

Фотолиз метанольных растворов бензилацетата

Е. Д. Скаковский,^а С. В. Рыков,^{б*} Л. Ю. Тычинская,^в В. Л. Мурашко,^в М. М. Огородникова,^а
Г. С. Авринский,^в С. А. Ламоткин^а

^аБелорусский государственный технологический университет,
220630 Минск, ул. Свердлова, 13.
Факс: (017 2) 261 075

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
117912 Москва, Ленинский просп., 29.
Факс: (095) 230 2224

^вИнститут физико-органической химии Академии наук Беларуси,
220072 Минск, ул. Сурганова, 13.
Факс: (017 2) 394 679

Изучен фотолиз метанольных растворов бензилацетата. На основании эффектов химической поляризации ядер и выходов продуктов установлено, что распад исходного соединения происходит как из возбужденного синглетного, так и из триплетного электронных состояний. Измерены вклады гомолиза и сольволиза в суммарный фотохимический процесс и оценены времена жизни образующихся ацетилоксирадикалов. Показано, что толуол-*d* образуется преимущественно в реакции диспропорционирования бензильных радикалов с оксиметильными радикалами, возникающими из молекул растворителя.

Ключевые слова: бензилацетат; метанол; фотолиз; гомолиз; сольволиз; эффекты химической поляризации ядер.

Сложные эфиры являются доступными и устойчивыми соединениями, при фотохимическом распаде которых могут образовываться такие же радикалы, как и при гомолизе пероксидов, находящих широкое применение в качестве инициаторов реакций полимеризации. Однако простейшие сложные эфиры поглощают в далекой УФ-области, и фотолиз их затруднен. Бензиловые эфиры лишены этого недостатка и достаточно легко разлагаются под действием света.

При изучении фотолиза бензилацетата (БА) было установлено¹, что он разлагается как гомолитически, так и гетеролитически. Показано², что основным каналом реакции является сольволиз из первого возбужденного состояния, хотя аналоги БА с донорными заместителями в ароматическом кольце разлагаются уже из триплетного электронного состояния³. Позднее описаны^{3,4} фотохимические реакции различных бензильных соединений. Однако механизм фотохимических реакций БА рассмотрен недостаточно подробно.

Целью данной работы явилось изучение механизма фотолиза метанольных растворов БА на основании количественного анализа эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) и выходов продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Фотолизу подвергали 0.05 и 0.1 М растворы БА в CD₃OD в запаянных кварцевых ампулах. Ампулы запаявали таким образом, чтобы газовый объем над раствором не

превышал 10 % внутреннего объема ампулы, что позволяло анализировать методом ЯМР образующиеся в процессе реакции газы. Реакцию инициировали светом ртутной лампы ДРШ-500, прошедшим водяной светофильтр. Через определенные промежутки времени состав продуктов анализировали на ЯМР-спектрометре «BS-567A».

Эффекты ХПЯ исследовали в модифицированных датчиках спектрометров «BS-487C» и «BS-567A». Облучение проводили светом ртутной лампы ДРШ-1000, прошедшим водяной светофильтр.

Для изучения эффектов ХПЯ, возникающих преимущественно из триплетных предшественников, использовали 0.1 М растворы БА в CD₃OD с добавлением 0.5 М CD₃COCD₃, где ацетон играл роль триплетного сенсбилизатора.

Измерение времен спин-решеточной релаксации проводили по убыли интегральной интенсивности сигналов с поляризованными ядрами после выключения света.

Относительная ошибка измерений выходов продуктов реакции и времен релаксации составляла около 10 %.

