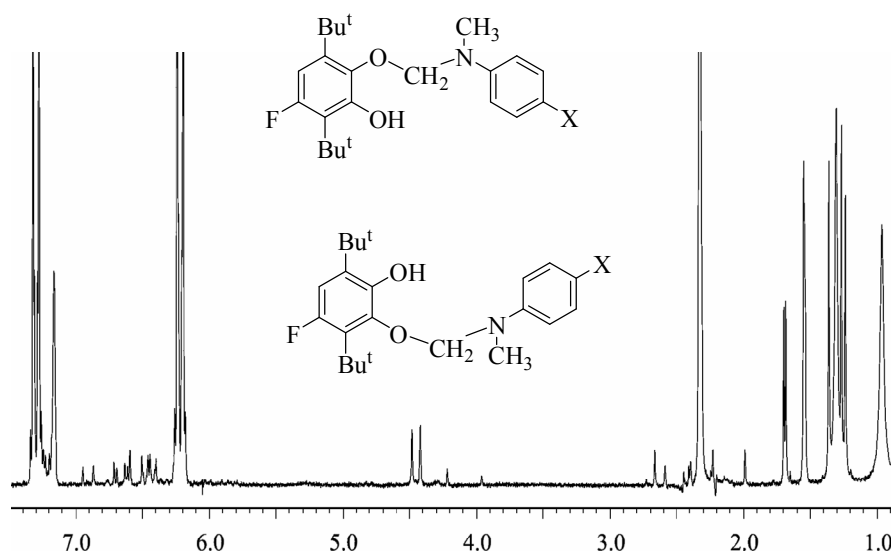


Рис. 2.13. ЯМР ¹H спектр реакционной смеси, образованной после облучения в течение 2-х минут раствора 4-фтор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (3×10^{-2} моль/л) с *пара*-бромом *N,N*-диметиланилином ($1,5 \times 10^{-1}$ моль/л) (C₆D₆, T=298 K).

К сожалению, быстрый распад фенолэфиров и невозможность выделения их в индивидуальном виде не дает возможность однозначно сопоставить структуры изомеров с наблюдаемыми химическими сдвигами. Характерно, что обе изомерные формы **4f** образуются в эквивалентных количествах и распадаются с одинаковой скоростью ($k_p = 1,7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). В остальных случаях фиксируется образование одного изомера фенолэфира и приведенные в таблице 2.7 величины k_p относятся к процессу его распада. Можно предположить, что многократное расхождение значений $P_{\text{эксп}}$ и $P_{\text{теор}}$ для **4g** и связано с тем, что величина k_H соответствует константе скорости накопления обоих изомеров фенолэфира **4g**, а значение k_p относится только к одному из них. Исходя из данных ЯМР спектроскопии, нельзя определить какая именно изомерная форма фенолэфира образуется в реакции. Попытки выделить фенолэфир в индивидуальном виде привели к успеху лишь при фотовосстановлении 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 в присутствии *пара*-бром-*N,N*-диметиланилина. Выделенный 2-(*N-n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (**4d**) охарактеризован элементным анализом, методами ЯМР- и ИК-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом. Данные РСА показывают, что в молекулярном кристалле он находится в виде изомера **б** (рис.2.14).

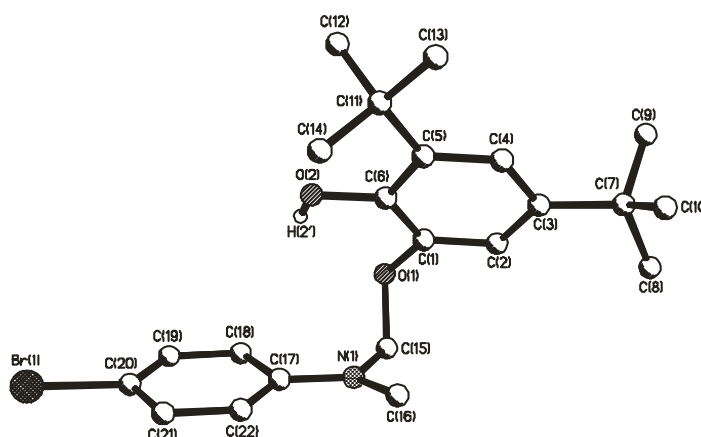


Рис. 2.14. Молекулярная структура 2-(*N-n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Остов 3,5-ди-*трет*-бутил-фенольного фрагмента плоский. В той же плоскости расположена и связь О-Н. Среднее отклонение в фрагменте O(1)C(1)C(6)O(2)H(2') фрагмент составляет 0.002 Å, внутримолекулярное расстояние O(1)...H(2') равно

2.31(5) Å. Это расстояние меньше чем при обычном Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии O...H (2.45 Å [109]), но больше чем геометрические критерии водородной связи (2.15 Å [109]). Существование внутримолекулярной водородной связи в **4d** O(1)...H(2') ($\nu=3490\text{ см}^{-1}$) подтверждается данными ИК- спектроскопии. Все атомы *пара*-бром-*N,N*-диметилового фрагмента фенолэфира также лежат в одной плоскости. Атом N(1) имеет плоско тригональное окружение (сумма угла при N(1) равна 359.0°). Таким образом, фенолэфир содержит два планарных фрагмента, соединенных O1-C15 связью. Основные длины и углы связей в **4d** типичны для органических соединений (Таблица в экспериментальной части). В кристаллическом состоянии молекулы 2-(*N-n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенола образуют многократно повторяющуюся цепочку за счет нормальных Ван дер Ваальсовых взаимодействий H(2')...O(1) (2.47(6) Å) и Br(1)...H(13) (2.93(5)Å) между пограничными молекулами (рис. 2.15).

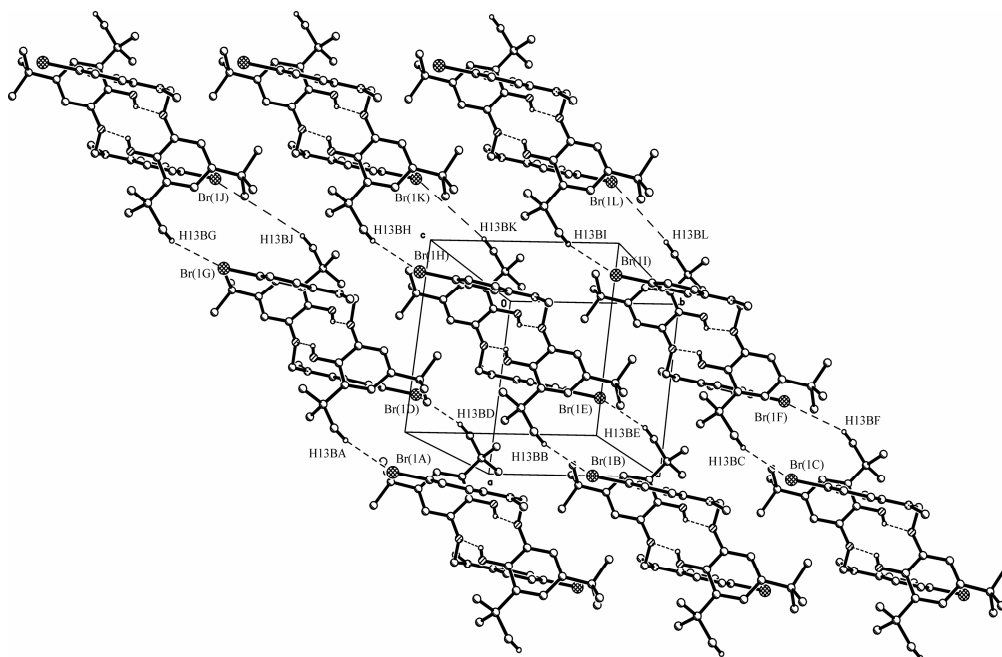


Рис. 2.15. Фрагмент кристаллической упаковки 2-(*N*-*n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Спектр ЯМР ^1H после растворения кристаллов 2-(*N*-*n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-*трет*-бутилфенола, охарактеризованных методом РСА, совпадает со спектром фенолэфира **4d** в реакционной среде. Это однозначно

показывает, что из двух возможных изомеров фенолэфира более стабильным является изомер **б** (схема 2.3). Очевидно, стабильность фенолэфиров определяется стерическими затруднениями вновь образовавшейся эфирной связи. Так, фенолэфир **4a**, получающийся при фотовосстановлении 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 в присутствии ***p*-Br-DMA**, значительно менее стабилен, чем фенолэфир **4d**, образующийся по фотореакции 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2. Замена *трет*-бутильной группы (**4a**) на протон (**4d**) в положении R' хиноидного кольца значительно увеличивает стабильность фенолэфира (в реакционной среде). Величина k_p изменяется от $3,3 \times 10^{-3}$ (**4a**) до $2,6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (**4d**). Следовательно, уменьшение объема заместителя в положении соседнем с новой эфирной связью приводит к росту стабильности фенолэфира. Это также подтверждается устойчивостью **4e**, у которого в положении 3 хиноидного кольца находится метильная группа ($k_p = 2,6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Анализ данных, приведенных в таблице 2.7, показывает, что стабильность фенолэфиров определяется не только их строением, но и донорно-акцепторными свойствами заместителей в компонентах, составляющих фенолэфир. Так, при замене метокси- группы в 4-положении хиноидного кольца 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (***o*-Q_{VIII}**) на фтор (***o*-Q_{III}**) стабильность фенолэфиров (образующихся по реакции указанных хинонов с ***p*-Br-DMA**) резко падает: величина k_p увеличивается от $1,4 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (**4g**) до $1,7 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (**4f**). С другой стороны, усиление электронно-донорных свойств заместителя в *пара*-положении *N,N*-диметиланилина при переходе от ***p*-NC-DMA** к ***p*-Br-DMA** также значительно уменьшает стабильность фенолэфиров, образующихся при фотовосстановлении с указанными аминами 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2. Величина k_p увеличивается более чем на два порядка от $6,0 \times 10^{-5}$ (**4h**) до $3,3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (**4a**). Аналогичный эффект наблюдается и при фотовосстановлении 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 с ***p*-CH₃O-DMA**, ***p*-Br-DMA** и ***p*-NC-DMA**. Значения k_p соответствующих фенолэфиров равны $3,0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (**4i**), $2,6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (**4d**) и $5,0 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (**4j**). Таким образом можно констатировать, что рост донорно-акцепторных свойств заместителей в компонентах, составляющих фенолэфир, приводит к уменьшению его стабильности.

Влияние red/ox характеристик заместителей в компонентах, составляющих фенолэфир, на их устойчивость дает основание предположить, что распад фенолэфиров протекает по гетеролитическому механизму в соответствии со схемой 2.3. Введение атома F в положение 4 хиноидного кольца стабилизирует анион в промежуточной ионной паре, поэтому **4h** распадается значительно быстрее **4g**. Замена электронно-акцепторных заместителей (Br, CN) в *пара*-положении *N,N*-диметиланилина на электронно-донорный (MeO) делает более устойчивым катион. Соответственно, фенолэфир **4i** распадается быстрее, чем **4d** и **4j**.

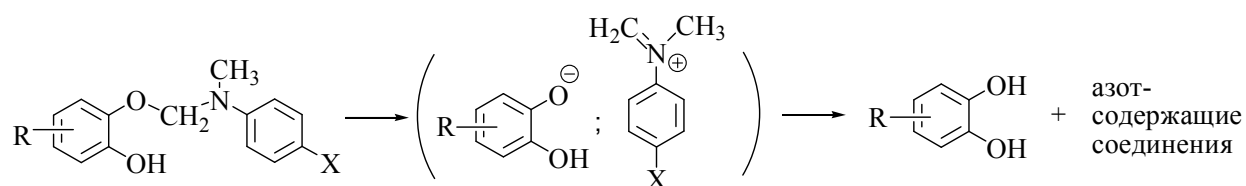


Схема 2.3.

