

Радикальные пары в окислительно-восстановительных реакциях с участием пространственно-затрудненных хинонов и фенолов[†]

А.И.Прокофьев

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Обобщены результаты исследований окислительно-восстановительных реакций с участием пространственно-затрудненных хинонов и пирокатехинов (фенолов), протекающих в стеклообразных и монокристаллических матрицах. Установлено, что при действии света на такие системы происходит перенос атома водорода или электрона от фенола к хинону, сопровождающийся образованием радикальных пар — двух парамагнитных частиц, находящихся в триплетном состоянии. При исследовании этих превращений в монокристаллических матрицах удалось разделить механизмы переноса электрона и атома водорода. Показано, что возможен также синхронный перенос двух атомов водорода с двух молекул пространственно-затрудненного фенола на *o*-бензохинон.

Библиография — 39 ссылок.

Оглавление

I. Введение	806
II. Радикальные пары феноксильных радикалов в замороженных растворах	807
III. Особенности фотовосстановления хинонов в органических монокристаллах — донорах водорода	809
IV. Другие хиноидные системы в реакциях переноса атома водорода в монокристаллах фенолов	811
V. Аномальная релаксация в спектрах ЭПР радикальных пар	815
VI. Заключение	815

I. Введение

Простейшие хиноны можно рассматривать в качестве модельных систем биологически важных хиноидных соединений (пластохинонов, убихинонов, витамина К, флавинадениндинуклеотида и др.). В этом отношении несомненный интерес представляет изучение фотохимии хинонов, что связано с выяснением их роли как акцепторов электронов в процессе фотосинтеза. Так, при фотовосстановлении хинонов образуются семихинонные радикалы — активные частицы в реакциях переноса электрона в биологических системах. При исследовании реакций фотовосстановления в жидкой фазе применяют методы импульсного фотолиза с оптической регистрацией промежуточных продуктов и химически индуцированной динамической поляризации электронов и ядер, а при исследовании этих реакций в твердой фазе — метод ЭПР. И хотя информация, полученная с использованием метода спектроскопии ЭПР в твердой фазе, существенно обеднена из-за неусредненных вращательной подвижностью анизотропных диполь-дипольных электрон-ядерных взаимодействий, тем не менее изучение твердофаз-

ных процессов и идентификация образующихся в этих процессах радикальных частиц представляет особый интерес.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследований, посвященных твердофазному фотовосстановлению хинонов и хиноноподобных систем пространственно-затрудненными фенолами.

Характерной особенностью пространственно-затрудненных фенолов и их производных является легкость, с которой они вступают в окислительно-восстановительные реакции с образованием относительно стабильных радикалов. Применение радиоспектроскопических методов дало мощный импульс изучению строения и реакционной способности радикалов феноксильного типа, а также способствовало развитию химии этого класса соединений, результатом чего явилось получение металлокомплексов с парамагнитными лигандами.^{1,2} Достаточно высокая стабильность феноксильных радикальных частиц и относительная простота их спектров ЭПР позволили на основе анализа сверхтонкой структуры (СТС) спектров решать самые разнообразные структурные и кинетические задачи.^{2–4} Все это сделало систему пространственно-затрудненные фенолы — хиноны удобной моделью для изучения реакций фотоокисления методом ЭПР.

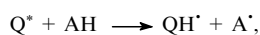
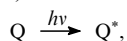
УФ-облучение ароматических кетонов в присутствии доноров водорода или электрона приводит к восстановлению карбонильных групп.^{5–7} В 1958 г. Портер⁸ при обсуждении элементарного акта переноса атома Н от донора атомов водорода (АН) к возбужденному хинону (Q*) предложил два

А.И.Прокофьев. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН. Телефон: (095) 135 – 9363. Область научных интересов: спектроскопия ЭПР, исследование динамических процессов в парамагнитных комплексах и свободных радикалах.

Дата поступления 15 января 1999 г.

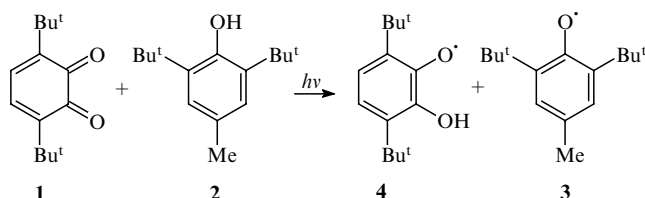
[†] Посвящается светлой памяти профессора Я.С.Лебедева.

возможных варианта этого процесса: 1) перенос атома водорода как целого (одностадийный процесс) и 2) перенос сначала электрона, а затем протона (двухстадийный процесс).



В ряде случаев зарегистрировано образование как нейтральных, так и ион-радикальных интермедиатов в подобных системах и показан независимый характер их образования и темновой гибели. Этот факт свидетельствует об исключительном своеобразии твердофазных реакций такого типа.

При облучении раствора 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (1, 3,6-Q) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (2) в толуоле или CCl_4 происходит фотоперенос атома H от фенола 2 к бензохинону 1, сопровождающийся образованием 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксильного (3) и 3,6-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифеноксильного (4, 3,6-SQH $^\bullet$) радикалов, о чем однозначно свидетельствует СТС спектра этих частиц (рис. 1, а).



В то же время при облучении хинона 1 в присутствии аминов зарегистрировано образование семихинонных (SQ) анион-радикалов.⁹

Бирадикалы, возникающие при фотолизе системы хинон 1–фенол 2 при 77 К, находятся в триплетном состоянии, о чем свидетельствует СТС их спектров ЭПР (рис. 1, б, в).

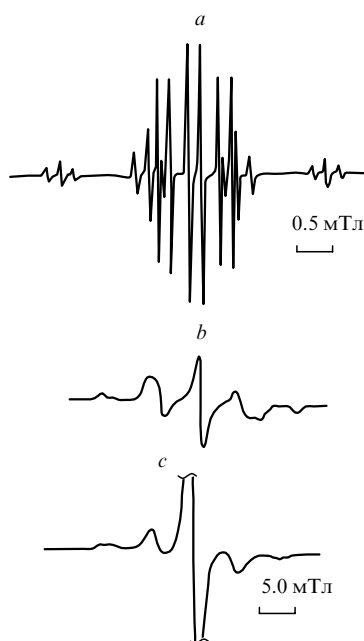


Рис. 1. Спектры ЭПР раствора 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона (1, 3,6-Q) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (2) в CCl_4 (УФ-облучение, 30°C) (а) и радикальных пар 3,6-Q + NEt_3 (б) и 3,6-Q + фенол 2 (в) в твердой фазе (толуол, 77 К).

