

УДК 541.141

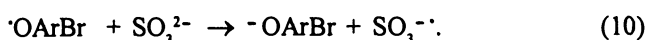
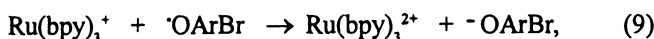
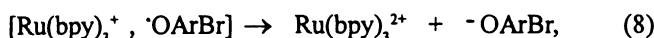
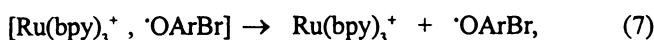
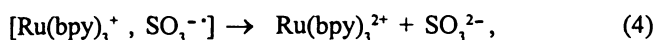
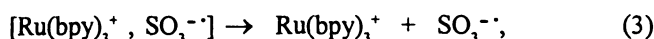
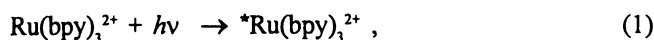
ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ЦЕПНУЮ РЕАКЦИЮ ЗАМЕЩЕНИЯ БРОМА СУЛЬФОГРУППОЙ В 1-БРОМ-2-ГИДРОКСИНАФТАЛИНЕ, ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ КОМПЛЕКСОМ ТРИС(2,2'-БИПИРИДИЛ)РУТЕНИЯ(II)

В.Л. Иванов, С.Ю. Ляшкевич

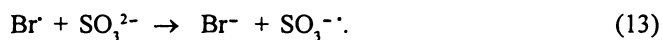
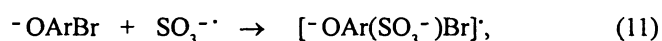
(кафедра химической кинетики; e-mail: ivanov@photo.chem.msu.ru)

Изучено влияние кислорода на протекание цепной ион-радикальной реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине в водном растворе сульфита натрия при сенсibilизированном комплексе трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) фотолизе. Обнаружено, что в присутствии кислорода наблюдается увеличение квантовых выходов фотосенсибилизированной реакции замещения. Обсуждается механизм влияния кислорода на стадию фотоинициирования. Определена длина цепи реакции замещения.

Ранее было показано, что фотоинициирование цепных ион-радикальных реакций осуществляется по механизму переноса электрона и первичным продуктом реакции переноса электрона являются ион-радикальные пары [1, 2]. При использовании комплекса трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) в качестве сенсibilизатора стадия фотоинициирования цепной реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине включает следующие реакции – тушение возбужденного комплекса рутения реагентом (реакция 2) и субстратом (реакция 6), приводящее к ион-радикальным парам; рекомбинация внутри ион-радикальных пар (реакции 4 и 8); диссоциация ион-радикальных пар на свободные ион-радикалы (реакции 3 и 7); рекомбинация свободных ион-радикалов с образованием исходных молекул (реакции 5 и 9):



Поскольку рН водного раствора сульфита натрия составляет $9 \pm 0,1$, а 1-бром-2-гидроксиафталин ($pK = 8$) находится в основном в ионной форме [3], субстрат в ион радикальной паре является нафтоксильным радикалом. Анион-радикал сульфита, образующийся в результате диссоциации ион-радикальных пар, является активной частицей, участвующей в развитии цепи реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине:



Обрыв цепи обусловлен в основном реакцией рекомбинации анион-радикалов сульфита:



Стационарная концентрация анион-радикалов сульфита определяется длиной цепи, реакцией обрыва цепи (14) и реакциями переноса электрона, протекающими между свободными ион-радикалами в объеме (реакции 5 и 9). Поскольку реакции переноса электрона между свободными ион-радикалами протекают с константами скорости, близкими к диффузионным [1, 4], они значительно снижают квантовый выход инициирования и соответственно квантовый выход цепной реакции замещения. Для того чтобы увеличить квантовый выход сенсibilизированной комплексом рутения реакции замещения, необходимо увеличить стационарную концентрацию анион-радикалов

сульфита. Одним из способов такого увеличения является уменьшение концентрации одновалентного комплекса рутения в объеме. Поскольку одновалентный комплекс рутения является очень хорошим донором электрона, добавка акцептора электрона должна приводить к реакции переноса электрона между ним и одновалентным комплексом рутения, уменьшая концентрацию последнего. При этом акцептор после реакции переноса электрона должен сам распадаться (во избежание обратного переноса электрона), т.е. быть "жертвенным". Мы показали, что добавка нитрат-ионов [5] приводит к увеличению квантового выхода реакции, что обусловлено, по-видимому, их акцепторной способностью. Однако влияние нитрат-ионов в качестве акцепторов электрона на стадию фотоинициирования сильно перекрывается воздействием самой соли, используемой в большой концентрации (>1 М), на протекание цепной реакции. В данной работе изучено влияние кислорода как акцептора электрона на эффективность протекания цепной ион-радикальной реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине, фотосенсибилизированной комплексом рутения.