Подтверждением гетеролитического механизма распада фенолэфира является чувствительность скорости распада фенолэфира к полярности растворителя. Исследование влияния полярности растворителя проводили на примере фенолэфира **4d**. Как показали измерения при переходе от дейтеробензола ($\epsilon = 2,28$ [110]) к дейтерохлороформу ($\epsilon = 4,70$ [110]) константа скорости распада фенолэфира **4d** возрастает на порядок от $3,13 \times 10^{-7}$ до $4,12 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Отличие величины k_p в C_6D_6 , полученной в данном эксперименте от значения k_p , приведенного в таблице 2.7 ($k_p = 2,6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), очевидно, связано с различиями в условиях экспериментов. Для определения влияния растворителя на k_p использовали растворы индивидуального 2-(*N*-*n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенола (**4d**), в то время как данные, приведенные в таблице 2.7 относятся к распаду фенолэфиров в реакционной смеси, в которой содержится большой избыток исходного амина. На основании вышеизложенного процесс фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии третичных аминов можно описать следующей схемой:

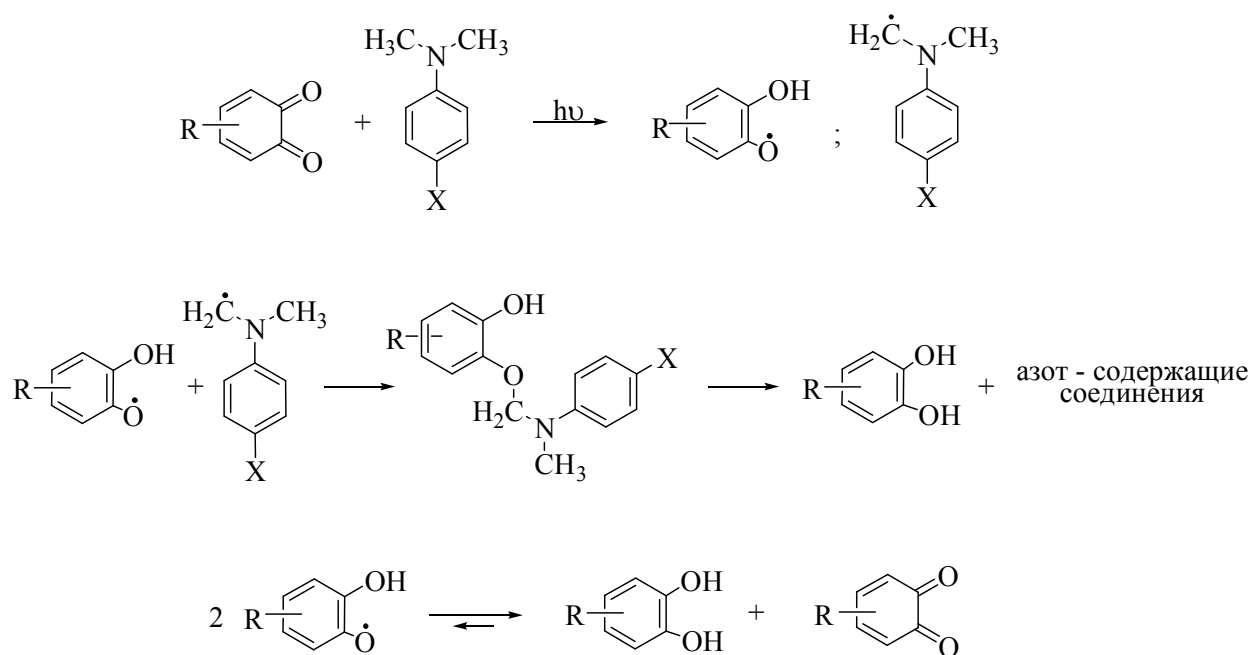


Схема 2.4.

Отрыв фотовозбужденной молекулой *орто*-хинона атома водорода от молекулы амина приводит к образованию радикальных продуктов: оксифеноксильного и аминильного радикалов. Реакция рекомбинации оксифеноксильного и аминильного радикалов приводит к образованию фенолэфира, который является основным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов. Нельзя исключить и реакцию диспропорционирования оксифеноксильных радикалов на пирокатехин и *о*-хинон. В последующей темновой реакции фенолэфир (вакуум, комнатная температура) количественно распадается до пирокатехина. Уменьшение объема заместителя в положении, соседнем с вновь образовавшейся эфирной связью, стабилизирует фенолэфир. Устойчивость фенолэфиров также определяется red/ox характеристиками реагентов. Снижение электронно-акцепторных свойств хинонов и электронно-донорных свойств аминов приводит к увеличению стабильности фенолэфиров.

2.6. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренихиона в присутствии доноров водорода.

Результаты, полученные нами при исследовании продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов, позволяют предположить, что реакции фотовосстановления других *орто*-хинонов также протекают через образование промежуточных соединений, различная стабильность которых может приводить к имеющимся в литературе противоречивым данным по качественному и количественному составу продуктов реакции. Исходя из этого, нами выполнено исследование реакции фотовосстановления 9,10-фенантренихиона в присутствии двух типов доноров водорода: полиметилбензолов и *пара*-замещенных-*N,N*-диметиланилинов.

2.6.1. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренихиона в присутствии полиметилбензолов.

Исследовали продукты фотовосстановления 9,10-фенантренихиона в присутствии 1,3,5-триметилбензола, 1,2,4,5-тетраметилбензола и гексаметилбензола [106,107]. Облучение вакуумированного раствора **PQ** и **MEZ** в C_6D_6 светом $\lambda > 500$ нм в течение 1 минуты приводит к появлению в ЯМР 1H спектре единственного продукта реакции - 10-гидрокси-10-(3,5-диметилбензил)фенантрен-9(10*H*)-он (рис. 2.16).

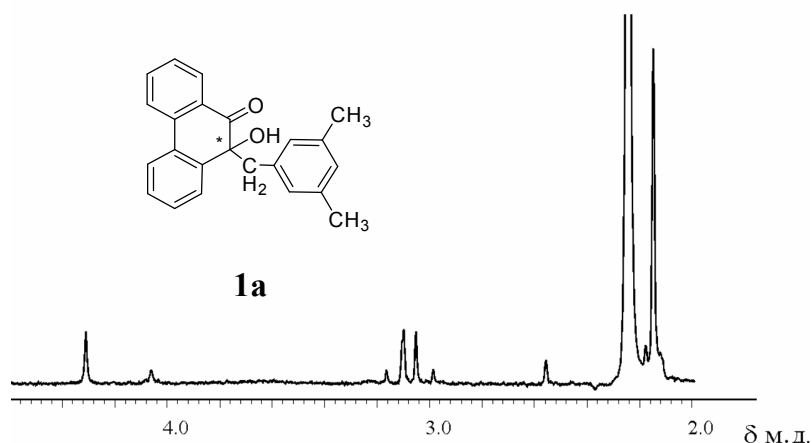


Рис. 2.16. ЯМР 1H спектр 10-гидрокси-10-(3,5-диметилбензил)фенантрен-9(10*H*)-она, образованного при фотовосстановлении 9,10-фенантренихиона (4×10^{-2} моль/л)

в присутствии мезитилена (4×10^{-2} моль/л) при облучении в течение 1 минуты (C_6D_6 , $\lambda > 500$ нм, 298 К).

Характеристичными сигналами кетона **1a** в спектре ЯМР ^1H являются синглет двух эквивалентных метильных групп (2,19 м.д.), дублет дублетов метиленовой группы (3,00 и 3,13 м.д. с $J=13$ Гц) и синглет протона гидроксильной группы (4,31 м.д.). В 10-гидрокси-10-(3,5-диметилбензил)фенантрен-9(10*H*)-оне протоны метиленовой группы становятся неэквивалентными, так как соединены с ассиметрическим атомом углерода, обозначенным звездочкой и поэтому в ЯМР ^1H -спектре они выглядят как АВ-мультиплет с центром при 3,06 м.д. и характерной для геминальных протонов константой спин-спинового взаимодействия 13-15 Гц.

При фотовосстановлении **PQ** в присутствии дуrola на первой стадии реакции образование кетона не наблюдается. Динамика изменений ЯМР ^1H спектров при облучении реакционной смеси **PQ** – **DUR** показана на рис. 2.17. Кратковременное облучение видимым светом (1 минута) системы **PQ** – **DUR** (рис. 2.17 а) приводит к появлению в спектре ЯМР ^1H характеристичных сигналов фенолэфира - 10-[(2,4,5-триметилбензил)окси]-фенантрен-9-ола (**2a**) (рис.2.17 б, схема 2.5), а именно, протонов метильных ($\delta=1,93$ м.д.), метиленовой ($\delta=4,96$ м.д.) и гидроксильной ($\delta=6,18$ м.д.) групп. Выдержка облученного раствора в темноте в течение 24 часов не приводит к каким бы то ни было изменениям в спектре ЯМР ^1H . Однако, при продолжении облучения раствора в спектрах ЯМР ^1H наблюдается появление новых сигналов, относящихся к кетону 10-гидрокси-10-(2,4,5-триметилбензил)фенантрен-9(10*H*)-ону (**1c**), а именно, протонам метильных ($\delta=2,10$ м.д.), метиленовых (два дублета $\delta=3,03$ м.д. и 3,24 м.д., $J=13,5$ Гц) и гидроксильной групп ($\delta=4,13$ м.д.) (рис. 2.17 в, схема 2.5). Фотопревращение фенолэфира в кетон продолжается до полного обесцвечивания реакционного раствора и, соответственно, исчезновения сигналов, относящихся к **PQ** (рис. 2.17 г). Конечное соотношение интенсивностей сигналов фенолэфира и кетона равно 1:3 и в дальнейшем не меняется.

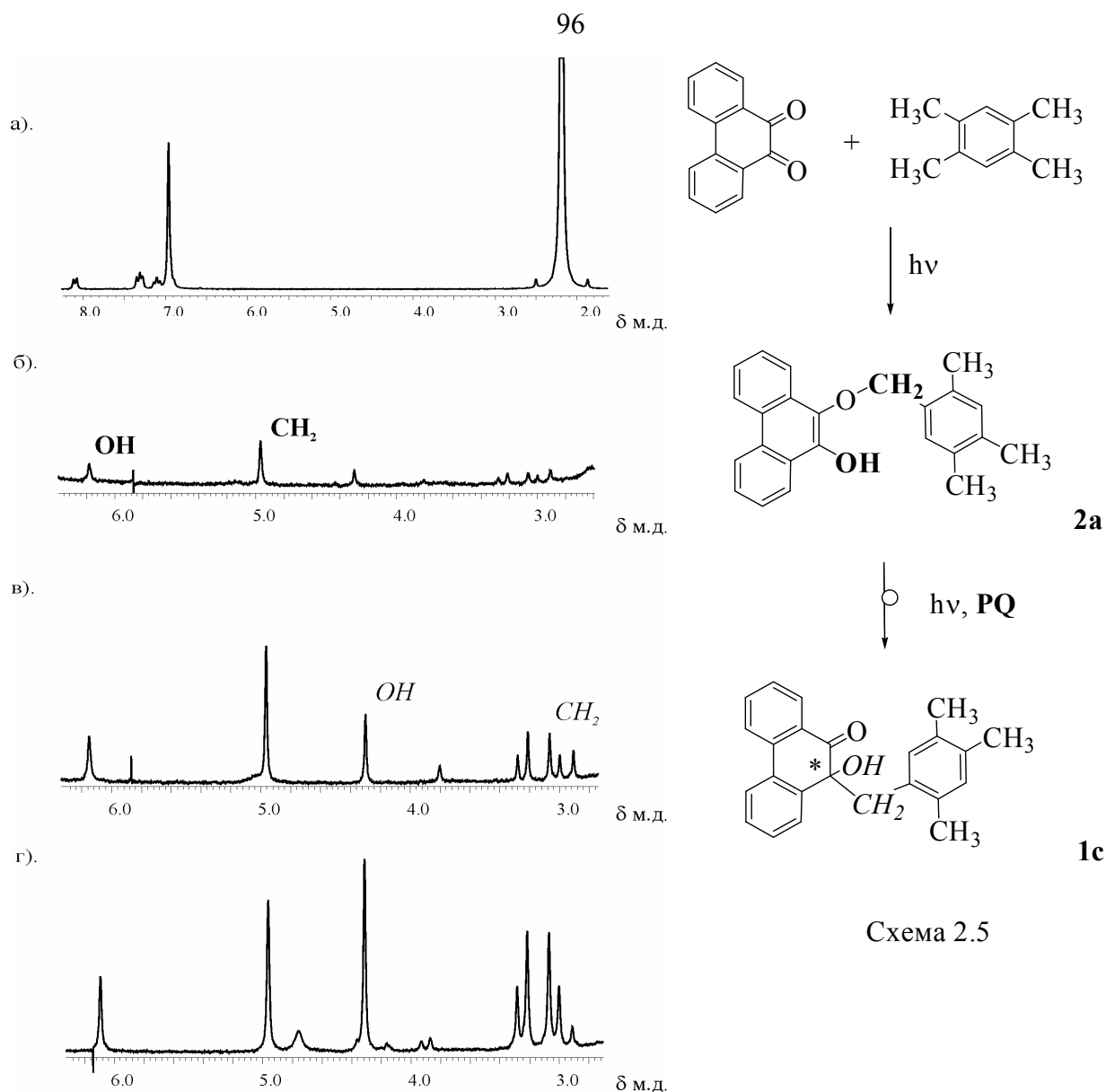


Рис. 2.17. Изменение спектров ЯМР ^1H в ходе фотовосстановления 9,10-фенантренина (4×10⁻² моль/л) в присутствии дурола (4×10⁻¹ моль/л) при облучении в течение: а) 1 мин; б) 4 мин; в) 60 мин (C₆D₆, λ>500 нм, 298 К). Обозначения: протоны метиленовой и гидроксильной групп фенолэфира выделены жирным шрифтом; протоны метиленовой и гидроксильной групп кетона – курсивом.

