

УДК: 541.14:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ 2-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-2-СУЛЬФАНИЛПРОПАН-1-ТИОНА С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

© 2024 г. Н.А. Кузнецова^а, Ю.В. Богданова^{а, *}, И.В. Поляков^а, В.И. Порхун^а

^а Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*E-mail: arisjulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тион $C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$ (1). Основным методом исследования послужил эффект химической поляризации ядер (ХПЯ), который проявляет себя в спектрах ЯМР. Если импульсный и лазерный фотолиз позволяет изучать кинетику гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворителя, то применение ХПЯ позволяет детально исследовать клеточные процессы. Установлены мультиплетность радикальной пары и элементарные акты реакции.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, химическая поляризация ядер, радикальные реакции, фотореакции тионов.

DOI: 10.31857/S0044453724030183, EDN: QOUAMY

ВВЕДЕНИЕ

Тионы присутствуют в терпенах, стероидных гормонах, антибиотиках, участвуют в метаболизме веществ в организмах, применяются в фармакологии [1]. Радикальные реакции тионов подробно освещены в работах [2, 3]. В работах [4–13] изучались фотохимия тиосоединений, флуоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обстоятельном обзоре [14] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, циклизации, фотоприсоединений. Детального изучения механизмов фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью поляризации ядер до настоящего времени не проводилось [15, 16].

В данной работе для исследования фотохимических реакций 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона ($C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$)

применялись эффекты ХПЯ, которые позволяют надежно и однозначно определить элементарные стадии радикальных реакций [17–30].

Изучение сигналов ХПЯ при фотолизе тионов — это надежный экспериментальный способ достоверно определить механизм фотореакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона ($C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$), а также промежуточные и конечные продукты.

Ранее, используя эффект ХПЯ, авторам удалось детально установить элементарные акты фотореакции в меркаптанах, причем механизм реакции отличался от общепринятого [31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР конечных продуктов снимали на спектрометре ЯМР Bruker XL90. Опыты по фотолизу проводили в модифицированном датчике ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах 1H и ^{13}C , облучая раствор с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы

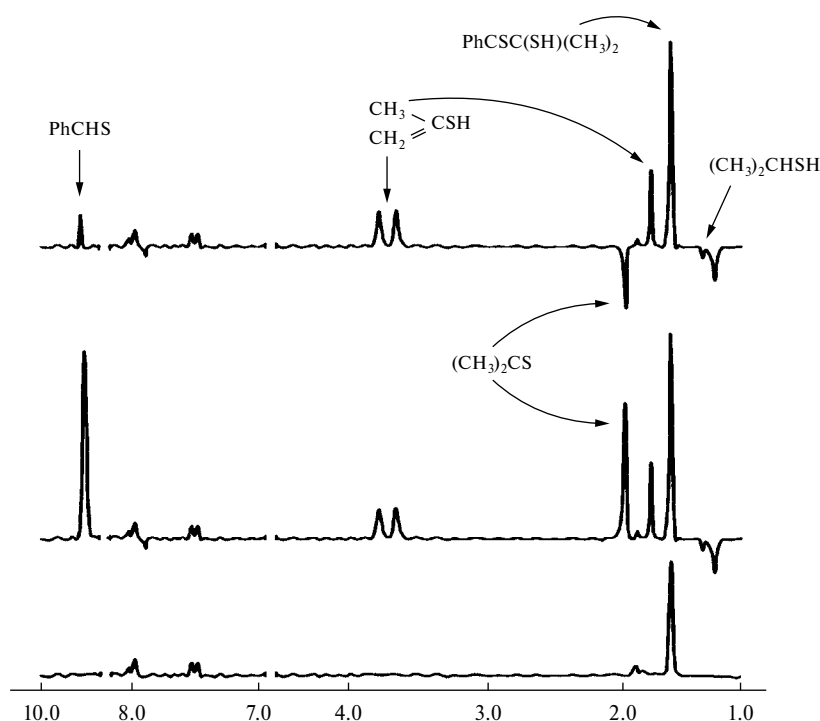


Рис. 1. Спектры ПМР тиона (I): 10^{-2} М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSC}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$ в CD_3CN : при импульсном (верхний) и стационарном (средний) режимах фотоинициирования. Внизу приведен спектр исходного кетона до начала фотолиза.

ДРШ 1000 или ДКсШ-1000 через оптическую систему с набором БС- и ИК-фильтров подавали непосредственно к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали.

Спектры ХПЯ (химической поляризации ядер) регистрировались и при импульсном фотовозбуждении реакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона с использованием различных режимов работы спектрометра. Для этого авторами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи ВЧ импульса спектрометра [32]. При этом длительность светового импульса (порядка 10^{-3} с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте $T_1 > 1$ с. Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность сигналов ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта. При фотолизе тионов использовали фильтр БС-8 с полосой пропускания 440–480 нм, то есть в полосе $n-\pi^*$ -возбуждения тиокетона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ — 26–28 °С.

