

УДК 541.14

МЕХАНИЗМЫ ФОТОИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ КОЛЬЦЕ

В. Л. Иванов

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

Рассмотрены механизмы фотоиницирования цепных ион-радикальных реакций замещения в ароматических соединениях как при облучении ароматических субстратов, так и при облучении сенсibilизаторов. Обсуждается влияние внешних факторов на реакционную способность ион-радикальных пар, являющихся первичными продуктами переноса электрона в стадии фотоиницирования.

Фотохимические реакции замещения в ароматическом ядре впервые описаны в 1956 г. Хавингой с сотрудниками [1], которые наблюдали, что на свету происходит гидролиз *m*-нитрофенилфосфата и сульфата до соответствующих *m*-нитрофенолов. Систематическое изучение реакций фотозамещения в ароматическом ядре началось в 60-е годы и результаты этих исследований обобщены в обзорах [2–5]. Большой интерес вызвало то, что в фотохимических реакциях ориентирующее влияние заместителей в ароматическом ядре оказалось иным, чем в термических. Вначале была сформулирована концепция реакций гетеролитического фотозамещения по аналогии с термическими реакциями, и наблюдаемые эффекты объяснялись изменением электронной плотности при возбуждении ароматических молекул. При переходе в возбужденное электронное состояние дипольные моменты ароматических молекул, содержащих электронодонорные заместители, значительно возрастают; при этом электронная плотность наиболее сильно меняется в *o*- и *m*-положениях ароматического кольца, приводя к изменению реакционной способности атомов углерода в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами. При детальном изучении механизмов фотохимических реакций замещения оказалось, что многие фотохимические реакции, которые ранее считались протекающими по простым механизмам, являются цепными и протекают с участием ион-радикалов [6].

Цепные фотохимические реакции замещения в ароматическом ядре впервые изучены Баннетом [7] на примере фотореакции иодбензола с карбанионами в жидком аммиаке. Ранее аналогичный механизм для фотохимических реакций замещения у алифатического атома углерода был предложен Корнблумом [8] и Расселом [9]. Реакция нуклеофильного замещения, протекающая по механизму $S_{RN}1$ [10], является классическим примером цепной ион-радикальной реакции (схема 1).

Механизм $S_{RN}1$ -реакций детально рассмотрен в обзорах и монографиях [11–16].

Если в системе генерировать катион-радикалы субстрата, то цепная реакция может протекать по катион-радикальному механизму [4]. При этом развитие цепи осуществляется по схеме 2.

Схема 1

Иницирование



Развитие цепи

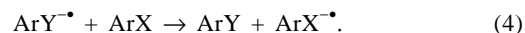
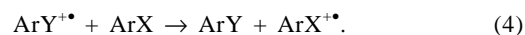
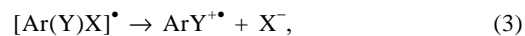
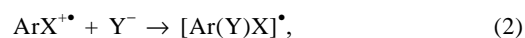
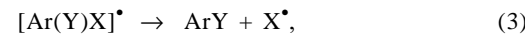
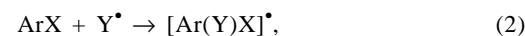


Схема 2



Еще один тип ион-радикальной цепной реакции наблюдается, если в системе образуется окисленная форма реагента (нуклеофила), т.е. радикал или ион-радикал нуклеофила. В этом случае цепь развивается по схеме 3.

Схема 3



В реальных условиях наблюдается большое разнообразие этих трех основных типов ион-радикальных реакций замещения [17].

Цепные ион-радикальные реакции отличаются от классических цепных радикальных реакций тем, что развитие цепи происходит путем чередования стадий переноса электрона и гетеролитического отщепления–присоединения [18]. Одной из основных стадий развития цепи, определяющей протекание цепной реакции, является перенос электрона (4), в результате чего образуются продукт реакции замещения и первичный интермедиат – анион-радикал субстрата в схеме 1, катион-радикал субстрата в схеме 2 или радикал реагента в схеме 3. Реакция переноса электрона протекает при условии $\Delta G \leq 0$. Это условие

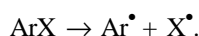
реализуется, например, для схемы 1, если потенциал восстановления исходного субстрата больше, чем потенциал восстановления продукта реакции.

Цепные ион-радикальные реакции замещения могут протекать самопроизвольно, если в системе генерировать ион-радикалы ароматического субстрата. Одним из способов получения ион-радикалов ароматических молекул является взаимодействие ароматических субстратов с сольватированными электронами, которые генерируются путем растворения щелочных металлов в жидком аммиаке [19]. Генерировать ион-радикалы субстрата можно также с помощью реакции переноса электрона с нуклеофила на ароматический субстрат. Однако эта реакция характерна для специфических нуклеофилов, обладающих сильными донорными свойствами [20]. Кроме того, ион-радикалы могут быть получены электрохимически [21].

Несмотря на то что фотохимические цепные реакции замещения в ароматическом ядре известны уже около 30 лет и одним из критериев протекания реакции замещения по механизму $S_{RN}1$ является ускорение реакции при облучении [15], природа стадии фотоиницирования и действительный механизм таких процессов длительное время были неясны. Задачей данной работы является рассмотрение механизмов инициирования цепных ион-радикальных реакций замещения в ароматическом ядре под действием света. Генерирование ион-радикалов или радикалов ароматических субстратов, а также радикалов реагента (нуклеофила) при облучении светом может протекать по следующим механизмам: фотодиссоциация реакционноспособной связи, тушение возбужденных молекул субстрата, фотоэжекция сольватированных электронов и фотосенсибилизация.