Обсуждение полученных результатов

На рис. 1 приведен спектр ПМР 1 М раствора БА в процессе облучения при 303 К. В этих условиях эксперимента наблюдаются незначительные эффекты ХПЯ: поляризованы протоны этилбензола, β-фенилэтилового спирта (PhCH₂CD₂OD), этилового спирта (MeCD₂OD) и некоторых неидентифицированных продуктов, которые образуются в следовых количествах. Кроме того, наблюдается очень слабая поляризация метана (CH₄). Протоны спиртов и метана поляризованы положительно, а протоны этилбензола имеют как мультиплетную, так и интег-

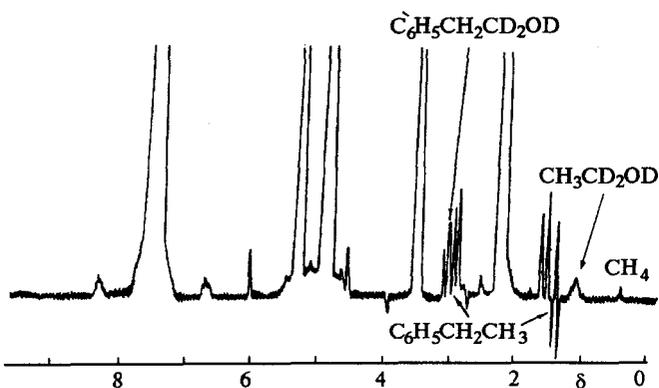


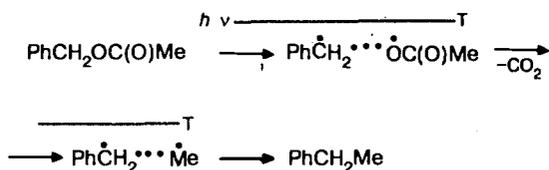
Рис. 1. Спектр ПМР 1 М раствора бензилацетата в CD₃OD в процессе облучения при 303 К (400 накоплений).

ральную поляризацию: CH₂ — A/E + A, Me — A/E + E (A — усиленное поглощение, E — эмиссия, A/E — мультиплетная поляризация, при которой низкопольные линии мультиплета отражают положительную поляризацию, а высокопольные — отрицательную поляризацию ядер). Такой характер поляризации указывает на то, что она возникла в триплетных радикальных парах, что хорошо согласуется с литературными данными⁴.

Интенсивность сигналов ЯМР групп с поляризованными ядрами сильно зависит от температуры проведения фотолиза. Логично предположить, что при фотохимическом разложении БА наблюдается его термоллиз из возбужденных состояний, как в случае диацилпероксидов⁵.

Присутствие двух типов поляризации на протонах этилбензола свидетельствует о том, что она возникла в последовательной цепочке радикальных пар, которую можно представить схемой 1.

Схема 1



Наблюдающиеся эффекты ХПЯ хорошо описываются при помощи кооперативного эффекта, при котором поляризация ядер конечного продукта отражает поляризационные эффекты, возникающие во всех промежуточных радикальных парах⁶.

Ранее при изучении термоллиза ацетил(фенилацетил)пероксида мы также регистрировали образование этилбензола и на основании эффектов ХПЯ определили время жизни: ацетокси-радикала, являющегося промежуточным радикалом в реакции разложения⁷. Сравнение спектров ПМР этилбензола с поляризованными ядрами, получающегося при фотолизе БА, со спектром аналогичного соединения, возникающего при термоллизе изученного пероксида, указывает на их подобие. Следовательно, на ос-

новании расчетов⁷ можно утверждать, что время жизни ацетокси-радикалов, образующихся при фотолизе БА в метаноле, лежит в пределах (1—4) · 10⁻¹⁰ с. Отметим, что это несколько больше, чем время жизни аналогичных радикалов, возникающих при фотолизе алифатических диацилпероксидов (10⁻¹¹ с)⁷.

Положительная поляризация β-фенилэтилового и этилового спиртов возникает в реакции рекомбинации бензильного и метильного радикалов с радикалами растворителя в радикальных парах, в которых отсутствует спиновая корреляция.



Для более полного изучения механизма фотолиза нами были определены выходы продуктов реакции при комнатной температуре в зависимости от времени облучения. Результаты измерений представлены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 и актинометрии, проведенной при помощи бензофенона⁸, мы установили, что квантовый выход фотолиза БА изменяется от 6.2 · 10⁻² до 0.8 · 10⁻². При экстраполяции измеренных квантовых выходов фотолиза БА на начало фотолиза можно оценить квантовый выход в начальный момент времени, который равен ~0.1.

