

5. Huisgen R., Stangl H., Sturm H. J., Raab R., Bunge K. Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und seine Reaktionen mit CC-Doppel- und CC-Dreifachbindungen// Chem. Ber.- 1972.- Bd.105.- N 4.- S. 1258 -1278.
6. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. Синтез моноэпоксидов арилалифатических дивинилкетонов на основе α,β -эпокси-кетонов// Органическая химия.-1971.- Т. 7.- N 1.-С. 73 - 76.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А. Ламоткин, мл.н.с.;
Е.Д. Скаковский, зав.лаб.;
Ж.В. Винарская, лаб.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ И ЭФИРОВ

Studied by photoliz of acetone solutions peroxide and air-waveses. Considered way of arising the effects to chemical polarizations nuclear on products photolysis. Calculated parameters of equation Arreniusa for the process of decarboxilation of acetiloxu radicals.

Ацетон является одним из удобных и доступных растворителей, позволяющим производить спектральные исследования в широком температурном интервале ($T_{пл} = 178K$). Кроме того, он имеет большую энергию возбужденного электронного состояния (327 кдж/моль) и незначительную поглощательную способность в ближней УФ-области ($\lambda_{max} = 280$ нм, $\epsilon = 14$ л/моль.см). Эти его качества дают возможность использовать ацетон в фотохимических реакциях одновременно в качестве растворителя и триплетного сенсбилизатора. Однако он склонен фотолизироваться с образованием различных радикалов, выход которых зависит от температуры.

Целью данной работы было изучение фотохимической активности и сенсбилизующей способности ацетона при фотолизе растворов. Для решения этой задачи использовался метод ЯМР с анализом эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) на протонах продуктов фотохимических реакций.

Фотолизу подвергались ацетоновые- D_6 растворы различных концентраций пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила, а также бензил-ацетата, этилацетата и диэтилового эфира. Облучение проводилось в модифицированном датчике спектрометра BS-487C светом ртутной лампы ДРШ-1000, прошедшим тепловой светофильтр, в интервале температур от 193K до 333K как в пирексовых так и в кварцевых ампулах.

