

УДК 541.67

С.А.Ламоткин, аспирант;
 Е.Д.Скаковский, ст.н.с.;
 А.М.Звонок, профессор

ПРЯМОЙ И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ АЦЕТОНОМ ФОТОЛИЗ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ БЕНЗИЛАЦЕТАТА

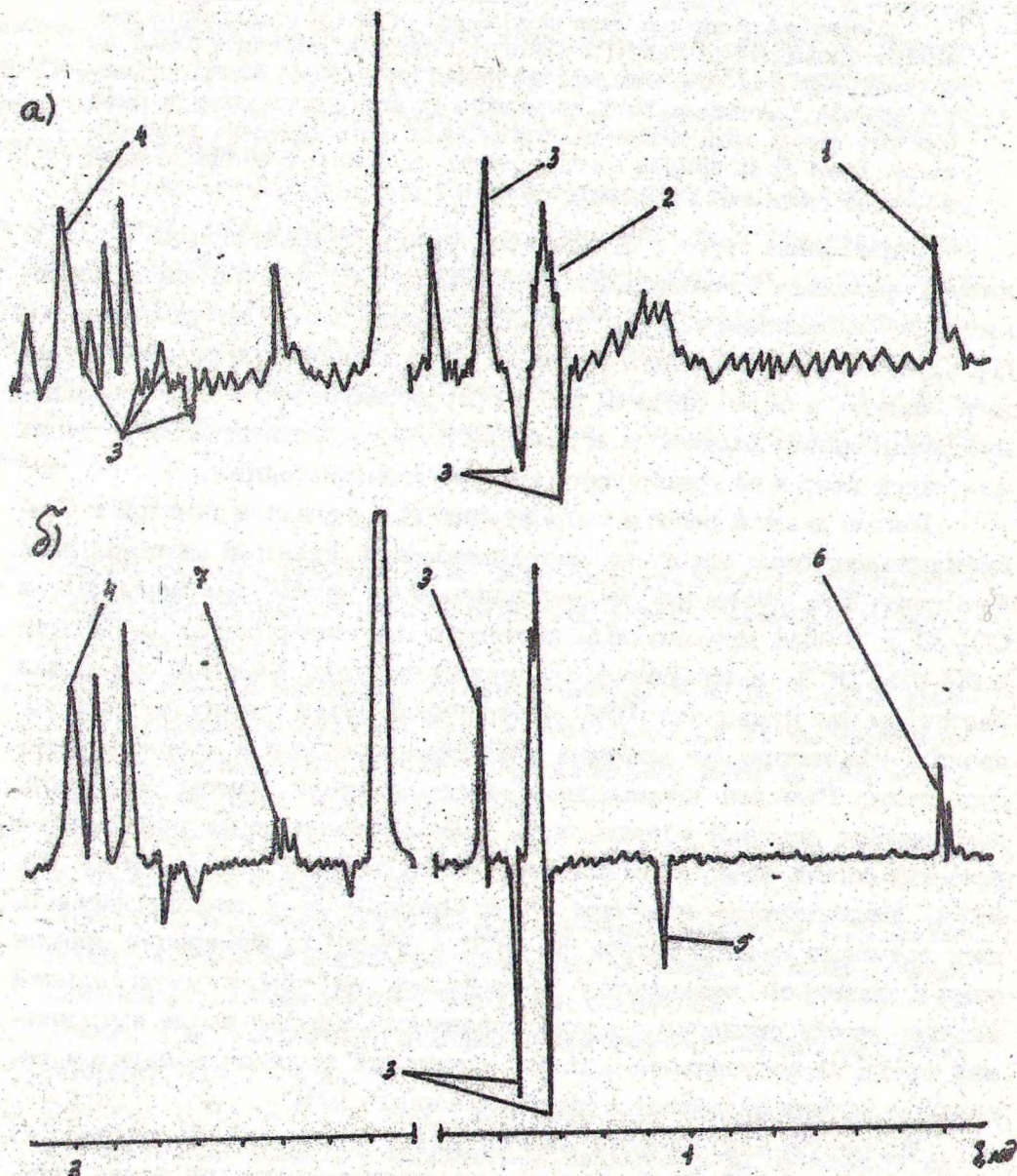
A detailed study has been carried out of direct and acetone sensitized photolysis of benzyl acetate solutions in methanol based on data of CIDNP effects and product yields as well. In methanol benzyl acetate decompose both homolytically and heterolytically from electron states with different multiplicity and homolysis predominance from first singlet electron state. Addition of 0.5M acetone give only homolysis from triplet state.

