

УДК 541.141

## ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНА В БРОМНАФТОЛЕ И ИОДФЕНОЛЕ

В.Л. Иванов, С.Ю. Ляшкевич, М.В. Сердечнова

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

При фотолизе 1-бром-2-нафтола и *o*-иодфенола наблюдается увеличение квантового выхода реакции фотозамещения галогена сульфогруппой в водном растворе сульфита натрия или водородом в органических растворителях в присутствии ароматических аминов (дифениламина, карбазола). С помощью импульсного фотолиза обнаружено тушение триплетных молекул 1-бром-2-нафтола дифениламиноом с константой скорости  $7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Механизм фотоинициирования реакции замещения обусловлен переносом электрона.

**Ключевые слова:** фотоинициирование, фотозамещение, амины, тушение триплетов.

Амины широко используются в качестве сенсibilизаторов реакций восстановления [1–6]. В работе [1] было показано, что фотосенсибилизация аминами связана с реакцией переноса электрона, которая приводит к образованию катион-радикала амина. Ароматические углеводороды фотовосстанавливаются в присутствии аминов до дигидропроизводных [2]. Фотовосстановление производных ароматических соединений и красителей также сенсибилизируется аминами [3, 4]. При фотолизе галогензамещенных ароматических углеводородов в присутствии аминов в органических растворителях протекает реакция элиминирования [5, 6], обусловленная переносом электрона. В данной работе мы использовали ароматические амины для инициирования цепной реакции фотозамещения галогена в 1-бром-2-нафтоле и *o*-иодфеноле сульфогруппой в водном растворе сульфита натрия и водородом в органических растворителях.

### Методика эксперимента

Использовали: 1-бром-2-нафтол, и *o*-иодфенол после возгонки в вакууме; сульфит натрия и органические растворители марки “ч.д.а.”.

Растворы облучали светом ртутной лампы “ДРШ-500” с фильтром для выделения ртутной линии 313 нм ( $3 \cdot 10^{-8}$  эйнштейн/с). За кинетикой реакции замещения брома на сульфогруппу или на водород в 1-бром-2-нафтоле и *o*-иодфеноле следили по спектрам поглощения. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-2101PC”. Установка импульсного фотолиза описана в [7]. Квантовый выход реакции определяли по отношению количества

прореагировавшего исходного соединения к количеству поглощенного им света. Концентрацию прореагировавшего соединения определяли по изменению оптической плотности раствора. Интенсивность поглощенного света определяли с помощью фотоэлемента Ф-4, прокалиброванного ферриоксалатным актинометром [8]. Квантовый выход реакции рассчитывали с помощью программы “Mathcad-14”.

### Результаты и обсуждение

При фотолизе 1-бром-2-нафтола в водном растворе сульфита натрия протекает цепная реакция замещения брома сульфогруппой [9] (рис. 1). При фотолизе бромнафтола в органических растворителях атом

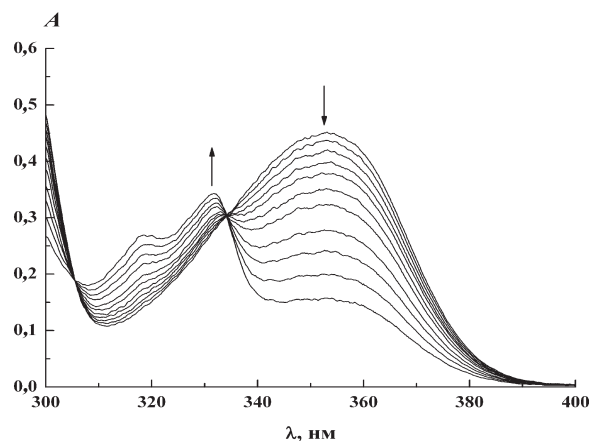


Рис. 1. Изменение спектра поглощения 1-бром-2-нафтола в водном растворе сульфита натрия при облучении светом ртутной лампы “ДРШ-500” с фильтром 313 нм

**Квантовые выходы реакции замещения брома в 1-бром-2-нафтоле сульфогруппой в водном растворе сульфита натрия и водородом в органических растворителях в присутствии ароматических аминов**

Амин	H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0,1 M)	EtOH	EtOH продув аргоном	MeCN
–	6	0,1	0,16	0,05
Дифениламин, 5·10 <sup>-5</sup> M	9	0,3	0,5	0,2
Карбазол	–	0,13	0,25	–

