

На правах рукописи



МИЩЕНКО ОКСАНА ГЕННАДИЕВНА

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ
ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ *орто*- И *пара*-ХИНОНОВ
В СРЕДЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

Работа выполнена на кафедре фотохимии и спектроскопии химического факультета и в группе физико-химических исследований элементоорганических соединений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Научный руководитель:

Доктор химических наук, доцент Масленников Станислав Владимирович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Климов Евгений Семенович

Кандидат химических наук, ст.н.с. Пискунов Александр Владимирович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита состоится « ____ » _____ 2009 г. в ____ часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Захарова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Еще в начале двадцатого столетия фотохимия вызывала значительный интерес как новое направление в синтетической органической химии. Наибольшее практическое значение эта отрасль науки имеет сейчас в области регистрации информации. Возрастает ее роль как лабораторного и промышленного метода синтеза неорганических и органических соединений и полимерных материалов.

Возможности фотохимического синтеза широко раскрываются в органической химии и особенно в фотореакциях молекул ненасыщенных соединений, содержащих карбонильные группы, где может происходить эффективное поглощение УФ- и видимого света и возбуждение в реакционноспособные состояния.

Некоторые из фотохимических реакций хинонов (в частности, их фотовосстановление) являются составной частью таких важных процессов, как фотосинтез зеленых растений и фотодеструкция окрашенных кубовыми красителями материалов и получение высокомолекулярных соединений. Другие инициированные светом реакции хинонов также могут представлять значительный теоретический интерес, поскольку многие из них аналогий в темновой химии не имеют. Основная масса исследований, связанных с фотохимическими превращениями хинонов, направлена на изучение процессов их фотовозбуждения и влияния растворителя на маршруты трансформации возбужденной молекулы. Между работами, посвященными природе первичных фото процессов, с одной стороны, и синтетическими – с другой, ощущается определенный разрыв. В первом случае не всегда идентифицируются конечные продукты, а при синтезе для достижения максимального выхода продуктов реакции условия проведения процесса подбираются эмпирически. Особенно малочисленны данные о детальном механизме и кинетических закономерностях фотохимических реакций хинонов. В то же время, знания о реакционной способности этих соединений являются крайне необходимыми для прогнозирования

поведения подобных веществ в условиях фотоинициируемой полимеризации, а также для получения высокомолекулярных соединений с заданными свойствами и характеристиками.

Целью настоящей работы является установление кинетических особенностей и механизма фотореакций *орто*- и *пара*-хинонов различного строения в среде насыщенных углеводородов и создание общей схемы их превращений.

Задачи:

- определение кинетических закономерностей фотопревращения исследуемых хинонов в растворах углеводородов;
- установление промежуточных и конечных продуктов фотолиза объектов исследования;
- обоснование механизма фотолитической трансформации хинонов.

Объекты исследования: системы на основе производных *орто*- и *пара*-хинонов и насыщенных углеводородов.

Методы исследования: спектроскопия электронного поглощения, ИК-, ЯМР-спектроскопия, методы классической аналитической химии, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, метод рентгеновского малого угла, рентгеноструктурный анализ, системный подход к кинетическому анализу.

Научная новизна и практическая ценность:

Впервые, на основе систематического изучения реакционной способности ряда *орто*- и *пара*-хинонов различного строения в растворах насыщенных углеводородов предложена и обоснована детальная схема их фотолитического превращения.

Найденная корреляционная зависимость величин констант скорости реакции декарбонилирования *орто*-бензохинонов от констант Гаммета соответствующих заместителей в кольце подтверждает общность предложенной кинетической схемы для этих соединений.

Впервые полученные в диссертационном исследовании значения констант скоростей фотолиза *орто*-хинонов необходимы для целенаправленного выбора инициаторов полимеризующихся систем и условий синтеза металлокомплексов, обладающих свойством редокс-изомерии.

Для композиций полиядерный *орто*-хинон - насыщенный углеводород наблюдается экстремальная зависимость величины эффективного квантового выхода расхода карбонильного соединения от доли поглощенного им излучения.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается комплексным использованием совокупности экспериментальных методов исследования.

Апробация работы. Результаты выполненных исследований были представлены на VIII, IX конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2005–2006 г), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 2005 г), молодежной школе-конференции «Координационные и металлоорганические соединения: перспективы в катализе и получении новых материалов» (Нижний Новгород, 2007 г), XII, XIII Нижегородской сессии молодых ученых «Татинец» (Нижний Новгород, 2007–2008 г), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2008 г), одна статья находится в печати в «Журнале общей химии».

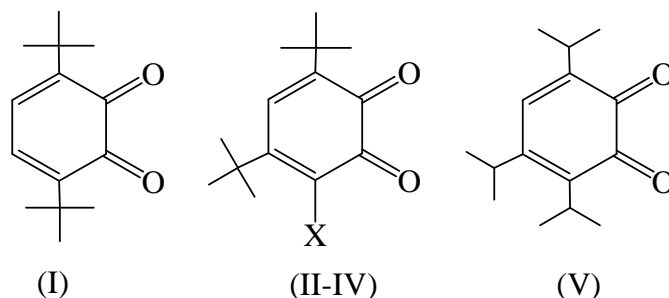
Публикации. По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 5 статей в «Журнале общей химии», 6 тезисов докладов конференций всероссийского и международного уровня.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 98 страницах, состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 18 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы включает 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кинетические особенности фотопревращений *o*-бензохинонов

При облучении разбавленных растворов 3,6-ди-*tert*-бутилбензохинона-1,2 (I), 3,5-ди-*tert*-бутилбензохинона-1,2 (II), 4,6-ди-*tert*-бутил-3-хлорбензохинона-1,2 (III), 4,6-ди-*tert*-бутил-3-нитробензохинона-1,2 (IV) и 3,4,6-три-*изо*-пропилбензохинона-1,2 (V) в нонане светом с длиной волны 405 нм в спектрах поглощения наблюдается снижение максимума оптической плотности на длине волны 400 нм, а накопление продуктов фотолиза приводит к появлению одной или нескольких изобестических точек в УФ диапазоне.



X = H (II), Cl (III), NO₂ (IV)

Исходя из значений оптических плотностей в максимуме поглощения *o*-бензохинонов, можно построить кинетические кривые их расхода в фотохимической реакции. Обработка полученных зависимостей оптической плотности от времени в соответствующих координатах позволяет определить порядок реакции по текущей концентрации хинона. Прямолинейные логарифмические зависимости скоростей фотопревращения хинонов от логарифмов их концентраций в области низких оптических плотностей облучаемых растворов имеют тангенсы наклона, близкие к единице (0.91-0.96). Квантовые выходы (φ) фотолиза

хинонов (I)-(V) не зависят от их начальной концентрации в растворе в пределах $(0.3-3.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T=298$ К.