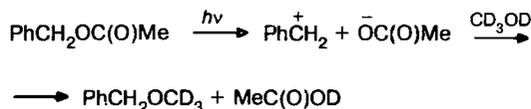
Изменение содержания исходного эфира в процессе фотолиза не подчиняется ни линейному, ни экспоненциальному закону. Такой характер фотолиза может быть обусловлен рядом причин. Во-первых, в процессе фотолиза образуются продукты реакций, которые частично поглощают свет и уменьшают скорость фотолиза исходного эфира. О возможности этого говорит то, что суммарный выход продуктов, имеющих в своем составе бензильный фрагмент, уменьшается в процессе фотолиза в отличие от суммарного выхода продуктов с метильным

Таблица 1. Выход продуктов фотолиза (%) 0.05 М раствора бензилацетата в CD₃OD при комнатной температуре в зависимости от времени облучения

Продукт	t/мин							
	30	60	90	150	210	300	480	720
PhCH ₂ OC(O)Me	69	55	45	31	21	16	5.5	1.5
PhCH ₂ OD	0.8	3.9	5.1	5.0	5.8	6.5	7.0	7.4
PhCH ₂ OCD ₃	5.6	7.8	11	14	17	19	19	17
PhCH ₂ CH ₂ Ph	2.5	3.4	4.0	4.5	4.4	4.7	3.3	1.7
PhC ₂ H ₅	18	21	25	27	29	27	29	25
PhMe	1.3	1.6	1.7	1.9	1.9	2.3	2.4	2.1
PhCH ₂ D	0.5	0.7	1.3	1.6	1.5	1.61	1.8	1.0
MeC(O)OCD ₃	—	10	14	20	27	34	42	54
MeC(O)OD	8.8	6.1	7.8	10	9.8	8.8	6.7	1.7
MeCD ₂ OD	1.3	1.9	2.1	3.6	4.1	3.6	3.4	3.6
C ₂ H ₆	0.6	1.4	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	2.3
CH ₄	0.9	1.7	2.2	3.0	3.6	4.6	5.0	5.2
MeD	0.5	1.1	1.9	2.7	2.7	3.3	4.6	4.1
PhCH ₂ CD ₂ OD	1.9	2.4	3.3	4.5	4.8	5.7	6.0	3.2

фрагментом. Кроме того, стенки кварцевых ампул покрываются в ходе реакции осадком нерастворимых продуктов, возможно, полимерного строения. Во-вторых, получающиеся продукты могут приводить к сенсibilизированному фотолизу, протекающему с другой скоростью. В-третьих, появление в системе уксусной кислоты должно изменять соотношение гомолиза и сольволиза, что в конечном счете влияет на скорость суммарного фотолиза.

Последний процесс на основании предыдущих работ и наших исследований можно описать нижеописанной схемой.



Проведение фотолиза растворов БА, содержащих растворенный кислород и продухт аргоном, не дало каких-либо заметных изменений в выходах продуктов. Поэтому можно считать, что фотосольволиз протекает из синглетного электронного состояния, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее^{2,4}. Однако, в отличие от фотолиза в водноацетонитрильной смеси, где преобладает сольволиз, при проведении реакции в метаноле главную роль на первых этапах реакции играет гомолиз. Воспользовавшись данными табл. 1, мы рассчитали, что доля гомолиза за время облучения 30 мин составила 72 %.

Необходимо отметить, что в процессе облучения вклад гомолиза, определенный из соотношения выходов продуктов реакции, медленно уменьшается и на последнем этапе составляет только 43 %.

При экстраполяции полученных результатов на начало фотолиза мы получили, что доля гомолиза в первоначальный момент времени составляет около 85 %.

Анализ содержания бензилметилового-d₃ эфира показывает, что его количество сначала интенсивно возрастает, а затем выход практически не изменяется. На наш взгляд, это связано с самостоятельным разложением этого простого эфира.