Аналогичная картина наблюдается и при эффективном диполь-дипольном взаимодействии неспаренных электронов двух монадиальных частиц, находящихся в твердой фазе на расстоянии до 7–10 Å относительно друг друга (радикальные пары).

Теоретическое рассмотрение систем в триплетном состоянии используется для экспериментального определения параметров нулевого расщепления (D и E) из линий тонкой структуры, отвечающих разрешенным переходам ($\Delta m_S = 1$).¹⁰ Параметр D (в мТл) в приближении точечных диполей зависит от расстояния между радикальными центрами: $D = 3g\beta/r_{cp}^3$, где g — фактор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, r_{cp} — среднее расстояние между неспаренными электронами. В этом приближении r определяется в виде $r_{cp}(\text{Å}) = 14.06 D^{-1/3}$. Что же касается параметра E , то при отсутствии аксиальной симметрии $E \neq 0$, а при ее наличии $E = 0$. В последнем случае система должна иметь, как минимум, ось третьего порядка.

Регистрируемое поглощение ($\Delta m_S = 1$, $g = 2$), обусловленное переориентацией одного электронного спина во внешнем магнитном поле (H) и в поле другого электрона радикальной пары (РП), анизотропно по своей природе. Поэтому для хаотически ориентированных РП выделяют две компоненты, отвечающие РП, ориентированным вдоль направления H , — параллельную ($D_{||}$) и перпендикулярную ($D_{\perp}$), причем $D_{||} \approx 2D_{\perp}$.

В спектрах ЭПР триплетных систем многократно зафиксированы и запрещенные переходы ($\Delta m_S = 2$) в области $g = 4$ (сигнал половинного поля), интенсивность которых растет с уменьшением расстояния между электронными спинами. Сигнал $\Delta m_S = 2$ изотропен по своей природе, поскольку отвечает переориентации в поле H сразу двух электронов в РП.

Детальный анализ спектров ЭПР, возникающих при фотолизе монокристаллов фенолов, допированных хинонами и подобными им соединениями, позволил обнаружить принципиально новые типы реакций в твердой фазе: синхронный перенос двух атомов водорода от монокристаллической фенольной матрицы к хинону, эстафетную передачу атома водорода в системе 2,6-ди-*трет*-бутилфенол–2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-хинондиазид, туннельный перенос атома водорода в темновой реакции гибели РП в монокристалле 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, допированном 2,6-ди-*трет*-бутилиминохиноном.

Обнаруженные по различию насыщения отдельных линий тонкой структуры эффекты аномальной релаксации РП оказались полезными при исследовании химической поляризации ядер в жидких растворах систем рассмотренного типа. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов фенолов позволил в ряде случаев определить конкретные пути обратного переноса атома водорода в темновой реакции гибели РП. Анализ кинетических кривых гибели РП показал возможность внутримолекулярной миграции атома водорода в семихинонных радикалах.

Таким образом, детальное исследование спектральных и релаксационных характеристик РП дает дополнительную информацию о природе возникающих РП и механизме процессов, приводящих к их возникновению.

II. Радикальные пары феноксильных радикалов в замороженных растворах

Особенности твердофазного фотопереноса атома водорода в замороженных растворах исследованы на примере системы 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (5)–3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон (1).¹¹ Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при фотолизе фенола 5 и хинона 1 в вазелиновом масле при 77 К, свидетельствуют о наличии двух типов РП: РП $_1$ с $r_{cp} = 5.4 \text{ Å}$ и РП $_2$ с $r_{cp} = 6.3 \text{ Å}$ (рис. 2). При этом линии, отвечающие компоненте $D_{\perp}$ РП $_1$ совпадают с

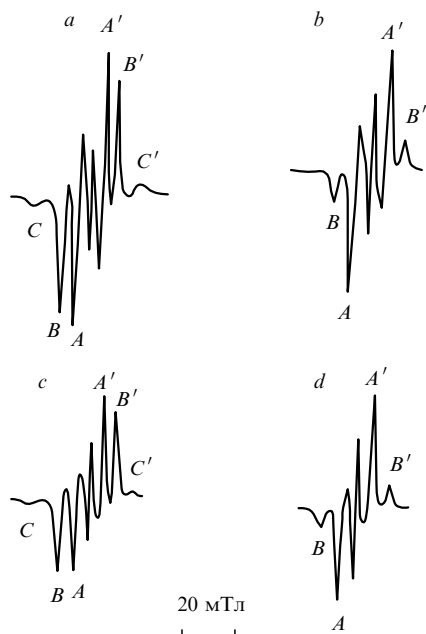


Рис. 2. Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся после 10 мин облучения при 77 К замороженного раствора 3,6-**Q** и 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола (**5**) в вазелиновом масле светом с длиной волны 365–450 нм (*a, b*) и после 6 мин отжига образцов при 133 К (*c, d*).

Спектры записаны при мощности СВЧ-излучения 150 (*a, c*) и 0.2 мВт (*b, d*).