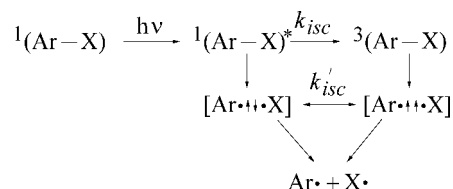
Фотодиссоциация

Одним из простейших фотохимических способов генерирования радикалов является фотодиссоциация связи арил-галоген. При возбуждении галогенароматических молекул может происходить гомолитическая диссоциация связи $Ar-X$ при условии, что энергия разрываемой связи меньше энергии возбужденной молекулы. В результате фотодиссоциации связи $Ar-X$ образуются ароматические радикалы [22], которые могут инициировать стадию развития цепи по механизму $S_{RN}1$



Возбужденное состояние ароматических соединений является π^* , π^* -состоянием, и фотодиссоциация, например, связи углерод-галоген в галогенароматических соединениях происходит по механизму преддиссоциации при сближении потенциальной поверхности π^* , π^* -состояния с диссоциативным или π^* , σ^* -состоянием связи арил-галоген [23]. В связи с этим энергия фотона (возбуждения) должна превышать энергию разрываемой связи. Энергии связи углерод-галоген для галогенбензолов убывают в ряду $F > Cl > Br > I$ и имеют следующие значения (кДж/моль): 520, 394, 334, 272 [24, 25]. Видно, что наиболее легко фотодиссоциация должна протекать для иодбензола. Показано, что радикалы, как правило, образуются из

триплетных состояний арилгалогенидов [26]. Энергия галогенароматической молекулы, находящейся в триплетном состоянии, слабо зависит от природы галогена, поэтому энергетическое различие уменьшается в порядке уменьшения энергии диссоциации связи: $Cl > Br > I$. Следует отметить, что в растворе образованию свободных радикалов предшествует радикальная пара, которая может находиться как в синглетном, так и в триплетном состоянии.



Ароматические радикалы, образующиеся в результате фотодиссоциации, являются более реакционноспособными по отношению к нуклеофилам, чем исходные молекулы [27], и способны вступать в реакции присоединения.

Образование ион-радикалов при тушении возбужденных ароматических молекул

Другим возможным способом генерирования радикальных и ион-радикальных интермедиатов является взаимодействие возбужденных ароматических молекул с реагентами или специально добавленными донорами, или акцепторами электрона, которые не участвуют в фотореакции. Следует отметить, что при возбуждении ароматических молекул сильно изменяются их донорно-акцепторные свойства: уменьшается потенциал ионизации (потенциал окисления) и возрастает сродство к электрону (потенциал восстановления) [28] и перенос электрона между возбужденной ароматической молекулой и реагентами, например нуклеофилами, становится более предпочтительным по сравнению с другими взаимодействиями, например, ионными. Реакции переноса электрона приводят к образованию ион-радикалов и радикалов ароматических молекул, которые в свою очередь могут участвовать в цепных процессах. Поскольку нуклеофилы являются хорошими донорами электрона, они могут тушить возбужденные ароматические молекулы по механизму переноса электрона [29, 30]. Эффективность тушения зависит от величины свободной энергии переноса электрона, которая определяется по формуле:

$$\Delta G = E^{ox}(Y^{\bullet}/Y^-) - E^{red}(Ar/Ar^{\bullet-}) - E_{00}(Ar^*) - e^2/\epsilon \cdot a$$

Здесь $E^{ox}(Y^{\bullet}/Y^-)$ – потенциал окисления нуклеофила, $E^{red}(Ar/Ar^{\bullet-})$ – потенциал восстановления ароматического субстрата, $E_{00}(Ar^*)$ – энергия возбуждения ароматического субстрата, $e^2/\epsilon \cdot a$ – энергия кулоновского взаимодействия зарядов на расстоянии $a(\text{Å})$; ϵ – диэлектрическая постоянная среды. Константа скорости тушения возбужденных молекул в этом случае определяется по формуле Веллера [31]:

$$k_q = k_0 / \{1 + \exp(\Delta G^{\#}/RT) + \exp(\Delta G/RT)\},$$

где k_0 – константа скорости диффузии; $\Delta G^{\#}$ – свободная

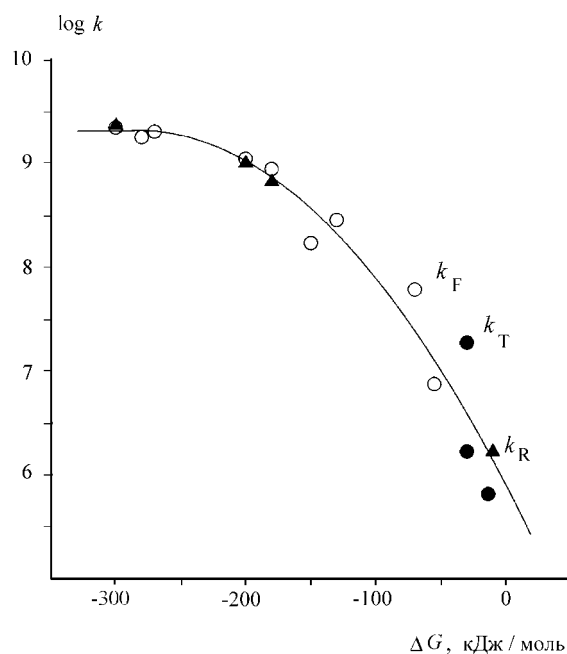


Рис. 1. Зависимость константы скорости тушения синглетных (k_F) и триплетных (k_T) молекул 2-хлорхинолина нуклеофилами от свободной энергии переноса электрона (k_R – константа скорости взаимодействия возбужденного 2-хлорхинолина с нуклеофилами, рассчитанная из кинетики реакции фотозамещения)

энергия активации. В работе [32] показано, что фотохимическая цепная реакция замещения хлора трифенилстаннатом в хлорпроизводных нафталина, пиридина и бензола протекает по $S_{RN}1$ -механизму с образованием анион-радикала субстрата при взаимодействии нуклеофила с возбужденной молекулой субстрата. Аналогичный механизм фотоиницирования наблюдался для цепной реакции иодбензола и иоднафталина с анионом *N*-ацетилтиоморфолина [33].