Реактивы фирмы «Мерк» сертифицированы и проверены мультаядерным ЯМР. Реакции проводили в «х.ч.» дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Растворители отвечали эталонным требованиям и не подвергались дополнительной очистке. Продукты фотореакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона идентифицировали по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . Концентрации тиокетона — $5 \times 10^{-2} - 10^{-3}$ М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фотолизе тиокетона (I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSC}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$ обнаружена ХПЯ на молекулах исходного тиона и продуктах его фотопревращения (рис. 1, 2).

Отнесение линий и знаки ХПЯ протонов приведены в табл. 1, для ХПЯ ^{13}C — в табл. 2.

Полученные результаты по ХПЯ согласуются со схемой фотораспада тиона (1). Схема механизма фотолиза приведена на рис. 3.

Разрыв α -связи возбужденной молекулы тиона (тип Норриш-1) приводит к образованию радикальной пары (РП) в триплетном состоянии, которая частично рекомбинирует и частично диссоциирует с образованием бензальдегида

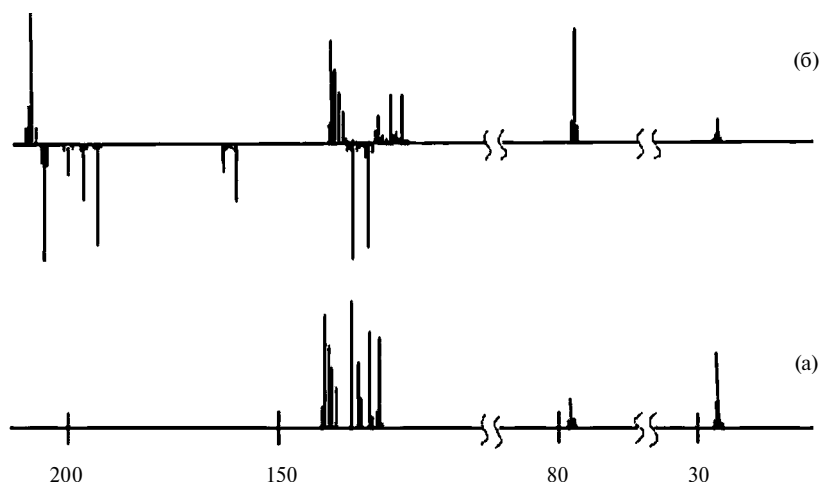


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C . ХПЯ тиона (1); 10^{-1} М в C_6F_6 ; а – темновой спектр; б – стационарный фотолиз.

Таблица 1. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^1H тиона (1) при фотолизе

Продукт	Протон	δ м.д.	Знак ХПЯ
PhCSCSHMe_2	Me	1.48	A
PhCHS	CHS	9.99	A
$\text{CH}_2 = \text{CHS} - \text{Me}$	CH_2	3.99–3.78	A
	Me	1.7	A
Me_2CS	Me	2.1	A
Me_2CS	Me	2.1	E
MeCHSH	Me	1.2; 1.1	AE + E
PhCSCCH(SH)Ph	CH	5.6	E
$\text{Me}_2\text{C(SH)C(SH)Me}_2$	Me	1.43	E

и енола тиацетона. Последний неустойчив и изомеризуется в тиацетон. Поскольку $g_{\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{S}} < g_{\text{Me}\dot{\text{C}}\text{SH}}$ и константа СТВ a_{Me} в радикале $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ положительна, то, по правилу Каптейна, положительной будет и поляризация метильных протонов регенерированной молекулы исходного тиона (1), группы CHS бензальдегида и групп Me, CH_2 енола. Это полностью согласуется с экспериментом (табл. 1).

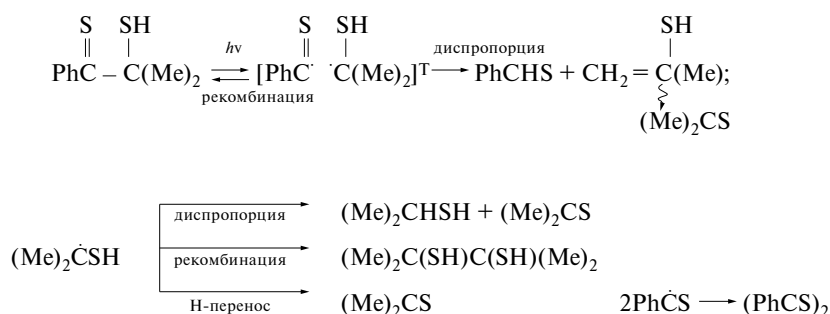
При импульсном фотолизе растворов, когда длительность светового импульса и задержка РЧ-импульса по отношению к световому импульсу намного меньше времени ядерной релаксации в диамагнитных молекулах $\tau \ll T_{\text{In}}$, величина ХПЯ на клеточных продуктах пропорциональна относительным вкладам конкурирующих клеточных реакций. Из экспериментов по импульсному фотолизу (рис. 1в) следует,

что преобладающим направлением клеточных превращений является рекомбинация радикалов, поскольку ХПЯ на метильных протонах регенерируемых молекул тиона (продукт рекомбинации) больше, чем ХПЯ на альдегидных протонах бензальдегида, а также на протонах енола (продукт диспропорционирования).