линиями компоненты $D_{\parallel}$ РП₂. Показано, что статическое насыщение линии РП₁ происходит значительно труднее, чем линии РП₂ (рис. 3), что обусловлено эффективной релаксацией в РП₁ за счет более сильного спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов. Найдено, что накопление РП₁ и РП₂ при фотоллизе светом с длиной волны 365–460 нм происходит симбатно, однако их предельные концентрации (77 К) относятся как 1 : 4. Наличие двух типов РП в исследуемой системе обусловлено образованием «сэндвичевых» комплексов донорно-акцепторного типа (рис. 4) между хиноном **1** и фенолом **5** (данные ЯМР), в которых расстояния между атомами кислорода ОН-группы фенола **5** и двух карбониль-

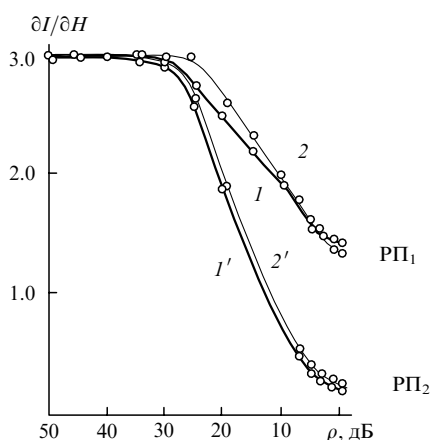


Рис. 3. Зависимость насыщения РП₁ (*1, 2*) и РП₂ (*1', 2'*), образующихся при облучении растворов 3,6-**Q** + 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола (**5**) (*1, 1'*) и 3,6-**Q** + дейтерированный по ОН-группе 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол (*2, 2'*) в вазелиновом масле, от мощности СВЧ-излучения (ρ).

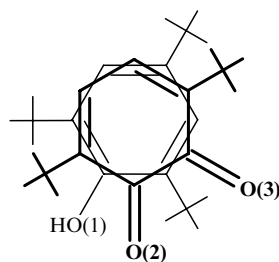
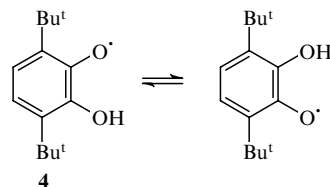


Рис. 4. Предполагаемое строение комплекса хинона **1** с фенолом **5**.

ных групп хинона **1** (O(1)...O(2) и O(1)...O(3)) заметно различаются. Кроме того, учет электрического дипольного взаимодействия атомов кислорода ОН-группы фенола **5** и карбонильных групп хинона **1** в сэндвичевом комплексе (рис. 4) показывает, что относительная глубина ловушки для протона у атома O(2) на 0.2 ккал·моль⁻¹ больше, чем у атома O(3). В результате устанавливаются равновесные концентрации РП₁ и РП₂ в отношении ~1 : 4, что согласуется с экспериментом. Для образующегося гидроксифеноксильного радикала **4** характерна внутримолекулярная миграция атома водорода между атомами кислорода с частотой $\nu \approx 10^9$ с⁻¹ (при 300 К) или $\nu \approx 10^3$ с⁻¹ (при 77 К), что существенно меньше временной шкалы ЭПР ($10^{-6} - 10^{-10}$ с).¹²



Это приводит к раздельной регистрации спектров РП₁ и РП₂.

Исследование темновой реакции гибели РП₁ и РП₂ показало, что оба типа пар гибнут одинаково и кинетика этого процесса носит ступенчатый характер; это, по-видимому, обусловлено неоднородностью матрицы. Симбатный характер накопления и гибели РП₁ и РП₂, очевидно, связан с внутримолекулярной миграцией атома Н в гидроксифеноксильном радикале, которая обуславливает кинетическую взаимосвязь состояний, определяющих существование обеих пар. Многократное проведение циклов генерации и последующей темновой гибели пар не приводит к расходованию исходных реагентов, что указывает на наличие только двух процессов в этих и подобных системах: фотопереноса атома водорода от фенола к хинону и его обратного перехода в темновом режиме.

В работах^{13,14} проведено детальное исследование структуры РП, образующихся в системе хинон **1**–3,6-ди-*tert*-бутил-1,2-дигидроксibenзол (**6**, 3,6-QH₂) в застеклованных растворах при 77 К, в зависимости от природы растворителя (табл. 1) и длины волны падающего света. Так, при облучении этой системы светом с $\lambda = 365 - 500$ нм происходит фотоперенос атома водорода с образованием трех типов нейтральных РП,[‡] отличающихся параметрами тонкой структуры. Кинетические характеристики накопления и гибели всех этих типов РП идентичны, что обусловлено внутримолекулярной миграцией атома Н в феноксильном радикале 3,6-SQH[•] и, следовательно, нивелировкой кривых накопления и гибели РП.

[‡] В растворе хинон **1** и пирокатехин **6** дают комплексы донорно-акцепторного типа,¹³ при этом фотоперенос атома Н формально приводит к четырем типам РП (в каждом гидроксифеноксильном радикале в общем случае возможны четыре варианта локализации двух атомов Н на четырех атомах О, но у двух из них параметры D совпадают).

Таблица 1. Величины констант D (в мТл) тонкой структуры для нейтральных и ион-радикальных ($D^{\text{и}}$) пар, образующихся при облучении системы хинон **1**–пирокатехин **6** светом с $\lambda = 480\text{--}650$ нм в различных растворителях.

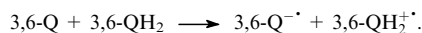
Растворитель	$D_1 (C, C')$ ^a	$D_2 (B, B')$ ^a	$D^{\text{и}}$	$\Delta D^{\text{и}}$ (см. ^b)
3-Метилгексан	25.7	14.6	22.5	0.5
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	24.2	14.2	21.1 ^c	0.9
Толуол	24.9	14.3	—	0.5
Четыреххлористый углерод	23.1	12.5	22.9	—
Пентан	25.5	14.2	22.0	0.9
Гексан	24.5	13.4	21.5	1.6
Гептан	24.7	13.9	20.9	0.9
Октан	23.5	12.4	21.4	0.7
Нонан	23.5	13.1	20.3	0.7
Декан	23.2	12.3	21.3	1.2
Тридекан	23.8	13.1	20.5	1.4
Бензол	23.3	13.2	21.0	0.6
Хлорбензол	23.0	13.4	21.7	1.1
Бромбензол	24.5	13.9	21.0	0.5
Дихлорэтан	24.1	13.8	20.5	0.8
<i>m</i> -Этилтолуол	21.5	12.1	22.4	1.2
Тетраметилсилан	23.8	13.3	20.9	1.3
Декалин	23.3	12.6	—	0.9

^a D_1 и D_2 — Константы диполь-дипольного взаимодействия для нейтральных РП с перпендикулярными компонентами C, C' и B, B' .

^b $\Delta D^{\text{и}}$ — Изменение $D^{\text{и}}$ за 30 мин темнового отжига при 77 К.