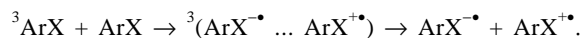
В работе [34] изучен механизм фотозамещения хлора нуклеофилами в 2-хлорхинолине и показано, что первичной стадией фотоиницирования является стадия переноса электрона с нуклеофила на возбужденный субстрат. На рис. 1 представлена зависимость логарифма константы скорости взаимодействия возбужденной молекулы 2-хлорхинолина как в синглетном, так и в триплетном состоянии с различными нуклеофилами от величины свободной энергии переноса электрона. Следует отметить, что экспериментальные значения констант взаимодействия возбужденной молекулы хлорхинолина, рассчитанные из кинетики протекания фотохимической реакции хлора нуклеофилом, хорошо ложатся на ту же зависимость, что и константы тушения возбужденного хлорхинолина, находящегося в состояниях разной мультиплетности. Совпадение экспериментальных значений констант взаимодействия нуклеофилов и возбужденной молекулы хлорхинолина с расчетной кривой свидетельствует о том, что это взаимодействие действительно обусловлено реакцией переноса электрона. Установлено, что при взаимодействии нуклеофилов с возбужденными ароматическими молекулами по механизму переноса электрона наблюдается

преимущественное участие триплетных ароматических молекул в реакциях фотозамещения [5]. Это связано с тем, что при взаимодействии синглетных возбужденных молекул с нуклеофилами образуются синглетные ион-радикальные пары, в которых эффективно протекает обратный перенос электрона с возвращением системы в исходное состояние. Обратный перенос электрона в триплетной ион-радикальной паре запрещен по спину, что дает ей возможность диссоциировать на свободные ион-радикалы или реагировать внутри клетки с образованием продукта реакции. Судьба первичного продукта переноса электрона (ион-радикальной пары) зависит от типа нуклеофила и растворителя.

Можно генерировать в системе ион-радикалы путем введения жертвенных доноров или акцепторов электрона, участвующих в стадии фотоиницирования. Известно, что фотоцианирование часто протекает с участием катион-радикалов субстрата [35]. Для того чтобы получить катион-радикал субстрата, в систему добавляют акцепторы электрона, например нитро- или цианбензол, циан- или дицианантрацен, которые взаимодействуют с возбужденным ароматическим субстратом по механизму переноса электрона.

Образование ион-радикалов при взаимодействии триплетной и невозбужденной ароматическими молекулами

Одним из возможных путей образования ион-радикалов ароматических молекул является реакция переноса электрона при взаимодействии возбужденной молекулы субстрата (ароматического соединения) с молекулой субстрата, находящейся в основном состоянии



Следует отметить, что взаимодействие возбужденной молекулы с невозбужденной по механизму переноса электрона возможно практически лишь в триплетном состоянии, хотя энергетически эта реакция должна проходить лучше в синглетном возбужденном состоянии. Во-первых, это связано с малым временем жизни возбужденных синглетных молекул, что требует больших концентраций субстрата для протекания такого типа реакций. И, во-вторых, если это условие выполняется, выход ион-радикалов будет крайне низким из-за больших констант скорости обратного переноса электрона в первично образующейся синглетной ион-радикальной паре.

Что касается триплетных молекул, то для протекания реакции переноса электрона между триплетной молекулой и невозбужденной молекулой субстрата требуются значительно меньшие концентрации последнего, чем в случае синглетно-возбужденных молекул. Кроме того, большие времена жизни триплетной ион-радикальной пары увеличивают выход свободных ион-радикалов. Впервые такой механизм был предложен в работе [36] для фотоиницирования реакций замещения, протекающих в триплетном состоянии. В работе [37] с помощью наносекундного импульсного фотолиза показано, что взаимодействие триплетных молекул 4-хлор- и 4-фторанизола

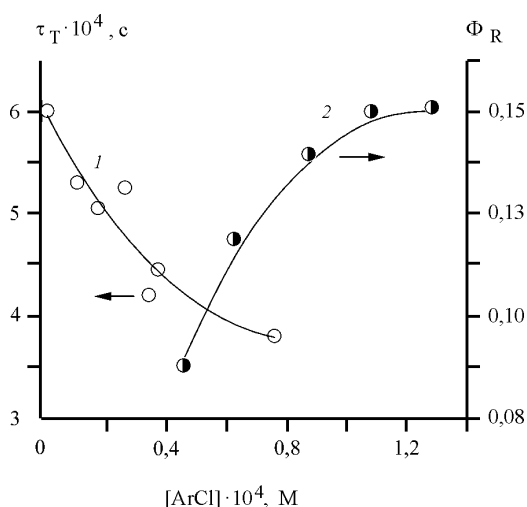


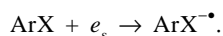
Рис. 2. Зависимость времени жизни триплетных молекул 1-хлор-2-гидроксинафталина (1) и квантового выхода фотохимической реакции замещения хлора сульфогруппой (2) от концентрации субстрата

с соответствующими невозбужденными молекулами в водном ацетонитриле приводит к ион-радикалам.

В работах [38–40] показано, что фотоиницирование цепной ион-радикальной реакции замещения галогена на нуклеофил или на водород в галогенпроизводных нафталина протекает при взаимодействии триплетных ароматических молекул с невозбужденными молекулами. На рис. 2 приведены зависимости времени жизни триплетных молекул 1-хлор-2-нафтола и квантового выхода замещения хлора сульфогруппой от концентрации ароматического субстрата. Следует отметить, что константы скорости реакции переноса электрона между триплетной и невозбужденной молекулами 1-хлор-2-нафтола, полученные из данных по тушению триплетных молекул и из кинетических данных протекания фотореакции, совпадают.

Фотоиницирование цепных реакций сольватированными электронами

Ароматические соединения реагируют с сольватированными электронами, образуя анион-радикалы, которые могут участвовать в цепной реакции, протекающей по S_{RN}1-механизму [15]



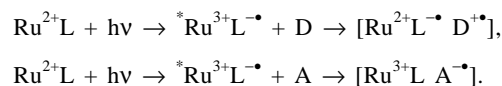
В отсутствие сильных акцепторных групп в ароматическом кольце константа скорости взаимодействия ароматического субстрата с сольватированными электронами близка к диффузионной [41]. Сольватированные электроны в свою очередь могут генерироваться в среде при возбуждении ряда соединений вследствие фотоэжекции электрона. Фотоэжекция электронов наблюдается для различных типов анионов [42]. Поскольку максимум поглощения анионов существенно сдвигается в красную область по сравнению с незаряженными молекулами, уменьшается энергия возбуждения. Так, при возбуждении

енолятов кетонов, выступающих в качестве нуклеофилов, может происходить образование сольватированных электронов [43]. Аналогично ведут себя фенолы и фенолят-ионы [44].

Фотоиницирование цепных реакций замещения ионами металлов переменной валентности

Комплексы металлов переменной валентности часто используются в качестве фотосенсибилизатора. Большое внимание уделяется комплексу трис(2,2'-бипиридил) рутения(II), обладающему рядом свойств, удобных для его использования в качестве сенсибилизатора [45–48]. Он хорошо растворим как в полярных органических растворителях, так и в воде, поглощает в видимой области спектра (λ_{макс} = 450 нм, ε = 1,4 · 10⁴ М⁻¹ · см⁻¹) [49]. Окислительно-восстановительные потенциалы этого комплекса (табл. 1) позволяют использовать его в качестве как окислителя, так и восстановителя. При возбуждении комплекса трис(2,2'-бипиридил) рутения(II) образуется возбужденный комплекс в триплетном состоянии.