Аналогично протекает реакция фотовосстановления **PQ** в присутствии гексаметилбензола. При облучении реакционной смеси **PQ** – **НМВ** (C₆D₆) (рис. 2.18 а) светом λ>500 нм в течение 1 минуты в спектре ЯМР ^1H фиксируется образование только фенолэфира 10-[(пентаметил-бензил)окси]фенантренин-9-ола (**2b**) (рис. 2.18 б, схема 2.6). В ЯМР ^1H спектре наблюдаются сигналы протонов

метильных (м. 2,03-2,14), метиленовой ($\delta=5,27$ м.д.) и гидроксильной ($\delta=6,13$ м.д.) групп фенолэфира. При дальнейшем облучении реакционной смеси в ЯМР ^1H спектрах наблюдается появление и нарастание сигналов кетона 10-гидрокси-10-(пентаметил-бензил)фенантрен-9(10*H*)-она (**1d**) (рис. 2.18 в и г, схема 2.6), а именно, сигналов протонов метиленовой ($\delta=3,37, 3,45, 3,52, J=15$ Гц) и гидроксильной групп ($\delta=4,22$ м.д.). Протоны метиленовой группы кетона проявляются в ЯМР ^1H спектре в виде дублета, в котором средняя составляющая обобщена, а крайние пики имеют слабые интенсивности.

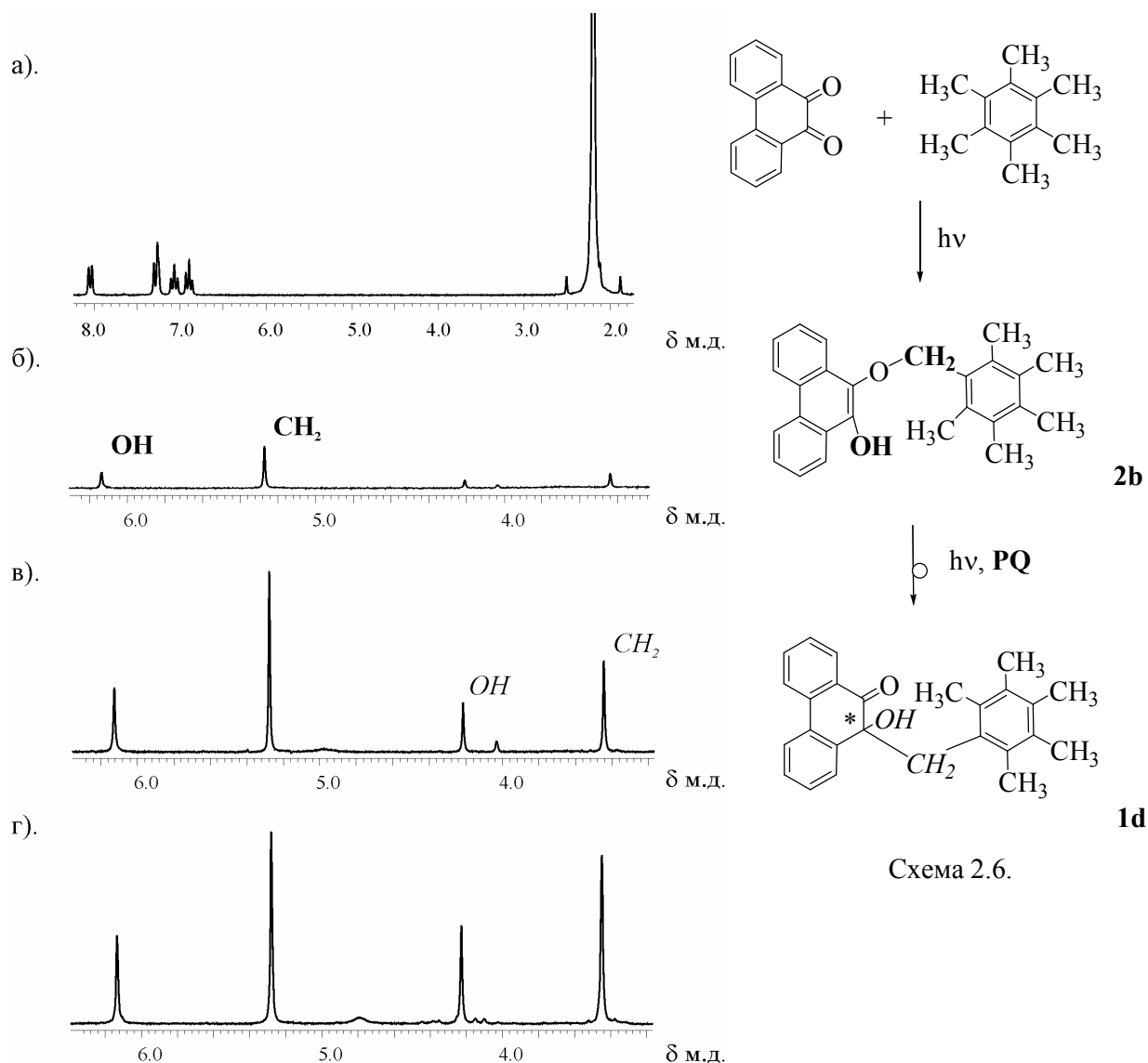


Рис. 2.18. Изменения ЯМР ^1H спектров в ходе фотовосстановления 9,10-фенантренхинона (4×10^{-2} моль/л) в присутствии гексаметилбензола (2×10^{-1} моль/л) при облучении в течение б) 1 мин; в) 7 мин; г) 40 мин (C_6D_6 , $\lambda > 500$ нм, 298 К). Обозначения: протоны метиленовой и гидроксильной групп фенолэфира выделены

жирным шрифтом; протоны метиленовой и гидроксильной групп кетол – курсивом.

После полного обесцвечивания раствора реакционной смеси (40 минут засветки, рис. 2.18-в) соотношение между продуктами фотовосстановления фенолэфиром и кетолом становится равным 1:1 и более не изменяется. Необходимо отметить, что фотопревращение в кетол фенолэфира из гексаметилбензола, происходит медленнее, чем аналогичное превращение фенолэфира из дуrolа.

Таким образом, по данным спектроскопии ЯМР ^1H фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в присутствии дуrolа или гексаметилбензола включает в себя две стадии. На первой образуется фенолэфир, который затем под действием света и в присутствии **PQ** превращается в кетол. При фотовосстановлении **PQ** в присутствии мезитилена промежуточного образования фенолэфира не наблюдается. Реакция фотовосстановления **PQ** приводит непосредственно к образованию кетол (схема 2.7).

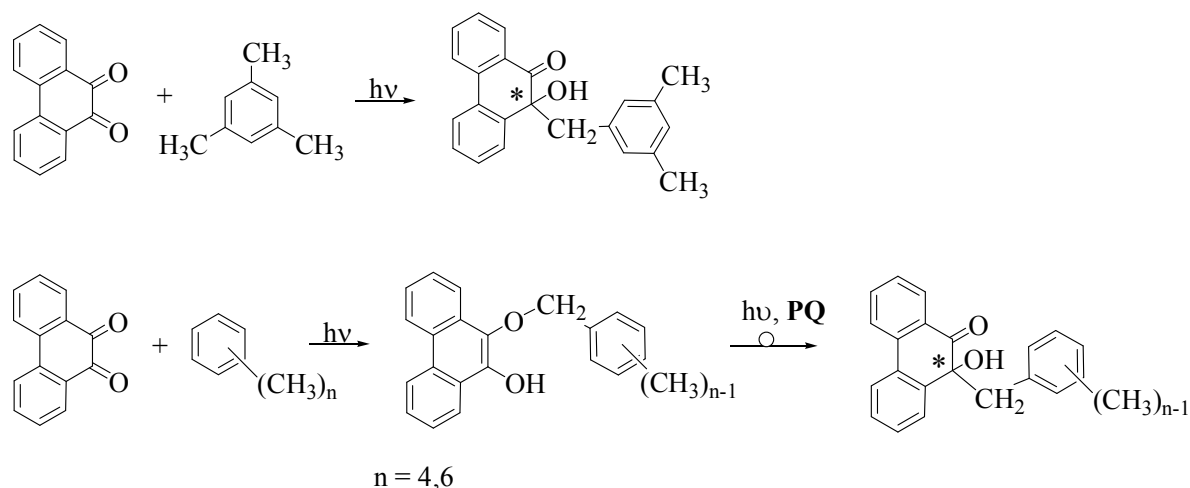


Схема 2.7.

Механизм фотопревращения фенолэфира в кетол не ясен. Можно предположить, что для всех трех полиметилбензолов реакция идет через образование фенолэфира, который далее сам выступает в качестве донора водорода при фотовосстановлении **PQ**. Если эта реакция идет по гидроксильной или

метиленовой группе фенолэфира, то наличие метильного заместителя в *орто*-положении к метиленовой группе должно приводить к стерическим затруднениям при взаимодействии молекул фенолэфира и **PQ**, как это имеет место в реакциях *пара*-хлоранила с полиалкилбензолами [86]. При такой последовательности реакций, составляющих процесс фотовосстановления **PQ**, фенолэфиры, образующиеся из дуурола и гексаметилбензола, будут менее реакционноспособны по сравнению с фенолэфиром из мезитилена и, соответственно, фиксируются как промежуточные продукты реакции фотовосстановления **PQ**. Косвенным подтверждением является снижение скорости преобразования фенолэфира в кетол в случае фотореакции 9,10-фенантренхинона с гексаметилбензолом.

2.6.2. Продукты фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов.

В работах [106,107] методом ЯМР ^1H -спектроскопии проведено изучение продуктов фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии *пара*-циано-*N,N*-диметиланилина и *пара*-*N,N*-диметиламино-бензальдегида в C_6D_6 . На рисунке 2.19 приведены изменения ЯМР ^1H спектров реакционной смеси 9,10-фенантренхинона с ***p*-NC-DMA** C_6D_6 после облучения светом $\lambda > 500$ нм в течение 5 минут в ходе темнового процесса. Анализ спектра показывает, что в нем имеются сигналы, относящиеся только к протонам метиленовой ($\delta = 4,80$ м.д.) и метильной ($\delta = 2,07$ м.д.) групп фенолэфира 4-((10-гидрокси-9-фенантрил)окси)метил-(метил)аминобензонитрила (**2c**) (рис. 2.19 б, схема 2.8). При выдерживании облученного раствора в темноте интенсивность характеристичных сигналов фенолэфира постепенно уменьшается, сопровождаясь одновременным появлением сигналов, относящиеся к кетолу 9-гидрокси-9-((*N*-*n*-цианофенил-*N*-метил)-аминометил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрону (**1e**): протонам метильной ($\delta = 2,24$ м.д.), метиленовой (два дублета $\delta = 3,16$ и $3,33$ м.д., $J = 15$ Гц) и гидроксильной ($\delta = 4,25$ м.д.) групп (рис. 2.19 в, схема 2.8). Темновая реакция, в результате которой фенолэфир нацело превращается в кетол, завершается через 2 часа (рис. 2.19 г).