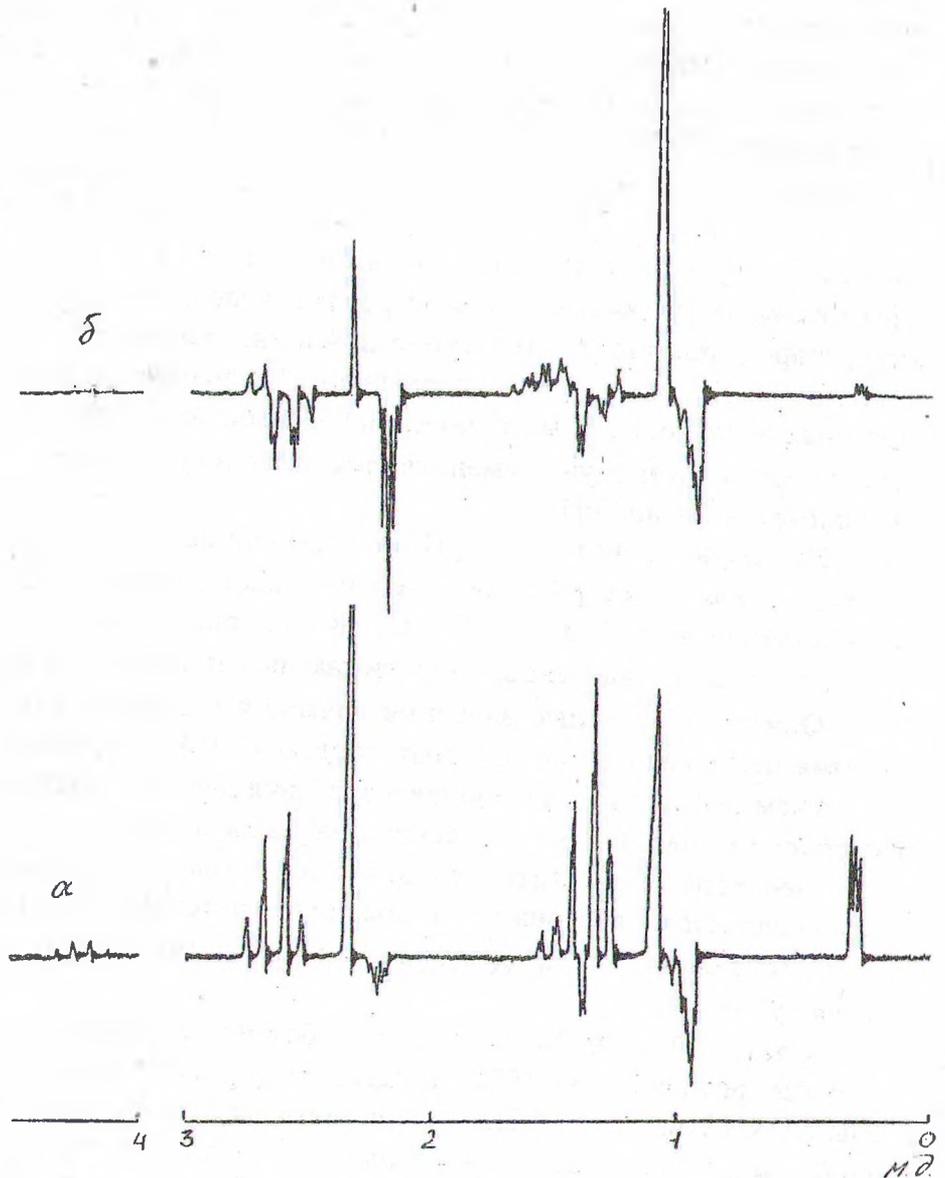


Рис.1. Спектры ПМР 0.1М растворов пероксида ацетилпропионила в процессе облучения при: а-213К, б-313К

На рис.1а представлен спектр ПМР 0.1М раствора пероксида ацетилпропионила (ПАП) в процессе облучения при 213К в пирексовой ампуле. Наблюдается поляризация протонов пропана (CH_2 , δ -1.46 м.д. А/Е+А; CH_3 , δ -1.03 м.д. А/Е+Е), метана- D_3 δ -0.3 м.д. А; этилацетата CH_2 , δ -4.20 м.д. А и ацетона- D_5 - CHD_2 , δ -2.20 м.д. Е. Здесь и ниже: А - усиленное поглощение, Е - эмиссия, А/Е и Е/А - мультиплетная поляризация, где первая буква обозначает тип ХПЯ слабопольной части мультиплета, а вторая -

сильнопольной. Такой тип ХПЯ пропана, метана и этилацетата указывает на то, что поляризация возникла в триплетных ацетилокси-этильной и метил-этильной радикальных парах (РП) [1]. Эмиссию ацетона-D₅ можно объяснить с привлечением РП - механизма и механизма оптической поляризации ядер (ОПЯ) [2]. Отсутствие поляризации на продуктах, образовавшихся с участием радикалов ацетона, отдаёт предпочтение механизму ОПЯ.

На рис. 16 представлен спектр ПМР того же раствора, записанный в процессе облучения при 313К. Сравнение этих спектров показывает, что эффекты ХПЯ изменились. Резко выросла интенсивность линий пропана и перераспределился вклад мультиплетной и интегральной ХПЯ на его протонах с уменьшением вклада последнего. Уменьшились вклады ХПЯ на протонах этилацетата и метана-D₃. Наблюдающиеся эффекты ХПЯ показывают, что в этом случае уменьшается вклад в суммарную поляризацию ацетилокси-этильной РП.

По теории, описанной в [3], мы оценили параметры уравнения Арениуса для декарбосилирования ацетилоксильных радикалов $K(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}) = 4,2 \cdot 10^{13} e^{16000/RT}$, где К константа декарбосилирования ацетилоксильных радикалов, а энергия активации приведена в Дж/моль.

Однако полученные значения являются усредненными, и в случае участия нескольких возбужденных состояний ПАП в процессе фотолиза мы можем получить отличающиеся значения для этих радикалов, образовавшихся из молекул ПАП, попавших на разные термы.

Необходимо отметить, что при более высокой температуре увеличилась поляризация ацетона-D₅ и появились интенсивные сигналы около 2 м.д., обусловленные продуктами, образовавшимися с участием радикалов растворителя.