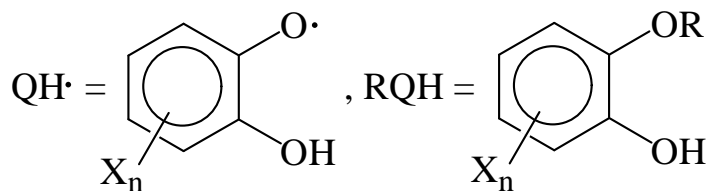
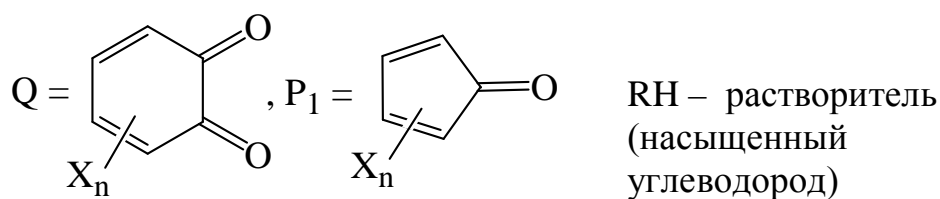
Фотолитические превращения хинонов (I)-(V) в растворах насыщенных углеводородов сопровождаются выделением монооксида углерода. При этом выход CO изменяется в зависимости от их строения.

Хинон	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Выход CO моль/моль хинона	1.00 ± 0.07	0.93 ± 0.08	0.53 ± 0.05	~ 0.01	0.52 ± 0.04

В соответствии с данными ЯМР и ТСХ одними из продуктов первичного превращения хинонов (I)-(III), (V) являются соответствующие ди-*трет*-бутилциклопентадиеноны. Другим направлением трансформации (I)-(V) в ходе фотолиза в предельных углеводородах является реакция восстановления, приводящая к образованию кетолов, гидрохинонов и фенолэфиров. Причем, соединение (IV) из данной серии объектов может выступать в качестве эффективного инициатора фотополимеризации, так как трансформируется в продукты фотовосстановления практически со 100%-ным выходом.

На основе полученных экспериментальных данных о кинетических зависимостях и продуктах, образующихся в первичных фотохимических реакциях, вероятную схему протекания процесса можно представить следующим образом.





Первоначально при облучении происходит поглощение кванта света ($h\nu$) и возбуждение молекулы *o*-бензохинона в синглетное π, π^* -состояние с последующей интеркомбинационной конверсией в триплетное π, π^* -состояние (реакция 1). Возбужденная молекула ${}^3Q^*$ может дезактивироваться путем испускания кванта света $h\nu_1$ с энергией меньшей, чем у возбуждающего излучения ($h\nu_1 < h\nu$). Снятие возбуждения возможно также в результате столкновения с молекулами растворителя (реакция 3). Наконец, может произойти распад возбужденной молекулы с отщеплением карбонильной группы (реакция 4) или отрыв атома водорода от растворителя триплетной молекулой хинона (реакция 5).

Используя метод квазистационарных концентраций для возбужденных молекул ${}^3Q^*$, получено выражение для скорости фотолиза хинонов (I)-(V) (уравнение 6):

$$W_{\text{фом}} = \frac{-I_{0,y\delta} (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda l [Q]}) (k_4 + k_5 [RH])}{k_2 + k_3 [RH] + k_4 + k_5 [RH]} \quad (6)$$

При начальных концентрациях хинонов (I)-(V), когда оптические плотности облучаемых растворов низки ($D \leq 0.1$), скорость возбуждения линейно зависит от концентрации исходного вещества (уравнение 7).

$$W_0 = I_{0,y\delta} (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda l [Q]}) = 2.3 I_{0,y\delta} \varepsilon_\lambda l [Q] \quad (7)$$

При этом выражение (6) принимает вид уравнения (8).

$$W_{\text{фом}} = \frac{-2.3 I_{0,y\delta} \varepsilon_\lambda l (k_4 + k_5 [RH]) [Q]}{k_2 + k_3 [RH] + k_4 + k_5 [RH]} = -k_{\text{эфф}} [Q] \quad (8)$$

здесь
$$k_{эфф} = \frac{2.3I_{0,уд}\varepsilon_{\lambda}l(k_4 + k_5[RH])}{k_2 + k_3[RH] + k_4 + k_5[RH]} \cdot \quad (9)$$

В этом случае квантовый выход фотопревращения *o*-бензохинонов равен

$$\varphi = \frac{k_4 + k_5[RH]}{k_2 + k_3[RH] + k_4 + k_5[RH]} = const \quad (10)$$

Предложенная схема процесса адекватно отражает наблюдаемые экспериментальные данные. По наклону прямолинейного участка зависимости скорости фотолиза хинонов (I)-(V) от начальной концентрации облучаемых растворов рассчитаны эффективные константы скоростей реакций фотопревращения исходных соединений. Найденные значения с учетом молярных коэффициентов поглощения на длине волны инициирующего излучения позволяют количественно оценить реакционную способность исследуемых соединений в фотохимических реакциях (табл. 1).

Таблица 1

Величины эффективных констант скоростей реакций первого порядка расхода *o*-бензохинонов при их фотолизе в нонане.

$I_{0,уд} = 2.37 \cdot 10^{19}$ квант/с·л; $T = 293$ К.

<i>o</i> -бензохинон	$k_{эфф} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$\varepsilon_{\lambda}, \text{л/моль} \cdot \text{см}$	$(*)k'_{эфф} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$k^{CO}_{эфф} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	$k_{в.,эфф} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$
(I)	32.8±0.7	1830±70	12.5±0.6	12.5±0.6	<0.1
(II)	8.3±0.2	2620±40	4.2±0.2	3.9±0.2	0.3±0.2
(III)	6.8±0.1	2200±40	3.4±0.1	2.0±0.1	1.4±0.2
(IV)	54.4±1.9	1970±30	24.8±1.2	0.25±0.02	24.5±1.2
(V)	2.9±0.1	2090±20	1.4±0.1	0.70±0.04	0.7±0.1

* $k'_{эфф}$ рассчитывали как отношение $k_{эфф}$ к коэффициенту экстинкции данного *o*-бензохинона на длине волны 405 нм.

Эффективные константы скоростей процессов декарбонилирования хинонов (I)-(V) ($k^{CO}_{эфф}$), вычисленные как произведение выхода монооксида углерода в фотохимических реакциях на $k'_{эфф}$, коррелируют с σ -

константами Гаммета заместителей в кольце (рис. 1). В качестве стандартного соединения при построении корреляционной зависимости был выбран 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2. В данную реакцию серию не входит хинон (V), поскольку в его молекуле более чем один заместитель отличен от таковых в молекуле стандарта.

Найденная корреляция ($R=0.995$) эффективных констант скоростей фотолитического декарбонирования *о*-бензохинонов с σ -константами Гаммета соответствующих заместителей в хиноидном кольце подтверждает общность схемы, предложенной для фотолиза хинонов (I)-(V) в растворах насыщенных углеводородов.