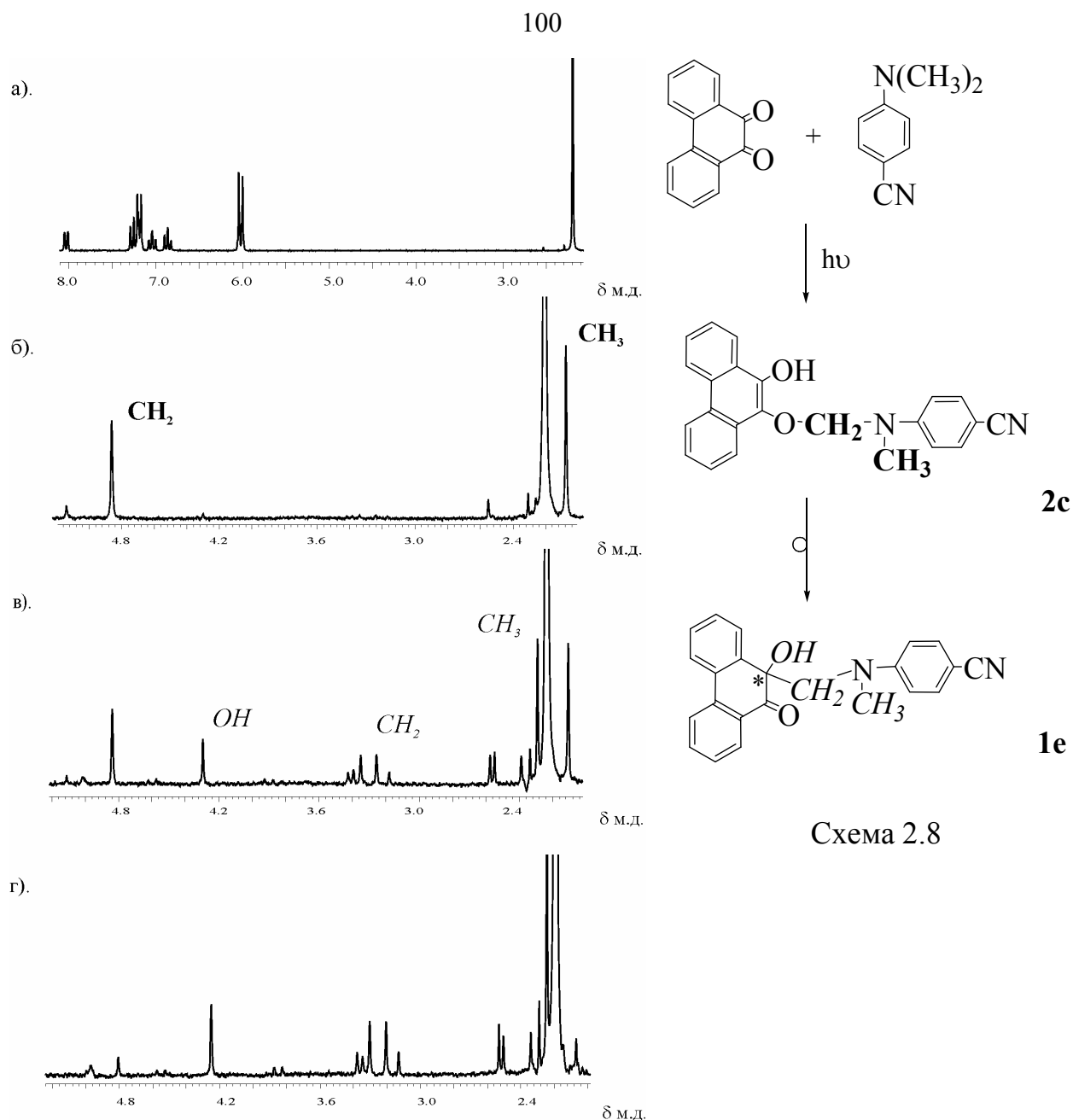


Рис. 2.19. Изменения спектров ЯМР ^1H облученного раствора 9,10-фенантренихинона (4×10^{-2} моль/л) и *para*-циано-*N,N*-диметиланилина (4×10^{-2} моль/л) в C_6D_6 . ЯМР ^1H спектры до облучения реакционной смеси (а); через 2 мин после облучения (б); через 35 мин после облучения (в); через 120 мин после облучения (г) (облучение светом $\lambda > 500$ нм, в течение 5 мин, $T = 298$ К). Обозначения: протоны метильных и метиленовой групп фенолэфира выделены жирным шрифтом; протоны метильных, метиленовой и гидроксильной групп кетона – курсивом.

Реакция фотовосстановления **PQ** в присутствии *para*-*N,N*-диметиламино-бензальдегида протекает аналогично. При облучении реакционной смеси **PQ** – *p*-

H(O)C-DMA (C_6D_6) светом $\lambda > 500$ нм в течение 5 минут в спектре ЯМР 1H фиксируется образование только фенолэфира - 4-([{(10-гидрокси-9-фенантрин)окси}метил](метил)амино)бензальдегид (**2d**). В ходе темновой реакции **2d** так же как и **2c** перегруппировывается в кетол - 4-([{9-гидрокси-10-оксо-9,10-дигидрофенантрин-9-ил}метил](метил)амино)бензальдегид (**1f**). Константы скорости перегруппировки фенолэфиров (k_n) **2c** и **2d** определены по стандартной методике (см. экспериментальную часть, пункт 3.3.1). В обоих случаях перегруппировка фенолэфира подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Константы скорости перегруппировки равны $3,3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (**2c**) и $5,3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (**2d**). Таким образом, фотовосстановление 9,10-фенантринхинона в присутствии третичного амина также включает в себя две последовательные реакции. Первая, собственно фотореакция, приводящая к образованию фенолэфира, и вторая, темновая реакция, в результате которой фенолэфир нацело перегруппировывается в кетол. При фотовосстановлении **PQ** в присутствии полиметилбензолов и первая реакция (образование фенолэфира), и вторая (перегруппировка фенолэфира в кетол) протекают под действием света.

Глава 3. Экспериментальная часть.

Аппаратура. Электронные спектры поглощения *орто*-бензохинонов регистрировали на спектрофотометрах “Perkin-Elmer” Lambda-25, “Specord” М 40 и СФ-14. ЯМР исследования проводились на спектрометре “Bruker” DPX-200 (^1H , 300 МГц и ^{13}C , 75 МГц), внутренний стандарт – ГМДС. Для регистрации ИК-спектров использовали спектрометр “Specord” М-80. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре “Bruker” Smart APEX, структуры расшифровывали в пакете SHELLX.

Реагенты. 9,10-фенантренхинон (**PQ**) (“Aldrich”) перекристаллизовывали из метанола. 4-циано-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_I**), 4-нитро-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{II}**), 4-фтор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{III}**), 4,5-ди-фтор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{IV}**), 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_V**), 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{VI}**), 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{VII}**), 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{VIII}**), 4-*н*-пропил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{IX}**), 4-*изо*-пропил-3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_X**), 6-нитро-3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{XI}**), 3,5-ди-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{XII}**), 3-метил-6-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{XIII}**), 3-*изо*-пропил-6-*трет*-бутил-бензохинон-1,2 (**o-Q_{XIV}**), 4,5-ди-метокси-бензохинон-1,2 (**o-Q_{XV}**) синтезированы по описанным ранее методикам [99-103].

4-Метокси-*N,N*-диметиланилин (**p-CH₃O-DMA**) синтезировали по методике [110]. 4-Метил-*N,N*-диметиланилин (**p-CH₃-DMA**) (“Aldrich”) и *N,N*-диметиланилин (**DMA**) (“Aldrich”) очищали перегонкой под пониженным давлением. 4-Формил-*N,N*-диметиланилин (**p-H(O)C-DMA**) («Fluka») и 4-бром-*N,N*-диметиланилин (**p-Br-DMA**) (“Aldrich”) перекристаллизовывали из гексана. 4-Циано-*N,N*-диметиланилин (**p-NC-DMA**) (“Fluka”) и *N,N,N',N'*-Тетраметил-*n*-фенилендиамин (**p-(CH₃)₂N-DMA**) (“Fluka”) дважды возгоняли. Бензол, толуол (**TOL**) («Реахим»), 1,2-диметилбензол (*орто*-ксилол) (**o-XYL**) («Реахим»), 1,4-диметилбензол (*пара*-ксилол) (**p-XYL**) («Реахим»), 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) (**MEZ**) («Реахим»), 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) (**DUR**)

(«Реахим»), гексаметилбензол (**HMB**) (“Aldrich”) и все используемые растворители очищали по стандартным методикам [98].

Синтез $(\text{CD}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$. Нагревали 9,04 г анилина, 7,91 г CD_3OD (изотопная чистота 99,5%) и 0,904 г H_2SO_4 (о.с.ч.) в автоклаве при $T=270\text{--}280^\circ\text{C}$ в течение 14,5 часов. После остывания открыли автоклав, перекачали содержимое в отгонный аппарат, содержащий 4,7 г KOH . $(\text{CD}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ с небольшой примесью метанола отгоняли с водяным паром. Экстрагировали $(\text{CD}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ серным эфиром [110,111]. Очистка полученного $(\text{CD}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ проводили на хроматографической колонке, наполненной силохромом С-120, элюируя смесью гексан - с этилацетат (100 : 1). Собирали первую бесцветную зону, контролируя разделение методом ТСХ. Выход – 92%. Полученный продукт после удаления элюента по данным ЯМР-спектроскопии имеет химическую чистоту 99% и изотопную чистоту 99,5%.

3.1. Определение эффективных констант скорости фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии доноров водорода.

Эффективные константы скорости фотовосстановления хинонов в присутствии всех исследуемых доноров водорода определяли спектрофотометрически по убыли полосы поглощения хинона в области $\lambda \sim 400$ нм. В качестве источника света использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством. При исследовании фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии Н-доноров облучение проводили по $S_{\pi\pi^*}$ - полосе поглощения, выделяя из светового потока лампы с помощью светофильтра СС-5 излучение $\lambda < 430$ нм. Для фотовозбуждения систем *орто*-бензохинон – третичный амин по полосам поглощения $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{n\pi^*}$ акцептора использовали светофильтры СС-4 и ЖС-16 для выделения излучения $\lambda < 420$ нм и $\lambda \geq 500$ нм, соответственно. Органические растворы хинона и донора водорода (50-ти кратный избыток) деаэрировали, насыщали Ag и экспонировали в спектрофотометрической кювете $l = 1,0$ см на расстоянии 11 см от фокусирующего устройства. Изменение концентрации хинона, происходящее в ходе реакции фотовосстановления, регистрировали на

спектрофотометре по изменению интенсивности $S_{\pi\pi^*}$ - полосы поглощения хинона (в области $\lambda \sim 400$ нм).

На начальной стадии реакции до степени превращения хинона $\approx 30\%$ фотовосстановление подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Наблюдаемая константа скорости фотовосстановления *орто*-хинонов определялась графически по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\ln([(o-Q)_0]/[(o-Q)_\tau])$ - τ , где τ - время засветки. Изменение концентрации хинона выражалось через изменение оптической плотности с использованием уравнения Бугера-Ламберта-Бера. Время облучения, значение оптической плотности и $\ln([(o-Q_{\text{ХП}})_0]/[(o-Q_{\text{ХП}})_\tau])$ для данной пары *o*- $Q_{\text{ХП}}$ - DMA приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Изменение оптической плотности раствора 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (3×10^{-4} моль/л) (*o*- $Q_{\text{ХП}}$) в присутствии *N,N*-диметиланилина ($1,5 \times 10^{-3}$ моль/л) (DMA) и величины $\ln([(o-Q_{\text{ХП}})_0]/[(o-Q_{\text{ХП}})_\tau])$ от времени облучения и от общего времени засветки (τ) (толуол, $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм).

Оптическая плотность (D)	Время облучения, с	$\ln([(o-Q_{\text{ХП}})_0]/[(o-Q_{\text{ХП}})_\tau])$	Общее время засветки (τ), с
0,99	0		0
0,91	10	0,0843	10
0,88	10	0,118	20
0,77	10	0,251	30
0,72	10	0,318	40
0,64	15	0,436	55
0,58	15	0,535	70

По данным таблицы 3.1 строили зависимость $\ln([(o-Q_{\text{ХП}})_0]/[(o-Q_{\text{ХП}})_\tau])$ - τ , по тангенсу угла наклона прямолинейного участка которой определяли константу скорости фотовосстановления *орто*-хинона в присутствии донора водорода. Значение константы скорости фотовосстановления определялось по результатам

трех экспериментов при условии того, что расхождение в величинах k_H не превышало 5-10%.

При изучении продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов для определения константы скорости фотовосстановления вместо спектрофотометрической кюветы применяли стеклянные ампулы по диаметру и толщине стенок подобные ЯМР ампулам. Бензольный раствор (2 мл), содержащий *орто*-хинон (3×10^{-2} моль/л (*орто*-бензохинон); 4×10^{-4} моль/л (9,10-фенантренхинон)) и донор водорода ($1,5 \times 10^{-1}$ моль/л), помещали в ампулу, деаэрировали, ампулу запаивали и экспонировали на расстоянии 7 см от фокусирующего устройства осветителя. Расчет констант скорости фотовосстановления *орто*-хинонов проводили по выше описанной методике. Ошибка измерения не превышает 10-15 %.

3.2. Определение квантовых выходов фотовосстановления *орто*-хинонов.

Квантовые выходы фотовосстановления *орто*-хинонов определяли с помощью стандартного актинометрического метода согласно методике [11]. В качестве актинометрического вещества использовали 0,006 моль/л раствора ферриоксалата калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) в разбавленной серной кислоте. Для приготовления его раствора растворяли 2,947 г тригидрата ферриоксалата калия в 800 мл воды, добавили 100 мл 1н. серной кислоты и доливали водой до 1 л. Поглощение такого раствора при 405 нм для слоя толщиной 2 см составляет 98,9%. Актинометрический раствор заливали в кювету, защищая от света, и облучали в течение 30 минут. Раствор облучали монохроматическим светом $\lambda=412$ нм, который выделяли из полного светового потока лампы КГМ-24-150 с помощью интерференционного светофильтра №10. Затем отбирали из кюветы 2 мл засвеченного актинометрического раствора, переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли 8 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, 2 мл 0,12%-ного раствора орто-фенантролина и 5 мл буферного раствора, перемешивали и дополняли водой до метки. (Буферный раствор готовили, добавляя воду до общего

объема 1 л к смеси 600 мл 1 н. ацетата натрия и 360 мл 1 н. серной кислоты). На 30 минут оставляли колбу в темноте, а затем на спектрофотометре “Perkin-Elmer” Lambda-25 измеряли поглощение раствора при 496 нм и толщине слоя 0,5 см по отношению к точно так же разбавленному, но необлученному актинометрическому раствору. Количество образовавшегося Fe(II) n_{Fe} определяли по калибровочному графику. Для построения калибровочного графика вместо облученного актинометрического раствора фотометрировали растворы с различными, но точно известным содержанием Fe(II). Готовили их, смешивая различные количества (0; 0.5; 1.0; ... 5.0 мл) $0,4 \times 10^{-3}$ моль/л раствора соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 н. серной кислоте с раствором *орто*-фенантролина и буферным, как описано выше для облученного актинометрического раствора.