Следует отметить, что в возбужденном комплексе происходит разделение зарядов: электрон переходит с атома металла на органический лиганд, т.е. рутений становится трехвалентным [50]. В связи с этим взаимодействие возбужденного комплекса рутения с донорами и акцепторами электрона происходит по-разному: с донора электрон переходит на атом металла, а электрон на акцептор переходит с органического лиганда. При этом образуются следующие ион-радикальные пары:



Такое распределение зарядов в возбужденном комплексе рутения обуславливает большую энергию реорганизации растворителя в реакциях переноса электрона.

Рассмотрим применение комплекса трис(2,2'-бипиридил) рутения(II) в качестве фотосенсибилизатора на примере цепной реакции замещения галогена сульфогруппой в производных нафталина. При облучении комплекса трис(2,2'-бипиридил) рутения(II) в видимой области в присутствии галогенонафталинов в водном растворе сульфита натрия протекает цепная ион-радикальная реакция замещения галогена на сульфогруппу [51]. Показано, что возбужденный комплекс рутения реагирует как с галогенонафтолом, так и с сульфит-ионом с образованием одно-

Таблица 1

Окислительно-восстановительные потенциалы комплекса трис(2,2'-бипиридил) рутения (II) в основном и в возбужденном состояниях

Ru ³⁺ /Ru ²⁺	Ru ²⁺ /R ¹⁺	*Ru ³⁺ /Ru ²⁺	*Ru ²⁺ /R ¹⁺
1,26	-1,28	-0,84	0,83

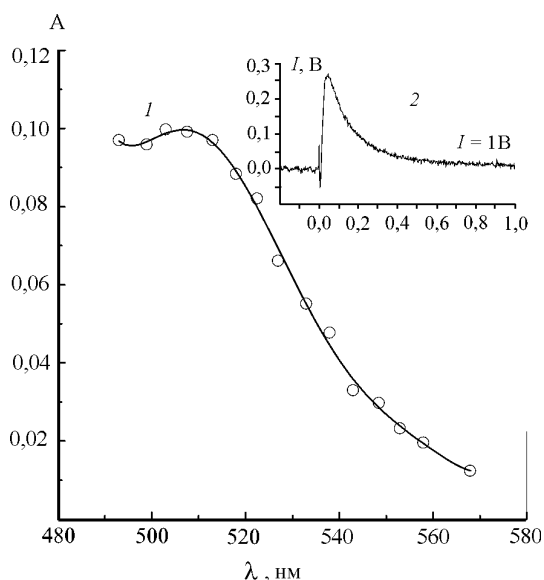
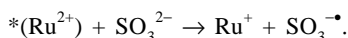
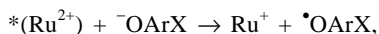


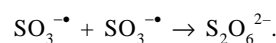
Рис. 3. Спектр поглощения одновалентного комплекса трис(2,2-бипиридил) рутения (1) и кинетика его гибели (2)

валентного комплекса рутения и окисленных форм ароматического субстрата и реагента

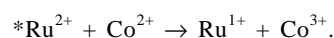


Эти реакции термодинамически выгодны, поскольку свободная энергия переноса электрона меньше нуля. Следует отметить, что галогенонафтолы в водном растворе сульфита натрия находятся в ионной форме, так как рН раствора сульфита натрия больше, чем рК галогенонафтолов [52]. Потенциал восстановления возбужденного комплекса рутения составил 0,84 В (табл. 1), потенциал окисления аниона галогенонафтола – 0,64 [38], а сульфит-иона – 0,7 В [53].

Образование одновалентного комплекса рутения было зафиксировано с помощью импульсного фотолиза в присутствии как сульфита натрия, так и субстрата (галогенонафтола). Спектр и кинетика его гибели показаны на рис. 3. Одновалентный комплекс рутения гибнет сначала по второму порядку. Кинетика его гибели является более сложной в присутствии субстрата и реагента в растворе, так как в этом случае необходимо учитывать реакции, участвующие в цепном процессе [51]. Следует отметить, что образующийся нафтосильный радикал реагирует с сульфит-ионом по реакции переноса электрона с образованием анион-радикала сульфита. Таким образом, в данной системе цепная реакция протекает по ион-радикальному механизму с участием анион-радикала сульфита в стадии развития цепи. Подтверждением протекания цепной реакции по радикальному механизму с участием анион-радикала сульфита является зависимость квантового выхода цепной реакции от интенсивности поглощенного комплексом рутения света. Увеличение квантового выхода цепной реакции при уменьшении поглощенного сенсибилизатором света обусловлено стадией обрыва цепи, протекающей по реакции:



В том случае, когда субстрат или реагент являются слабыми донорами или их концентрация мала для эффективного тушения люминесценции возбужденного комплекса рутения, можно использовать дополнительно вводимые в систему доноры или акцепторы электрона для генерации ион-радикальных частиц. Например, в качестве донора электрона можно использовать комплекс трис(2,2'-бипиридил) кобальта (II), который не поглощает свет в области поглощения комплекса рутения. При добавлении в систему, содержащую комплекс рутения, 1-хлор-2-гидроксинафталин и сульфит натрия, комплекса кобальта наблюдается увеличение квантового выхода цепной реакции замещения хлора сульфогруппой при облучении комплекса рутения. При этом комплекс кобальта реагирует с возбужденным комплексом рутения, образуя одновалентный комплекс рутения и трехвалентный комплекс кобальта:



Одновалентный комплекс рутения является сильным восстановителем и может восстанавливать ароматический субстрат и тогда реакция протекает по $S_{RN}1$ -механизму. Трехвалентный комплекс кобальта может реагировать с сульфит-ионами, давая анион-радикал сульфита. Однако скорость такой реакции очень низкая – $5 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Кинетический анализ цепной реакции замещения показывает, что реакция протекает по ион-радикальному механизму с участием анион-радикала субстрата [54].