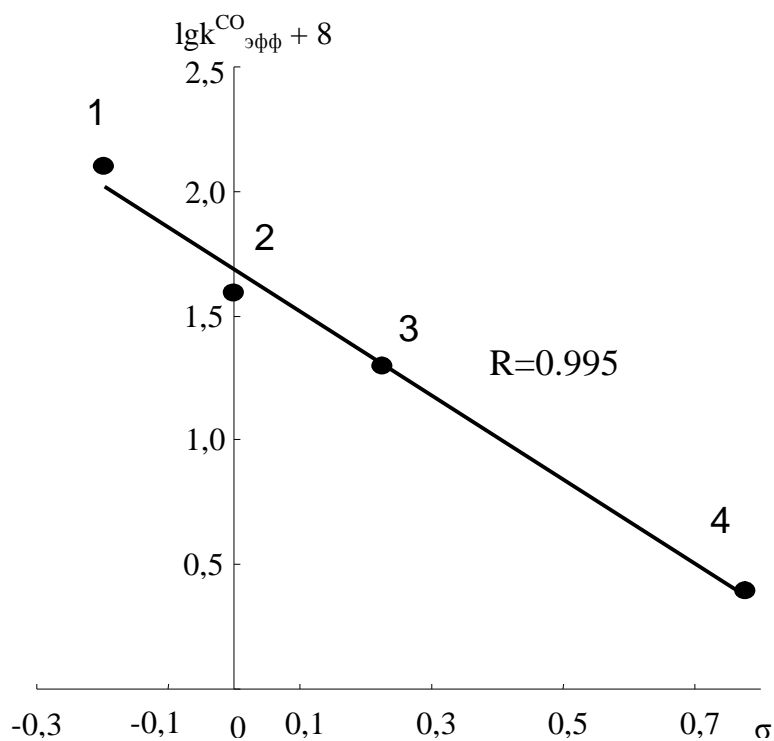


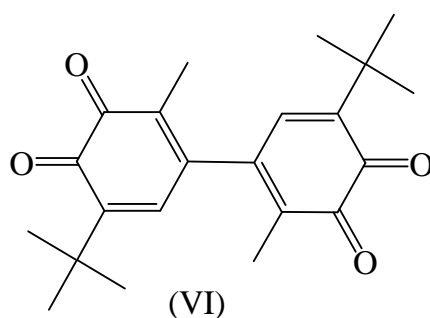
Рис. 1 Корреляционная зависимость эффективной константы скорости декарбонирования *о*-бензохинонов 1 – (I), 2 – (II), 3 – (III), 4 – (IV) от σ -констант Гаммета заместителей.

2. Фотолиз 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-бутил-*о*-бензохинона)

Как указывалось выше, наличие донорных или акцепторных заместителей изменяет вклад реакции фотовосстановления в брутто-процесс. Введение в структуру молекулы хинона фрагмента, вызывающего сопряжение двойных связей, как, например, в 4,4'-ди-(3-метил-6-трет-

бутил-*o*-бензохиноне) (VI), может привести к возникновению новых маршрутов превращения.

Спектр (VI) в видимой и УФ-областях имеет три максимума поглощения, два из которых наблюдаются у *o*-бензохинонов и находятся в области 400 и 600 нм, соответствуя π - π^* и n - π^* переходам. Третья полоса, находящаяся при 300 нм, необычна для *o*-хинонов и, вероятно, обуславливается n - σ^* переходом. Фотолиз раствора (VI) в углеводородах проводился при облучении монохроматическим светом с длинами волн 313 и 405 нм.



Как видно из рис. 2, в течение фотолиза (VI) в нонане светом с $\lambda=313$ нм в спектре реакционной смеси появляются полосы в области 400 и 420 нм, которые мешают достоверному определению концентрации исходного соединения и продуктов его фотопревращения.

Для отделения полосы поглощения, принадлежащей исходному соединению, из спектров реакционной смеси находили вторую производную зависимости оптической плотности (D) от длины волны (Рис.2). Прямолинейная зависимость второй производной (D'') на $\lambda=320$ нм от концентрации (VI) была использована для нахождения коэффициента, позволяющего оценить текущие концентрации (VI) в ходе реакции. Одним из направлений фотопревращения (VI) под действием излучения с длиной волны 313 нм является его восстановление за счет отрыва атомов водорода от молекул растворителя (схема I) с образованием 5,5'-ди-*tert*-бутил-3,3'-дигидрокси-2,2'-диметил-бициклогексиден-2,5,2',5'-тетраен-4,4'-диона (VIA), охарактеризованного ИК и ЯМР спектрами.

