

УДК 541.14

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД**2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-3-ИМИДАЗОЛИН-1-ОКСИЛА**

А.Х. Воробьев, В.С. Гурман, Ю.Б. Хейфец

(кафедра химической кинетики; e-mail: vorobiev@excite.chem.msu.ru)

Исследована реакция фотохимического распада 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила в растворах при комнатной температуре, а также в стеклообразных матрицах при 77 К. Показано, что реакция протекает с отщеплением оксида азота (II) от исходного радикала. Квантовый выход реакции составил ~0,2 в жидком растворе при 298 К и ~0,001 в стеклообразных матрицах при 77 К. Обнаружено, что в твердой фазе кинетика реакции имеет ступенчатый характер.

Нитроксильные радикалы используются как парамагнитные метки и зонды для исследования химических и физических свойств различных сред (растворов, твердых матриц, биологических систем и др.) [1]. Дополнительные возможности при этом возникают, если зонд способен претерпевать фотохимическое превращение: реакционная способность зонда будет зависеть от его окружения. В литературе обсуждаются различные механизмы фотохимических превращений нитроксильных радикалов: 1) образование оксазиридинового цикла; 2) реакция с растворителем; 3) отщепление молекулы NO. Первые два механизма наблюдались экспериментально и довольно хорошо изучены. Так, найдено, что под действием света 2-Н-2,2-диметил-4-фенилимидазол-1-оксид изомеризуется в 1,3-диаза-6-оксабицикло[3.1.0]-4-фенилгексан [2]. В работах [3, 4] показано, что 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид при облучении как в жидком растворе, так и в стеклообразной матрице реагирует с молекулами растворителя.

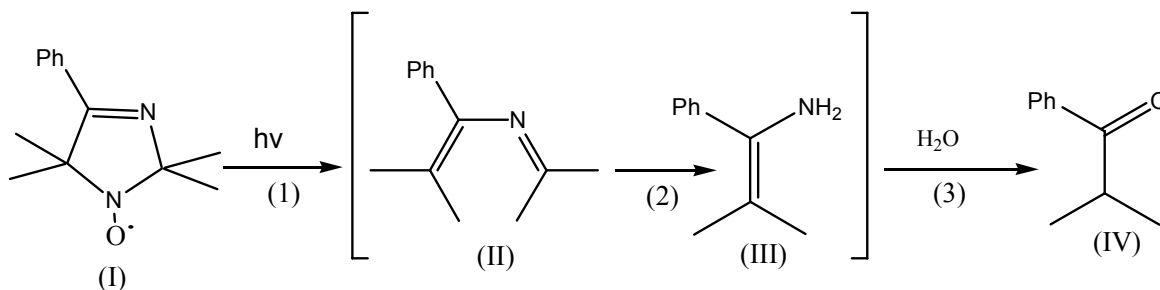
Наименее изученным механизмом фотохимического распада нитроксильных радикалов является отщеп-

ление оксида азота. Эта реакция экспериментально не доказана, хотя считается возможной по аналогии с отщеплением молекулы CO для кетонов [3]. В [5] установлено, что нитроксильный радикал 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил в соответствии с этим механизмом распадается в бензоле под действием света.

Авторы проводили длительный фотолиз, после завершения которого из системы удалось выделить изопропилфенилкетон. На этом основании в работе [5] выдвинуто предположение, что реакция протекает в три стадии, как показано на схеме. Однако обоснованность предложенной схемы неясна, поскольку продукты (II) и (III) экспериментально не были зафиксированы. Кроме того, в ходе эксперимента, описанного в [5], в систему не вводилась вода, необходимая для протекания указанных процессов.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности протекания реакций по указанной схеме и определению кинетических закономерностей механизма и эффективности фотохимического распада 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила.

С х е м а



Экспериментальная часть

Стабильный нитроксильный радикал 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил (I) синтезирован и любезно предоставлен в наше распоряжение профессором И.А. Григорьевым.

В качестве растворителя использовались гептан, толуол и 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ) марки "х.ч." Гептан и толуол осушали выдерживанием над прокаленными молекулярными ситами. Для удаления перекисных соединений из МТГФ последний выдерживали над щелочью и подвергали двукратной перегонке. Образцы для фотолиза приготавливали в кварцевых ампулах с внутренним диаметром 3 мм, куда помещали раствор радикала. Образцы освобождали от кислорода четырех-пятикратным повторением циклов замораживание–вакуумирование–размораживание. В двух последних циклах вакуумирование проводили до давления 10^{-3} мм рт. ст.