В качестве акцептора электрона может быть использован персульфат-ион. Он реагирует с возбужденным комплексом рутения с образованием трехвалентного комплекса рутения и анион-радикала сульфата [55–57]

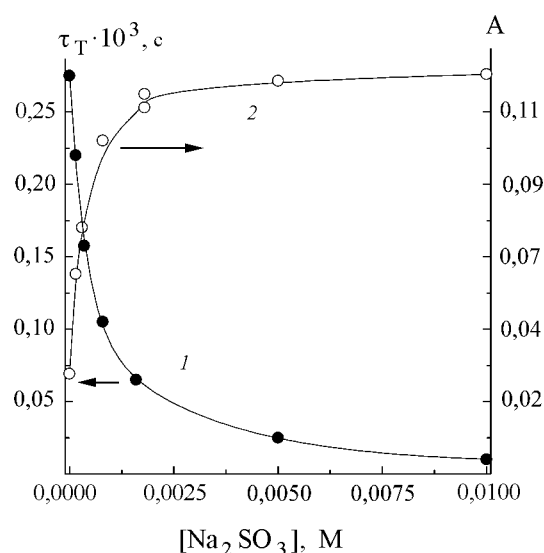
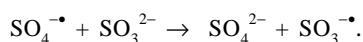
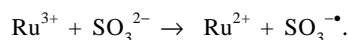


Рис. 4. Зависимость времени жизни триплетных молекул озона (1) и образования восстановленной формы озона (2) от концентрации сульфита натрия

Анион-радикал сульфата является активным нуклеофилом и может реагировать с ароматическими субстратами [58]. В присутствии сульфит-ионов наблюдается реакция переноса электрона с образованием анион-радикала сульфита:



Кроме того, анион-радикал сульфита образуется по реакции переноса электрона между трехвалентным комплексом рутения и сульфит-ионом:

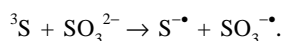


Таким образом, в присутствии персульфат-ионов при облучении комплекса рутения цепная реакция будет протекать по ион-радикальному механизму с участием анион-радикала сульфита [59].

Фотоиницирование красителями цепной ион-радикальной реакции замещения галогена нуклеофилом в галогенонафтолах

При облучении ксантеновых красителей наблюдается цепная реакция замещения галогена сульфогруппой в галогензамещенных нафталинах в водном растворе сульфита натрия [60–62].

Известно, что возбужденные ксантеновые красители восстанавливаются неорганическими ионами [63]. Было показано, что цепная реакция замещения галогена сульфогруппой протекает по ион-радикальному механизму с участием ион-радикалов сульфита. С помощью импульсного фотолиза было показано, что триплетные молекулы красителя (эозина, эритрозина) тушатся сульфит-ионами с образованием восстановленной формы красителя (рис. 4)



При этом квантовые выходы цепной реакции замещения хлора сульфогруппой в 1-хлор-2-гидрокси-нафталине, определенные методом ингибиторов, совпадают с квантовыми выходами триплетов красителей.

Реакционная способность ион-радикальных пар, образующихся в стадии фотоиницирования

Следует отметить, что практически при любом способе фотоиницирования первичными промежуточными продуктами реакции переноса электрона являются ион-радикальные пары. Эффективность их образования близка к единице, а квантовый выход их образования зависит от константы скорости тушения возбужденной ароматической молекулы и концентрации реагента:



Ион-радикальная пара может рекомбинировать с константой скорости k_b или диссоциировать с константой скорости k_{dis} . Реакционная способность ион-радикальных пар зависит в первую очередь от того, какова ее мультиплетность. Синглетная ион-радикальная пара имеет малое время жизни и в основном рекомбинирует в результате обратного переноса электрона, и система возвращается в исходное состояние. Что касается триплетных ион-радикальных пар, то их время жизни больше, и они могут как рекомбинировать, так и диссоциировать с образованием свободных ион-радикалов. Квантовый выход свободных ион-радикалов (ϕ_{ir}) определяется формулой

$$\phi_{ir} = \phi_i \phi_q \phi_{dis}. \quad (1)$$

Здесь ϕ_i – квантовый выход возбужденного состояния, ϕ_q – квантовый выход тушения возбужденной молекулы реагентом

$$\phi_q = k_q \cdot \tau_0 \cdot [\text{M}] / (1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot [\text{M}]), \quad (2)$$

где τ_0 – время жизни возбужденной молекулы. Величина ϕ_{ir} находится экспериментально, например с помощью метода импульсного фотолиза.

Выход свободных ион-радикалов (ϕ_{dis}) составляет

$$\phi_{dis} = k_{dis} / (k_b + k_{dis}). \quad (3)$$

Величина ϕ_{dis} определяется из уравнения (1). Константа скорости k_{dis} обычно рассчитывается по уравнению Эйгена [64], а из уравнения (3) определяется k_b .

Следует отметить, что если один из партнеров ион-радикальной пары не заряжен, т.е. является радикалом, то k_{dis} рассчитывается по формуле

$$k_{dis} = 2kT / (\pi \cdot \eta \cdot r^3).$$

В этом случае время жизни ион-радикальной пары возрастает, так как отсутствует кулоновское взаимодействие, и выход свободных ион-радикалов увеличивается [65].

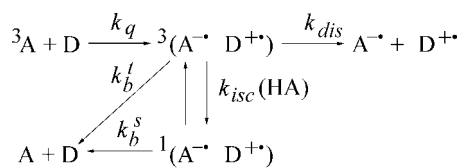
Величина выхода свободных ион-радикалов из ион-радикальной пары, как правило, определяет величину квантовых выходов как цепной, так и нецепной фотохимических реакций. Большое количество работ посвящено изучению влияния внешних факторов на выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар: влияние растворителя, магнитного поля, тяжелых атомов, неорганических солей.

Считается, что с увеличением полярности растворителя выход свободных ион-радикалов возрастает [66, 67]. Однако данные, полученные в работе [68], показывают, что выход свободных ион-радикалов определяется не только полярностью растворителя, но и другими его свойствами, влияющими на константу диссоциации ион-радикальной пары (k_{dis}), определенной по формуле Эйгена. При этом выход ион-радикалов линейно зависит от константы скорости диссоциации. В отсутствие кулоновского взаимодействия выход свободных ион-радикалов линейно зависит от обратной величины вязкости растворителя [69]. Однако не только полярность и вязкость растворителя влияют на выход свободных ион-радикалов из ион-радикальной пары. В работе [70] обнаружено, что для системы пирен – 3-цианопиридин выход свободных ион-радикалов сильно падает в протондонорных полярных растворителях – спиртах. В работе [65] показано, что в водной среде при увеличении концентрации метанола выход свободных ион-радикалов увеличивается, что связано с уменьшением вязкости и вследствие этого – с увеличением константы скорости диссоциации ион-радикальной

пары. Таким образом, выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар зависит как от типа ион-радикальной пары, так и от специфических свойств растворителя наряду с его макроскопическими свойствами (вязкость, диэлектрическая проницаемость).