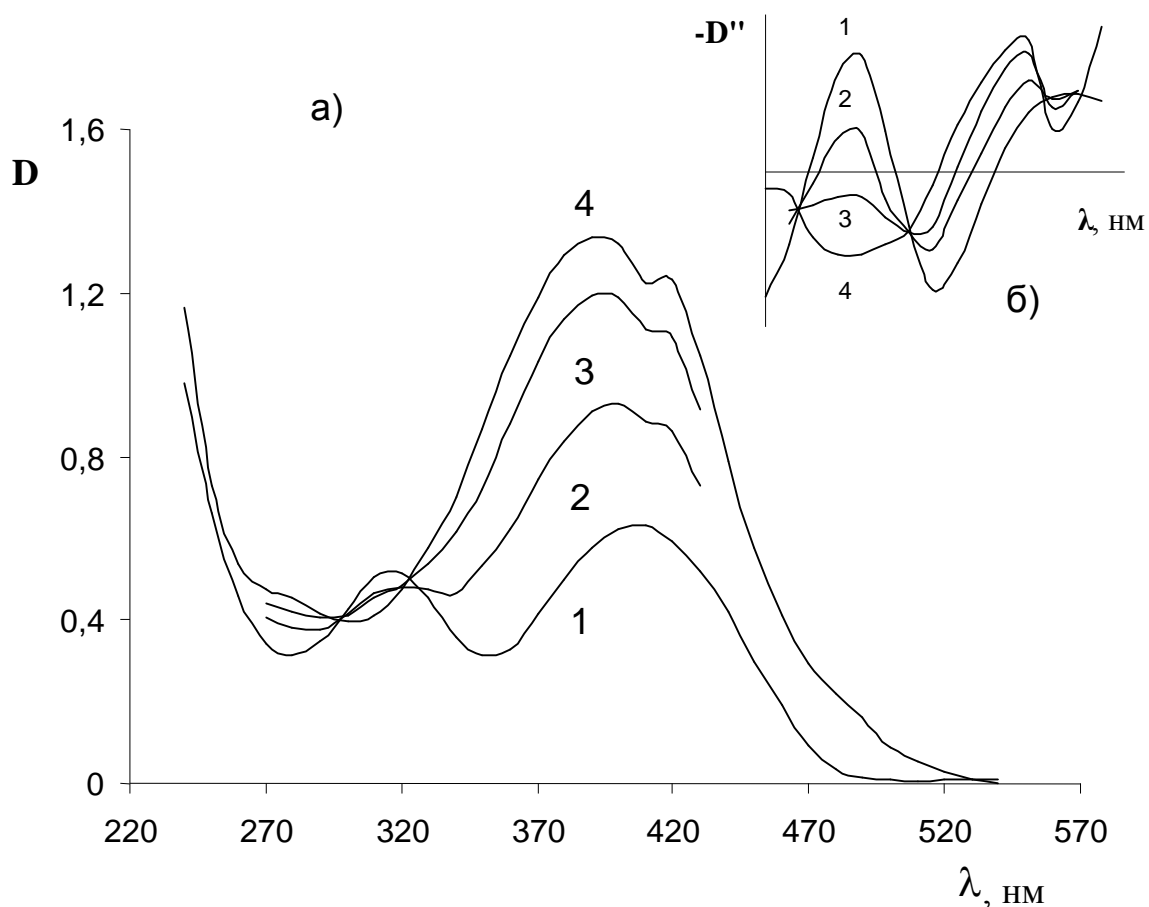
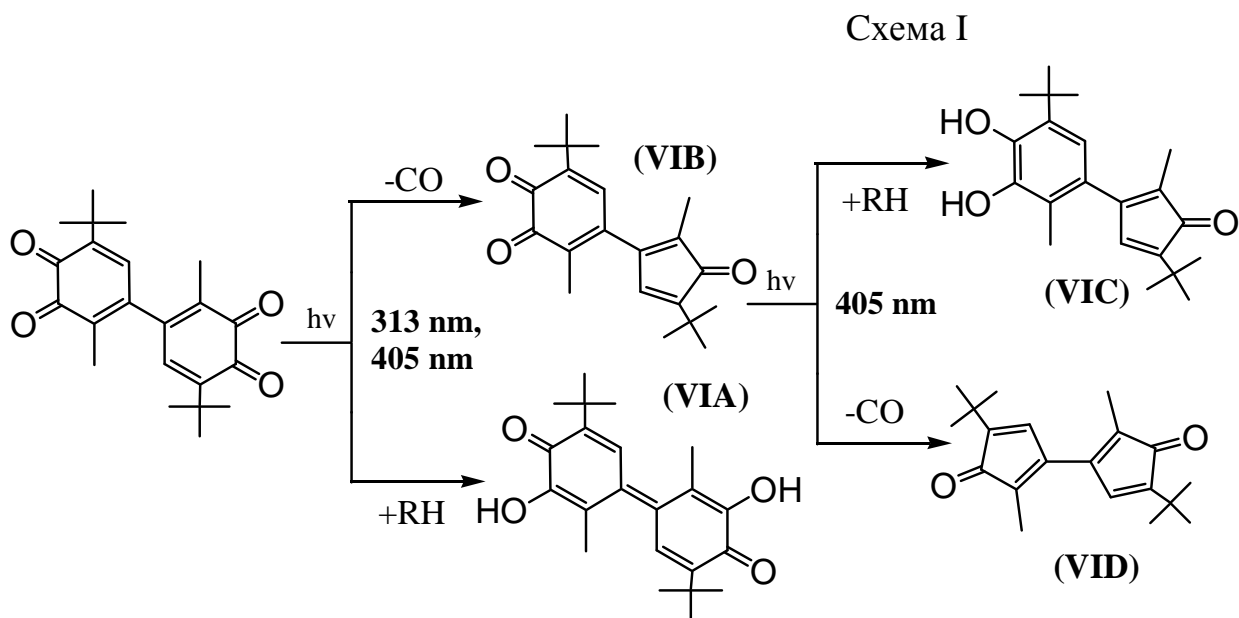


Рис. 2 а) Спектры раствора (VI) в нонане в течение фотолиза. $\lambda_{обл.}=313$ нм, $C_0=2,82 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $I_{0,уд}=2,95 \cdot 10^{19}$ квант/сек·л, $T=293$ К
 1 – 0 мин, 2 – 40 мин, 3 – 85 мин, 4 – 200 мин облучения
 б) Вторая производная оптической плотности раствора (VI) в нонане по длине волны



Другим маршрутом реакции (VI) является декарбонилирование, приводящее к образованию 6-*трет*-бутил-4-(4-*трет*-бутил-2-метил-3-оксо-циклопента-1,4-диенил)-3-метил-*о*-бензохинона (VIB).

На основании полученных экспериментальных результатов, рассчитаны эффективные константы скоростей соответствующих процессов и их квантовые выходы (табл. 2).

Таблица 2

Значения констант скорости и квантовых выходов расхода (VI) и (VIB) и накопления продуктов их фотопревращения в нонане. T=298 K, C=(0.5-4)·10⁻⁴ моль/л, I_{0,уд}=10¹⁷-10¹⁹ квант/сек·л

Соединение	$k_{эфф} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$\Phi \cdot 10^3$
Превращение (VI) ($\lambda_{фот}=313 \text{ нм}$)		
(VI)	1.7±0.1	8.9±0.2
(VIA)	0.57±0.09	3.02±0.08
(VIB), CO	1.1±0.1	5.9±0.1
Превращение (VIB) ($\lambda_{фот}=405 \text{ нм}$)		
(VIB)	0.57±0.10	4.5±0.9
(VIC)	0.48±0.09	3.8±0.8
(VID), CO	0.09±0.02	0.7±0.2

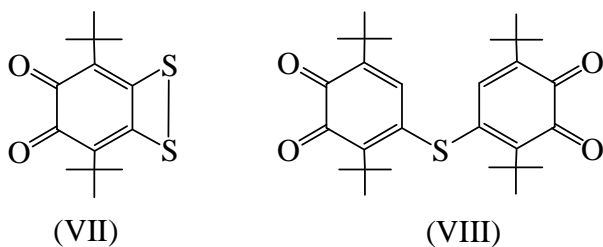
3. Фотопревращение хинонов, содержащих сульфидные связи

Одним из актов фотопревращения соединений, содержащих сульфидные группы, может являться разрыв S-S и C-S связей с образованием сероцентрированных радикалов. Возникающие радикалы могут рекомбинировать до исходной молекулы или оторвать атом водорода от молекулы растворителя.

Электронные спектры поглощения 2,5-ди-*трет*-бутил-7,8-дитабицикло[4.2.0]окта-1,5-диен-3,4-диона (VII) и бис(2,5-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)сульфида (VIII) (концентрации порядка 10⁻⁴-10⁻⁵ моль/л) в нонане имеют максимумы поглощения в области

270 и 530 нм (VII) и 340 и 480 нм (VIII), поэтому растворы исследуемых соединений подвергали фотолизу светом с длинами волн 313 и 436 нм.

Квантовый выход превращения (VII) в среде парафинов не зависит от начальной концентрации субстрата (в пределах $(3-8) \cdot 10^{-5}$ моль/л) и интенсивности поглощенного излучения (в интервале $(5.75-13.05) \cdot 10^{17}$ квант/л·с) и составляет величину $(8.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$. Выход монооксида углерода



при фотолизе (VII) равен 0.30 ± 0.03 моль на один моль субстрата. Данный факт свидетельствует о том, что основным направлением трансформации (VII) под действием света в растворах углеводородов является его фотовосстановление.