Источником света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-500, снабженная кварцевыми линзами, водяным фильтром и стандартным стеклянным светофильтром для выделения света с длиной волны 365 нм. Интенсивность света ($\sim 3 \cdot 10^{16}$ фотон/с на образец) определяли при помощи ферриоксалатной актинометрии [6].

Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре "Varian E-3" (диапазон 3 см). Число парамагнитных центров определяли двойным интегрированием спектров ЭПР с использованием стандарта – монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с известным числом парамагнитных частиц. Точность определения составляла 10%. Для отжига образцы выдерживали в течение 5 мин в токе газообразного азота, температура которого регулировалась с точностью $\pm 1^\circ$.

Коэффициент оптического поглощения 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила был определен нами экспериментально и составил $55 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в толуоле и $48 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в МТГФ. Оптические спектры поглощения регистрировались на спектрометре "Specord M-40" в цилиндрических кварцевых ампулах с длиной оптического пути 0,3 см.

Продукты фотохимического распада 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила были исследованы методом хроматомасс-спектрометрии. По окончании фотолиза образец высушивали на воздухе, затем растворяли в ацетонитриле. Анализ проводили на масс-спектрометре "HP5973" и газовом хроматографе "GC 6890". Хроматографирование проводили на силиконовой капиллярной колонке с использованием фазы DB-5 (длина фазы 30 м; внутренний диаметр

0,25 мм; толщина фазы 0,25 мкм). Температурный режим хроматографирования: 70°C (3 мин)– 150°C (1 мин)– 280°C (10 мин).

Результаты и обсуждение

При облучении раствора вещества (I) при комнатной температуре на длине волны 365 нм, как в толуоле, так и в МТГФ, ЭПР-спектр содержит только сигнал исходного 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила. Кинетическая кривая изменения концентрации радикала в ходе фотолиза 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила в толуоле приведена на рис. 1. Видно, что кинетика фотохимического распада радикала при комнатной температуре подчиняется уравнению первого порядка. Квантовый выход реакции (Φ), определенный из полулогарифмической анаморфозы составил 0,16. Аналогичным образом был определен квантовый выход реакции фотохимического распада вещества (I) в МТГФ при комнатной температуре ($\Phi = 0,21$).

В спектрах ЭПР стеклообразных растворов (I), замороженных при 77 К, при облучении светом наблюдается уменьшение амплитуды сигнала ЭПР. Спектры других радикальных частиц в ходе реакции не были зарегистрированы. Оказалось, что в ходе фотолиза при 77 К начиная с некоторого момента скорость реакции аномально быстро падает (рис. 2), и наблюдается кинетическая остановка реакции.

Чтобы выяснить причину этого явления, образец отжигали при температуре стеклования толуола (114 К), затем охлаждали до 77 К и снова подвергали фотолизу. Результаты такого эксперимента приве-

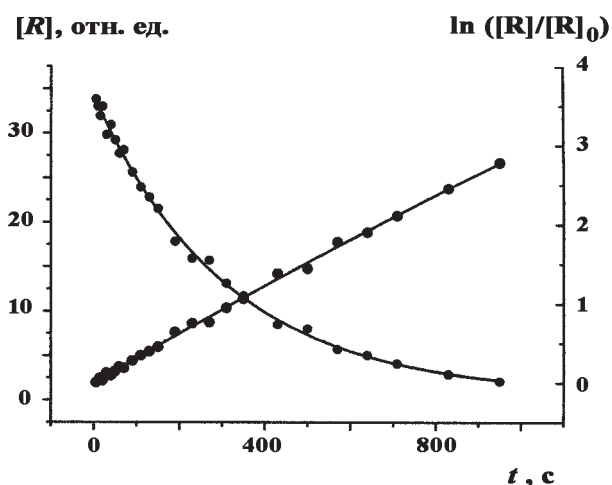


Рис. 1. Кинетическая кривая изменения площади S под спектром ЭПР раствора 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксила в толуоле при 298 К под действием света 365 нм