Методика эксперимента

В работе использовали: 1-бром-2-гидроксиафталин ("х.ч.") после возгонки в вакууме; комплекс

трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) гексагидрат хлорида $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ("Aldrich") без дополнительной очистки; сульфит натрия ("ч.д.а.").

Растворы облучали светом галогенной лампы КГМ-100, питание которой осуществлялось стабилизированным источником напряжения. Свет в области поглощения комплекса рутения (400–500 нм) выделялся стеклянными светофильтрами ЖС11 и СС5. За кинетикой реакции замещения галогена сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине следили по спектрам поглощения. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV-2101PC". Описание установки импульсного фотолитза приведено в работе [1].

Квантовые выходы реакции фотохимического замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксиафталине определяли по начальному участку расходования исходного субстрата от дозы поглощенного света. Интенсивность поглощенного света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра [6].

Результаты и их обсуждение

При облучении комплекса рутения фильтрованным светом галогенной лампы наблюдается изменение спектра поглощения раствора в области поглощения 1-бром-2-гидроксиафталина (рис. 1). Спектр поглощения уменьшается в области 350 нм, по-

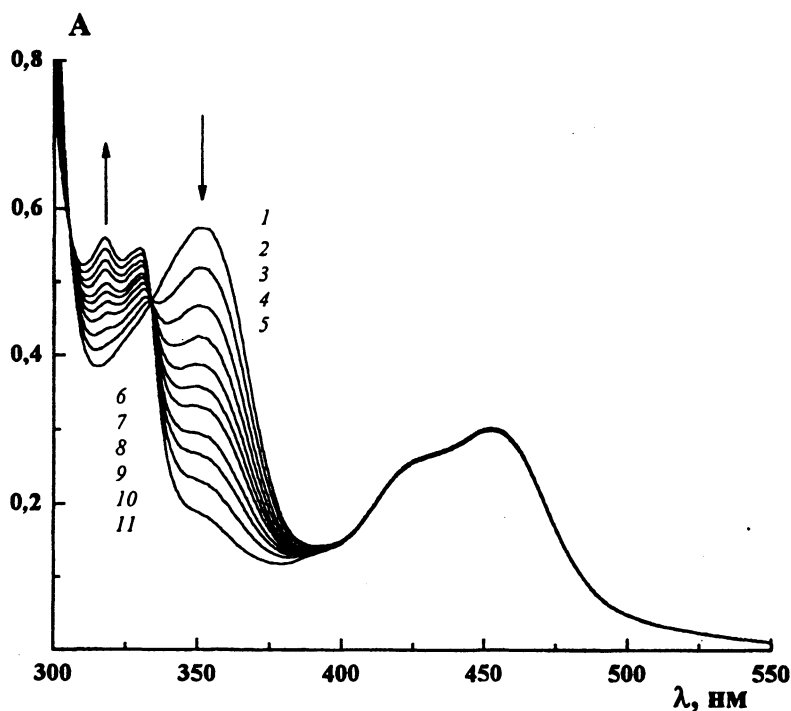


Рис. 1. Изменение спектра поглощения раствора 1-бром-2-гидроксиафталина в водном растворе сульфита натрия (0.2 М) при барботировании кислородом и облучении комплекса рутения светом галогенной лампы с фильтрами ЖС11 и СС5, мин: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25, 7 – 30, 8 – 40, 9 – 50, 10 – 70, 11 – 150