Величина квантового выхода распада соединения (VIII) в интервале начальных концентраций $(1-2.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л и интенсивностей поглощенного излучения $(0.43-2.21) \cdot 10^{18}$ квант/л·с составляет $(3.18 \pm 0.13) \cdot 10^{-2}$.

Фотолиз растворов (VIII) в насыщенных углеводородах излучением с длиной волны 313 нм проходит преимущественно по реакции декарбонирования. Выход монооксида углерода достигает $1,95 \pm 0,08$ моль на моль исходного соединения. Это свидетельствует о распаде субстрата по обоим кольцам (схема II), приводящем в конечном итоге к образованию бис(2,4-ди-*трет*-бутилциклопентадиен-1,4-он-3-ил)сульфида (VIIIВ). Данное соединение выделено и проанализировано методами УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Информация о спектральных характеристиках компонентов (VIII) и (VIIIВ) позволила достаточно точно определить их концентрации в реакционных смесях в ходе фотолиза и построить кривые их расходования и накопления (рис. 3).

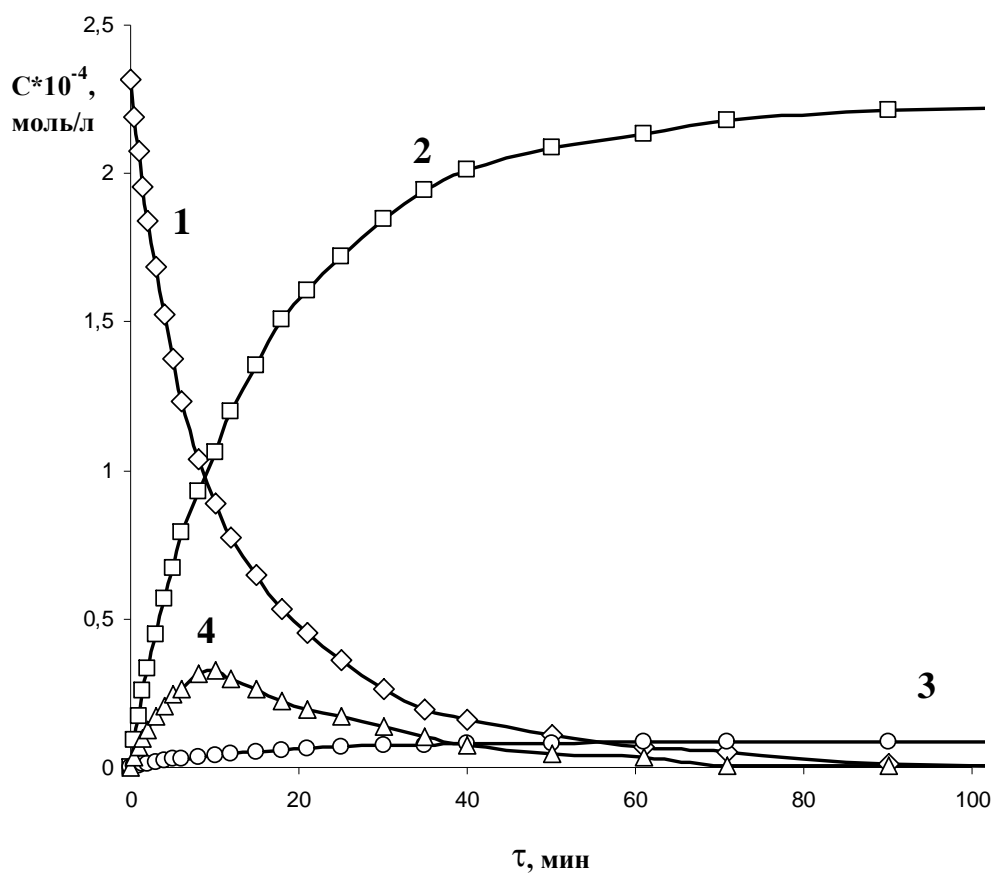
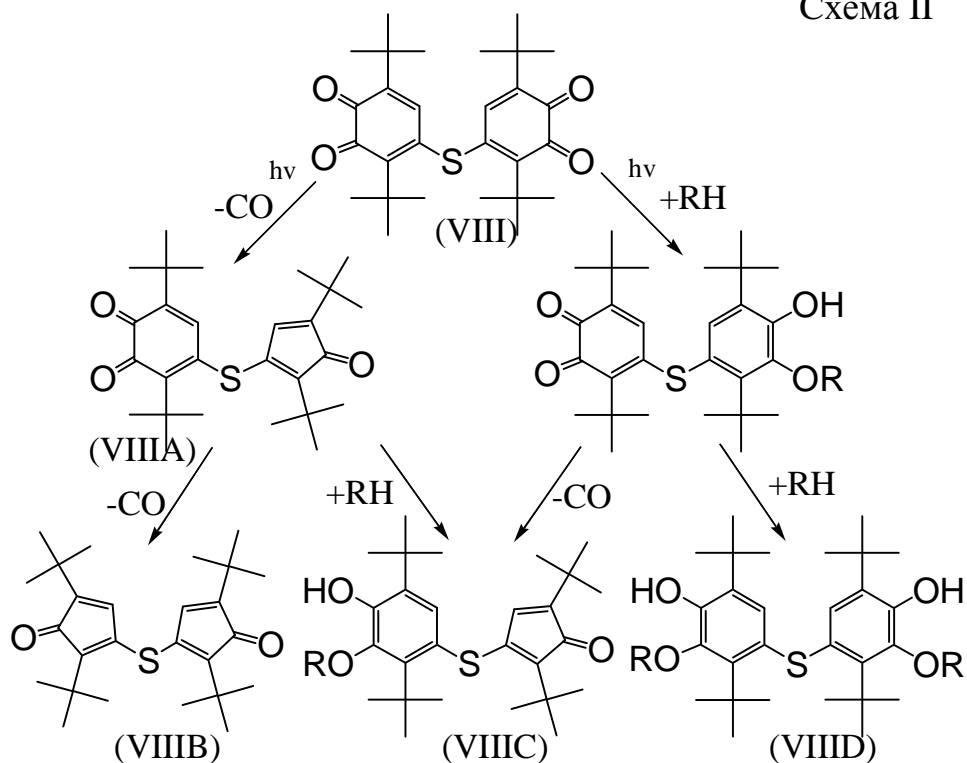


Рис.3. Фотолиз соединения (VIII). $C_0=2.32 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\text{фот}}=436$ нм, $I_{0,\text{уд}}=5.6 \cdot 10^{18}$ квант/сек·л, $T=298$ К. 1 – расход соединения (VIII); 2 – накопление продукта (VIII B); 3 – накопление продуктов фотовосстановления; 4 – накопление (VIII A).