В настоящее время отсутствует четкое представление о механизмах фотолиза бензилацетата (БА). Известно, что в водном ацетонитриле БА распадается как гомолитически, так и гетеролитически [1]. Причем его сольволиз протекает через первое синглетное состояние. Однако, в более поздней работе [2] указывается, что фотосольволиз метанольных растворов в реакциях, сенсibilизированных ацетоном, протекает и из триплетного электронного состояния.

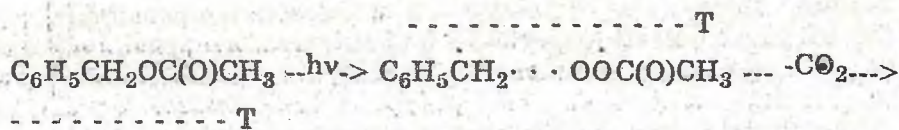
Целью данной работы было уточнение механизма прямой и сенсibilизированной ацетоном фотохимических реакций метанольных растворов БА. Фотолизу подвергались 0.05 и 1М растворы БА в CD_3OD и 0.05М метанольные растворы БА, содержащие 0.2М или 0.5М CD_3COCD_3 , в запаянных кварцевых ампулах. Газовый объем над раствором не превышал 10% внутреннего объема ампулы, что позволяло анализировать методом ЯМР образующиеся в процессе реакции газы. Реакция проводилась светом ртутной лампы ДРШ-500, прошедшим водяной светофильтр. Через определенные промежутки времени состав продуктов анализировался на спектрометре ЯМР BS-567А. Исследование эффектов ХПЯ проводилось в модифицированных датчиках спектрометров BS-487С и BS-567А. Измерение времен спин-релаксации проводилось по убыли интегральной интенсивности сигналов с поляризованными ядрами после выключения света. Относительная ошибка измерений выходов продуктов реакций и времен релаксации составляла около 10%.

На рисунке (а) показан спектр ПМР 1М раствора БА в процессе облучения при 303 К. Положительно поляризованы протоны β -фенилэтилового спирта ($C_6H_5CH_2CD_2OD$), этилового спирта (CH_3CD_2OD)

и метана (CH_4), а протоны этилбензола имеют смешанную поляризацию ($\text{CH}_2\text{-A/E+A}$, $\text{CH}_3\text{-A/E+E}$). Такой характер поляризации указывает на то, что она возникла в последовательной цепочке радикальных пар из триплетного предшественника:



Спектры ПМР исследуемых растворов БА в процессе облучения. Поляризованные ядра: 1) CH_4 , 2) $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OD}$, 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OD}$, 5) C_2H_6 , 6) CH_5D , 7) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$

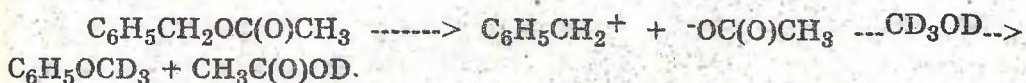


Интенсивность сигналов с поляризованными ядрами сильно зависит от температуры, при которой ведется фотолиз, что говорит о термоллизе БА из возбужденных электронных состояний. На основании эффектов ХПЯ на протонах этилбензола и расчетов, приведенных в [3], мы оценили время жизни ацетилоксирадикалов, образующихся в процессе фотолиза БА. Оно лежит в пределах $(1-4) \cdot 10^{-10}$ с.

Отметим, что поляризация протонов спиртов возникает в реакциях рекомбинации бензильного и метильного радикалов с радикалами растворителя в некоррелированных радикальных парах.

Выходы продуктов реакции в зависимости от времени облучения прямого и сенсibilизированного фотолиза БА представлены в таблице. На основании данных таблицы и актинометрии, проведенной при помощи бензофенона [4], мы установили, что квантовый выход фотолиза БА уменьшается в процессе реакции от 0.1 до $0.8 \cdot 10^{-2}$, что главным образом обусловлено образованием нерастворимых продуктов, высаждающихся на стенках ампул.