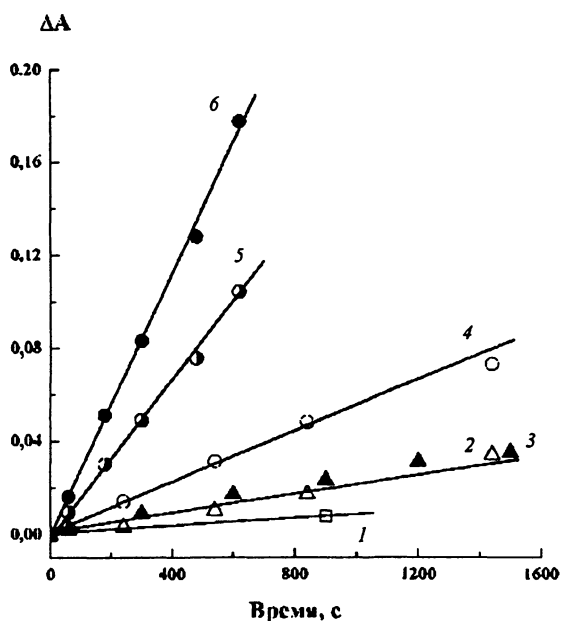
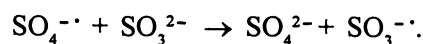
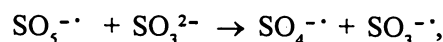
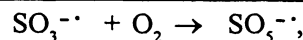


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности субстрата на длине волны 352 нм от времени при различных условиях проведения реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидрокси-нафталине в водном растворе сульфита натрия в присутствии комплекса рутения. Реакция в отсутствие облучения: без барботирования (1), при барботировании воздухом (2), при барботировании кислородом (3). Реакция при облучении комплекса рутения без барботирования (4), при барботировании воздухом (5), при барботировании кислородом (6)

скольку коэффициент экстинкции продукта реакции замещения – 1-сульфо-2-гидрокси-нафталина ($200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) на порядок меньше, чем субстрата ($2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

При барботировании водного раствора воздухом или чистым кислородом в процессе облучения наблюдается увеличение квантового выхода реакции по сравнению с тем, который получен в отсутствие кислорода. На рис. 2 представлены зависимости изменения оптической плотности поглощения субстрата на длине волны 352 нм от времени при различных условиях проведения реакции замещения. Видно, что без облучения в отсутствие кислорода реакция практически не протекает (прямая 1); при барботировании раствора воздухом или чистым кислородом скорость реакции возрастает (прямая 4), но остается малой. При облучении скорость реакции значительно возрастает (прямая 3) и еще больше возрастает при облучении и барботировании воздухом (прямая 5) и чистым кислородом (прямая 6).

Можно было бы предположить, что кислород увеличивает квантовый выход реакции замещения увеличивая скорость окисления сульфита [7]:



Для проверки этого предположения использовали фенолы, ингибирующие окисление сульфита кислородом [8]. Однако при добавлении 3,4-диметилфенола ($8 \times 10^{-3} \text{ M}$) отношение скоростей реакции замещения в присутствии кислорода и в его отсутствие при облучении комплекса рутения не меняется, что свидетельствует о малом вкладе темновой реакции в фотохимическую. Следует отметить, что проведение фотохимической реакции при барботировании кислородом в растворе не приводит к изменению механизма протекания реакции замещения. Об этом свидетельствуют основные закономерности зависимостей квантового выхода реакции от концентрации субстрата и интенсивности света (рис. 3).

Линейная зависимость квантового выхода реакции замещения от концентрации субстрата и обратнокорневая зависимость от интенсивности поглощенного света соответствуют уравнению (1):

$$\Phi_R = \frac{\sqrt{\Phi_i}}{\sqrt{2k_0}} \cdot k_R \cdot [\text{ArX}] \cdot \frac{1}{\sqrt{I_a}},$$

где Φ_i – квантовый выход фотоинициирования, k_R – константа скорости реакции (реакция 11), k_0 – константа скорости обрыва цепи (реакция 14), I_a – интенсивность света, поглощенного комплексом рутения, $[\text{ArX}]$ – концентрация субстрата.

Несмотря на то что кислород тушит возбужденный комплекс рутения с константой скорости $3,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [9] и квантовый выход тушения люминесценции комплекса рутения, приводящий к генерации анион-радикалов сульфита, в присутствии кислорода уменьшается всего в 1,14 раза, квантовый выход реакции замещения сильно возрастает. Квантовый выход тушения люминесценции комплекса рутения, приводящий к генерации анион-радикалов сульфита, в присутствии кислорода можно выразить следующим уравнением:

$$\varphi_q = \frac{\alpha_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] + \alpha_2 \cdot [\text{ArX}]}{1 + \alpha_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] + \alpha_2 \cdot [\text{ArX}] + \alpha_3 \cdot [\text{O}_2]},$$

где α_1 , α_2 – константы Штерна–Фольмера тушения люминесценции комплекса рутения сульфит-ионом и 1-бром-2-гидрокси-нафталят-ионом, равные 0,15 и 1000 M^{-1} [1] соответственно; α_3 – константа Штерна–Фольмера тушения люминесценции комплекса рутения кислородом.