Магнитное поле влияет на триплет-синглетную конверсию и спиновую релаксацию ион-радикальных пар и, следовательно, на выход свободных ион-радикалов [71]. Для обычных полярных органических растворителей при комнатной температуре константа скорости выхода свободных ион-радикалов находится в области 10^7-10^8 с^{-1} , что на два порядка ниже константы скорости выхода свободных радикалов из радикальных пар [72]. Наблюдается увеличение выхода ион-радикалов из ион-радикальных пар хинонов с N,N-диэтиламином. Сильное влияние магнитного поля на выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар наблюдалось для системы 4,4'-бипиридил - триэтиламин в ацетонитриле с небольшими добавками воды ($<0,1 \text{ M}$). В отсутствие воды эффект магнитного поля на диссоциацию ион-радикальной пары проявляется гораздо слабее. Это связано с протонированием анион-радикала бипиридила в ион-радикальной паре, что приводит к уменьшению константы скорости рекомбинации ион-радикальной пары из-за отсутствия кулоновского взаимодействия. Следует отметить, что влияние магнитного поля на выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар проявляется при малых напряженностях магнитного поля ($\sim 10-100 \text{ мТ}$). Поскольку эффект магнитного поля зависит от константы скорости интеркомбинационных переходов, то знак влияния магнитного поля на систему зависит от конкретной системы и может приводить к уменьшению выхода свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар [73].

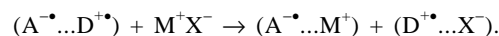
Время жизни триплетной ион-радикальной пары определяется константой скорости интеркомбинационной конверсии в синглетную ион-радикальную пару, в которой протекает быстрый обратный перенос электрона, и константой скорости образования свободных ион-радикалов. В связи с этим наличие в системе соединений, содержащих тяжелые атомы, приводит, с одной стороны, к увеличению выхода триплетных молекул ароматического субстрата, а с другой – уменьшает время жизни триплетной ион-радикальной пары из-за увеличения константы скорости интеркомбинационной конверсии в синглетную ион-радикальную пару, что приводит к увеличению эффективной константы скорости обратного переноса электрона в ион-радикальной паре. Влияние тяжелых атомов на реакционную способность ион-радикальных пар может быть представлено следующей схемой:



В работе [74] показано, что квантовые выходы реакции фотозамещения галогенов на сульфогруппу в галогено-

нафтолах уменьшаются вследствие как внутреннего, так и внешнего эффектов тяжелого атома. Следует отметить изменение реакционной способности в ряду галогенов в цепной реакции замещения при облучении по сравнению с основным состоянием. Для цепных реакций, например, протекающих по $S_{RN}1$ -механизму, реакционная способность связей C–X в реакциях замещения увеличивается в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. При протекании цепных ион-радикальных реакций в ароматическом ядре при облучении [6] реакционная способность атомов галогена, замещаемых нуклеофилом, падает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Наблюдаемое различие связано с влиянием тяжелого атома на реакционную способность ион-радикальных пар. На примере системы акрифлавина и 4-галогензамещенных анилинов [75] было показано, что выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар уменьшается в ряду $\text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Аналогичный результат был получен для ион-радикальной пары комплекса трис(2,2'-бипиридил) рутения(II) с галогензамещенными фенолами [76].

В последнее время уделяется большое внимание влиянию добавки неорганических солей на процессы фотопереноса электрона и, в частности, на реакционную способность ион-радикальных пар [77]. Выход свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар зависит от добавки неорганических солей. Увеличение квантовых выходов наблюдалось для фотохимических реакций переноса электрона в присутствии неорганических солей [78, 79]. Ускорение фотохимических реакций в присутствии неорганических солей авторы объясняли взаимодействием ионов соли с ион-радикальной парой путем замены одноименно заряженных партнеров



Это объяснение нашло подтверждение в экспериментах по импульсному радиолизу и импульсному фотолизу [80, 81], в которых наблюдали уменьшение времени жизни ароматических анион-радикалов и одновременно изменение

Таблица 2

Влияние неорганических солей на квантовый выход цепной реакции замещения хлора сульфогруппой в 4-хлор-1-гидрокси-нафталине при облучении ртутной лампой 313 нм в водном растворе сульфита натрия

Соль (MX)	$\Phi_{\text{R}}^{\text{макс}} / \Phi_{\text{R}}^0$	[MX] при $\Phi_{\text{R}}^{\text{макс}}$, моль · дм ⁻³	κ , дм ³ моль ⁻¹
LiCl	1,37	0,1	3,7
NaCl	1,34	0,2	1,66
KCl	1,2	0,15	1,33
NaClO ₄	1,67	0,2	3,3
Bu ₄ NCl	1,56	$5 \cdot 10^{-3}$	112
Bu ₄ NBr	2,0	$7,5 \cdot 10^{-4}$	1330
Bu ₄ NClO ₄	1,87	$1 \cdot 10^{-4}$	8750

Т а б л и ц а 3

Влияние органических добавок на квантовый выход цепной реакции замещения хлора сульфогруппой в 4-хлор-1-аминонафталине при облучении ртутной лампой 313 нм в водном растворе сульфита натрия

Органическое соединение (RH)	$\Phi_R^{\text{макс}} / \Phi_R^0$	[RH] при $\Phi_R^{\text{макс}}$, моль · дм ⁻³	κ , дм ³ моль ⁻¹
MeOH	2,5	0,01	150±15
EtOH	2,0	0,01	100±20
<i>t</i> -BuOH	3,23	0,3	7,5±1
CH ₃ CN	2,0	0,2	5±0,5
DMFA	1,17	0,05	3,5±0,4
EDTA	1,3	0,0025	120±15