Наряду с гомолизом в наших условиях эффективно протекает и сольволиз:



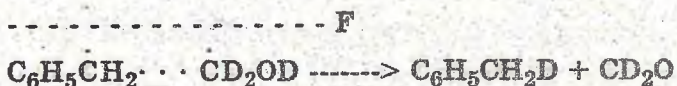
Отсутствие влияния кислорода указывает на то, что он протекает из синглетного состояния. Данные таблицы показывают, что доля сольволиза в первоначальный момент облучения не превышает 15%, а в дальнейшем она доходит до 43%. Образование метил-D₃-ацетата связано с реакцией уксусной кислоты с растворителем. Экстремальные зависимости некоторых продуктов связаны с вторичными фотохимическими реакциями.

На рисунке (б) представлен спектр ПМР 0.05М раствора БА в присутствии 0.5М CD_3COCD_3 . В отличие от предыдущего случая мы наблюдаем интенсивные эффекты ХПЯ на ряде продуктов. Так, положительно поляризованы метиленовые протоны β -фенилэтилового спирта, метильные протоны толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$), этилового спирта, а также метана, отрицательно поляризован этан и имеют смешанную поляризацию протоны этилбензола ($\text{CH}_2\text{-A/E+A}$, $\text{CH}_3\text{-A/E+E}$) и ме-

Выход продуктов прямого и сенсibilизированного (...) $\text{CD}_3\text{COCOD}_3$ (0.5M) фотолиза (%) 0.05M раствора бензилацетата в CD_3OD при комнатной температуре в зависимости от времени облучения

Продукты	Время, мин						
	30	60	90	150	210	300	720
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_3$	69.3 (28.9)	55.2 (9.7)	44.8 (4.1)	30.5 (1.0)	21.4	15.5	1.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OD}$	0.8 (2.1)	3.9 (0.8)	5.1	5.0	5.8	6.5	7.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCD}_3$	5.6	7.8 (0.4)	11.0	13.8	17.1	18.7	17.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2.5 (3.8)	3.4 (4.0)	4.0 (3.4)	4.5 (3.1)	4.4	4.7	1.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	18.2 (10.2)	21.1 (10.7)	24.6 (9.0)	27.0 (8.0)	28.8	27.3	25.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1.3 (0.3)	1.6 (0.5)	1.7 (0.9)	1.9 (0.3)	1.9	2.3	2.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$	0.5 (11.4)	0.7 (13.4)	1.3 (12.8)	1.6 (12.8)	1.5	1.6	1.0
$\text{CH}_3\text{C(O)OCD}_3$		10.3 (0.5)	13.7 (0.6)	20.4 (0.7)	26.5	33.8	54.2
$\text{CH}_3\text{C(O)OD}$	8.8 (0.9)	6.1 (1.0)	7.8 (0.9)	10.1 (0.8)	9.8	8.8	1.7
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OD}$	1.3 (30.3)	1.9 (38.4)	2.1 (42.0)	3.6 (44.6)	4.1	3.6	3.6
C_2H_6	0.6 (1.4)	1.4 (1.7)	1.3 (1.7)	1.4 (1.9)	1.5	1.6	2.3
CH_4	0.9 (1.3)	1.7 (2.0)	2.2 (3.4)	3.0 (2.2)	3.6	4.6	5.2
CH_3D	0.5 (10.6)	1.1 (13.5)	1.9 (12.9)	2.7 (13.7)	2.7	3.3	4.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{OD}$	(23.2)	(29.9)	(29.2)	(31.3)			
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{OD}$	(15.0)	(20.9)	(23.6)	(25.3)			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OD}$	1.9 (33.2)	2.4 (42.7)	3.3 (40.5)	4.5 (43.3)	4.8	5.7	3.2

тана ($\text{CH}_3\text{D-A/E+A}$). Большой вклад интегральной поляризации в суммарную поляризацию этилбензола говорит о том, что при сенсibilизированном фотолизе образуются более "холодные" ацетило-ксирадикалы. Положительная поляризация метильных протонов толуола свидетельствует о его образовании в реакции диспропорционирования бензильных радикалов с радикалами растворителя, а не в реакции отрыва атома дейтерия:



Сделав ряд допущений и учитывая времена релаксации, мы определили, что соотношение этих реакций - 4:1. Отметим, что поляризация этана обусловлена эффектом "памяти" с участием метильных радикалов и радикалов растворителя. Выходы продуктов фотолиза БА (0.05M) с добавлением ацетона (0.5M) также приведены в таблице (в скобках).