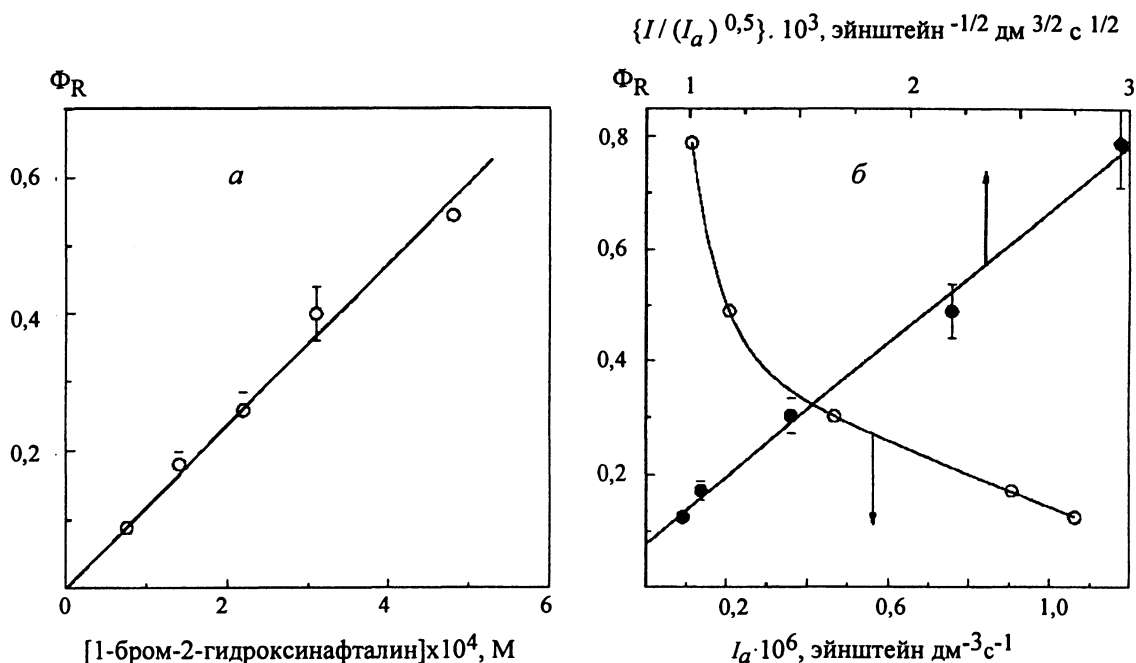
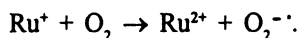


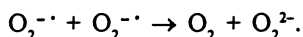
Рис. 3. Зависимость квантового выхода сенсibilизированной комплексом рутения реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидрокси-нафталине от концентрации субстрата (а) и интенсивности света (б) при барботировании кислородом и облучении светом галогенной лампы с фильтрами ЖС11 и СС5

на-Фольмера тушения люминесценции комплекса рутения кислородом, равная 1700 M^{-1} (время жизни люминесценции комплекса рутения в растворе сульфита натрия равно $5 \times 10^{-7} \text{ c}$).

При концентрации сульфита натрия $0,2 \text{ M}$ и концентрации субстрата $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ квантовый выход тушения в отсутствие кислорода равен $0,187$, а в присутствии кислорода (предполагая его концентрацию при барботировании водного раствора сульфита натрия 10^{-4} M) равен $0,164$. Известно, что кислород реагирует с одновалентным комплексом рутения с константой скорости $7,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [10]. При взаимодействии одновалентного комплекса рутения с кислородом образуется анион-радикал кислорода [9, 11]:



Супероксид ($\text{O}_2^{\cdot -}$), будучи весьма реакционной частицей, может реагировать в среде как анион и как радикал. Одна из реакций процесса его гибели – диспропорционирование с образованием аниона перекиси водорода:



Таким образом, кислород, реагируя с одновалентным комплексом рутения, сильно уменьшает скорость обратного переноса электрона в реакции сво-