Спектр ПМР 0.2М растворов пероксида ацетилбензоила (ПАБ) в процессе фотолиза при 193К показан на рис. 2а. Наблюдается положительное ХПЯ бензола (δ -7.51 м.д.) и метильных протонов метилбензоата (δ -4.04 м.д.), а также отрицательная поляризация протонов толуола (C₆H₅, δ -7.35 м.д., CH₃ δ -2.47 м.д.), этана, метанов и ацетона-D₅. Необходимо отметить, что при фотолизе поляризация протонов метилбензоата и толуола имеет противоположный знак в отличие от термолиза [1]. Мы предположили, что такое отличие обусловлено тем, что величина g-фактора фенильного радикала ($g=2.0023$) меньше величины g-фактора метильного радикала ($g=2.00255$) [1]. Действительно, симуляция спектров с поляризованными ядрами подтверждает наше предположение, когда вклад ХПЯ от фенил-метильной РП в суммарную поляризацию становится существенным. Эмиссия ацетона-D₅ так же, как и при низкотемпературном фотолизе ПАП, обусловлена ОПЯ.

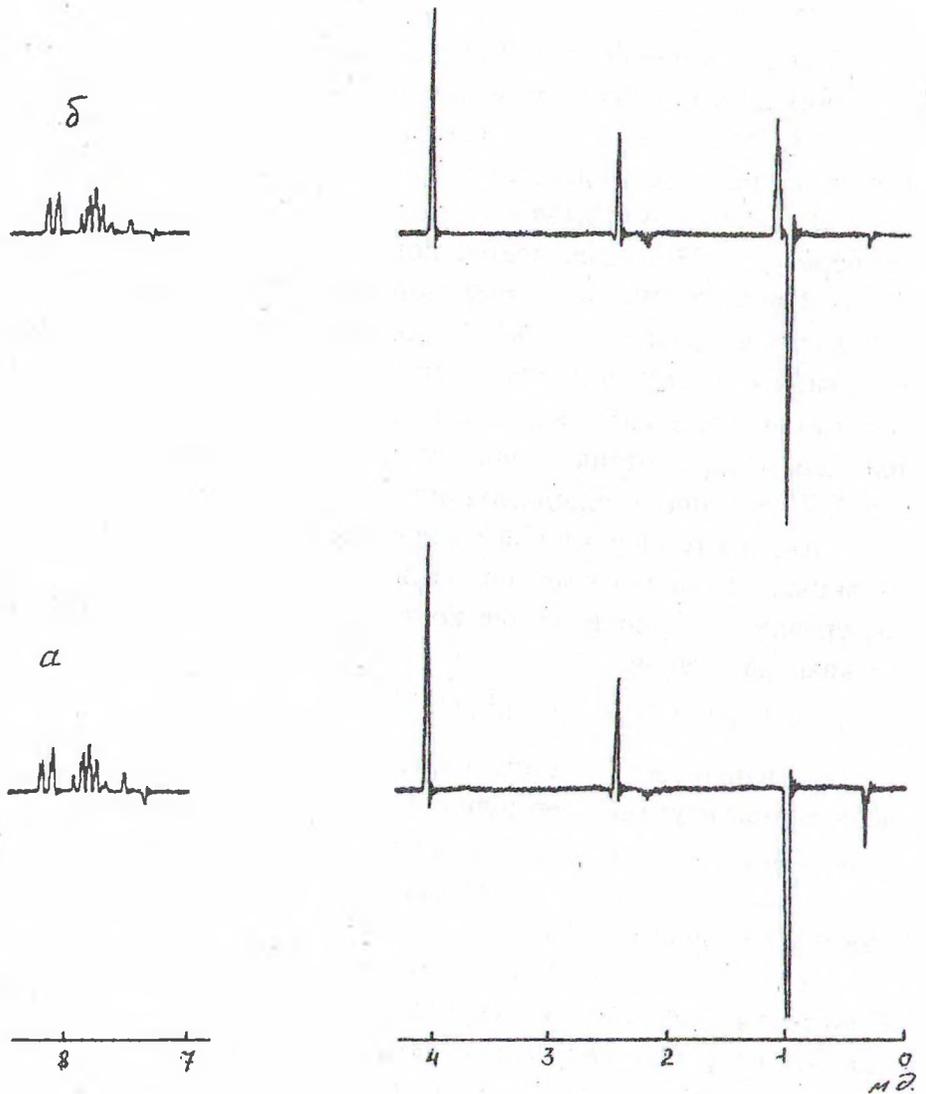


Рис.2. Спектры ПМР 0.2М растворов пероксида ацетилбензоила в процессе облучения при : а-193К, б-253К

Повышение температуры фотолиза приводит к возрастанию доли радикалов ацетона (рис 2б). Так, уже при 253К в ХПЯ метильных протонов этилметилкетона ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{COCD}_3$, δ -1.3 м.д. А) становится большой.