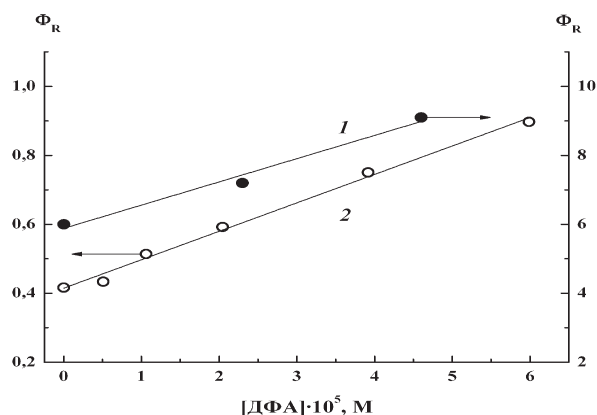


Рис. 2. Зависимость квантового выхода реакции фотозамещения галогена в 1-бром-2-нафтоле (1) и *o*-иодфеноле (2) сульфогруппой в водном растворе сульфита натрия от концентрации дифениламина

брома замещается водородом. В присутствии ароматических аминов (дифениламина и карбазола) наблюдается увеличение квантовых выходов реакции замещения (таблица). Квантовый выход цепной реакции фотозамещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле в присутствии дифениламина увеличивается в 1,5 раза. При фотолизе *o*-иодфенола в водном растворе сульфита натрия в присутствии дифениламина также наблюдается увеличение квантового выхода реакции замещения. Фотолиз *o*-иодфенола в водном растворе сульфита натрия изучен в работе [10]. Квантовый выход фотохимической реакции замещения галогена в 1-бром-2-нафтоле и *o*-иодфеноле сульфогруппой в водном растворе сульфита натрия увеличивается с ростом концентрации дифениламина (рис. 2). Поскольку ароматические амины поглощают свет, используемый для облучения растворов 313 нм, можно было ожидать триплет-триплетного переноса энергии, приводящего к увеличению квантового выхода реакции. Однако при фотолизе бромнафтола в присутствии ацетона, который также поглощает фотолизующий

свет, квантовый выход реакции не меняется. Известно, что амины тушат как синглетные, так и триплетные состояния ароматических соединений [11–13]. При этом образуются катион-радикалы амина. Используемые нами концентрации аминов (~10<sup>-5</sup> M) не могут влиять на возбужденные синглетные состояния субстратов. При таких концентрациях амины могут взаимодействовать с триплетными состояниями субстратов. При импульсном фотолизе 1-бром-2-нафтола в присутствии дифениламина наблюдается тушение триплетного состояния 1-бром-2-нафтола как в ацетонитриле, так и в этаноле (рис. 3) с константой скорости равной 7·10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>.

Молекула дифениламина взаимодействует с молекулой субстрата в триплетном состоянии, передавая на нее электрон, в результате чего образуется анион-радикал субстрата. Анион-радикал ароматической молекулы, содержащий галоген, выбрасывает анион галогена с образованием ароматического радикала (схема 1).

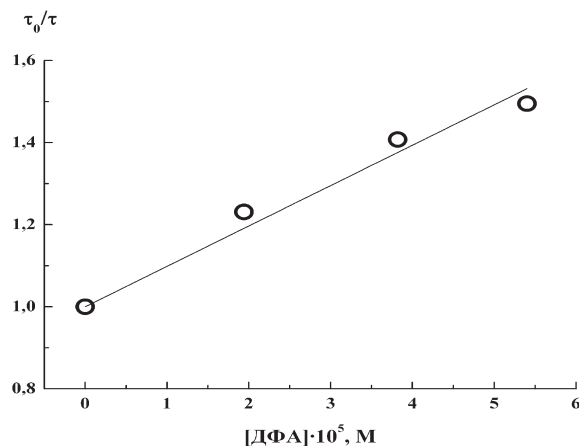
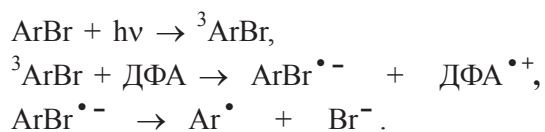
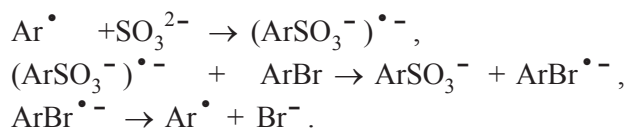


Рис. 3. Зависимость относительного времени жизни триплетных молекул 1-бром-2-нафтола от концентрации дифениламина



В водном растворе сульфита натрия реакция замещения на сульфогруппу протекает по цепному механизму  $S_{RN}1$  [14]. При этом ароматический радикал является промежуточным продуктом цепной реакции (схема 2).