^c В этом случае удалось измерить величину E , которая оказалась равной 0.47 мТл.

Однако при облучении этой системы светом с длиной волны 480–650 нм, помимо указанных типов пар, возникает еще один, имеющий промежуточное значение D и отвечающий ион-радикальной паре, образующейся в результате фотопереноса электрона:



Кинетическая стабильность РП этого типа намного меньше (рис. 5), чем нейтральных.

Существенной особенностью ион-радикальных пар является отсутствие периода индукции на кривых их накопления, что позволило сделать вывод о независимости образования нейтральных и ион-радикальных пар, т.е. о параллельности этих двух процессов.^{14,15} Основным доводом в пользу предложенного механизма образования нейтральных и ион-радикальных пар является увеличение относительного фотовыхода ионных РП по сравнению с нейтральными (рис. 6) при увеличении длины волны падаю-

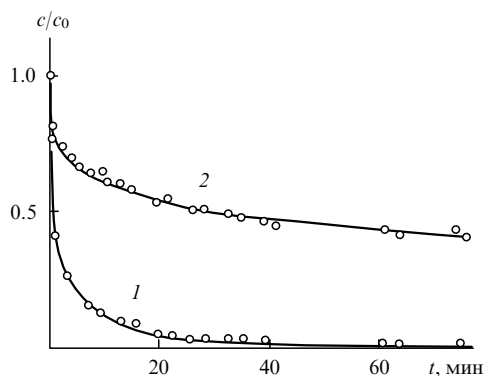


Рис. 5. Кинетические кривые гибели ионных (1) и нейтральных (2) радикальных пар в 3-метилгексане.

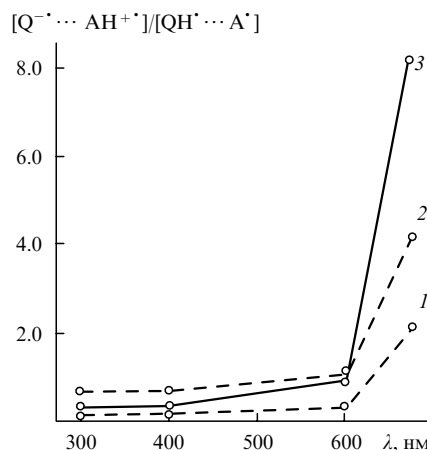


Рис. 6. Зависимость относительного фотовыхода ион-радикальных пар $[Q^{\cdot-} \cdots AH^{\cdot+}]/[QH^{\cdot+} \cdots A^{\cdot-}]$ в различных растворителях от длины волны возбуждающего света. По оси абсцисс отложена величина λ , соответствующая максимуму полосы пропускания набора свето-фильтров (полуширина полосы пропускания составляла 50 нм); 1 — толуол, 2 — 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 3 — 3-метилгексан.

щего света (λ). Аналогичные результаты получены при фотовосстановлении *n*-бензохинона в этанольном растворе при комнатной температуре.¹⁶ Длинноволновая граница генерации нейтральных семихинонных радикалов составляет 450 ± 10 нм, а ион-радикалов — 580 ± 10 нм.¹⁶ Следовательно, для переноса атома водорода необходимо облучение в более короткой волновой области, чем для переноса электрона. Эта особенность ионных РП, по-видимому, связана с образованием комплексов донорно-акцепторного типа, в которых облегчен процесс одноэлектронного фотопереноса.¹⁷

III. Особенности фотовосстановления хинонов в органических монокристаллах — донорах водорода

Допирование монокристаллических фенольных соединений стерически затрудненными хинонами позволило создать новые интересные системы, характеризующиеся особым поведением при фотооблучении. В работе¹⁸ были получены монокристаллы 3,6-QH₂, допированные 3,6-Q (10^{-2} моль·л⁻¹), и исследованы спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при облучении этой системы светом с длиной волны $\lambda = 425\text{--}475$ нм при 77 К. На рис. 7 приведены спектры ЭПР монокристаллического 3,6-QH₂, допированного 3,6-Q (рис. 7, а), и поликристаллического образца, полученного из расплава соответствующих монокристаллов (рис. 7, б, в). Расчетное значение параметра $D = 28.6 \pm 0.4$ мТл для этой системы отвечает среднему расстоянию между неспаренными электронами $r_{\text{ср}} = 4.6$ Å.

Совпадение компонент $D_{\parallel}$ короткоживущих и стабильных РП указывает на близость их значений $r_{\text{ср}} \approx 4.6$ Å. Существенное различие в стабильности рассматриваемых РП дает возможность отнести короткоживущие РП к ион-радикальным ($AH^{\cdot+} + Q^{\cdot-}$), образующимся в результате фотопереноса электрона. Стабильные РП ($A^{\cdot+} + SQH^{\cdot-}$) образуются в результате фотопереноса атома H. Как и в застеклованных растворах (см. раздел II), длинноволновый предел образования стабильных РП составляет 460 ± 15 нм, а ион-радикальных — 560 ± 15 нм. Следует отметить, что при облучении образца в течение 2 ч светом с $\lambda = 475$ нм практически не наблюдается образования стабильных РП. Анализ спектров ЭПР радикальных пар показывает, что ион-радикальные пары составляют 99.9%, причем их последующая темновая гибель идет без конверсии в стабильные нейтраль-

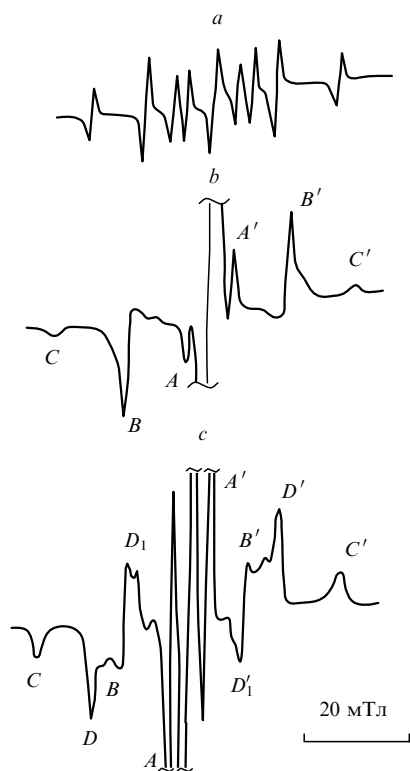


Рис. 7. Спектры ЭПР монокристалла 3,6-QH₂, допированного 3,6-Q (10^{-2} моль · л⁻¹) (a), и поликристаллического образца, полученного из расплава соответствующих монокристаллов (b, c). a — Монокристаллический образец через 10 мин после облучения светом с длиной волны 425–475 нм; b — поликристаллический образец через 10 мин после облучения; c — поликристаллический образец в ходе облучения в резонаторе спектрометра ЭПР.