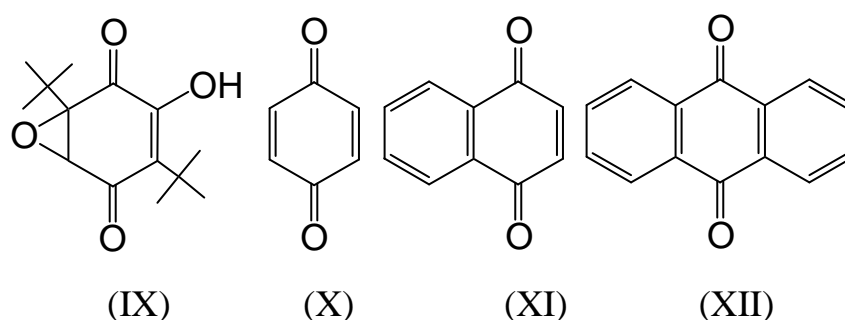
Следует отметить, что продукты фотолитического превращения, проходящего с разрывом S-S и C-S связей, для исследуемых объектов обнаружены не были.

На основании экспериментальных зависимостей найдены константа скорости расхода соединения (VIII) равная $(8.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ и из уравнения векового равновесия константа скорости превращения (VIIIА) $k = (7.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Значения выходов продуктов фотовосстановления для (VII) и (VIII) свидетельствуют о том, что более эффективным инициатором радикальной фотополимеризации в данном случае может быть соединение (VII).

4. Превращение пара-хинонов под действием света

Электронные спектры 5-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-2,3-эпокси-1,4-бензохинона (IX), 1,4-бензохинона (X), 1,4-нафтохинона (XI) и 9,10-антрахинона (XII) в растворах углеводородов имеют максимумы поглощения в области 300 нм (IX), (XI), (XII) и 240 нм (X), поэтому растворы этих соединений подвергали фотолизу светом с длинами волн 313 нм и 232-254 нм соответственно.



Значения квантовых выходов расхода соединений (IX)–(XII) в процессе фотолиза не зависят от интенсивности падающего излучения в диапазоне от 10^{17} до 10^{19} квант/сек·л, но линейно возрастают с увеличением начальной концентрации субстрата.

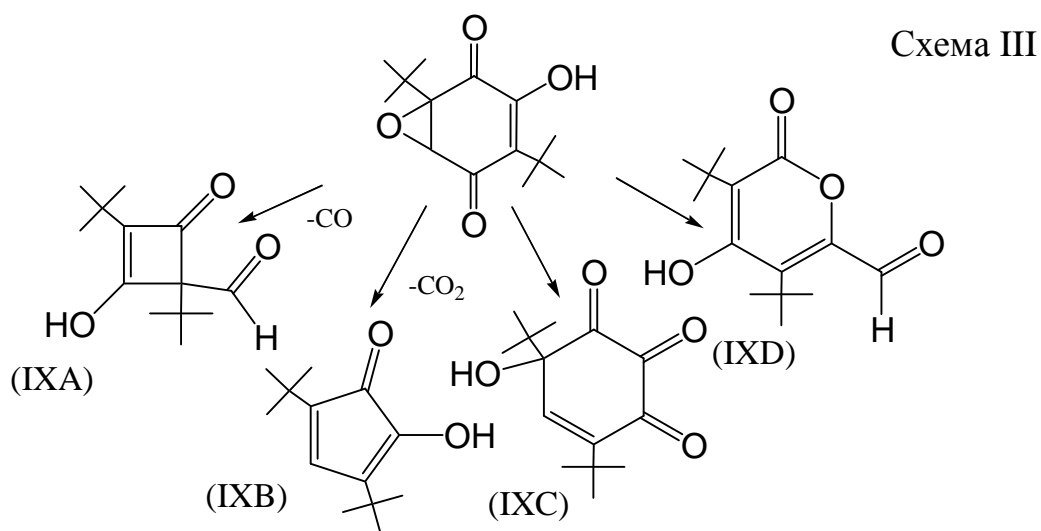
В ходе анализа реакционной смеси, полученной при фотолизе хинона (IX) под действием излучения с $\lambda = 313$ нм, методами ЯМР и

Таблица 3

Кинетические и активационные параметры, квантовые выходы фотопревращения *n*-хинонов (I–IV) в нонане. $C_0=(0.5-3)\cdot 10^{-4}$ моль/л, $I_{0,уд}=10^{17}-10^{19}$ квант/сек·л, $T=298$ К.

№	$\lambda_{max} / \lambda_{фот}, \text{нм}$	Порядок реакции	$k_{эфф} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$E_{акт}, \text{ккал/моль}$	$\phi \cdot 10^2$
(I)	310/313	0.9 ± 0.1	0.23 ± 0.02	–	3.4 ± 0.3
(II)	241/(232-254)	1.03 ± 0.07	3.4 ± 0.4	2.3 ± 0.5	20 ± 2
(III)	327/313	1.25 ± 0.05	3.2 ± 0.3	5 ± 1	35 ± 4
(IV)	320/313	1.5 ± 0.1	13 ± 2	7.2 ± 0.9	4.0 ± 0.5

газохроматографически были обнаружены в качестве основных продуктов 1,3-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-4-оксоциклобут-2-ен-1-карбальдегид (IXA) и соответствующий ему объем CO (выход 77% в расчете на моль превратившегося хинона), 2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон (IXB) и эквимолярное количество CO₂ (9 мол. %), 4,6-ди-*трет*-бутил-6-гидроксициклогекс-4-ен-1,2,3-трион (IXC), 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси-6-оксо-6*H*-пиран-2-карбальдегид (IXD) (схема III).



Единственными продуктами превращения хинонов (X)–(XI) в соответствии с результатами хроматомасс-спектрометрического анализа реакционных смесей являются фенолэферы, отличающиеся друг от друга строением гексильного радикала, и соответствующие гидрохиноны в соотношении 1:2 (X) и 99:1 (XI). Кинетическая схема фотопревращения исследуемых объектов аналогична предложенной для *o*-бензохинонов за исключением стадии (4).

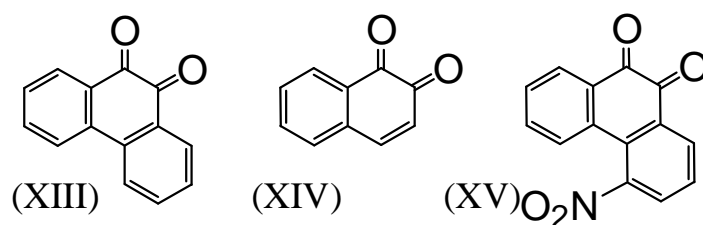
Таким образом, наличие донорных заместителей в молекуле *o*-хинона способствует протеканию процесса декарбонилирования (98-100%-ый выход для (I) и (II)), а акцепторных групп приводит к увеличению вклада реакции фотовосстановления (99.9% для (IV)). Ведение еще одного акцепторного заместителя или фрагмента, участвующего в сопряжении двойных связей, вызывает появление новых маршрутов фотопревращения хинона. Фотолиз моноядерных или конденсированных *para*-хинонов в углеводородах приводит к образованию только продуктов восстановления.