Интенсивность облучения I_0 (эйнштейн/с) вычисляли по формуле:

$$I_0 = n_{\text{Fe}} / \phi_{\lambda} t$$

, где t – время; ϕ_{λ} – квантовый выход образования Fe(II) в актинометре ($\phi_{405} = 1,14$).

Интенсивность облучения монохроматическим светом $\lambda=412$ нм составляла $1,53 \times 10^{-9}$ эйнштейн/с. Аналогичным образом определяли квантовые выходы фотовосстановления *орто*-хинонов. Бензольный раствор (4,5 мл), содержащий *орто*-бензохинон ($8,33 \times 10^{-4}$ моль/л) или 9,10-фенантрехинон (1×10^{-3} моль/л) и донор водорода ($3,33 \times 10^{-3}$ моль/л) или (5×10^{-2} моль/л), соответственно, деаэрировали, насыщали аргоном и помещали в кварцевую кювету толщиной 1 см. Квантовые выходы определяли по уменьшению интенсивности полосы поглощения *орто*-хинона в области $\lambda \sim 400$ нм (максимумы и коэффициенты экстинкции полос поглощения для каждого из *орто*-хинонов приведены в литературном обзоре в таблице 1.2). Расчет значений квантовых выходов проводили по уравнению:

$$\phi_{\text{H}} = \frac{\Delta D \times V \times N_{\text{A}}}{\varepsilon \times l \times t \times I_0}$$

где: ΔD – изменение оптической плотности за время облучения t ; V – объем реакционной смеси; $N_{\text{Авогадро}}$ – число Авогадро; ε – коэффициент экстинкции *орто*-хинона (таблица 1.2); l – толщина кварцевой кюветы; t – время облучения; I_0 – интенсивность поглощаемого света, определенная актиномерическим методом.

3.3. Исследования методом ЯМР-спектроскопии.

3.3.1. Определение эффективной константы скорости распада фенолэфиров.

Константы скорости распада фенолэфира (k_p) определяли по изменению интенсивности характеристичных сигналов фенолэфира во времени на основе данных ПМР спектров. Помещенный в ЯМР ампулу раствор *орто*-хинона (2×10^{-3} М) и донора водорода (1×10^{-2} М) в C_6D_6 деаэрировали, ампулу запаивали и экспонировали на расстоянии 7 см от фокусирующего устройства осветителя. Фотовозбуждение системы осуществляли по $S_{n\pi^*}$ полосе поглощения *орто*-бензохинона, выделяя из светового потока лампы излучение $\lambda \geq 500$ нм с помощью светофильтра ЖС-16. А при фотовосстановлении 9,10-фенантренхинона из светового потока лампы с помощью светофильтра ЖЗС-5 выделяли излучение $\lambda > 500$ нм. Время облучения ЯМР ампул варьировали с учетом эффективности фотовосстановления реакционной пары. Далее через определенные интервалы времени регистрировали изменения интенсивности характеристичных сигналов, относящихся к *орто*-хинонам, фенолэфирам и пирокатехинам. В условиях эксперимента распад фенолэфира подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Расчет величины k_p осуществлялся по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости $\ln([(A)_0]/[(A)_t])$ – τ . Изменение концентрации фенолэфира выражали через изменение интенсивности его сигналов после облучения и в момент времени τ , определенные методом ЯМР в относительных единицах; τ – время темновой реакции.

В таблице 3.2 приведено типичное изменение интенсивности сигнала фенолэфира **4a**, образующегося при фотовосстановлении 3,6-ди-*трет*-бутил-

бензохинона в присутствии пара-бром – N,N-диметиланилина, $\ln (I_{4a})_0/(I_{4a})_\tau$ после облучения и во время темновой реакции.

Таблица 3.2. Изменение интенсивности сигналов фенолэфира **4a** и величины $\ln(I_{4a})_0/(I_{4a})_\tau$ в ходе темновой реакции (τ) (C_6D_6 , вакуум, $T=298\text{ K}$).

Интенсивность сигналов фенолэфира (I_{4a})	Время темновой реакции, с	$\ln (I_{4a})_0/(I_{4a})_\tau$
1,09	0	
0,97	20	0,117
0,84	40	0,261
0,72	60	0,415
0,61	80	0,580
0,52	100	0,740
0,44	120	0,907
0,37	140	1,08
0,31	160	1,257
0,26	180	1,433

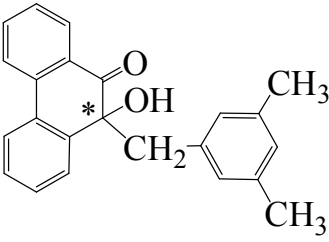
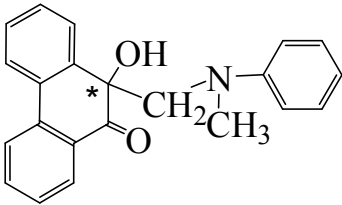
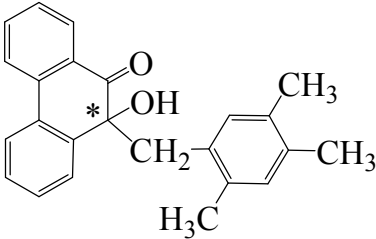
По данным таблицы 3.2 строили зависимость $\ln (I_{4a})_0/(I_{4a})_\tau$ - τ , по тангенсу угла наклона прямолинейного участка которой определяли константу скорости распада фенолэфира. Значение константы скорости фотовосстановления определяли по результатам трех экспериментов при условии того, что расхождение в величинах k_p не превышало 20-30%.

3.3.2. Данные ЯМР-спектроскопии о продуктах фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии *пара*-замещенных N,N-диметиланилинов и полиметилбензолов.

Изучение продуктов фотореакции **PQ** в присутствии доноров водорода проводили по методике аналогичной описанной выше для исследований фотовосстановления *орто*-бензохинона. Облучение бензольных растворов 9,10-фенантренхинона (4×10^{-2} М) и H-доноров (4×10^{-2} М (*n*-CN-DMA, H(O)C-DMA);

2×10^{-1} М (гексаметилбензол); 4×10^{-1} М (дурол)) проводили с использованием в качестве источника света лампы КГМ-24-150 с фокусирующим устройством, из светового потока которой с помощью светофильтра ЖЗС-5 выделяли излучение $\lambda > 500$ нм. Образующиеся в ходе фотовосстановления продукты – кетоны (**1a – 1f**) и фенолэфиры (**2a – 2d**) охарактеризованы только (исключая 9-гидрокси-9-(3',5'-диметилбензил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрен) ЯМР спектроскопией из-за нестабильности фенолэфиров. Сигналы ароматических протонов перекрываются с соответствующими сигналами исходных веществ, поэтому не приведены в описании соединений (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Химические сдвиги в ЯМР ^1H спектрах продуктов фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в присутствии *para*-замещенных *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов – кетонов (**1a – 1f**) и фенолэфиров (**2a – 2d**) (C_6D_6 , δ , м.д., J, Гц, T = 298 K)

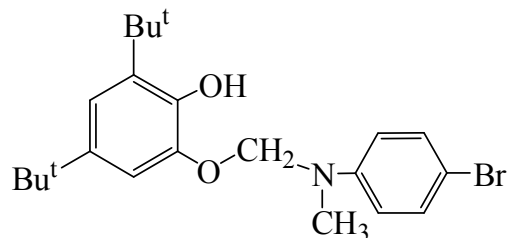
Название соединения	Структура	№	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц)
9-гидрокси-9-(3',5'-диметилбензил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрен		1a	2,19 (с, 6H, CH_3); 2,92 (д, 1H, CH_2 , J=13); 3,00 (д, 1H, CH_2 , J=13); 3,99 (с, 1H, OH); 6,43 (с., 2H, $\text{CH}(2')$, $\text{CH}(6')$); 6,81 (с., 1H, $\text{CH}(4')$); 7,38-7,95 (м., 8H, $\text{CH}(1,2,3,4,5,6,7,8)$).
9-гидрокси-9-((<i>N</i> -фенил- <i>N</i> -метил)-аминометил)-10-оксо-9,10-дигидрофенантрен		1b	2,55 (с, 3H, CH_3N); 3,47(д, 1H, CH_2N , J=15); 3,62(д, 1H, CH_2N , J=15); 4,53 (ш. с, 1H, OH).
10-гидрокси-10-(2,4,5-триметилбензил)фенантрен-9(10H)-он		1c	2,10 (с, 3 H, CH_3); 3,03(д, 1H, CH_2 , J=13,5) 3,24(д, 1H, CH_2 , J=13,5); 4,13 (с, 1 H, OH).

Название соединения	Структура	№	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц)
4-(((9-гидрокси-10-оксо-9,10-дигидрофенанрен-9-ил)метил)(метил)амино)бензонитрил		1e	2,24 (с, 3H, CH ₃); 3,17 (д, 1H, CH ₂ , J=15); 3,34 (д, 1H, CH ₂ , J=15); 4,25 (с, 1 H, OH).
4-(((9-гидрокси-10-оксо-9,10-дигидрофенанрен-9-ил)метил)(метил)амино)бензальдегид		1f	2,41 (с, 3H, CH ₃); 3,34 (д, 1H, CH ₂ , J=15); 3,49 (д, 1H, CH ₂ , J=15); 4,36 (с, 1 H, OH); 9,86 (с, 1H, C(O)H).
10-[(2,4,5-триметилбензил)окси]фенантрин-9-ол		2a	1,93 (с, 3 H, CH ₃); 4,96 (с, 1H, CH ₂); 6,18 (с, 1 H, OH).
10-[(пентабензил)окси]фенантрин-9-ол		2b	2,03-2,14(с, 3 H, CH ₃); 5,27 (с, 1H, CH ₂); 6,13 (с, 1 H, OH).
4-([{(10-гидрокси-9-фенантрин)окси}метил)(метил)амино)бензонитрил		2c	2,07 (с, 3H, CH ₃); 4,81 (с, 2H, OCH ₂ N); 5,28 (с, 1H, OH).
4-([{(10-гидрокси-9-фенантрин)окси}метил)(метил)амино)бензальдегид		2d	2,21 (с, 3H, CH ₃); 4,94 (с, 2H, O-CH ₂ -N); 6,20 (с, 1H, OH); 9,82 (с, 1H, C(O)H).

3.3.3. Данные ЯМР-спектроскопии о продуктах фотовосстановления орто-бензохинонов в присутствии пара-замещенных *N,N*-диметиланилинов.

Синтез 2-(*N*-пара-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-

бутилфенола (**4d**). Растворяли 0,44 г 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 и 2 г пара-бром-*N,N*-ди-метиланилина в 20 мл бензола.



Стеклянную ампулу цилиндрической формы диаметром 30 мм с раствором облучали с использованием светофильтра ЖС-16 в течение трех часов на расстоянии 18 см от фокусирующего устройства. После чего удаляли растворитель при пониженном давлении. Остаток промывали горячим гексаном. Из гексанового раствора выделяли 2-(*N*-пара-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенол – кристаллическое вещество белого цвета с $T_{пл} = 122-124\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найдено (%): С, 62.8; Н, 7.1; Br, 19.1. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Br}$. Вычислено (%): С, 63,41; Н, 7,31; Br, 19.00. ИК-спектр (KBr) $\nu/\text{см}^{-1}$: 810 ($\text{H}_{изол}$); 855, 875 ($\text{H}_{смеж}$); 1300 ($\text{CO}_{арил}$); 3490 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): 1,32 (с, 9H, Bu^t); 1,57 (с, 9H, Bu^t); 2,37 (с, 3H, MeN); 4,67 (с, 2H, OCH_2N); 5,85 (с, 1H, OH); 6,27-6,35 (м., 2H, (2')CH и (6')CH); 6,69 (д., 1H, (6)CH, $J=2,1$); 7,15 – 7,26 (м., 3H, (3')CH, (5')CH и (4)CH). Кристаллы **4d**, пригодные для РСА исследований, получали из н-гексанового раствора фенолэфира в вакуумированной ампуле путем медленного охлаждения в течение нескольких часов до $T=284\text{ K}$. Кристаллы **4d** при 100(2)K триклинные: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BrNO}_2$, $M = 420.38$, $a = 10.026(1)$, $b = 10.131(2)$, $c = 11.317(2)\text{ \AA}$, $V = 1053.5(3)\text{ \AA}^3$, пространственная группа $P-1$, $Z = 2$, $\mu = 1.966\text{ мм}^{-1}$, $d_{расч} = 1.325\text{ г/см}^3$, измерено 5783 рефлексов, из которых 3680 независимых ($R_{int} = 0.0261$) были использованы в расчетах. $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0572$, $wR_1(\text{все данные}) = 0.1630$, $GOF(F^2) = 1.055$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена по F^2 с помощью программы SHELXTL. Все неводородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности за исключением атомов водорода при C(10), которые были помещены в

геометрически расчетные положения и уточнены в модели «наездника». Основные значения углов и длин связей приведены в таблице 3.4.