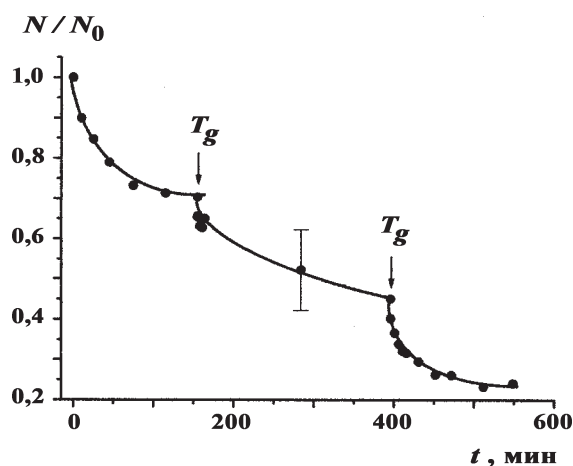


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения концентрации радикала при фотолизе (I) в стеклообразном толуоле при 77 К под действием света 365 нм; стрелками показан отжиг образца при температуре стеклования толуола (114 К)

дены на рис. 2. Видно, что реакционная способность непрореагировавшего вещества при отжиге восстанавливается. Таким образом, кинетика фотохимической реакции имеет ступенчатый характер.

Подобные кинетические закономерности, называемые явлением кинетической неэквивалентности, ранее наблюдались при изучении других термических [7, 8] и фотохимических реакций [9, 10]. Такие закономерности объясняются тем, что химически идентичные молекулы в твердой фазе могут иметь различные энергетические барьеры для протекания реакции. Причинами кинетической неэквивалентности могут быть макроскопическая неоднородность образца, распределение по расстояниям между реагирующими частицами, распределение по свободному объему, необходимому для протекания реакции, и т.п. В исследуемом случае геометрический размер продуктов реакции, по-видимому, больше, чем размер исходного радикала. В реакцию смогут вступать только те молекулы, около которых есть необходимый свободный объем. В этих условиях в кинетике реакции проявляется наличие распределения молекул по величине кинетического параметра, в данном случае по величине квантового выхода. При этом по начальному участку кинетической кривой определяется величина квантового выхода, усредненная по распределению. Квантовый выход фотохимического распада (Ф) 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксида в стеклообразных матрицах при 77 К, определенный по начальным участкам кинетических кривых, составил 0,006

для толуола и 0,001 для МТГФ. Эти величины значительно меньше, чем величины квантовых выходов реакции распада радикала при комнатной температуре. Такое различие, очевидно, объясняется затруднениями, которые создает твердая матрица для перемещений, необходимых для протекания реакции распада молекулы на фрагменты. Обращает на себя внимание довольно большая разница в величинах квантовых выходов в двух стеклах. Для объяснения этого факта можно предложить две гипотезы: 1) время жизни возбужденного состояния в этих матрицах различно; 2) величина свободного объема в толуоле больше, несмотря на высокую жесткость этой матрицы.

Направление фотохимической реакции 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксида было определено с помощью хроматомасс-спектрометрического анализа продуктов реакции. После фотолиза как при комнатной температуре, так и при 77 К получена качественно одинаковая смесь продуктов фотохимического превращения. Хроматограмма продуктов фотолиза при комнатной температуре и масс-спектр ее наиболее интенсивного пика представлены на рис. 3.

Из рис. 3, а видно, что наиболее интенсивным сигналом на хроматограмме является пик, характеризующийся временем удерживания 10,83 мин. Масс-спектр этого соединения (рис. 3, б) содержит пик молекулярного иона продукта распада исходного радикала с отщеплением оксида азота (соединение II, молекулярная масса 187 г/моль). Другие менее интенсивные пики хроматограммы на основании масс-спектров идентифицированы, как пропилфенилкетон (время удерживания 9,52 мин), изопропилфенилкетон (время удерживания 7,81 мин), амид бензойной кислоты (время удерживания 8,61 мин). Эти минорные продукты, очевидно, являются результатом реакций гидролиза первичного продукта фотохимической реакции. По-видимому, гидролиз протекает в процессе подготовки образца к хроматомасс-спектрометрическому анализу, когда образец несколько суток высушивается на воздухе.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что преобладающим продуктом фотохимического распада 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксида является вещество (II), которое получается при отщеплении оксида азота от исходного радикала.

Авторы выражают благодарность проф. И.А. Григорьеву за предоставление 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксида.