Компоненты A, A' могут быть приписаны РП с $D = 7.5 \pm 0.2$ мТл и $r_{\text{ср}} = 7.2$ Å, B, B' — перпендикулярным компонентам $D_{\perp}$, C, C' — параллельным компонентам $D_{\parallel}$. Дополнительные короткоживущие компоненты D, D' и D₁, D'₁ принадлежат РП с $E = 0$. Параллельные компоненты короткоживущих РП совпадают с таковыми для стабильных РП.

ные РП.¹⁵ Эти данные подтверждают выводы о независимости двух механизмов фотовосстановления возбужденного 3,6-Q, полученные на примере застеклованных растворов.

Монокристаллы 3,6-QH₂ были исследованы методом РСА.¹⁹ Найдено, что они имеют тетрагональную структуру (пространственная группа $I4_1/a$). Анализ упаковки молекул 3,6-QH₂ в кристалле свидетельствует о том, что молекулы пирокатехина образуют спираль относительно оси четвертого порядка (4₁) (рис. 8), причем они повернуты друг относительно друга на 90°.

Чтобы сопоставить данные РСА с результатами спектроскопии ЭПР, рассчитали параметры нулевого расщепления D и E для случая, когда одна молекула 3,6-QH₂ заменена на 3,6-Q и два идентичных радикала 3,6-SQH' образуются под действием облучения. Значения D вычисляли для разных пар соседних молекул по методу, описанному в работе²⁰. Значения спиновой плотности на различных атомах в радикале 3,6-SQH' взяли из работы²¹, где они даны с погрешностью в 15%. Перенос атома H (см. рис. 8) может быть реализован по каналам O(1)–O(1') и O(1)–O(2'). Для канала O(1)–O(1') расчетное значение D составляет 33.55 мТл, а для канала O(1)–O(2') — 33.4 мТл. Эти величины практически совпадают и отличаются от экспериментального значения на 14% ($D_{\text{эсп}} = 28.6$ мТл). Поскольку распределение спиновой плотности в 3,6-SQH' оценено с той же погрешностью, согласие между теоретическим и экспериментальным значением D

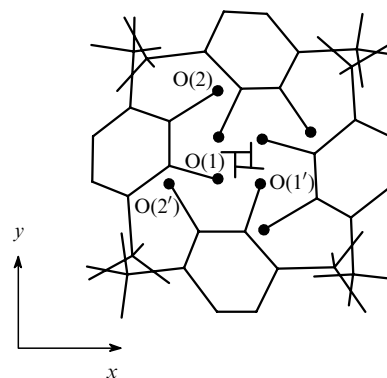


Рис. 8. Фрагмент проекции элементарной ячейки 3,6-QH₂ на плоскость xy .

можно считать удовлетворительным. Из сопоставления теоретических и экспериментальных угловых зависимостей $D(\theta)$ (θ — угол между осью x (рис. 8) и направлением внешнего магнитного поля H (кристалл вращается вокруг оси 4-го порядка)) было показано, что канал O(1)–O(2') переноса атома H более эффективен.¹⁹

Интерес к фотопроцессам в монокристаллических матрицах обусловлен тем, что монокристаллы пространственно-затрудненных фенолов, допированные хинонами, обладают различными кристаллической структурой и параметрами элементарной ячейки в зависимости от строения фенола. Это, в свою очередь, определяет своеобразие фото- и темновых процессов переноса атома H в каждом конкретном случае.

Известно, что в некоторых окислительно-восстановительных процессах перенос двух электронов может происходить в одном элементарном акте.²² Развитие исследований^{13, 23, 24} переноса атомов H в монокристаллах пространственно-затрудненных фенолов, допированных хинонами, показало возможность синхронного переноса двух атомов H от фенольной монокристаллической матрицы к хинонам. На рис. 9, a представлены спектры ЭПР, наблюдаемые при фотооблучении ($\lambda = 285\text{--}470$ нм) монокристалла 2,6-ди-

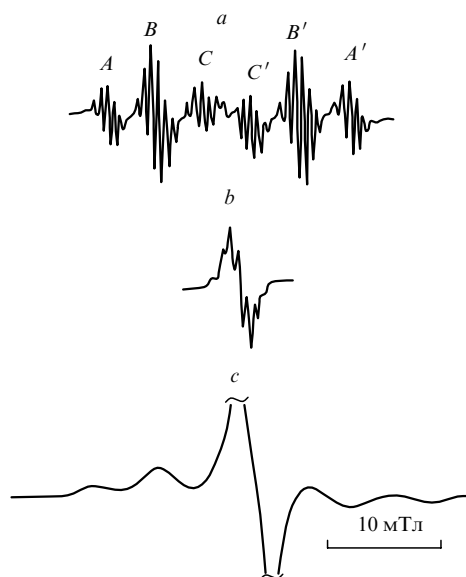
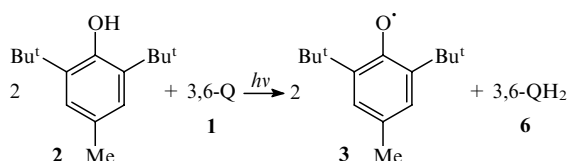


Рис. 9. Спектры ЭПР монокристалла фенола **2**, допированного 3,6-Q (10^{-3} моль · л⁻¹) (a) (b — запрещенный сигнал монокристалла фенола **2** ($\Delta m_S = 2$) в половинном поле), и поликристаллического образца (c).