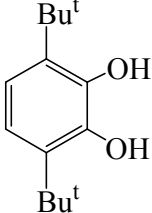
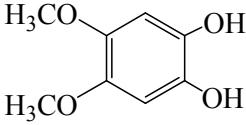
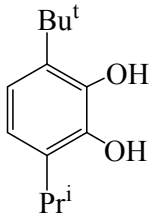
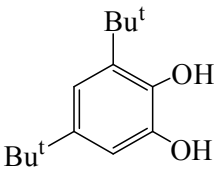
Таблица 3.4. Длины (d/Å) и углы выборочных связей ($\omega/^\circ$) 2-(*N*-*n*-бромфенил-*N*-метил)-аминометокси-4,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Длина	d	Длина	d	Длина	D
Br(1)-					
C(20)	1.902(5)	C(2)-C(3)	1.380(6)	C(11)-C(13)	1.528(6)
O(1)-C(1)	1.397(5)	C(3)-C(4)	1.403(6)	C(11)-C(14)	1.534(6)
O(1)-C(15)	1.457(5)	C(3)-C(7)	1.539(6)	C(11)-C(12)	1.539(6)
N(1)-C(17)	1.400(6)	C(4)-C(5)	1.396(6)	C(17)-C(22)	1.388(6)
N(1)-C(15)	1.411(6)	C(5)-C(6)	1.404(6)	C(17)-C(18)	1.410(6)
N(1)-C(16)	1.453(6)	C(5)-C(11)	1.536(6)	C(18)-C(19)	1.384(6)
C(1)-C(2)	1.386(6)	C(7)-C(10)	1.524(6)	C(19)-C(20)	1.371(7)
C(1)-C(6)	1.393(6)	C(7)-C(8)	1.526(8)	C(20)-C(21)	1.381(7)
O(2)-C(6)	1.375(5)	C(7)-C(9)	1.536(8)	C(21)-C(22)	1.389(7)
Угол	ω	Угол	ω		
C(1)O(1)C(15)	112.5(3)	C(15)N(1)C(16)	119.2(4)		
C(17)N(1)C(15)	120.8(4)	N(1)C(15)O(1)	114.4(4)		
C(17)N(1)C(16)	119.0(4)				

Для исследований продуктов реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных-*N,N*-диметиланилинов в качестве источника света использовали лампу КГМ-24-150 с фокусирующим устройством, из светового потока которой с помощью светофильтра ЖС-16 выделяли излучение с $\lambda \geq 500$ нм. Растворы *орто*-хинонов (3×10^{-2} М) и *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов ($1,5 \times 10^{-1}$ М) в C_6D_6 и $CDCl_3$ деаэрировали, заливали в ампулу для ЯМР-исследований, ампулу запаивали и экспонировали на расстоянии 7 см от фокусирующего устройства. При изучении фотовосстановления *орто*-бензохинонов методом ЯМР спектроскопии зафиксировано образование пирокатехинов и нестабильных соединений – фенолэфиров. Все пирокатехины получают восстановлением соответствующих *орто*-хинонов гидразин гидратом.

Химические сдвиги в C_6D_6 всех наблюдаемых в ходе реакции пирокатехинов (**3a** – **3f**) представлены ниже в таблице 3.5. Попытки выделить образующиеся при фотовосстановлении *орто*-бензохинонов фенолэфиры (кроме **4d**) не удалось. Поэтому в таблице 3.5 приведены данные ЯМР этих соединений в реакционной смеси. Сигналы ароматических протонов не приведены, поскольку они перекрываются с сигналами исходных соединений и продуктов реакции.

Таблица 3.5. Химические сдвиги в ЯМР 1H спектрах продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов – пирокатехинов (**3a** – **3f**) и фенолэфиров (**4a** – **4j**) (C_6D_6 , δ , м.д., J, Гц, T = 298 K)

Название соединения	Структура	№	ЯМР 1H (δ , м.д., J, Гц)
3,6-ди- <i>трет</i> -бутил-пирокатехин		3a	1,36 (с, 18H, Bu^t); 4,78 (с, 2H, OH); 6,82 (с, 2H, (4,5)CH).
4,5-ди-метокси-пирокатехин		3b	3,39 (с, 6H, MeO); 4,57 (с, 2H, OH).
3- <i>изо</i> -пропил-6- <i>трет</i> -бутил-пирокатехин		3c	1,04(д., 6H, Pr^i , J=6,8); 1,49 (с., 9H, Bu^t); 2,51 (септ., 1H, $CHMe_2$, J=6,8); 3,90 (с., по 1H, OH); 5,48 (с., по 1H, OH); 6,64 и 6,78 (оба д., по 1H, (4)CH и (6)CH, J=8,3).
3,5-ди- <i>трет</i> -бутилпирокатехин		3d	1,27 (с, по 9H, Bu^t); 1,55 (с, по 9H, Bu^t); 3,61 (с, по 1H, OH); 5,42 (с, по 1H, OH); 6,23 (д, 1H, (6)CH, J=2,3); 7,07 (д, 1H, (4)CH, J=2,3).

Название соединения	Структура	№	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц)
3-метил-6- <i>трет</i> - бутил-пирокатехин		3e	1,50 (с, 9H, Bu ^t); 1,61 (с, 3H, Me); 2,10 (с, 2H, OH).
4-фтор-3,6-ди- <i>трет</i> - бутил-пирокатехин		3f	1,54 (д, 9 H, Bu ^t , J = 2,5); 1,23 (с, 9 H, Bu ^t); 3,95 (с, 1 H, OH); 4,12 (с, 1 H, OH); 6,23 (с, 1 H, C(5)H).
2-(<i>N-n</i> -бромфенил- <i>N</i> - метил)аминометокси- 3,6-ди- <i>трет</i> -бутил фенол		4a	1,39 (с, 9H, Bu ^t); 1,53 (с, 9H, Bu ^t); 2,33 (с, 3H, MeN); 4,47 (с, 2H, OCH ₂ N).
2-(<i>N-n</i> -бромфенил- <i>N</i> - метил)аминометокси- 4,5-ди-метоксифенол		4b	2,38 (с, 3H, MeN); 3,30 (с, 3H, MeO); 3,47 (с, 3H, MeO); 4,64 (с, 2H, OCH ₂ N).
2-(<i>N-n</i> -бромфенил- <i>N</i> - метил)аминометокси- 3- <i>изо</i> -пропил-6- <i>трет</i> - бутилфенол.		4c	1,34 (д, 6H, Pr ⁱ , J= 6.8); 1,42 (с, 9H, Bu ^t); 4,57 (с, 2H, OCH ₂ N).
2-(<i>N-n</i> -бромфенил- <i>N</i> - метил)аминометокси- 4,6-ди- <i>трет</i> -бутил фенол		4d	1,32 (с, 9H, Bu ^t); 1,57 (с, 9H, Bu ^t); 2,37 (с, 3H, MeN); 4,67 (с, 2H, OCH ₂ N); 5,85 (с, 1H, OH)
2-(<i>N-n</i> -бромфенил- <i>N</i> - метил)аминометокси- 3-метил-6- <i>трет</i> - бутилфенол		4e	1,47 (с, 9H, Bu ^t); 2,07 (с, 3H, Me); 2,33 (с, 3H, MeN); 4,57 (с, 2H, OCH ₂ N).

Продолжение таблицы 3.5

Название соединения	Структура	№	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц)
2-(<i>N-n</i> -Бромфенил- <i>N</i> -метиламино)метокси-3,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-фторфенолы (два изомера)		4f	1,69 (д, 9 H, Bu^t , $J=3$); 1,54 (с, 9 H, Bu^t); 1,26 (с, 9 H, Bu^t); 1,36 (с, 9 H, Bu^t); 4,42 (с, 2 H, OCH_2N); 4,48 (с, 2 H, OCH_2N).
2-(<i>N-n</i> -Бромфенил- <i>N</i> -метиламино)метокси-3,6- <i>трет</i> -бутил-4-метоксифенол		4g	1,66 (с, 9 H, Bu^t); 1,81 (с, 9 H, Bu^t); 3,00 (с, 3 H, CH_3O); 4,58 (с, 2 H, OCH_2N).
2-(<i>N-n</i> -Цианофенил- <i>N</i> -метиламино)метокси-3,6- <i>трет</i> -бутилфенол		4h	1,37 (с, 9 H, Bu^t); 1,47 (с, 9 H, Bu^t); 2,31 (с, 3 H, CH_3N); 4,49 (с, 2 H, OCH_2N).
2-(<i>N-n</i> -Метокси-фенил- <i>N</i> -метиламино)метокси-4,6- <i>трет</i> -бутилфенол		4i	1,33 (с, 9 H, Bu^t); 1,59 (с, 9 H, Bu^t); 2,61 (с, 3 H, CH_3N); 3,36 (с, 2 H, OCH_2N).
2-(<i>N-n</i> -Цианофенил- <i>N</i> -метиламино)метокси-4,6- <i>трет</i> -бутилфенол		4j	1,32 (с, 9 H, Bu^t); 1,56 (с, 9 H, Bu^t); 2,34 (с, 3 H, CH_3N); 4,64 (с, 2 H, OCH_2N); 4,92 (с, 1 H, OH).

3.4. Расчет изменения нормированной концентрации фенолэфира во времени.

При условии, что фенолэфир является единственным первичным продуктом фотовосстановления хинона, изменение его концентрации во время облучения и темновой реакции должно подчиняться системе кинетических уравнений, соответствующих последовательной и мономолекулярной реакциям:

$$\begin{cases} [\Phi\Xi]_{\tau_1} = \frac{k_H [o-Q]_0}{k_P - k_H} (e^{-k_H \tau_1} - e^{-k_P \tau_1}) \\ [\Phi\Xi]_{\tau_2} = [\Phi\Xi]_{\tau_1} \times e^{-k_P \tau_2} \end{cases}$$

где: $[\Phi\Xi]_{\tau}$ – текущая концентрация фенолэфира; $[o-Q]_0$ – начальная концентрация *орто*-бензохинона; k_H – константа скорости накопления фенолэфира, равная константе скорости фотовосстановления *орто*-бензохинона, k_P – константа скорости реакции распада фенолэфира, τ_1 – время облучения реакционного раствора, τ_2 – время темновой реакции, включая время подготовки ЯМР-спектрометра. Расчет данной системы уравнений провели с помощью программного пакета MartCad, подставляя в уравнения полученные в одинаковых экспериментальных условиях значения k_H (пункт 3.1) и k_P (пункт 3.3.1).

Ошибку расчетных величин концентраций фенолэфира определяли дифференцированием системы уравнений по трем переменным k_H , k_P и t , с учетом экспериментальных ошибок в определении k_H , k_P и t в пределах 10-15%, 20-30% и 0,05 с.

Заключение

Таким образом, в ходе кинетических исследований реакции фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов нами обнаружено, что зависимости констант скорости k_H и квантовых выходов Φ_H фотовосстановления от свободной энергии переноса электрона ΔG_e носят экстремальный характер с максимумами при $\Delta G_e \sim 0$. Изучение кинетического изотопного эффекта фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина показало, что для пар реагентов, находящихся на левой ветви зависимости k_H от ΔG_e скорость реакции лимитируется скоростью переноса протона. Установлено, что в целом с ростом полярности растворителя скорость реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов понижается и для пар реагентов, находящихся на правой ветви функции k_H от ΔG_e в области максимума наблюдается линейная зависимость $\ln k_H$ от диэлектрических характеристик среды. Изучение продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов показало, что основным первичным продуктом реакции является соответствующий фенолэфир. При этом все фенолэфиры являются неустойчивыми соединениями. Стабильность фенолэфира определяется природой заместителей в его хиновом и аминном фрагментах и полярностью реакционной среды. Фенолэфиры из *орто*-бензохинонов и *N,N*-диметиланилинов распадаются на пирокатехин и азот-содержащие соединения. Фенолэфиры из 9,10-фенантренхинона перегруппировываются в кетолы.