5. Особенности фоторазложения конденсированных *o*-хинонов

В разделах 1-4 показано, что квантовый выход фотолитического превращения моноядерных *o*- и *n*-хинонов, содержащих различные заместители в кольце, в растворах предельных углеводородов не зависит от интенсивности поглощенного излучения в интервале $(0.08-3) \cdot 10^{18}$ квант/сек·л.

Аналогичная ситуация имеет место при фотолизе раствора фенантренхинона-9,10 (XIII) в толуоле ($C_0=2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T=298$ К) светом с длиной волны 405 нм. Квантовый выход этого процесса в указанных пределах составляет 1.00 ± 0.03 .

В то же время в ходе облучения систем, состоящих из (XIII), нафтохинона-1,2 (XIV) или 4-нитро-фенантренхинона-9,10 (XV) и нонана наблюдаются другие закономерности.



Под действием излучения с длиной волны, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу карбонильной группы в молекулах *o*-хинонов ($\lambda=405$ нм для (XIII) и (XIV), $\lambda=366$ нм в случае (XV)), зависимость квантового выхода фотопревращения субстрата от доли поглощенного излучения имеет экстремальный характер (Рис.4). Значение этой величины в максимуме

кривых составляет 4.5 – (XIII), 3.5 для (XIV) и 1.5 – (XV), что указывает на вероятность протекания процесса по радикально-цепному механизму.

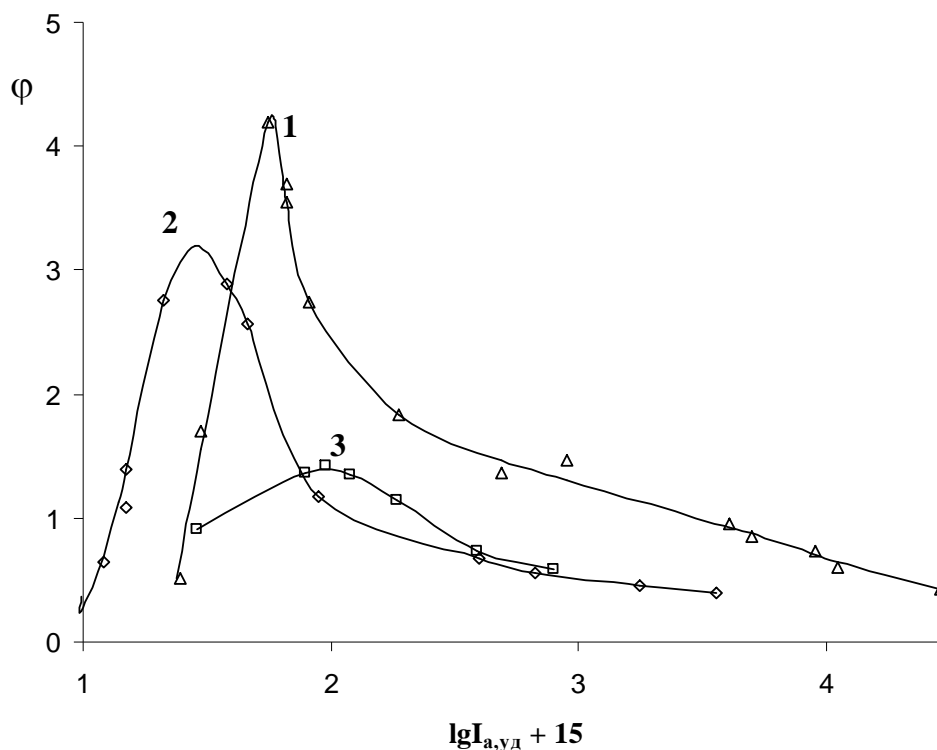


Рис. 4. Зависимость эффективного квантового выхода фотопревращения 1 – (XIII), 2 – (XIV), 3 – (XV) от интенсивности поглощенного излучения. $C_{(XIII)}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{(XIV)}=7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{(XV)}=6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{фот.}=405$ нм, $T=298$ К. Величина C указана, исходя из предположения, что исследуемые системы являются истинными растворами.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) с $\lambda=0.54$ А показано, что в системах (XI) или (XIII) – нонан содержатся частицы, средний диаметр (R) которых составляет 20 и 10 нм соответственно (Рис.5). После центрифугирования композиций (XI) или (XIII) с нонаном в предварительно герметизированных емкостях в течение 45 минут на дне пробирок образовался окрашенный налет. При этом оптическая плотность систем после центрифугирования в максимумах поглощения оказалась на 20-25% меньше, чем в исходной композиции, а количество хинона, осажденного на стенках сосудов, после его растворения в толуоле совпало с его убылью в жидкой фазе. Эксперименты по центрифугированию исследуемых систем были воспроизведены несколько

раз. Полученные значения оптической плотности при этом оказались близки между собой. Результаты анализа состава верхнего и нижнего слоя жидкости после остановки центрифуги методом РМУ показали, что средний диаметр частиц в верхнем слое, содержащем полиядерный хинон (XI) или (XIII), меньше, чем в нижнем.

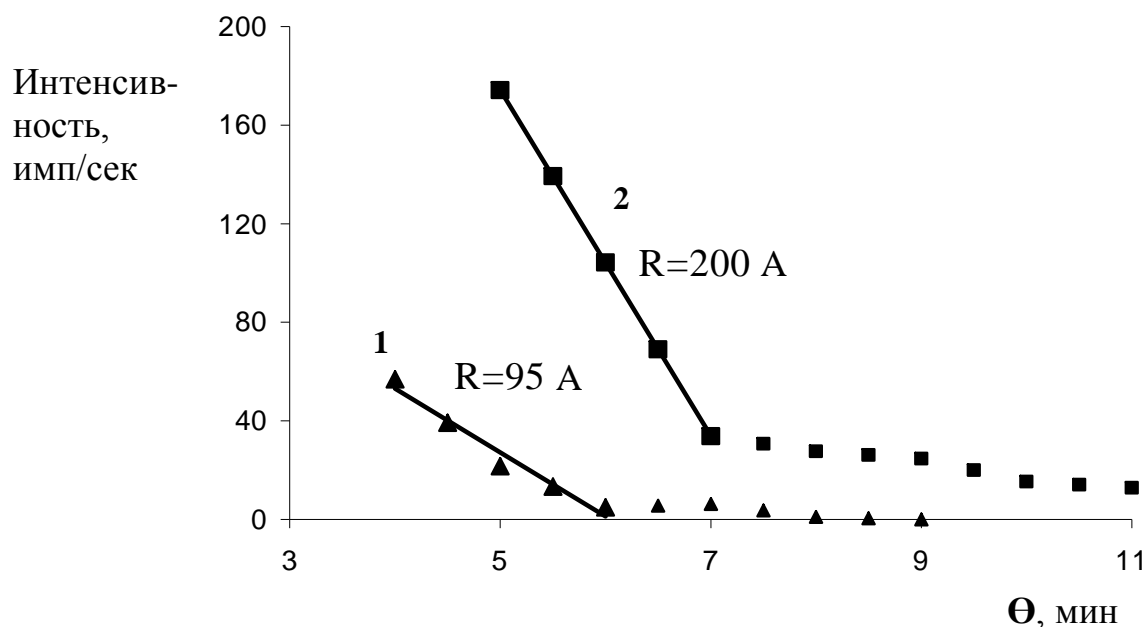


Рис. 5 Рентгенограммы систем 1 – нонан–(XIII) и 2 – нонан–(XI). R – средний диаметр частиц в композиции.