Для проверки такого предположения мы провели облучение 0.05 М растворов бензилметилового эфира в CD₃OD и показали, что фотолиз этого эфира протекает несколько медленнее и единственным продуктом является метиловый спирт.

Несмотря на то, что уксусная кислота — основной продукт фотосольволиза, ее выход на конечных стадиях реакции очень мал, а выход метил-d₃-ацетата, наоборот, заметно возрастает. Это легко объяснить протеканием реакции образующейся уксусной кислоты с метиловым спиртом-d₄. Однако необходимо отметить, что на начальном этапе эта реакция протекает только под действием света.

По сложной зависимости меняется выход этилбензола, который сначала интенсивно накапливается в системе, затем скорость его накопления резко уменьшается, а на конечной стадии фотолиза уменьшается и его содержание. Такое поведение можно объяснить тем, что по мере протекания фотохимической реакции уменьшается доля гомолиза БА, а сам этилбензол подвержен вторичному фотолизу и радикальным атакам. Однако высокий выход его в

начальный момент времени показывает, что наряду с фотолизом БА из триплетного электронного состояния должен существовать распад исходного соединения и из первого возбужденного синглетного электронного состояния. Причем доминировать может распад из синглетного электронного состояния, несмотря на наблюдающиеся эффекты ХПЯ, поскольку коэффициенты усиления в синглетных радикальных парах намного меньше коэффициентов усиления в триплетных радикальных парах.

Предварительное изучение фотолиза БА в ацетоне, где он разлагается преимущественно из триплетного состояния, показало, что выход этилбензола составляет несколько процентов, что подтверждает наше предположение о том, что в метаноле преобладает фотолиз из синглетного электронного состояния.

Отметим, что экстремальные зависимости выходов наблюдаются для дибензила, толуолов и β-фенилэтилового спирта в отличие от этана и метанов. Следовательно, их убыль главным образом зависит от вторичного фотолиза, а не от радикальных атак.

Для изучения распада БА практически из триплетного электронного состояния мы рассмотрели эффекты ХПЯ при фотолизе метанольных растворов в присутствии ацетона. На рис. 2 представлен спектр ПМР этого раствора во время облучения при 303 К. В отличие от предыдущего случая мы наблюдаем интенсивные эффекты ХПЯ на ряде продуктов. Так, положительно поляризованы ароматические протоны этилбензола, метиленовые протоны β-фенилэтилового спирта (PhCH₂CD₂OD), метильные протоны толуола (PhCH₂D) и этилового спирта (MeCD₂OD), а также метана (CH₄), отрицательно поляризован этан, и имеют смешанную поляризацию протоны этилбензола (CH₂ — A/E + A, CH₃ — A/E + E) и метана (MeD — A/E + A).

Необходимо отметить, что качественно спектры похожи, но есть и различия. Во-первых, больший вклад интегральной поляризации в суммарную поляризацию этилбензола указывает на то, что при сенсibilизированном фотолизе образуются более «холодные» ацетокси-радикалы. Во-вторых, эмиссию этана нельзя объяснить только участием радикальных пар БА. На наш взгляд, поляризацию этана логично рассматривать как эффект «памяти» в метил-оксиметильной некоррелированной радикальной паре.

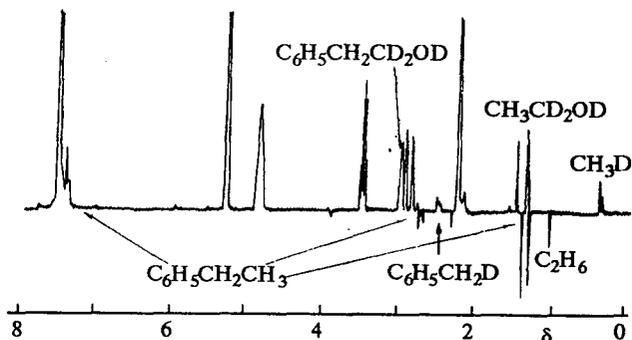
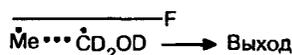
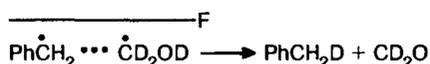


Рис. 2. Спектр ПМР 0.1 М раствора бензилацетата в CD₃OD с 0.5 М CD₃COCD₃ в процессе облучения при 303 К.