Выводы

1. Обнаружен экстремальный характер зависимостей констант скорости k_H и квантовых выходов Φ_H фотовосстановления *орто*-хинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов от свободной энергии переноса электрона ΔG_e с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$.
2. Установлено, что кинетический изотопный эффект при фотовосстановлении *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина наблюдается только для реакционных пар, находящихся на левой ветви зависимости k_H от ΔG_e . Это говорит о том, что для пар реагентов, находящихся на левой ветви зависимости скорость реакции лимитируется скоростью переноса протона.
3. Показано, что скорость реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов понижается с ростом полярности растворителя. Для пар реагентов, находящихся на правой ветви функции k_H от ΔG_e , в области максимума наблюдается линейная зависимость $\ln k_H$ от диэлектрических характеристик среды.
4. Впервые установлено, что основным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона в присутствии *N,N*-диметиланилинов и полиметилбензолов является соответствующий фенолэфир.
5. Показано, что все фенолэфиры являются неустойчивыми соединениями. Фенолэфиры из *орто*-бензохинонов и *N,N*-диметиланилинов распадаются в темновой реакции по гетеролитическому механизму на пирокатехин и азот-содержащие соединения. Реакция ускоряется при увеличении объема заместителя в соседнем с образовавшейся при фотовосстановлении эфирной связью положении и усилением электроно-акцепторных свойств заместителя в хиновом фрагменте и электроно-донорных свойств заместителя в аминной компоненте фенолэфира.

6. Впервые обнаружено, что фенолэфиры из 9,10-фенантренхинона и *N,N*-диметиланилинов в темновой реакции перегруппировываются в кетолы. Фенолэфиры из 9,10-фенантренхинона и полиметилбензолов перегруппировываются в кетолы только при облучении и в присутствии 9,10-фенантренхинона.

Литература

1. Ельцов А.В., Студзинский О.П., Гребенкина В.М. Инициирование светом реакции хинонов // Успехи химии. – 1977. – т. 46. - № 2. – с. 185-227.
2. Bruce J.M.. Light-induced reactions of quinones // Quart. Rev. – 1967. – с. 405-428.
3. Rubin M.B., Photochemical reactions of diketones // J. Organometal. Chem.- 1963. – v. 28. – N 8. – p. 1949-1952.
4. Студзинский О.П., Ельцов А.В., Ртищев Н.И., Фомин Г.В. Фотохимия арилсульфированных соединений // Успехи химии. – 1974. - №43. – с. 401 - 431.
5. Бартлоп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии - Москва: Мир, 1978.- 446 с. Barltrop J. A., Coyle J. D. Excited states in organic chemistry.- London-New York-Sydney-Toronto: John Wiley and Sons., 1975.
6. Leigh W.J., Lathioor E.C., Pierre M. J. St. Photoinduced hydrogen abstraction from phenols by aromatic ketones. A new mechanism for hydrogen abstraction by carbonyl n, π^* and π, π^* triplets // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – v. 118. – N 49. – p. 2339 - 12348.
7. Еременко С.М., Даин Б.Я.. О природе фотолюминисценции спиртовых растворов антрахиноновых красителей // Докл. АН СССР. – т. 1966. - № 167. – с. 380 - 383.
8. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия.- Москва: Мир, 1968.- 671 с. Calvert J. G., Pitts J.N.. Photochemistry.- New York-London-Sydney: John Wiley & Sons, Inc., 1965.
9. Caraplucci P.A., Wolf H.P. and Weiss K. Photoreduction of 9,10-phenantrenquinone // J. Amer. Chem. Soc. - 1969.- v. 91.- p. 4635 - 4639.
10. Rathore R., Hubig S.M., Kochi J.K. Direct observation and structural characterization of the encounter complex in bimolecular electron transfers with photoactivated acceptors // J. Amer. Chem. Soc.- 1997.- v. 119.- p. 11468 - 11479.
11. Беккер Г.О. (под редакцией). Введение в фотохимию органических соединений.- Ленинград: Химия, 1976. - 379 с. Von einem autorenkollektiv.

- Einführung in die photochemie.- Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
12. Walling C. and Gibian M.J. Hydrogen abstraction reaction by the triplet state of ketones // Org. and biolog. Chem. – 1965. – p. 3361 – 3364.
 13. Шигорин Д.Н., Озерова Г.А., Возняк В.М. Природа электронных состояний молекул и механизм и превращений. III. Триплетные состояния молекул и первичные фотохимические процессы их дезактивации // Ж.физ. химии. – 1967. - № 41. – с. 1238 - 1246.
 14. Шигорин Д.Н., Плотников В.Г., Потапов В.К.. Природа электронных состояний молекул и механизм и превращений. I. Роль $n\pi^*$ и $\pi\pi^*$ - состояний молекул в процессах их распада // Ж. физ. Химии. – 1966. - № 40. – с. 192 - 199.
 15. Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. Исследование связи между природой, относительным расположением электронно – возбужденных состояний молекул и механизмом их фотохимической дезактивации. VI. Фотохимические свойства молекул с n - и π - электронами с низшим $T_{n\pi^*}$ - состоянием // Ж. физ. химии. – 1972. – № 46. – с. 3065 - 3069.
 16. Andrzejewska E., Linden L. and Rabek J.F.. The role of oxygen in camphorquinone-initiated photopolymerization // Macromol. Chem. Phys. - 1998.- v. 199. - p. 441 -449.
 17. Левин П.П., Беляев А.Б., Кузьмин В.А.. Исследование триплетных состояний пространственно-затрудненных хинонов методом лазерного фотолиза // Изв. АН СССР, сер. хим.- 1987. - № 2. - с. 448 - 451.
 18. Kubouyama A., Yamazaki R., Yabe S. and Uehara Y.. The $n-\pi^*$ bands of phenyl carbonyl compounds, α -diketones and quinines at low tempetatures // Bull. Chem. Soc. Japan.- 1969. -v. 42. - p. 10 - 15.
 19. Чесноков С. А., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Черкасов В.К.. Электронные спектры поглощения ряда замещенных *o*-бензохинонов. Тезисы докл. Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений.- Красноярск. - 1991. - с. 194.
 20. Чесноков С. А., Черкасов В.К., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н. Фотовосстановление *o*-бензохинонов в присутствии

- пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов // Изв. РАН, сер. Хим. - 2000. - № 9.- с. 1515 - 1520.
21. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И.. Влияние природы *о*-бензохинона на инициирование радикальной фотополимеризации системой *о*-бензохинон – третичный амин // Изв. РАН, сер. Хим. - 2001. - № 12. - с. 2258 - 2263.
 22. Patai Saul. The chemistry of the quinonoid compounds.- London-New York-Sydney-Toronto: John Wiley and Sons., 1974.-616 p.
 23. Tromsdorff H.P.. Electronic states and spectra of *p*-benzoquinones // J. Chem. Phys.- 1969. - v. 50. - N. 11. - p. 5358 - 5372.
 24. Щеглова Н.А., Шигорин Д.Н., Якобсон, Тушишвили Л.Ш.. Влияние галоидных заместителей на положение и природу низших электронных уровней в некоторых хинонах // Ж. физ. химии.- 1969. - т. 43. - с. 1984 - 1991.
 25. Haga N., Takayanagi H. and Tokumaru K. Photoinduced electron transfer between acenaphthylene and 1,4-benzoquinones. Formation of dimmers of acenaphthylene and 1:1 adducts and effect of excitation mode on reactivity of the charge-transfer complexes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. - 2002. - v. 2. - p. 734 - 745.
 26. Neikov G.D. and Tyutyulkov N.N. Electronic structur of $n\pi^*$ -excited singlet and triplet states. II. Effect of molecular geometry on the electron structure of $n\pi^*$ -excited singlet and triplet states of carbonyl compounds // Izv. Khim.- 1979. - v. 12. - N 1. - p. 20 - 26.
 27. Baruah G.D., Singh R.S., Singh S.N. $n-\pi^*$ Electronic spectra of 2-methyl-1,4-naphthoquinone in the vapour phase // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1969. - v. 42. - p. 3572.
 28. Matsumoto S. // Bull. Chem. Soc. Japan.- 1964.- v. 37.- p. 491 - 496.
 29. Faure J., Bonneau R. and Jousot-Dubein J.// J. Chem. Phys. - 1968.- v. 65.- p. 369-373.
 30. Goodspeed F.C. and Burr J.G.. Energy transfer and radical scavenging in the radiolysis of solutions of *p*-benzoquinone in cyclohexane // J. Amer. Chem. Soc. - 1965. - v. 87. - p. 1643 - 1647.
 31. Шигорин Д.Н., Тушишвили Л.Ш., Щеглова А.А., Докунихин Н.С. Связь между относительным расположением электронных уровней различной

- природы и спектрально-люминесцентными свойствами сложных молекул // Ж. Физ. химии. - 1971. - т. 45. - № 3. - с. 511 - 515.
32. Гребенщиков Д.М., Ковригиных Н.А. и Персонов Р.Н. Ширина и относительная интенсивность линий и диффузионных полос люминесценции ароматических соединений в н.- парафинах при 77 К // Оптика и спектроскопия. - 1971. - т. 30.- № 1. - с. 63 - 68.
 33. Wong H.C. and Aruold D.R. Electronic excited states of small ring compounds. VII. Dicyclo[2,1,0]pentanes by the photocycloaddition of 1,2,3-triphenylcyclopropene to fumaro- and maleonitrile // J. Can. Chem. - 1979. - v. 57. - N 9. - p. 1037 - 1048.
 34. Hubig S.M., Rathore R., Kochi J.K. Steric control of electron transfer. Changeover from outer-sphere to inner-sphere mechanisms in arene/quinone redox pairs // J. Am. Chem. Soc. - 1999. - v. 121. – p. 617 - 626.
 35. Левин П.П., Дарманян А.П., Кузьмин В.А., Янкелевич А.З., Кузнец В.М. Исследование механизма переноса электрона и атома водорода при тушении триплета 2,6-ди-фенил-*пара*-бензохинона ароматическими аминами методом лазерного фотолиза и ХПЯ // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1980. - № 12. - с. 2744 -2750.
 36. Левин П.П., Кокрашвили Т.А. Исследование реакции переноса электрона и атома водорода между триплетами замещенных *пара*-бензохинонов и дифениламином методом импульсного фотолиза // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1981. - № 6. - с. 1234 - 1239.
 37. Amouyal E. and Bensasson R. Interaction of duroquinone lowest triplet with amines // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. - 1977. - v. 73. - p. 1561 - 1568.
 38. Arimitsu S., Masuhara H., Matada N. and Tsubomura H. Laser photolysis studies on quenching processes of triplet benzophenone by amines in fluid solution // J. Phys. Chem. - 1975. - v. 79. - p. 1255 - 1259.
 39. Левин П.П., Кузьмин В.А. Триплетные эксиплексы в фотохимии хинонов // Успехи химии. - 1987. - т. 56. - № 4. - с. 527.
 40. Cohen S.G., Parola A., Parsons G.H. Photoreduction by amines // Chem. Rev. - 1973. - v. 73. - N 2. – p. 141 - 161.
 41. Koachi H., Okada T. and Matada N. Hydrogen atom transfer reaction through

- partial charge-transfer triplet complex chloranil and mesitylen system // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1986. - v. 59. - p. 1975 - 1981.
42. Arimitsu, Tsubomura H. Photochemical reaction of p-benzoquinone complexes with aromatic molecules // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1972. - v. 45. - p. 2433 - 2437.
 43. Zhong C., Zhou J., Braun C.L. Electron-transfer absorption of sterically bulky donor-acceptor pairs: electron donor-acceptor complexes or random pairs? // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2003. - v. 161. - p. 1-9.
 44. Peters K.S., Cashin A. and Timbers P. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/*N,N*-diethylaniline // J. Amer. Chem. Soc. - 2000. - v. 122. - N 1. - p. 107 - 113.
 45. Peters K.S. Proton transfer reactions in benzophenone/*N,N*-dimethylaniline photochemistry. In Advances in photochemistry, D.C. Neckers, Jon Wiley & Sons: NeyYork. - 2002. - v. 27. - p. 51.
 46. Miyasaka H., Morita K., Kamada K. and Mataga N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1990. - v. 63. - p. 3385 - 3397.
 47. Devadoss C. and Fessenden R.W. Picosecond and nanosecond studies of the photoreduction of benzophenone by *N,N*-diethylaniline and triethylamine // J. Phys. Chem. - 1991. - v. 95. - p. 7253 - 7260.
 48. Peters K.S., Lee J. Role of contact and solvent-separated radical ion pairs in the diffusional quenching of trans-stilbene excited singlet state by fumaronitrile // J. Phys. Chem. - 1992. - v. 96. - p. 8941 - 8945.
 49. Dreyer J., Peters K.S. Picosecond dynamics of intermolecular proton and deuteron transfer between benzophenone and *N,N*-dimethylaniline // J. Phys. Chem. - 1996. - v. 100. - p. 19412 - 19416.
 50. Tarasyuk A.Y., Granchak V.M., Dilung I.I. New intermediates in the reaction of benzophenone photoreduction by hydrogen donors // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 1995. - v. 85. - № 1 - 2. - p. 39 - 51.
 51. Peters K.S., Lee J. Picosecond dynamics of the photoreduction of benzophenone by DABCO // J. Phys. Chem. - 1993. - v. 97. - p. 3761 - 3764.