их спектров поглощения в присутствии неорганических солей, что связано с образованием новых ион-радикальных пар. Следует отметить, что в этих экспериментах использовали очень низкие концентрации солей (10^{-2} – 10^{-3} М). При больших концентрациях неорганических солей выход свободных ионов из ион-радикальных пар, как правило, падает [76, 82, 83]. Это связано с тем, что процессы, протекающие в ион-радикальной паре, включают ионные частицы и поэтому константы скорости этих процессов зависят от ионной силы раствора. При этом с увеличением ионной силы константа скорости рекомбинации ион-радикалов в ион-радикальной паре растет, а константа скорости диссоциации ионной пары уменьшается, что и приводит к уменьшению выхода свободных ион-радикалов из ион-радикальных пар. Следует отметить, что выход свободных ион-радикалов в системе комплекс трис(2,2'-бипиридил) рутения(II) с аминами коррелирует с константой скорости обратного переноса электрона в ион-радикальной паре в инвентуруемой области Маркуса [84]. В растворителе средней полярности добавление соли вызывает увеличение выхода свободных ион-радикалов [85]. Установлено, что при этом сильно меняется энергия реорганизации растворителя [86], т.е. меняется сольватация ион-радикальной пары.

При изучении цепных ион-радикальных реакций замещения галогена сульфогруппой в производных нафталина было обнаружено, что при небольших концентрациях не-

органических солей квантовые выходы фотозамещения возрастают [87] (табл. 2). Аналогичный эффект увеличения квантового выхода цепной реакции фотозамещения наблюдается при введении в водный раствор малых добавок органических соединений (табл. 3). При этом большие концентрации добавленных солей и органических соединений приводят к уменьшению квантовых выходов фотореакции.

Значения κ , приведенные в табл. 2, 3, были рассчитаны из максимальных значений квантовых выходов фотореакции в присутствии органических добавок по следующей формуле:

$$\kappa = (\Phi_R^{\text{макс}} / \Phi_R^0 - 1) / [M],$$

где M – добавка органического соединения или неорганической соли.

Величина κ в данном случае не является кинетическим параметром, а отражает лишь относительную способность добавленного органического соединения или соли влиять на протекание фотореакции. Используемые концентрации добавок, при которых достигается максимальный квантовый выход цепной реакции, не влияют на флуоресценцию субстратов. Кроме того, добавки как органических соединений, так и неорганических солей не влияют на люминесценцию субстратов и не увеличивают длину цепи.

Следует отметить, что вода имеет очень высокую энергию связывания и очень низкую поляризуемость. Малые добавки органических соединений, а также солей разрушают сольватную оболочку органических субстратов и ион-радикальных пар, образующихся в качестве первичного промежуточного продукта фотореакции, что и приводит к изменению реакционной способности ион-радикальных пар, т.е. к изменению соотношения констант диссоциации и рекомбинации.

Таким образом, стадия фотоиницирования цепных реакций ароматического фотозамещения протекает в основном с участием реакций переноса электрона. Первичными продуктами реакций переноса электрона являются ион-радикальные пары, реакционная способность которых, т.е. соотношение констант скорости их диссоциации и рекомбинации (обратного переноса электрона), определяет эффективность стадии фотоиницирования. Реакционная способность ион-радикальных пар определяется как их природой, так и сольватным окружением, зависящим от растворителя и различных добавок. Кроме того, на реакционную способность ион-радикальных пар можно воздействовать магнитным полем и соединениями, содержащими тяжелые атомы.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные РФФИ (98-03-32055, 01-03-33232).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Havinga E., De Jough R.O., Dorst W. // Rec. Trav.Chim. 1956. **75**. P. 378.
2. Havinga E., Kronenberg M.E. // Pure Appl.Chem. 1968. **16**. P. 137.
3. Cornelisse J., Havinga E. // Chem. Rev. 1975. **75**. P. 353.
4. Cornelisse J., Lodder G., Havinga E. // Rev. Chem. Interm. 1979. **2**. P. 231.
5. Фролов А.Н. // Ж. орг. хим. 1993. **29**. С. 1645.
6. Кузьмин М.Г., Иванов В.Л. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1987. №3. С. 40.

