

**СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ФОТОЛИЗЕ 2,6-ДИФЕНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНА С АМИНАМИ****Д.Н. Гурулев, Л.В. Палаткина, А.С. Юдина, В.И. Порхун**

Дмитрий Николаевич Гурулев, Любовь Владимировна Палаткина \*

Кафедра технологии материалов, Волгоградский государственный технический университет, им. В.И. Ленина пр-кт, 28, Волгоград, Российская Федерация, 400005

E-mail: rct2005@yandex.ru, lv.palatkina@yandex.ru \*

Анна Сергеевна Юдина, Владимир Иванович Порхун

Кафедра физики ИАиС ВолгГТУ, Волгоградский государственный технический университет, им. В.И. Ленина пр-кт, 28, Волгоград, Российская Федерация, 400005

*К настоящему времени считается установленным, что хиноны, имевшие низшее энергетическое состояние, под действием света отрывают атом водорода от углеводородных доноров или электрон от неорганических анион-радикалов, имеющих высокий восстановительный потенциал. Однако даже для простейших хинонов (1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона, 9,10-антрахинона и их производных) в литературе нет единого мнения о природе первичного акта в фотореакциях с соединениями, являющимися потенциальными донорами атома водорода и электрона. Первой стадией многих фотохимических реакций является образование комплексов между донорами и акцепторами электронов в возбужденном состоянии (эксиплексы). Фотореакции хинонов в качестве элементарных актов включают перенос электрона и (или) атома водорода. Механизм во многом зависит от наличия и силы донорно-акцепторных комплексов (ДАК) хинонов с реагентами. Исследования триплетных эксиплексов позволяют установить детали элементарных актов реакций. При фотовозбуждении исследуемого хинона Q в малополярных растворителях зарегистрирован единственный короткоживущий промежуточный продукт. Кинетика гибели первого порядка с константой скорости порядка  $2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  в толуоле и дибутилфталате, введение кислорода воздуха приводят к уменьшению времени жизни продукта в триплетном состоянии. При введении в растворы аминов наблюдалось тушение триплетного состояния (QT) с константой скорости, близкой к диффузионной. Определены константы скорости тушения при растворении в бензоле и при растворении в дибутилфталате. Установлено, что образование промежуточных продуктов осуществляется из триплетного состояния (QT). Возбужденные комплексы с переносом заряда в ацетонитриле не наблюдались. Сделан вывод, что с уменьшением электронного сродства акцепторов, когда связь молекул в комплексе становится слабее, время жизни TЭ существенно увеличивается.*

**Ключевые слова:** замещенные парабензохиноны, фотореакции хинонов, флеш-фотолиз, триплетные эксиплексы

**PROPERTIES OF EXCITED MOLECULES IN PHOTOLYSIS OF 2,6-DIPHENYL-1,4-BENZOQUINONE WITH AMINES****D.N. Gurulev, L.V. Palatkina, A.S. Udina, V.I. Porkhun**

Dmitriy N. Gurulev, Lyubov V. Palatkina \*

Department of Technology of Materials, Volgograd State Technical University, Lenin ave., 28, Volgograd, 400005, Russia

E-mail: rct2005@yandex.ru, lv.palatkina@yandex.ru \*

Anna S. Yudina, Vladimir I. Porkhun

Department of Physics of IAiS of VolgGTU, Volgograd State Technical University, Lenin ave., 28, Volgograd, 400005, Russia