52. Peters K.S., Kim G. Characterization of solvent and deuterium isotope effects on nonadiabatic proton transfer in the benzophenone/*N,N*-dimethylaniline contact radical pair // J. Phys. Chem. – 2004. – v. 108. – p. 2598 - 2606.
53. Marcus R. A. On the theory of oxidation – reduction reactions involving electron transfer // J. Chem. Phys. - 1956. - v. 24. - N 5. - p. 966 - 978.
54. Marcus R.A. Exchange reactions and electron transfer reactions including isotopic exchange. Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Part 4.—A statistical-mechanical basis for treating contributions from solvent, ligands, and inert salt // Discuss. Faraday Soc. – 1960. – v. 29. – p. 21 - 31.
55. Marcus R.A. Interaction in polar media. Interparticle interaction energy // J. Chem. Phys. – 1963. – v. 38. – p. 1335 - 1340.
56. Под ред. Гретцеля М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа.- Москва: Мир, 1986.- 629 с. Ed, Gratzel Michael. Energy Resources through Photochemistry and Catalysis.- New York, London, Paris, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, 1983.
57. Hush N.S. Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution // Trans. Faraday Soc. – 1961. –v. 57. – p. 557 - 580.
58. Беляев А.Б., Кузьмин В.А., Левин П.П. Кинетический изотопный эффект при переносе атома водорода от замещенных анилинов и фенолов к триплетному состоянию антантрона // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1988. - № 5. - с. 1007 - 1011.
59. Cohen S.G., Parsons G. Effects of polar substituents on photoreduction and quenching of fluorenone by dimethylaniline // J. Am. Chem. Soc. - 1970. - v. 92. - p. 7603-7605.
60. Чесноков С.А. Фотовосстановление орто-бензохинонов в присутствии третичных аминов: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 – Нижний Новгород, 2003, 104 с.
61. Haga N., Takayanagi H. and Tokumaru K. Photoinduced electron transfer between acenaphthylene and 1,4-benzoquinones. Formation of dimmers of acenaphthylene and 1:1 adducts and effect of excitation mode on reactivity of the charge-transfer complexes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. - 2002. - v. 2. - p. 734 - 745.

62. Leonhardt H., Weller A. Elektronenubertragungsreaktionen des angeregten perylens // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1963.- v. 67. - N 8. - p. 791 - 795.
63. Knibbe H., Rehm D., Weller A. Der thermodynamik der bildung von EDA-komplexen im angeregten zustand // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1969. - v. 73. - N 8/9. - p. 839 - 845.
64. Левин П.П., Плужников П.Ф., Кузьмин В.А. // Химическая физика. – 1989. – т. 8. - № 6. – с. 752 - 761.
65. Левин П.П., Кокрашвили Т.А., Кузьмин В.А. Влияние растворителя и заместителей на перенос электрона и атома водорода при тушении триплетов хинонов вторичными ароматическими аминами // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1983. - № 2. - с. 284 - 290.
66. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах.- Москва: Химия, 1974.- 479 с. Mann Ch.K., Barnes K.K. Elektrochemical reactions in nonaqueous systems.- New York: Marcel Deccer, Inc., 1970.
67. Левин П.П., Кузьмин В.А. Исследование триплетных эксиплексов хинонов с 4-фениланилином методом лазерного фотолиза // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1986. - № 11. - с. 2587 - 2590.
68. Абакумов Г.А., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. Влияние природы реагентов и растворителя на скорость фотовосстановления о-хинонов в присутствии аминов // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1985. - № 3. - с. 773 - 778.
69. Griller D., Hovard J.A., Marriott P.R. and Scaiano J.C. Absolut rate constants for the reactions of tert-butoxyl, tert-butylperoxyl and benzophenone triplet with amines: the importans of a stereoelectronic effect // J. Amer. Chem. Soc. - 1981. - v. 103. - p. 619 - 623.
70. Петрушенко К.Б., Вокин А.И., Турчанинов В.К., Горшков А.Г., Фролов Ю.А. Триплетные эксиплексы в реакциях электронновозбужденного *пара*-хлоранила с ненасыщенными гетероциклическими соединениями // Изв. АН СССР, сер. хим. - 1985. - № 2. - с. 267 - 273.
71. Patai Saul. The chemistry of the quinonoid compounds. Volume 2.- Chchester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley and Sons., 1988. - 878 p.

72. Maruyama K., Shindo H. and Maruyama T. Photochemical reactions of phenantrenquinone with hydrogen donors. An investigation of the reaction by CIDNP method // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - v. 44. - p. 585.
73. Maruyama K., Shindo H., Otsuki T. and Maruyama T. CIDNP in photochemical reactions of phenantrenquinone with hydrogen donors. I. Kinetics of nuclear spin polarization // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - v. 44. - p. 2756-2760.
74. Maruyama K. and Otsuki T. The reaction of photo-excited phenantrenquinone with dibenzyl ether. Formation of an adduct and its decomposition studied by the CIDNP method // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - v. 44. - p. 2885.
75. Шенберг А. Препаративная фотохимия.- Москва: ИЛ. - 1963.- 443 с. A. Shonberg. Preparative organische photochemie. Berlin – Gottingen – Heidelberg: Springer – Verlag, 1958.
76. Maruyama K., Ono K., Osugi J. Relative rate of hydrogen abstraction by the triplet state of phenanthraquinone // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1969. - v. 42. - p. 3357 - 3359.
77. Rubyn M.B., Neuwirth Z. - Weiss. Photochemical reaction of diketones. V. Reaction of phenanthrenequinone and benzene // J. Am. Chem. Soc. -1972.- v. 94. - p. 6048 - 6052.
78. Shindo H., Maruyama K., Otsuki T. and Maruyama T. CIDNP in photochemical reactions of phenantrenquinone with hydrogen donors. II. A consideration of unusual nuclear spin polarization // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - v. 44.- p. 2789 - 2794.
79. Maruyama K., Rwai T., Naruta I. Photoaddition reaction of 9,10-phenantrenquinone with alicyclic olefins. Product distribution // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1978. - v. 51. - N. 7. - p. 2052 - 2058.
80. Maruyama K., Otsuki T., Shindo H., and Maruyama T. The reaction of photo-excited phenantrenquinone with hydrogen donors. The behaviors of the resulting 1,2-photoadducts studied by the CIDNP technique // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - v. 44. - p. 2000.
81. Monroe B. M. and Weiner S. A. Mechanisms of photochemical reactions in solution. LVIII. Photoreduction of camphorquinone // J. Amer. Chem. Soc. - 1969.- v. 91. - p. 450 - 456.

82. Piek H.J., Tetrahedron Letters. – 1969. – p. 1169.
83. Maruyama K., Ono K. and Osugi J. The photochemical reaction of α -diketones // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1972. - v. 45. - p. 847 - 851.
84. Maruama K., Takuwa A. // Chem. Letters. – 1972. – p. 135.
85. Maruama K., Takuwa A.// Bull. Chem. Soc. Japan. – 197. – v. 4. – p. 1529.
86. Maruama K., Takuwa A., Otsuki T., Kano K. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. – 1972. – v. 50. – p. 348.
87. Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты.- Киев: Наукова думка. - 1982. - 239 с.
88. Encinas M. V., Magmud C., Lissi E. A. Polymerization photoinitiated by carbonyl compounds. IX. MMA polymerization photoinitiated by anthraquinone in presence of triethylamine // J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem. - 1990. - v. 28. - p. 2465 - 2474.
89. Chen K. S., Wan J. K. S. and Kochi J. K.. Application of timeresolved CIDEP and ESR techniques to the quenching triplets by organometal donors // J. Phys. Chem.- 1981. - v. 85. - p. 1726 - 1732.
90. Kim S. S., Mah Y. J. and Kim A. R. A facile preparation of ethanolamines by direct irradiation of some carbonyl compounds in *N,N*-dimethylaniline // Tetrahedron Lett.- 2001. - v. 42. - p. 8315-8317.
91. Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Лопатин М.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Кинетика фотовосстановления 9,10-фенантренихинона в присутствии аминов и полиметилбензолов // Изв. РАН, сер. Хим. - 2004. - № 11. - с. 2381 - 2385.
92. Shurygina M.P., Chesnokov S.A., Cherkasov V.K. Influence of reagents nature and media polarity on kinetics of reactions of photoreduction of benzoquinones: New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-th century.- Nizhny Novgorod. - 2002. - p. 160.
93. Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Лопатин М.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Влияние природы доноров водорода и растворителя на кинетику фотовосстановления *о*- и *п*-хинонов. // Тезисы докл. Всероссийский XV Симпозиум «Современная химическая физика».- Туапсе. – 2003. - с. 127.
94. Jones G., Haney W.A. and Phan X.T., Photoaddition and photoreduction of

- chlolanil with arenes via singlet and triplet excited complexes. Effects of irradiation wavelength and radical-ion pair spin multiplicity // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – v. 110. – p. 1923 – 1929.
95. Чесноков С.А., Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Шурыгина М.П. Фотоперенос водорода в реакциях фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в присутствии доноров водорода // Доклады АН. - 2002. - Т. 385. - № 6. - с. 780-783.
 96. Абакумов Г. А., Шурыгина М. П., Чесноков С. А., Дружков Н. О., Лопатин М. А., Чечет Ю. В., Черкасов В. К. Кинетический изотопный эффект реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина. // Химия высоких энергий. – 2005. – т. 39. - № 5. - с. 1 - 5.
 97. Шурыгина М.П., Лопатин М.А., Черкасов В.К., Чесноков С.А., Абакумов Г.А. Кинетический изотопный эффект реакции фотовосстановления *о*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина. // Тезисы докл. IX Нижегородская сессия молодых ученых.- Нижний Новгород. – 2004. - с. 48.
 98. Гордон А., Форд Р., Спутник химика, Мир, Москва.- 1976. - 541 с. Gordon J., Ford R. A., The chemist's companion, New York - London -- Sydney - Toronto, A Wiley-intercience publication John Wiley and Sons. - 1972.
 99. Гарнов В. А., Неводчиков В. И., Абакумов Г. А., Абакумова Л. Г., Курский Ю. А., Черкасов В. К. // Изв АН СССР Сер. хим. – 1985. – с. 2793.
 100. Абакумов Г. А., Черкасов В. К., Абакумова Л. Г., Неводчиков В. И. Фторированные 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1990. – с. 1098.
 101. Abakumov G. A., Cherkasov V. K., Abakumova L. G., Nevodchicov V. I., Druzhkov N. O., Makarenko N. P. and Kursky Ju. A. Reaction on the addition of some organometallic compounds to 3.6-di-*трет*-butyl-*о*-benzjquinone: new *о*-quinones // J. Organometal. Chem. -1995. – т. 491. – с. 127.
 102. Абакумов Г. А., Черкасов В. К., Абакумова Л. Г., Дружков Н. О., Неводчиков В. И., Курский Ю. А., Макаренко Н. П. Реакции присоединения метильных производных Al, Cd и Zn к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону // Металлоорганическая химия. – 1991. – т. 4. – с. 925.
 103. Гарнов В. А., Неводчиков В. И., Абакумова Л. Г., Абакумов Г. А., Черкасов

- В. К. Новые хиноны ряда тетрагидронафтохинона – 2,3 // Изв АН СССР сер. хим. – 1987. – с. 1864 .
104. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Курский Ю.А., Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Шавырин А.С. Фотовосстановление *орто*-бензохинонов в присутствии *n*-бром-*N,N*-диметиланилина // Изв. РАН, сер. Хим. - 2003. - № 3.- с. 688-693.
 105. Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Черкасов В.К., Чесноков С.А. Влияние строения *орто*-бензохинонов на направление реакции фотовосстановления в присутствии *n*-бром-*N,N*-диметиланилина. // Тезисы докл. VII Нижегородская сессия молодых ученых.- Нижний Новгород. - 2002. - с. 204.
 106. Shurygina M. P. , Kursky Yu. A. , Chesnokov S.A., Shavyrin A. S. , Druzhkov N. O. , Cherkasov V. K. “Initial products of o-quinones photoreduction in presence of tertiary amines and polymethylbenzoles”// International Conference “From molecules towards materials” September 3-11, 2005, Nizhny Novgorod, Russia. - P104.
 107. Шурыгина М. П., Курский Ю. А., Чесноков С. А., Шавырин А. С., Дружков Н. О., Черкасов В. К. Первичные продукты фотовосстановления о-хинонов в присутствии третичных аминов. // Тезисы докл. VIII молодежная школа-конференция по органической химии, Казань. – 2005. - с. 93.
 108. Шурыгина М.П., Курский Ю.А., Чесноков С.А., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Черкасов В.К. Продукты фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов. // Изв. РАН, сер. Хим. (направлена в печать).
 109. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. -1995. – т. 64. - № 5. - с.446-460.
 110. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии.*, Химия, Москва, 1968, с. 464.
 111. Губен И., Методы органической химии. 1949. Т. IV, вып. 1, кн. 2, 630 с.