бодных ион-радикалов, что приводит к увеличению стационарной концентрации анион-радикалов сульфита. Полагая, что кислород полностью блокирует стадии обратного переноса электрона между ион-радикалами в объеме (реакции 5 и 9), можно рассчитать квантовый выход иницирования и определить длину цепи цепной реакции замещения брома сульфогруппой. Это предположение оправдано, так как при импульсном фотолизе комплекса рутения в присутствии кислорода воздуха и субстрата не наблюдается поглощения одновалентного комплекса рутения в противоположность откачаным растворам. Квантовый выход фотоиницирования рассчитан по квантовому выходу тушения возбужденного комплекса трис(2,2'-бипиридил)рутения(II) сульфит-ионами и субстратом, а также по величинам выхода свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар:

$$\Phi_i = \frac{\alpha_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot \alpha + \alpha_2 \cdot [\text{OArBr}] \cdot \beta}{1 + \alpha_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] + \alpha_2 \cdot [\text{OArBr}] + \alpha_3 \cdot [\text{O}_2]}$$

где α_1, α_2 – константы Штерна-Фольмера тушения люминесценции комплекса рутения сульфит-ионом и 1-бром-2-гидрокси-нафталят-ионом, равные $0,15$ и 1000 M^{-1} [1] соответственно; α_3 – константа Штерна-Фольмера тушения люминесценции комплекса рутения кислородом, равная 1700 M^{-1} ; α и β – выходы

свободных ион-радикалов в объем из ион-радикальных пар, равные 0,2 и 0,06 соответственно [1].

Квантовый выход инициирования с учетом тушения возбужденного комплекса рутения кислородом равен $0,02 \pm 0,002$. Использование малой интенсивности поглощенного комплексом рутения света (7×10^{-9} эйнштейн $\text{дм}^{-3} \text{с}^{-1}$) позволило уменьшить скорость квадратичного обрыва цепи (реакция 14) и получить для реакции фотозамещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксинафталине при барботировании раствора кислородом квантовый выход, равный 16 ± 2 . Длина

цепи, рассчитанная по формуле $\nu = \Phi_R / \Phi_i$, составляет 760 ± 100 .

Таким образом, кислород увеличивает квантовый выход цепной реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-гидроксинафталине при фотосенсибилизации комплексом рутения. Кислород влияет на квантовый выход фотоиницирования, что обусловлено его реакцией с одновалентным комплексом рутения. Это приводит к увеличению стационарной концентрации анион-радикалов сульфита и к увеличению квантового выхода реакции фотозамещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.Л., Артюхин А.Б. // Химия высоких энергий. 1998. 32. № 5. С. 372.
2. Иванов В.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. 42. С. 172.
3. Rosenberg J.L., Brinn I. // J. Phys. Chem. 1972. 76. N 24. P. 3559.
4. Mulazzani Q.G., Emmi S., Fucchi P.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1978. 100. N 3. P. 981.
5. Иванов В.Л., Ляшкевич С.Ю. // Химия высоких энергий. 2003. 37. № 6. С. 452.
6. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. Roy. Soc. 1956. A235. P. 518.
7. Buxton G.V., McGowan S., Salmon G.A. et al. // Atmospheric Environment. 1996. 30. N 14. P. 2483.
8. Sipos L. // J. Chem. Educ. 1998. 75. N 12. P. 1603.
9. Mulazzani Q.G., Sun H., Hoffman M.Z. et al. // J. Phys. Chem. 1994. 98. N 4. P. 1145.
10. Molsel D., Matheson M.S., Mulac W.A., Rabani J. // J. Phys. Chem. 1977. 81. N 15. P. 1449.
11. Zhang X., Rodgers M.A.J. // J. Phys. Chem. 1995. 99. N 34. P. 12797.

Поступила в редакцию 04.11.04

EFFECT OF OXYGEN ON THE CHAIN REACTION OF SULFO GROUP SUBSTITUTION FOR BROMINE IN 1-BROMO-2-HYDROXYNAPHTHALENE PHOTOSENSITIZED BY TRIS(2,2'-BIPYRIDYL)RUTHENIUM(II)

V.L. Ivanov, S.Yu. Lyashkevich

(Division of Kinetic Chemistry)

The influence of oxygen on the proceeding of the radical-ion chain reaction of sulfo group substitution for bromine in 1-bromo-2-hydroxynaphthalene in an aqueous sodium sulphite solution upon complex tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-sensitized photolysis was investigated. It was found that at the presence of oxygen the increase of quantum yield of the photosensitized substitution reaction was observed. The mechanism of influence of oxygen on photoinitiation step is discussed. The length of chain of substitution reaction was estimated.