*To date, it is considered established that quinones with lower energy state, under the action of light tear away a hydrogen atom from a hydrocarbon or an electron donor from inorganic anion-radicals, which have a high reduction potential. However, even for the simplest quinones (1,4-benzoquinone, 1,4-naphthoquinones, 9,10-anthraquinone and their derivatives) there is no consensus in the science literature about the nature of the initial event in photoreaction with compounds which are potential donors of hydrogen atom and electron. The first step in many photochemical reactions is the formation of complexes between donors and acceptors of electrons in the excited state (exiplexes). Photoreactive quinones as elementary acts include the transfer of electron (or) hydrogen atom. The mechanism depends on the presence and strength of donor-acceptor complexes (DAC) of the quinones with the reagents. Studies of triplet exiplexes allow you to set the details of the elementary reaction acts. Only short-lived intermediate product was registered upon photoexcitation of the studied quinone Q in low-polarity solvents. The kinetic of decay of the first order with rate constant of about  $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  in toluene and dibutylphthalate and the introduction of oxygen leads to a decrease in the lifetime of the product in the triplet state. With the introduction of solutions of amines quenching of triplet state (QT) with rate constant close to diffusion was observed. Rate constants of quenching by dissolving in benzene and by dissolving in dibutyl phthalate were determined. It is established that formation of intermediate products is carried out from triplet state (QT). Excited complexes with charge transfer in acetone-trile were not observed. It is concluded that with decrease in electron affinity of the acceptors, when the connection of the molecules in the complex becomes weaker, the lifetime of TE increases significantly.*

**Keywords:** substituted parabenzoquinone, photoreactive quinones, flash photolysis, triplet exiplexes

**Для цитирования:**

Гурулев Д.Н., Палаткина Л.В., Юдина А.С., Порхун В.И. Свойства возбужденных молекул при фотолизе 2,6-дифенил-1,4-бензохинона с аминами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 27–31

**For citation:**

Gurulev D.N., Palatkina L.V., Udina A.S., Porkhun V.I. Properties of excited molecules in photolysis of 2,6-diphenyl-1,4-benzoquinone with amines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 27–31

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе исследовались спектрально-кинетические характеристики короткоживущих триплетных эксиплексов, образующихся при тушении триплетного состояния акцептора 2,6-дифенил 1,4-бензохинона (Q)  $10^{-3}$  М донорами электрона – 1,4-дiazобизцикло-2,2,2-октаном (ДАЦО) и трифениламином (ТФА)  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М, для изучения элементарных актов реакции *in vitro* в различных растворителях (толуол, дибутилфтолат, тетрагидрофуран, ацетонитрил).

Нами в работах [1-15] подобные системы (хинон – донор электронов) изучались с помощью спектроскопии ЯМР, используя эффекты ХПЯ. Был установлен механизм фотореакции и элементарные акты: перенос электрона с образованием ион-радикальной пары, затем протона с амина на хинон. Если предположить радикальную пару триплетной, то использование правила Каптейна дает полное соответствие теории и эксперимента.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры поглощения промежуточных продуктов регистрировали на установке импульсного

лазерного фотолиза, собранной на основе неодимового лазера, работающего в режиме пассивной модуляции добротности (краситель 3955 в нитробензоле). Длительность импульса 30 нс. Для получения достаточно большой энергии возбуждающего излучения в 3-й и 4-й гармониках Nd лазера были установлены два усилителя с неодимовыми стержнями  $15 \times 302$  мм с торцами, скошенными под углом Брюстера. Это обеспечивало энергию в импульсе: 1-я гармоника ( $\lambda = 1060$  нм)  $E \approx 7$  Дж, 2-я гармоника ( $\lambda = 530$  нм)  $E \approx 0,3$  Дж, 3-я гармоника ( $\lambda = 353$  нм)  $E \approx 3$  мДж, 4-я гармоника ( $\lambda = 265$  нм)  $E \approx 3$  мДж. Для фотовозбуждения растворов также может быть использовано излучение рубинового лазера, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью моноимпульса  $\approx 30$  нс и энергией 0,5 Дж ( $\lambda = 694$  нм) и 2-й гармоники ( $\lambda = 347$  нм)  $E \approx 30$  мДж.