В-третьих, положительная поляризация метильных протонов толуола (PhCH_2D) говорит о том, что она возникла в реакции диспропорционирования, а не является эффектом «памяти» первичной радикальной пары в том случае, когда толуол образуется при отрыве бензильным радикалом атома дейтерия.



Можно оценить вклад различных реакций в образование толуола-d. Для этого необходимо воспользоваться отношением интегральных интенсивностей линий, принадлежащих поляризованным ядрам и ядрам, находящимся в тепловом равновесии β -фенилэтилового спирта и толуола. С учетом времен релаксации это отношение для линий продуктов в процессе облучения составило 6.5, а для продуктов в стационарном состоянии — 3.3. Сделав допущение, что коэффициенты усиления ХПЯ для протонов толуола, полученного при диспропорционировании или при отрыве дейтерия от растворителя близки, и учитывая, что интенсивности линий для ядер с неравновесной поляризацией вычитаются, а с равновесной поляризацией — складываются, находим, что 80 % молекул толуола образуется при диспропорционировании бензильных радикалов с оксиметильными радикалами.

Наличие мультиплетной поляризации A/E на протонах метана (MeD) указывает на возможность его получения и в реакции диспропорционирования. Однако в этом случае количественные оценки носят еще более приближенный характер.

Итак, изучение фотолиза метанольных растворов бензилацетата показало, что он разлагается как из синглетного, так и из триплетного электронных состояний, причем распад из синглетного состояния

преобладает. На первом этапе основным является гомолиз с образованием ацетокси-бензильной радикальной пары. Время жизни получающихся ацетокси-радикалов превышает время жизни таких же радикалов, возникающих при фотолизе диацетилпероксидов. Как для сольволиза, так и для гомолиза существенную роль играют молекулы и радикалы растворителя.

При относительно большой плотности светового потока, использованного в экспериментах ($I \sim 10^{17}$ квант $\cdot \text{с}^{-1}$), появляется возможность двухквантовых процессов. Однако явной зависимости выхода продуктов фотолиза от интенсивности света не зафиксировано. Мы предполагаем, что двухквантовые процессы возможны (особенно при фотолизе через триплетное состояние), но их вклад в рассматриваемом случае незначителен.

Авторы выражают благодарность А. М. Звоноку и Н. М. Кузьменок за любезно предоставленные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-1802).

Список литературы

1. J. A. Ward and W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1853.
2. V. B. Ivanov, V. L. Ivanov, and M. G. Kuzmin, *Mol. Photochem.*, 1974, **6**, 125.
3. В. Л. Иванов, В. Л. Иванов, М. Г. Кузьмин, *Журн. орган. химии*, 1972, **8**, 1248.
4. D. C. Appleton, B. Brocklehurst, J. McKenna, J. M. McKenna, S. Thackeray, and A. R. Walley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980, 87.
5. Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, С. В. Рыков, Ж. И. Булойчик, К. Л. Мойсейчук, Ю. А. Ольдекоп, *Изв. АН БССР, Сер. хим. наук.*, 1987, 26.
6. J. A. den Hollander, *Chem. Phys.*, 1975, **10**, 167.
7. Е. А. Турецкая, Е. Д. Скаковский, С. В. Рыков, Ю. В. Глазков, Ю. А. Ольдекоп, *Докл. АН БССР*, 1980, **24**, 57.
8. В кн. Дж. Калверт, Дж. Питтс, *Фотохимия*, Мир, Москва, 1968, 430—434 [Jack J. Calvert and James V. Petts, *Photochemistry*, John Wiley and Son, Inc., New York, London, Sydney, 1966].

Поступила в редакцию 15 марта 1994;
после доработки — 1 ноября 1994