Анализ температурной зависимости ХПЯ метилбензоата и толуола позволил нам оценить усредненные значения параметров уравнения Аррениуса для констант скоростей декарбокислирования ацетилоксильных и бензоилоксильных радикалов.

$$K(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet) = 1,2 \cdot 10^{14} e^{20000/RT},$$

$$K(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet) = 5,5 \cdot 10^{12} e^{42000/RT}.$$

Исследование фотолиза растворов бензилацетата (БА) показало, что в данном случае наблюдается сильная температурная зависимость эффектов ХПЯ. При температуре ниже 283К их не удается наблюдать, а повышение температуры приводит к заметному возрастанию поляризации.

В спектре ПМР 0.1М раствора БА в процессе облучения светом при температуре 323К наблюдается поляризация метиленовых протонов метил-D₃-бензилкетона, протонов метанов и этилбензола. Кроме того, наблюдается положительная ХПЯ протонов около 2.8 м.д., которые мы приписываем к кетону следующего строения (C₆H₅CH₂CD₂COCD₃). Поляризация метанов и этилбензола предполагает последовательное участие триплетных бензил-ацетилоксильных и бензил-метильных РП. Для объяснения ХПЯ кетонов необходимо привлечение радикалов ацетона.

Анализ температурной зависимости интенсивностей линий поляризованных метильных протонов этилбензола позволил определить параметры уравнения Аррениуса для константы декарбокислирования ацетилоксильных радикалов.

$$K(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet) = 5,0 \cdot 10^{13} e^{24000/RT}$$

Полученные величины отличаются незначительно от величин, полученных при изучении термолиза ПАП в CCl₄ [4] для константы скорости декарбокислирования ацетилоксильного радикала. Это соответствие говорит о том, что при фотолизе БА образуются относительно «холодные» ацетилоксильные радикалы.

При фотолизе 0.5М растворов этилацетата (ЭА) при 323К также наблюдаются эффекты ХПЯ. На основании анализа поляризации на продуктах фотолиза ЭА можно утверждать, что в этих условиях ЭА не подвержен гомолизу, а ХПЯ возникает в РП, образованных радикалами ацетона и радикалами, возникшими из молекул ЭА после отрыва от них атомов водорода.

Подтверждением наших выводов является фотолиз 0.1М растворов диэтилового эфира (ДЭЭ) при 273К. В этом случае наблюдаются эффекты ХПЯ, аналогичные предыдущему случаю, хотя в ближнем УФ ДЭЭ не поглощает свет.

Таким образом, мы установили, что если вещество имеет триплетные уровни энергии, расположенные ниже триплетного уровня ацетона, и обладает лабильными связями, то при низких температурах ацетон можно эффективно использовать как триплетный сенсibilизатор. Повышение температуры фотолиза приводит к увеличению вклада фотохимических реакций с участием его радикалов. Анализ эффектов ХПЯ при фотолизе

пероксидов и БА позволил оценить усредненные параметры уравнения Аррениуса для констант декарбоксилирования образующихся ацилоксильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
2. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В., Янкелевич А.З., Изв.АН СССР. Сер. хим. 1989. №12. С. 2683-2687
3. Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Глазков Ю.В., Ольдекоп Ю.А.. ДАН БССР 24. №1 1980. С. 57.
4. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Ламоткин С.А., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. // Общая химия, 1996. Т.66 Вып. 6. С. 881.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А.Ламоткин,мл.н.с.;
Е.Д.Скаковский,зав.лаб;
А.И.Станкевич,ст.н.с.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА АЦЕТИЛПРОПИОНИЛА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Is in details considered termolysis of solutions acetyl propionyl peroxide in four-chloride carbon. The detailed circuit of chemical reactions is made proceeding at the given process. Parameters are designed the equations Arreniusa for all offered reactions.

Органические диацильные пероксиды нормального ряда в процессе термолиза их растворов в неполярных растворителях распадаются практически только гомолитически с образованием соответствующих ацилоксирадикалов [1]. Термолиз и фотолиз симметричных диацильных пероксидов к настоящему времени достаточно подробно исследован [1]. Несимметричные пероксиды изучены значительно меньше.

Целью данной работы было изучение кинетики и механизма реакций термолиза растворов пероксида ацетилпропионила (ПАП) - одного из простейших представителей несимметричных диацильных пероксидов - методом ЯМР спектроскопии с привлечением эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ).

Существуют традиционные методы, которые на основании кинетики накопления продуктов разложения диацильных пероксидов в реакционных смесях позволяют оценить константы скоростей элементарных химических реакций и представить общий механизм процесса [2].