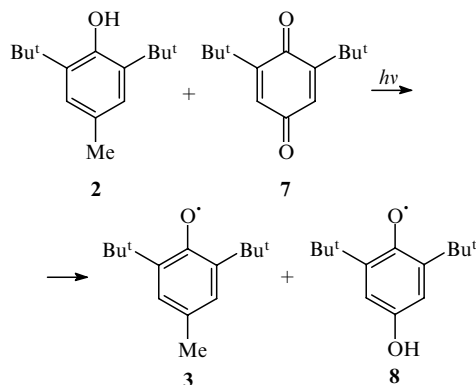
трет-бутил-4-метилфенола, допированного 3,6-Q. Визуально монокристаллы фенола **2** имеют ось 2-го порядка (ось *z*) и две параллельные этой оси грани, вдоль которых выбрана ось *y*. Спектральная картина, представленная на рис. 9, *a*, соответствует направлению внешнего магнитного поля *H* вдоль оси *z*. Шесть групп линий тонкой структуры образующихся РП содержат линии СТС, которые однозначно свидетельствуют о взаимодействии неспаренных электронов с протонами двух эквивалентных метильных групп двух феноксильных радикалов **3**, находящихся в паре. Каждая компонента тонкой структуры содержит семь линий с биномиальным распределением интенсивностей с $a_{\text{H}}^{\text{Me}} = 0.53$ мТл. Такая картина может быть обусловлена только переносом двух атомов Н от двух молекул фенола **2** матрицы к хинону **1**:



Запрещенный сигнал ($\Delta m_S = 2$), изотропный по своей природе, также содержит семь линий (рис. 9, *b*) от двух эквивалентных метильных групп. Величина константы СТС в этой системе в 2 раза меньше, чем в исходном радикале, находящемся в растворе ($a_{\text{H}}^{\text{Me}} = 10.7$ мТл), что также доказывает существование двух феноксильных радикалов **3** в триплетном состоянии. Другими словами, наряду с диполь-дипольным взаимодействием двух неспаренных электронов, приводящим к возникновению линий тонкой структуры, наблюдается их сильное изотропное обменное взаимодействие за счет перекрытия волновых функций неспаренных электронов.²⁵ Шесть групп линий тонкой структуры (*A, A'*, *B, B'* и *C, C'*) в монокристалле фенола **2** указывают на три варианта ориентации трех РП относительно внешнего магнитного поля *H*, в то же время в поликристаллической матрице этого образца (рис. 9, *c*) наблюдается только один тип РП с $D = 15.8 \pm 0.3$ мТл ($r_{\text{cp}} = 5.4$ Å).

Спектральная картина полностью повторяется в системе фенол **2**–3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон (3,5-Q). Таким образом, здесь также можно утверждать о переносе двух атомов Н от двух молекул фенола **2** к хинону 3,5-Q, сопровождающемся образованием двух феноксильных радикалов **3**, находящихся в паре.

Фотооблучение той же монокристаллической фенольной матрицы, допированной 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохиноном (**7**, 2,6-Q), приводит к спектральной картине, в которой компоненты тонкой структуры трех типов РП содержат СТС только от одной метильной группы (квадруплет с соотношением 1:3:3:1, $a_{\text{H}}^{\text{Me}} = 0.53$ мТл) (рис. 10). Это однозначно указывает на перенос только одного атома Н.



Следует отметить, что параметр *D* (13.4 мТл) в данном поликристаллическом образце заметно меньше, чем в образ-

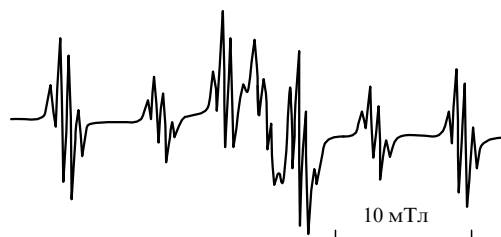


Рис. 10. Спектр ЭПР облученного монокристалла фенола **2**, допированного 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохиноном.

це, допированном 3,6-Q, что указывает на принципиально разную геометрию относительного расположения молекул соответствующего хинона и фенола **2** в этих системах.

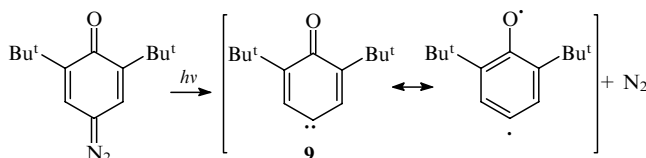
Возникает вопрос о механизме фотопереноса двух атомов Н в системе фенол **2**–3,6-Q. Показано, что кривые накопления РП в этой системе пропорциональны интенсивности облучения, т.е. процесс переноса двух атомов Н не является двухквантовым. Кроме того, длинноволновая граница образования РП в монокристалле фенола **2**, допированного 3,6-Q, лежит в пределах от 290 до 330 нм, в то время как в стеклообразных растворах, где реализуется перенос одного атома Н, длинноволновая граница образования РП составляет 560–630 нм, что свидетельствует о существенно меньшей (в 1.7–2.2 раза) энергии, требуемой для фотопереноса одного атома Н. Отметим, что длинноволновая граница образования РП в системе монокристалл фенола **2**–2,6-Q, где имеет место фотоперенос одного атома Н, заметно выше $\lambda = 390$ –445 нм. Все эти данные свидетельствуют в пользу одноквантового механизма фотопереноса двух атомов Н в системе монокристалл фенола **2**–3,6-Q (или 3,5-Q). Тем не менее основным доказательством одноквантового процесса является близость выходов РП во всех трех системах (фенол **2**–3,6-Q, фенол **2**–3,5-Q и фенол **2**–2,6-Q). Иными словами, эффективность фотопереноса одного и двух атомов Н примерно одинакова. В случае двухквантового процесса эффективность фотопереноса двух атомов Н должна быть существенно ниже.

При исследовании кинетики гибели РП во всех трех системах найдено, что она носит экспоненциальный характер и одинакова в системах фенол **2**–3,6-Q и фенол **2**–3,5-Q ($k = 10^4$ с⁻¹, $E_a = 23.8$ кДж·моль⁻¹), но сильно отличается от кинетики гибели РП в системе фенол **2**–2,6-Q ($k = 10^8$ с⁻¹, $E_a = 22.8$ кДж·моль⁻¹). Очевидно, что гибель РП происходит за счет обратимого темнового переноса атомов Н.