В качестве зондирующего источника использовалась лампа ДКсШ-120, работающая в непрерывном режиме. Зондирующий свет, прошедший через кювету, фокусировался на диафрагму, а затем на щель монохроматора ДМР-4. Сигнал регистрировался сильноточным ФЭУ-84 и осциллографом с

памятью С1-47а. Временное разрешение системы  $\tau = 40$  нс. Запуск осциллографа осуществлялся одновременно с моментом генерации лазера при помощи сигнала, который снимался с коаксиального фотоэлемента Ф1-1. Калориметром ИМО-2 осуществлялся контроль энергии лазерного импульса.

Съемка оптических спектров проводилась на спектрофотометре HP 8453 фирмы «Агилент». Хинон был очищен перекристаллизацией из этилового спирта. Для удаления кислорода воздуха растворы барботировали продувкой аргона. Выбор лазерного излучения  $\lambda = 530$  нм второй гармоникой Nd-лазера позволял возбуждать на краю полосы поглощения только хинон.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

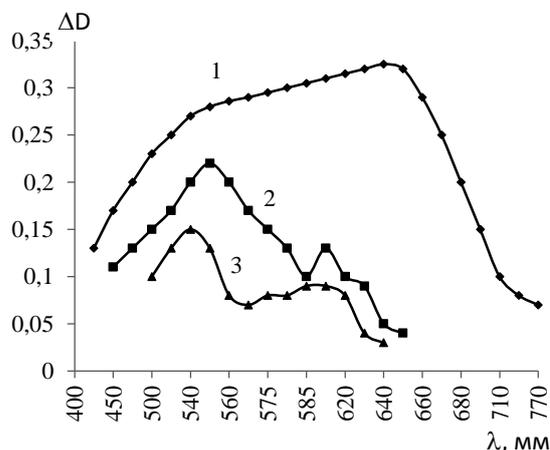
При фотовозбуждении Q в малополярных растворителях зарегистрирован единственный короткоживущий промежуточный продукт. Спектр поглощения на рисунке.

Кинетика гибели промежуточного продукта имеет первый порядок с константой скорости  $1,9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  в толуоле и дибутилфталате. При наличии кислорода воздуха наблюдали уменьшение времени жизни продукта в триплетном состоянии. При введении в растворы аминов тушение триплетного состояния ( $Q^T$ ) лимитируется диффузией. При температуре 25 °С значения константы скорости тушения для ДАЦО при растворении его в бензоле равна  $1,2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ , а при растворении ДАЦО в дибутилфталате  $1,0 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ . Для ТФА константы скорости в вышеуказанных растворителях  $3,0 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$  и  $2,3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$  соответственно. Так как триплеты аминов по энергии расположены существенно выше триплетного состояния хинона ( $Q^T$ ), тушение по механизму переноса энергии невозможно. Следовательно, тушение происходит по механизму переноса заряда. При исследовании тушения триплетного состояния ( $Q^T$ ) в ацетонитриле зарегистрировано образование долгоживущих ион-радикалов ДАЦО<sup>+</sup> и ТФА<sup>+</sup>, а также Q<sup>-</sup> радикалов ( $\lambda = 470$  нм), время жизни которых не зависело от присутствия кислорода в растворе (рисунок). Возбужденные комплексы с переносом заряда в ацетонитриле не наблюдались.

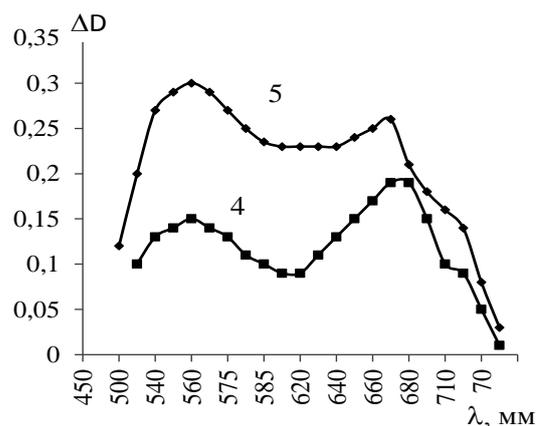
Образование промежуточных продуктов осуществляется из триплетного состояния ( $Q^T$ ).