В органических растворителях ароматический радикал реагирует с растворителем, в результате чего происходит реакция замещения галогена на водород. Меньшее влияние карбазола, чем дифениламина на квантовый выход реакции фотозамещения брома на

Схема 1

водород (таблица), обусловлено различием в их потенциалах восстановления. Потенциал восстановления дифениламина равен  $-0,83$  В, карбазола  $-1,16$  В [15]. Свободная энергия переноса электрона с дифениламином на триплетную молекулу бромнафтола равна

$$\Delta G = E_{\text{ДМФ}}^{\text{ox}} + E_A^{\text{red}} - E_A^T = -0,12 \text{ М},$$

где  $E_{\text{ДМФ}}^{\text{ox}}$  – потенциал окисления дифениламина,  $E_A^{\text{red}} = 1,67$  В,  $E_A^T = 2,62$  эВ – потенциал восстановления и энергия триплетного состояния 2-нафтола. Для карбазола  $\Delta G = +0,21$  эВ. Таким образом, в присутствии ароматических аминов наблюдается увеличение квантового выхода цепной реакции замещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле в водном растворе сульфита натрия. В органических растворителях ароматические амины увеличивают квантовые выходы замещения галогена на водород. Механизм инициирования реакции фотозамещения аминами обусловлен переносом электрона.

Схема 2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмогоров В. Е. // Успехи химии. 1969. **38**. № 2. С. 321.
2. Barltrop J. A. // Pure Appl. Chem. 1973. **33**. N 2-3. P. 179.
3. Gorner H., Dopp D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2002. N 1. P. 120.
4. Islam S. D.-M., Fujitsuka M., Ito O. // Phys. Chem. 1999. **1**. P. 3737.
5. Соловейчик О.М., Иванов В.Л., Кузьмин М.Г. // Химия высоких энергий. 1989. **23**. № 4. С. 351.
6. Saltiel J., Smothers W. K., Schanze K. S., Charman S. A., Vonneau R. // Photochem. Photobiol. Sci. 2009. **8**. N 6. P. 56.
7. Иванов В. Л., Артюхин А. Б. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. № 5. С. 372.
8. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под ред. М.Я. Мельникова. М., 2009.
9. Иванов В.Л., Эггерт Л., Хербст А., Кузьмин М.Г. // ЖОрХ. 1984. **20**. № 8. С. 1735.
10. Иванов В. Л., Сердечнова М. В. // Химия высоких энергий. 2010. **44**. № 1. С. 16.
11. Mac M. // Polish J. Chem. 2003. **77**. P. 427.
12. De la Fuente J. R., Canete A., Saitz C., Jullian C. // J. Phys. Chem. A 2002. **106**. P. 7113.
13. Pan Y., Fu Y., Liu S., Yu H., Gao Y., Guo Q., Yu S. // J. Phys. Chem. A. 2006. **110**. P. 7316.
14. Росси П. А., де Росси П. Х. Ароматическое замещение по механизму  $S_{RN}1$ . М., 1986.
15. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных средах. М., 1974.

Поступила в редакцию 20.01.10

## THE PHOTOINITIATION OF SUBSTITUTION REACTION OF HALOGEN IN BROMONAPHTHOL AND IODOPHENOL BY AROMATIC AMINES

V.L. Ivanov, S.Yu. Lyashkevich, M.V. Serdechnova

(Division of Kinetic Chemistry)

**At photolysis of 1-bromo-2-naphthol and *o*-iodophenol an increase of the quantum yield of substitution reaction of halogen by sulphogroup in aqueous solution of sodium sulfite and by hydrogen in organic solvents in the presence of amines (diphenylamine, carbazole) is observed. At flash photolysis the triplet quenching of 1-bromo-2-naphthol by diphenylamine with a constant rate  $7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  is observed. The mechanism of photoinitiation substitution reaction is due to electron transfer.**

**Key words:** photoinitiation, photosubstitution, amines, triplet quenching.

**Сведения об авторах:** Иванов Владимир Леонидович – вед. научн. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ivanov@photo.chem.msu.ru); Ляшкевич Светлана Юрьевна – мл. научн. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, Сердечнова Мария Владимировна – студентка химического факультета МГУ.