Таким образом, показано, что фотоперенос двух атомов Н требует значительно большей энергии возбуждения, и этот акт происходит в результате поглощения одного кванта фотоизлучения.

IV. Другие хиноидные системы в реакциях переноса атома водорода в монокристаллах фенолов

Интерес к использованию 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-хинондиазида (2,6-QN) как потенциального акцептора атома Н от фенольных доноров водорода связан с тем, что 2,6-QN при фотооблучении распадается на карбен **9** (2,6-SQN) и молекулярный азот.^{26–28}



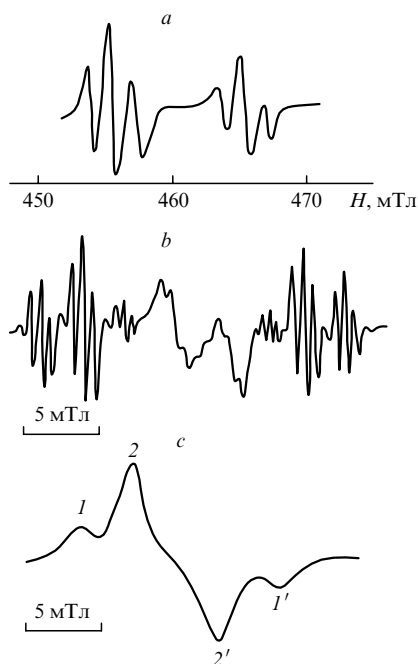
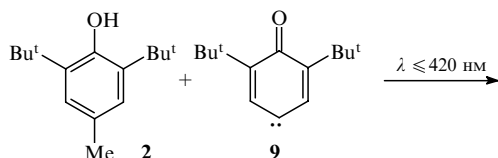


Рис. 11. Спектры ЭПР карбена **9** (a), радикальной пары, возникающей при облучении монокристалла фенола **2**, допированного 2,6-QN, (77 K) (b), и поликристаллического образца, полученного из расплава монокристаллов фенола **2** и 2,6-QN (c). 1, 1' — перпендикулярные компоненты РП₁, 2, 2' — перпендикулярные компоненты РП₂.

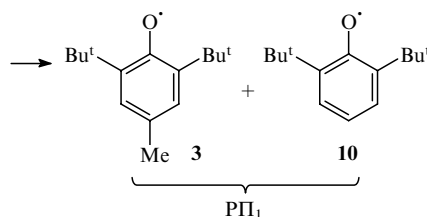
На рис. 11, a показана часть спектра ЭПР карбена **9**, образующегося при облучении монокристалла фенола **2**, допированного 2,6-QN, светом с длиной волны $\lambda = 530 \pm 20$ нм при 77 K. В этом случае наблюдаются два триплета (1:2:1), отвечающие взаимодействию неспаренных электронов с протонами бензольного кольца.⁸ Этот спектр относится к высокополевому переходу $\Delta m_S = \pm 1$. В зависимости от угла вращения образца наблюдаются четыре набора триплетов, отвечающие четырем ориентациям молекул 2,6-QN в монокристалле.²⁷ В системе фенол **2**–2,6-QN в зависимости от условий можно наблюдать два типа радикальных пар: РП₁ ($D = 13.2$ мТл, $r_{\text{ср}} = 6.0$ Å) и РП₂ ($D = 3.9$ мТл, $r_{\text{ср}} = 8.9$ Å) (рис. 11, b, c). Параметры тонкой структуры были определены из спектров поликристаллических образцов.

Радикальные пары РП₁ появляются при облучении светом с $\lambda \leq 420$ нм, а РП₂ — при облучении светом с $\lambda \leq 350$ нм.

При коротком времени облучения (30 с) при 77 K наблюдается спектр только РП₂ и карбена. Через три дня сигнал карбена исчезает, но накапливается сигнал РП₂ ($D = 3.9$ мТл). Скорость образования РП₁ в момент начала фотолитиза светом с $\lambda \geq 310$ нм при 77 K практически равна нулю, а затем начинает расти. Ее рост, очевидно, связан с протеканием реакции переноса атома Н от фенола **2** к карбену **9** с образованием двух феноксильных радикалов **3** и **10**.

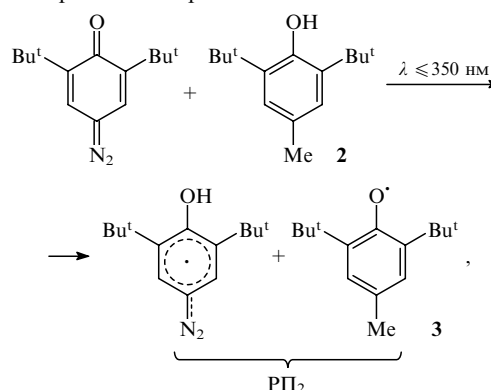


§ Величина D для системы фенол **2**–2,6-Q сопоставима со значением магнитного поля в спектрометре ЭПР.



При 110 K характеристическое время накопления РП₁ ($D = 13.2$ мТл) составляет 30 мин. При повышении температуры до 300 K РП₂ исчезают и остаются только РП₁.

Эти данные указывают на то, что существуют два различных процесса фотопереноса атома Н. Собственно фотоперенос (образование РП₂), приводящий к образованию «первичной» пары:



и реакция карбена с матрицей (образование РП₁).

Восемь групп линий, содержащих мультиплет (1:4:6:4:1), соответствуют различным ориентациям РП₁ относительно внешнего магнитного поля H в монокристалле. Относительная интенсивность линий каждого типа пар зависит от эффективности фотореакции, т.е. от ориентации молекул 2,6-QN относительно направления падающего света.

Эффект фотоселекции при фотолитизе 2,6-QN подробно исследован в работе²⁸. При вращении кристалла относительно внешнего магнитного поля положения линий меняются, но сверхтонкое взаимодействие (СТВ) остается неизменным и соответствует взаимодействию неспаренных электронов карбена **9** с четырьмя эквивалентными протонами ($a_H = 0.6$ мТл). Сверхтонкая структура (мультиплет) обусловлена взаимодействием неспаренных электронов РП₁ с тремя протонами метильной группы радикала **3** и атомом Н, находящимся в *пара*-положении 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксила (радикал **10**).