Вышеизложенное позволяет предположить, что наличие в системе насыщенный углеводород – хинон наряду с молекулами субстрата его нанообразований может достаточно правдоподобно объяснить изменение квантового выхода от интенсивности поглощенного излучения.

Поскольку системы полиядерный хинон – нонан не являются истинными растворами, величину найденного квантового выхода в ходе их фотооблучения следует считать эффективной. Наблюдаемые факты не дают возможность представить достоверную схему процесса, однако из общих соображений, размеры фрагментов или количество молекул хинона, принадлежащих одной частице, в жидкой фазе подчиняется распределению Гаусса. Очевидно, что значение квантового выхода для определенных фракции не может превышать отношения числа молекул в частице к

количеству поглощенных ею квантов. Вероятность попадания кванта на частицу пропорциональна её эффективному радиусу.

Это приводит к тому, что при снижении доли поглощенных квантов ($10^{16} - 10^{17}$ квант/сек·л) вероятность попадания излучения на индивидуальные молекулы хинона или фракции наночастиц с минимальным числом молекул уменьшается. В этом случае даже при большой величине квантового выхода на крупных наночастицах общий или эффективный квантовый выход принимает меньшие значения. В интервале же $10^{18} - 10^{19}$ квант/сек·л увеличивается количество возбуждающих квантов, попадающих на одну частицу, и величина ϕ снижается.

Однако, как упоминалось ранее (раздел 4), при фотолизе системы, состоящей из *пара*-хинона (XI) и нонана, квантовый выход процесса не зависит от интенсивности поглощенного излучения в пределах $10^{16}-10^{19}$ квант/сек·л. Отсюда следует, что присутствие в композиции углеводород-полиядерный *о*-хинон наноразмерных фрагментов кристаллической решетки последнего одна из возможных причин аномального поведения *о*-хинонов с развитой ароматической системой в растворах углеводородов под действием света.

ВЫВОДЫ:

1. Установлена корреляционная зависимость величин констант скорости фотолитического декарбонилирования *o*-бензохинонов от констант Гаммета соответствующих заместителей в хиноидном кольце. В качестве стандартного соединения для ее построения был выбран 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон.
2. Показано, что при облучении ди-*o*-хинона светом с $\lambda=313$ нм происходит декарбонилирование и восстановление одного хиноидного кольца; воздействие света с длиной волны 405 нм приводит к трансформации по аналогичным направлениям обоих фрагментов.
3. Установлено, что наличие в структуре молекул *o*-хинонов сульфидных групп не влияет на механизм их фотолитического превращения.
4. Показано, что при фотооблучении жидкофазной системы, состоящей из 5-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-2,3-эпокси-1,4-бензохинона и углеводорода, имеет место отрыв от молекулы субстрата как моно- так и диоксида углерода. Третьим направлением процесса является трансформация исходной молекулы, приводящая к образованию пиранового цикла.
5. Обнаружено, что для систем, состоящих из полиядерного *o*-хинона с развитой ароматической системой и насыщенного углеводорода, наблюдается экстремальная зависимость величины эффективного квантового выхода фотораспада карбонильного соединения от интенсивности поглощенного им излучения. Одной из вероятных гипотез, объясняющих полученные данные, может быть наличие в композициях фрагментов кристаллической решетки, в которых и протекают превращения под действием света.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.

1. Клементьева С.В., **Мищенко О.Г.**, Масленников С.В., Спирина И.В. Фоторазложение замещенных *o*-бензохинонов в растворах насыщенных углеводородов. Сообщение 1. Исследование кинетических закономерностей. // Журн. общ. химии, 2007. Т.77 Вып.4. С.627-632.
2. Клементьева С.В., **Мищенко О.Г.**, Курский Ю.А., Фаерман В.И., Масленников С.В., Спирина И.В., Фукин Г.К., Дружков Н.О. Фоторазложение замещенных *o*-бензохинонов в растворах насыщенных углеводородов. Сообщение 2. Продукты превращения // Журн. общ. химии, 2007. Т.77. Вып.6. С.967-973.
3. **Мищенко О.Г.**, Масленников С.В., Спирина И.В., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Масленников В.П. Кинетика фотолитических превращений 4,4'-би(3-метил-6-трет-бутил-*o*-бензохинона) // Журн. общ. химии, 2007. Т.77. Вып.12, С.1997-2001.
4. **Мищенко О.Г.**, Масленников С.В., Спирина И.В., Курский Ю.А., Фаерман В.И., Масленников В.П. Фотолитические превращения п-хинонов // Журн. общ. химии, 2008. Т.78. Вып.8. С.1294-1297.
5. **Мищенко О.Г.**, Масленников С.В., Спирина И.В., Фукин Г.К., Чесноков С.А., Масленников В.П. Особенности фотолитического превращения систем полиядерный хинон – алифатический углеводород // Журн. общ. химии, 2008. Т.78. Вып.11. С.1867-1869.
6. Клементьева С.В., **Мищенко О.Г.** Исследование фотолиза *o*-бензохинонов.: Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Москва, 12-15 апреля 2005. С.153.
7. Клементьева С.В., **Мищенко О.Г.** Фотолиз замещенных *o*-бензохинонов в растворах углеводородов // Девятая конференция молодых ученых-химиков г.Н.Новгорода, 16-18 мая 2006. С.29.

8. **Мищенко О.Г.** Кинетика фотолитических превращений хинонов // 12-я Нижегородская сессия молодых ученых (естественнонаучные дисциплины) «Татинец». Н.Новгород, 15-20 апреля 2007. С.166.
9. **Мищенко О.Г.** Кинетика фотолитических превращений хинонов // Десятая конференция молодых ученых-химиков г.Н.Новгорода, 15-17 мая 2007. С.44-45.
10. **Мищенко О.Г.** Фотолитические превращения хинонов в растворах углеводородов // Молодежная школа-конференция «Координационные и металлоорганические соединения: перспективы в катализе и получении новых материалов». Н.Новгород, 1-3 октября 2007.
11. **Mishchenko O.G., Maslennikov S.V., Maslennikov V.P.** Photolysis of o-quinones in saturated hydrocarbons // International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Septemb. 2-8, 2008. – N.N., 2008. – P.76.

Подписано в печать _____. Формат 60?84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Заказ № _____. Тираж 120 экз.

Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01.
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37