Общие соображения сохранения спина в реакции и экспериментальные факты позволяют сделать вывод, что наблюдаемые промежуточные продукты являются триплетными эксиплексами (ТЭ).

Спектры поглощения ТЭ содержат максимумы, характерные для спектров катион-радикалов ДАЦО<sup>+</sup> и ТФА<sup>+</sup>. Эта закономерность типична для синглетных эксиплексов с полным переносом заряда [16-17]. Можно сделать вывод, что основной вклад в структуру изучаемых ТЭ вносят состояния с полным переносом заряда.



а



б

Рис. Спектры поглощения промежуточных продуктов, полученных к концу лазерного импульса: триплета Q ( $10^{-3}$  М) в дибутилфталате (1); триплетного эксиплекса системы Q ( $10^{-3}$  М)+ДАЦО (0,15 М) в дибутилфталате (2); катион радикала ДАЦО системы Q ( $10^{-3}$  М)+ДАЦО (0,15 М) в ацетонитриле (3); катион-радикала ТФА системы Q ( $10^{-3}$  М) + ТФА (0,15 М) в ацетонитриле (4); триплетного эксиплекса системы Q ( $10^{-3}$  М) + ТФА (0,15 М) в дибутилфталате (5).  $\Delta D$  - оптическая плотность раствора

Fig. The spectra of absorption of intermediate products received for the end of the laser pulse: triplet Q ( $10^{-3}$  M) in dibutylphthalate (1); triplet exciplex Q ( $10^{-3}$  M)+DATA (0.15 M) in dibutylphthalate (2); the cation radical of DACO Q ( $10^{-3}$  M)+DATA (0.15 M) in acetonitrile (3); the cation-radical of TFA Q ( $10^{-3}$  M) + TFA (0.15 M) in acetonitrile (4); triplet exciplex Q ( $10^{-3}$  M) + TFA (0.15 M) in dibutylphthalate (5)  $\Delta D$  - optical density of the solution



6. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Исследование механизма фотолиза, замещенного тетрафенилпорфина с пара-бензохинонами *in vitro* по данным ХПЯ. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 2041-2042.
7. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Эффекты химической поляризации ядер в фотореакции замещенных бензохинонов с порфиринами. *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82. № 6. С. 1053-1055.
8. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Механизм фотолиза 2,6-дифенил-1,4-парабензохинона в фосфортрихлориде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 7–9.
9. **Мищенко О.Г., Маслеников С.В., Спирина И.В., Фукин Г.К., Чесноков С.А., Курский Ю.А., Маслеников В.П.** Особенности фотолитического превращения систем полядерный хиноналифатический углеводород. *Журн. общ. химии*. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867-1869.
10. **Порхун В.И.** Изучение фотохимических реакций 1,4-парабензохиноном методом ХПЯ. Дис. ... к.х.н. М.: Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН. 1994. 105 с.
11. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В.** Исследование перегруппировки феноксильных-гидроксифенильных радикалов квантово-механическими методами. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 3. Р. 455-458.
12. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аршинов А.В., Порхун Э.В., Сивко А.Н.** Механизмы элементарных фотохимических процессов взаимодействия меркаптанов с замещёнными пара-бензохинонами. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87 (149). Вып. 4. С. 570-573.
13. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В.** Фотовзаимодействие замещённых бензохинонов с гетероциклическими соединениями. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1237-1238.
14. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Порхун Э.В.** Исследование перегруппировки феноксильных-гидроксифенильных радикалов квантово-механическими методами. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 3. С. 455-458.
15. **Порхун В.И., Аристова Ю.В., Литинская Н.Н.** Исследование моделей первичного переноса зарядов при фотосинтезе с помощью эффектов химической поляризации ядер. *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86. № 9. Р. 1581–1582.
16. **Кузьмин В.А.** Электронно-возбужденные состояния феноксильных радикалов. *ДАН СССР*. 1976. Т. 227. № 6. С. 1394–1396.
17. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** О комплексообразовании бензосемихиноновых радикалов с ионами двухвалентной меди. *Журн. общ. химии*. 2010. Т. 80. № 1. С. 154.
18. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Механизмы фотохимических реакций замещенных бензохинонов. *Журн. общ. химии*. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 801–827.
19. **Порхун В.И., Рахимов А.И.** Изучение элементарных актов фотохимических реакций замещенных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 6. С. 58–60.
20. **Панкратов А.Н.** Квантовохимическая оценка сродства к электрону в ряду хинонов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 11–15.
- containing compounds. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2012. V. 86. N 11. P. 1881-1883 (in Russian).
6. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Investigation of the mechanism of photolysis the substituted tetraphenylporphine with pair-benzoquinones *in vitro* according to hPa. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2012. V. 86. N 12. P. 2041-2042 (in Russian).
7. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** The effects of chemical polarization of nuclei in photoreactive substituted benzoquinones with porphyrins. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2012. V. 82. N 6. P. 1053-1055 (in Russian).
8. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** The Mechanism of the photolysis of 2,6-diphenyl-1,4-paraenzoquinone in phosphorotrithioite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V 52. N 5. P. 7–9 (in Russian).
9. **Mishchenko O.G., Maslennikov S.V., Spirina I.V., Fukin G.K., Chesnokov S.A., Kursk, Y.A., Maslennikov V.P.** Characteristics of photolytic transformation systems genealogicheskii polynuclear hydrocarbon. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2008. V. 78. N 11. P. 1867-1869 (in Russian).
10. **Porkhun V.I.** Study of photochemical reactions of 1,4-paraenzoquinones with the help of CIMP method. Dissertation for candidate degree on chemical science. M.: Institute of petrochemical synthesis named after A.V. Topchiev RAS. 1994. 105 p. (in Russian).
11. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.** Quantum chemical study of the rearrangement of phenoxy-hydroxyphenyl radicals. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 3. P. 472-475.
12. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Arshinov A.V., Porkhun V.C., Sivko A.N.** Mechanisms of photochemical elementary processes of the interaction of mercaptans with substituted para-benzoquinones. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2017. V. 87 (149). N 4. P. 570-573 (in Russian).
13. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sarkevich I.V.** Photo interaction of benzoquinones with substituted heterocyclic compounds. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 7. P. 1237-1238 (in Russian).
14. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Porkhun E.V.** Study of the rearrangement of phenoxy-hydroxyphenyl radicals by quantum-mechanical methods. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 3. P. 455-458 (in Russian).
15. **Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Litinskaya N.H.** Investigation of the models of the primary charge transfer in photosynthesis using the chemically induced dynamic nuclear polarization effects. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 9. P. 2143–2144.
16. **Kuzmin V.A.** Electron-excited states of phenoxy radicals. *DAN USSR*. 1976. V. 227. N 6. P. 1394–1396 (in Russian).
17. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** On complexation of benzoimidazole radicals with ions of bivalent copper. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2010. V. 80. N 1. P. 154 (in Russian).
18. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** Mechanisms of photochemical reactions of substituted benzoquinones. *Zhurn. Obshch. Khim.* 2011. V. 81. N 3. P. 801-827 (in Russian).
19. **Porkhun V.I., Rakhimov A.I.** The study of elementary acts of photochemical reactions of substituted. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 6. P. 58-60 (in Russian).
20. **Pankratov A.N.** A quantum chemical estimation of the electron affinity in the quinone series. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 4. P. 11-15 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.01.2018  
Принята к опубликованию 09.07.2018

Received 16.01.2018  
Accepted 09.07.2018