Сравнение результатов прямого и сенсibilизированного фотолиза показывает что: 1) ацетон активно участвует в процессе реакций, образуя специфические продукты; 2) резко уменьшился выход "клеточного" продукта - этилбензола, и заметно увеличилось содержание продуктов выхода. Это говорит о том, что в случае прямого фотолиза главным каналом является фотолиз из синглетного состояния, несмотря на преобладающие эффекты ХПЯ из триплетного состояния; 3) практически отсутствуют продукты сольволиза, что противоречит данным работы [2] и хорошо согласуется с результатами [1]. Однако проведение фотолиза БА с меньшими добавками ацетона (0.2M) дает заметные выходы продуктов сольволиза, это на наш взгляд указывает на то, что в данном случае имеет место заметный распад из синглетного электронного состояния. Последние данные могут объяснить результаты работы [2], поскольку в ней не указаны концентрации БА и ацетона.

Итак, изучение фотолиза метанольных растворов бензилацетата показало, что при прямом фотолизе преобладает гомолиз из первого синглетного электронного состояния. При концентрации ацетона, превышающей на порядок концентрацию эфира, последний разлагается из триплетного состояния. Сольволиз протекает только из синглетного состояния. Как для сольволиза, так и для гомолиза существенную роль играют радикалы и молекулы как растворителя, так и ацетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.B.Ivanov, V.L.Ivanov, M.G.Kuzmin//Mol.Photochem. 1974. V.6. -P.125
2. D.C.Appleton, B.Brockaehust, J.McKenna, J.M.McKenna, S.Thackeray, A.R.Walley//J.Chem.Soc.Perkin Trans . 1980. V.2. -P.87
3. Е.Д.Скаковский, С.В.Рыков, Е.А.Турецкая и др. Вести АН БССР ХН, 1982. Т.5. -С.34-38
4. Дж.Калверт, Дж.Питтс, Фотох. -М.: Мир, 1968. -С.430-434.

УДК 547.722.2'422:541.124

Н.М.Кузьменок, доцент;
А.М.Звонок, профессор

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОЭПОКСИДОВ ДИВИНИЛКЕТОНОВ С ФЕНИЛ- И ТОЗИЛГИДРАЗИНАМИ

Synthesis a number of 3-arylviny-1-phenyl(tozyl) pyrazoles by reaction of monoepoxides divinylketones with phenyl- and tozylhydrazines in acid conditions has been carried out.

Реакция α,β -эпоксикетонров и ненасыщенных кетонров с гидразингидратом и его производными в зависимости от строения субстрата может приводить к гидроксипиразолинам, пиразолам или аллиловым спиртам [1-3]. При использовании в качестве исходных субстратов β -арилакрилоилоксиранов, имеющих три реакционноспособных центра, возможно двойное направление циклоконденсации: с участием енонового или эпоксикетонного фрагментов. Данные превращения представляют интерес не только с точки зрения разработки новых методов синтеза труднодоступных соединений, но и позволяют произвести сравнительную оценку реакционной способности эпоксикетонного и енонового фрагментов молекулы с кросс-сопряженной системой связей.

Ранее было изучено взаимодействие β -арилакрилоилоксиранов с гидразингидратом, при этом установлено, что реакция протекает через образование промежуточных α,β -эпоксисалкилпиразолинов, которые претерпевают внутримолекулярное окислительно-восстановительное диспропорционирование в β -гидроксисалкилпиразолы [4]. Сопоставление этих результатов с данными, полученными при синтезе эпоксипропионилтриазолинов, где наблюдалась аналогичная перегруппировка в β -гидроксипропионилтриазолы [5], позволило предположить, что наблюдаемое окислительно-восстановительное диспро-