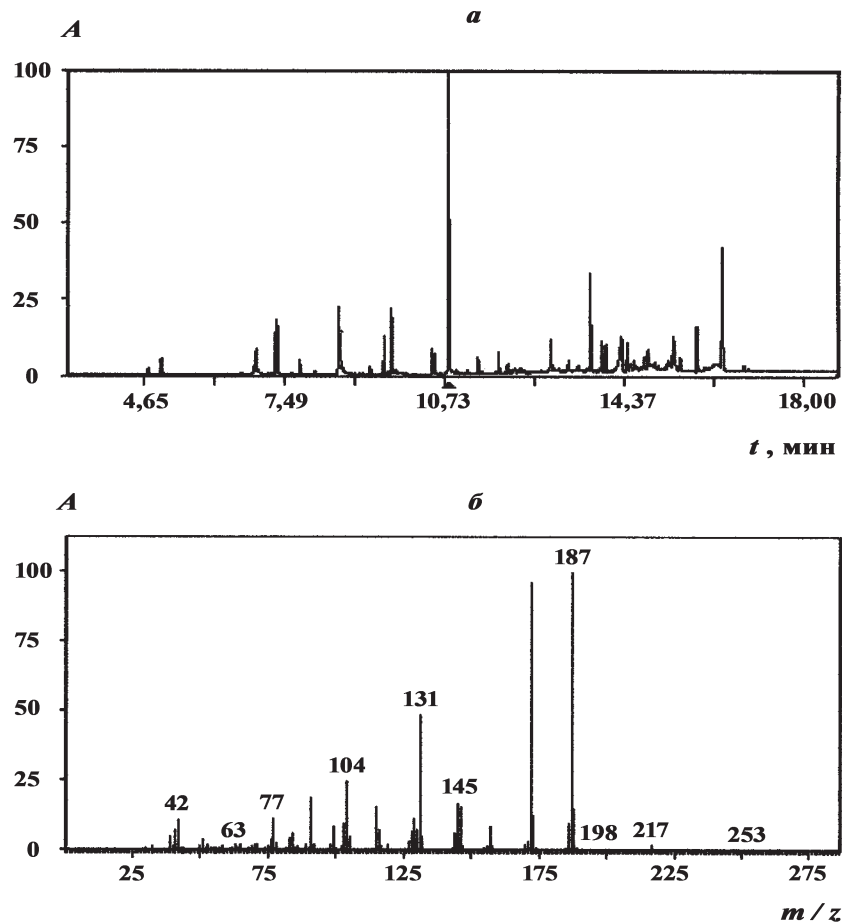


Рис. 3. Хроматограмма продуктов фотолиза (а); масс спектр наиболее интенсивного пика (б) (187 – пик молекулярного иона соединения II)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32231).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинер Л.М. // Метод спиновых меток: теория и применение. М., 1979. С. 9.
2. Кириллюк И.А., Григорьев И.А., Петренко О.П., Володарский Л.Б. // Изв. АН СССР. Сер. Химич. 1993. С. 2096.
3. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. // Кинетика и катализ. 1971. **12**. С. 1380.
4. Богатырева А.И., Склярора А.Г., Бучаченко А.Л. // Химия высоких энергий. 1971. **5**. С. 37.
5. Щукин Г.И., Григорьев И.А., Володарский Л.Б. // Изв. АН СССР Сер. Химич. 1980. С. 1421.
6. Эммануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. М., 1985. С 252.
7. Михайлов А.К., Лебедев Я.С., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. **5**. С. 1020.
8. Михайлов А.К., Лебедев Я.С., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1965. **6**. С. 48.
9. Карпунин О.Н. // Усп. хим. 1978. **48**. С. 1119.
10. Vorobiev A.Kh. // J. Photochem. 1982. **20**. P. 123.

Поступила в редакцию 26.04.07

PHOTOCHEMICAL DISSOCIATION OF THE 2,2,5,5-TETRAMETHYL-4-PHENYL-3-IMIDAZOLINE -1-OXIDE

A.Kh. Vorobiev, V.S. Gurman, Y.B. Kheyfets

(Division of Chemical Kinetics)

The photochemical dissociation of the 2,2,5,5-tetramethyl-4-phenyl-3-imidazoline -1-oxide was investigated in solution and in solid matrixes. It was found out that elimination of the nitrogen oxide is occurred during the reaction. Quantum yield is equal to ~0,2 at 298 K and ~0.001 at 77 K. Reaction kinetics in solid matrixes is stepped.