Радикалы, избежавшие клеточных реакций, имеют ядерную поляризацию противоположного знака и приносят ее в продукты внеклеточных превращений. Рекомбинация радикалов $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ дает пинакон (см. табл. 1), а $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{S}$ ведет к бензилу (см. табл. 2). Метильные протоны пинакона очень слабо поляризованы отрицательно, так как они теряют часть своей поляризации во время диффузии за счет ядерной спин-решеточной релаксации, которая

Таблица 2. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C тиона (1) при фотолизе

Продукт	Ядро ^{13}C	δ м.д.	Знак ХПЯ
$\text{PhCS}(\text{SH})\text{Me}_2$	CS	205.1	Е
	$\dot{\text{C}}(\text{Ph})$	135.5	Е
	$\text{C}(\text{SH})$	77.1	А
	Me	28.3	Е
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{SH})\text{Me}$	CH_2	165	Е
Me_2CS	CS	205.8	А
PhCHS	CHS	191.7	Е
	$\text{C}^1(\text{Ph})$	138.2	Е
	$\text{C}^{6,2}(\text{Ph})$	136	Е
	$\text{C}^4(\text{Ph})$	137.5	Е
$\text{PhCSCH}(\text{SH})\text{Ph}$	CS	199.9	Е
PhCSCSPh	CS	195	А

**Рис. 3.** Схема механизма фотолиза.

в радикалах происходит с коротким характеристическим временем ($T_1 = 10^{-4} - 10^{-5}$ с).

Тиацетон образуется путем изомеризации енола (клеточный продукт), диспропорционирования $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ в объеме и переноса атома водорода молекулам исходного тиона. При изомеризации енола в тиацетон привносится положительная поляризация, а при превращении радикалов в объеме — отрицательная. Поэтому при соотношении клеточного и внеклеточного вкладов суммарная ХПЯ может быть и положительной, и отрицательной.

Действительно, в экспериментах стационарного фотолиза наблюдается положительная поляризация ядер на тиацетоне, а при импульсном фотолизе — отрицательная. Это можно объяснить следующим образом. Из-за спин-решеточной релаксации в радикале вклад отрицательной поляризации мал, и при стационарном режиме фотолиза он подавлен

положительной поляризацией, привносимой при изомеризации клеточного енола. При импульсном фотолизе за время длительности светового импульса (10^{-3} с) изомеризация енола пройти не успевает, поэтому наблюдается отрицательная поляризация, привносимая в тиацетон при превращении радикалов в объеме.

При импульсном фотолизе на альдегидном протоне бензальдегида и протонах енола (в пересчете на одно ядро) наблюдается одинаковая величина ХПЯ. Это означает, что диспропорционирование радикалов в первичной паре происходит только с образованием енола, а не путем переноса H-атома от радикала $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$. Напротив, при диспропорционировании последних радикалов в объеме образование тиацетона происходит не через енол, а в результате прямой реакции. В пользу этого свидетельствуют отсутствие мультиплетного эффекта на еноле при его наличии в спирте (рис. 1б) и отрицательная поляризация тиацетона при наблюдаемой

положительной поляризации енола (импульсный фотолиз, рис. 1в).

Для оценки времени жизни енола в импульсных экспериментах измерена интенсивность сигналов метильных протонов енола как функция временного интервала — между световым и РЧ-импульсами. Интенсивность сигнала ХПЯ уменьшается экспоненциально с характеристическим временем $T = 8$ с, которое определяется как временем жизни енола (T_e), так и временем ядерной спин-решеточной релаксации (T_{1n}). Следовательно, время изомеризации енола при настоящих условиях — порядка 8 с.

Таким образом, с помощью эффекта ХПЯ на ядрах ^1H и ^{13}C изучен механизм разложения α -тиокетона; установлено, что первым актом является разрыв связи С—С-типа Норриш-1 триплетно возбужденной молекулы тиона с последующим образованием триплетной РП. Используя правила Каптейна, определили элементарные акты радикальных фотопревращений тиона. Для развития настоящей работы в дальнейшем представляет интерес определить количественно вероятности конкурирующих процессов в РП.