7. Rossi R.A., Bunnett J.F. // J.Org.Chem. 1973. **38**. P. 1407.
8. Kornblum N. Michel R.E., Kerber R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1966. **88**. P. 6552.
9. Rassell G.A., Danen W.C. // J. Am. Chem. Soc. 1966. **88**. P. 5663.
10. Kim J.K., Bunnett J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1970. **92**. P. 7463.
11. Kornblum N. // Angew. Chem. 1975. **87**. P. 797.
12. Bunnett J.F. // Acc. Chem. Res. 1978. **11**. P. 413.
13. Белецкая И.П., Дрозд В.Н. // Успехи химии. 1979. **48**. С. 793.
14. Ebersson L. // J.Mol.Catalysis. 1983. **20**. P. 27.
15. Росси Р.А., де Росси Р.Х. Ароматическое замещение по $S_{RN}1$ механизму. М., 1986.
16. Eggert L., Kuzmin M.G., Ivanov V.L. // Z. Chemie. 1987. **27**. S. 385.
17. Eggert L., Kuzmin M.G., Ivanov V.L. // Z. Chemie. 1990. **30**. S. 9.
18. Кузьмин М.Г., Шилов А.Е. Ион-радикальные цепные реакции. Неклассические цепные реакции, протекающие через стадию переноса электрона // Химическая физика на пороге XXI века. К 100-летию акад. Н.Н. Семенова. М., 1996. С. 21–36.
19. Kim J.K., Bunnett J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1970. **92**. P. 7464.
20. Borosky G.L., Pierini A.B., Rossi R.A. // J. Org. Chem. 1992. **57**. P. 247.
21. Saveant J.M. // Acc. Chem. Res. 1980. **13**. P. 323.
22. Davidson R.S., Goodin J.W., Kemp G. // Tetrahedron Lett. 1980. **21**. P. 291.
23. Dzvonic M., Yang S., Bersohn R. // J. Chem. Phys. 1974. **61**. P. 4408.
24. Murov S.L. Handbook of Photochemistry. N.Y., 1973.
25. Davico G.E., Bierbaum V.M., DePuy Ch.H., Ellison G.B., Squires R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 2590.
26. Pinhey J.T., Rigby R.D.G. // Tetrahedron Lett. 1969. P. 1267.
27. Amatore C., Chaussard J., Pinson J. // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**. P. 6012.
28. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М., 1988.
29. Shizuka H., Nakamura M., Morita T. // J. Phys. Chem. 1980. **84**. P. 989.
30. Shizuka H., Obuchi H. // J.Phys.Chem. 1982. **86**. P. 1297.
31. Rehm D., Weller A. // Isr. J. Chem. 1970. **8**. P. 259.
32. Lockhart M.T., Chopa A.B., Rossi R.A. // J. Organomet. Chem. 1999. **582**. P. 229.
33. Murguia M.C., Rossi R. // Tetrahedron Lett. 1997. **38**. P. 1355.
34. Schutz R., Ivanov V.L. // J. Prakt.Chem. 1978. **320**. S. 667.
35. Konstantinov A.D., Bunce N.J. // J. Photochem. Photobiol. Chem. 1999. **125**. P. 63.
36. Ruzo L.O., Bunce N.J., Safe S. // Canad.J.Chem. 1975. **53**. P. 688.
37. Lemmetyinen H., Konijnenberg J., Cornelisse J., Cyril A., Vartta G.O. // J.Photochem. 1985. **30**. P. 315.
38. Иванов В.Л., Эггерт Л., Кузьмин М.Г. // Ж. орг. хим. 1986. **22**. С. 1493.
39. Иванов В.Л., Эггерт Л. // ЖОрХ. 1986. **22**. С. 1933.
40. Иванов В.Л., Ляшкевич С.Ю. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 33.
41. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. М., 1982.
42. Saeva F.D., Olin G.R. // J. Am. Chem. Soc. 1975. **97**. P. 9631.
43. Fox M.A. // Chem. Rev. 1979. **79**. P. 253.
44. Ebbesen T.W., Previtali C.M. // J.Photochem. 1985. **31**. P. 193.
45. Gsponer H.E. // J.Photochem.Photobiol. A: Chem. 1990. **55**. P. 233.
46. Ford W.E., Rodgers M.A.J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991. **59**. P. 73.
47. Петров А.Н., Тьямский Я.Р., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 1994. **28**. С. 65.
48. Silva M.I., Burrow H.D., Graca Miguel M., Formosinho S.J. // Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 1996. **100**. P. 138.
49. Yoshimura A., Hoffman M.Z., Sun H. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. **70**. P. 29.
50. Sun H., Hoffman M.Z. // J.phys.Chem. 1994. **98**. P. 11719.
51. Иванов В.Л., Артюхин А.Б. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 372.
52. Кузьмин М.Г., Зайцев Н.К. // Химия высоких энергий. 1979. **13**. С. 331.
53. Das T.N., Huie R.E., Neta P. // J. Phys.Chem. 1999. **103**. P. 3581.
54. Саввина В.С., Иванов В.Л. // Химия высоких энергий. 1990. **24**. С. 237.
55. Kimura S., Nishida S. // J. Chem. Soc. Dalton Tr. 1985. P. 355.
56. Nishida S., Kimura M. // Bull.Chem.Soc. Japun. 1987. **60**. P. 2367.
57. Venkatasubramanian L., Dharmalingam P., Maruthamuthu P. // Int.J.Chem.Kinetics. 1990. **22**. P. 69.
58. Merga G., Aravindakumar C.T., Rao B.S.M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Tr. 1994. **90**. P. 597.
59. Саввина В.С., Иванов В.Л., Кузьмин М.Г. // Химическая физика. 1988. **7**. С. 1667.
60. Ivanov V.L., Aurich J., Eggert L., Kuzmin M.G. // J.Photochem.Photobiol., A: Chemistry. 1989. **50**. P. 275.
61. Иванов В.Л., Аурих Й., Лангбайн Х., Кузьмин М.Г. // ЖОрХ. 1989. **25**. С. 2142.
62. Артюхин А.Б., Иванов А.В., Иванов В.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 234.
63. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л., 1967. С. 433.
64. Eigen M. // Z. Phys. Chem. 1954. **1**. S. 176.
65. Senz A., Gsponer H.E. // J.Phys.Org.Chem. 1995. **8**. P. 706.
66. Niwa T., Kikuchi k., Matsusita N. et al. // J.Phys.Chem. 1993. **97**. P. 11960.
67. Sun H., Yoshimura A., Hoffman M.Z. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 5058.
68. Previtali C.M. // Pure Appl.Chem. 1995. **67**. P. 127.
69. von Raumer M., Sarbach A., Haselbach E. // J.Photochem.Photobiol. A: Chem. 1999. **121**. P. 75.
70. Zanini G.P., Montejano H.A., Previtali C.M. // J.Photochem.Photobiol. A: Chem. 2000. **132**. P. 161.
71. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. **89**. P. 51.
72. Igarashi M., Sakaguchi Y., Hayashi H. // Chem. Phys. Lett. 1995. **243**. P. 545.
73. Wolff H.-J., Burssner D., Steiner U.E. // Pure Appl.Chem. 1995. **67**. P. 167.
74. Иванов В.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 164.
75. Kikuchi K., Hoshi M., Abe E., Kokubun H. // J.Photochem.Photobiol. A: Chem. 1988. **45**. P. 1.
76. Miedlar K., Das P.K. // J.Am.Chem.Soc. 1982. **104**. P. 7462.
77. Fox M.A., Chanon M. Photoinduced electron transfer. Elsevier, 1988.
78. Ishitani O., Ihata M., Miyauchi Y., Pac C. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. I. 1985. P. 1527.
79. Chesta C.A., Cosa J.J., Previtali C.M. // J. Photochem. 1987. **39**. P. 251.
80. Yamamoto Y., Nishida S., Hayashi K. // J.Chem.Soc. Faraday Tr. I. 1987. **83**. P. 1795.
81. Gersdorf J., Mattay J., Gerner H. // J.Am.Chem.Soc. 1987. **109**. P. 1203.
82. Chiorboli C., Indelli M.T., Scandola M.A.R., Scandola F. // J.Phys.Chem. 1988. **92**. P. 156.
83. Clark C., Hoffman M.Z. // J.Phys.Chem. 1996. **100**. P. 7526.
84. Clark C., Hoffman M.Z. // J.Phys.Chem. 1996. **100**. P. 14688.
85. Mac M. // J.Luminescence 1999. **81**. P. 33.
86. Mac M., Milart P., Kwiatkowski P., Tokarczyk B. // J.Luminescence 1999. **81**. P. 199.
87. Иванов В.Л., Ляшкевич С.Ю. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 360.