Радикальный механизм фоторазложения 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона включает очень важную стадию — регенерацию исходного тиона в первичной радикальной паре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
- Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.
- Кондрор И.И. Новые радикальные реакции серосодержащих соединений. Дис. док. хим. наук. М.: ИНЭОС, АН СССР. 1985. 303 с.
- Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A. et al. // Tetrahedron Lett. 1993. № 34. P. 873.
- Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // Pure Appl. Chem. 1996. № 68. P. 869.
- Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. № 118. P. 2799.
- Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1986. № 9. С. 1992.
- Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К. и др. // Там же. 1985. № 8. С. 1780.
- Zong-Y.L., Hu J.-W., Huang C.-H. et al. // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141 (25). P. 9885.
- Lévesque S., Gendron D., Bérubé N. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118 (8). P. 3953.
- Nithyanandhan J., Murthy V.S.N. Maddipatla, Prabhakar R. et al. // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. V. 114 (45). P. 14320. <https://doi.org/10.1021/jp911698s>
- Szymanski M. // The Journal of Physical Chemistry A. 1998. V. 102 (4). P. 677. <https://doi.org/10.1021/jp9723978>
- Newman A.K., Henry A.M. et al. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2022. V. 21 (3). P. 303–318.
- Coyle J.D. // Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds. 1985.
- Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Подопригора А.Г., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1679.
- Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Савельев Е.Н. // Там же. 2023. Т. 97. № 3. С. 434.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565.
- Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. of Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
- Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
- Johson J., Inbaraj R.J. // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
- Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
- Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
- Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L. // The J. of Phys. Chemistry. 2015.
- Wang Y., Yan B., Wang T. // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
- Мищенко О.Г. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
- Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. // J. of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
- Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физика. 2012. № 11. С. 14.

30. *Gust D., Moore T. A., Moore A. L. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
31. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // Изв. АН. Сер. Химия. 2018. № 8. С. 1364.
32. *Порхун В.И.* // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
13. *Abraham K., Newman A., Ava M., Henry J., Jose P., Madriaga A. et al.* // Photochemical and Photobiological Sciences. 2022. 21 (3). 303–318.
14. *Coyle J.D.* // Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds. 1985.
15. *Porkhun V.I., Kuznetsova N.A., Podoprigora A.G., Gonik I.L.* // J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 11. P. 1679.
16. *Porkhun V.I., Kuznetsova N.A., Saveliev E.N.* // J. Phys. Chem. 2023. V. 97. № 3. P. 434.

REFERENCES

1. *Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salihov K.M.* Magnetic and spin effects in chemical reactions. Novosibirsk: The Science, 1978. 296 p.
2. *Chemistry of organic sulfur compounds. General issues* / Ed. by L.I. Belenkij. M.: Chemistry, 1988. P. 329.
3. *Kondror I.I.* New radical reactions of sulfur-containing compounds. Dis. doc. chem. Sciences. Moscow: INEOS, Academy of Sciences of the USSR. 1985. P. 303.
4. *Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A., Reginata G., Ricci F.* // Tetrahedron Lett. 1993. № 34. P. 873.
5. *Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K.* // Pure Appl. Chem. 1996. № 68. P. 869.
6. *Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. № 118. P. 2799.
7. *Frolov Yu.L., Sinegovskaya L.M., Keyko V.V. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 1986. № 9. P. 1992–1998.
8. *Frolov Yu.L., Sinegovskaya L.M., Gusarova N.K. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 1985. № 8. P. 1780–1784.
9. *Zong-Ying Liu, Jiun-Wei Hu, Chun-Hao Huang et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2019. 141 (25). 9885–9894.
10. *Simon S., Lévesque, David D., Gendron, Nicolas N., Bérubé et al.* // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. 118 (8). 3953–3959.
11. *Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N., Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. 114 (45). 14320–14328.
12. *Marian M., Szymanski* // The Journal of Physical Chemistry A. 1998. 102 (4). 677–683.
17. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 2019. № 3. P. 565.
18. *Leshina T.V., Polyakov N.E.* // Journal of physical chemistry. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
19. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sharkeovich I.V.* // J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 6. P. 1001.
20. *Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K.* // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
21. *Johson J., Inbaraj R.J.* // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
22. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L.* // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 10. P. 1663.
23. *Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R.* // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
24. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
25. *Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L.* // The Journal of Physical Chemistry. 2015.
26. *Wang Y., Yan B., Wang T.* // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
27. *Mischenko O.G.* // Journal of general chemistry. 2008. V. 78. № 11. P. 1867.
28. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P.* // Journal of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
29. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2012. № 11. P. 14.
30. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
31. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 2018. № 8. P. 1364.
32. *Porkhun V.I.* // Izv. vuzov. Instrumentation. 2010. V. 53. № 10. P. 65–68.