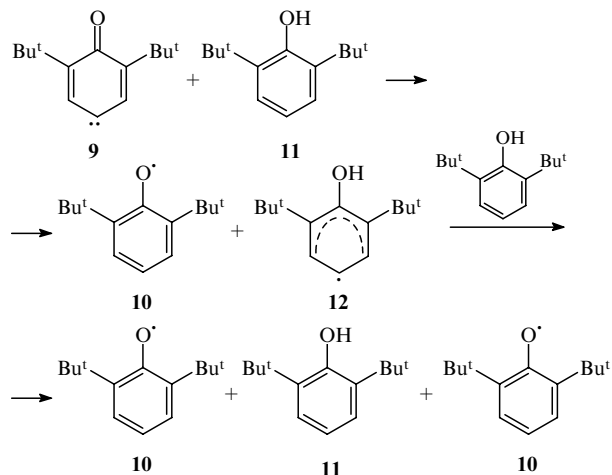
Этот вывод был подтвержден при исследовании фотореакций, протекающих в дейтерированной по ОН-группе матрице фенола **2**. При этом мультиплет трансформируется в квадруплет за счет СТВ только с атомами водорода метильной группы.²⁸

Рентгеноструктурные данные²⁴ о кристаллической структуре фенола **2**, а также учет распределения спиновой плотности в образующихся феноксильных радикалах позволили определить конкретные каналы фотопереноса атома Н.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить и другой механизм образования РП₁ и РП₂. Радикальная пара РП₂ («первичная» РП), элиминируя N_2 , трансформируется во «вторичную» РП₁, при этом различие в $r_{\text{ср}}$ между неспаренными электронами обусловлено изменением распределения спиновой плотности в радикальных партнерах феноксильного радикала **3** и относительным изменением расстояний между радикалами в соответствующих парах.

В работе²⁹ обнаружено образование симметричных РП при фотолитизе монокристаллического 2,6-ди-*трет*-бутилфе-

нола (**11**), допированного 2,6-QN. В спектрах ЭПР этой системы зарегистрировано два типа РП, что связано с разной ориентацией РП в кристалле. В силу особенностей кристаллической решетки 2,6-ди-*трет*-бутилфенола при фотопереносе атома Н возможны две различные ориентации РП относительно внешнего магнитного поля. Малое значение параметра тонкой структуры D (4.3 мТл) в рассматриваемом случае предполагает большое расстояние между радикальными центрами. Данные рентгеноструктурного анализа, а также расчет параметров D и E сверхтонкой структуры и данные о распределении спиновой плотности в феноксильных радикалах позволили сделать вывод, что РП в рассматриваемом случае возникают в результате двухступенчатого (эстафетного) процесса.^{30, 31}

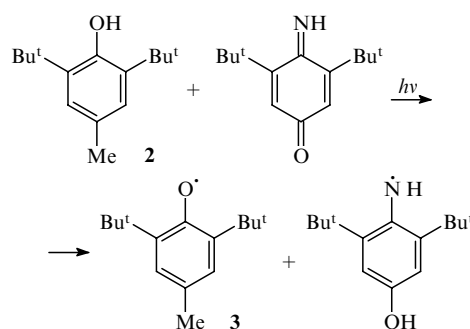


Образующийся при фотолизе карбен **9** отрывает от ближайшей к нему молекулы 2,6-ди-*трет*-бутилфенола атом водорода, находящийся в *пара*-положении, с образованием феноксильного (**10**) и фенильного (**12**) радикалов. Затем фенильный радикал, в свою очередь, отрывает атом Н от ближайшей к нему молекулы 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Таким образом возникает РП из относительно далеко расположенных друг от друга феноксильных радикалов. Эксперименты с дейтерированными по ОН-группе монокристаллами подтвердили образование таких РП с идентичной сверхтонкой структурой, что доказывает правильность предложенной эстафетной схемы переноса атома Н.

На рис. 12 представлены спектры ЭПР радикальных пар, возникающих при фотолизе монокристаллов фенола **2**, допи-

рованных 2,6-ди-*трет*-бутилиминохиномом ($\lambda = 350$ нм), и соответствующего поликристаллического образца. Спектр поликристалла (рис. 12, *b*) свидетельствует об образовании только одного типа РП ($D = 12.2 \pm 0.2$ мТл). Совокупность линий тонкой структуры указывает на разную ориентацию РП относительно внешнего магнитного поля, обусловленную кристаллической структурой фенола **2**.²⁸

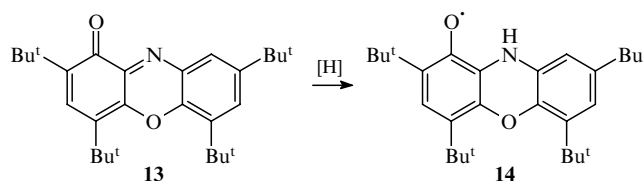
С использованием компьютерного моделирования с учетом набора линий СТС (рис. 12, *a*) установлена природа радикалов, образующих РП в монокристалле фенола **2**, допированном 2,6-ди-*трет*-бутилиминохиномом.^{30, 31} Показано, что СТС обусловлена взаимодействием неспаренных электронов с четырьмя эквивалентными протонами, что указывает на фотоперенос атома Н и образование соответствующих феноксильного и аминильного радикалов.



Мультиплет сформирован тремя протонами метильной группы и протоном аминильного радикала. Длинноволновая граница образования РП в этой системе составляет 430 ± 10 нм, что соответствует полосе поглощения иминохинона. Трактровка спектров РП полностью подтверждается экспериментами с дейтерированными монокристаллами фенола **2**.³⁰

Экспоненциальный характер и неожиданно большой кинетический изотопный эффект ($k_H/k_D = 10^3$) темновой гибели РП позволяют предположить туннельный характер обратного переноса атома Н.³²

2,4,6,8-Тетраakis-*трет*-бутилфеноксазин-1-он (**13**) по своим окислительно-восстановительным свойствам весьма близок к пространственно-затрудненным *о*-бензохинонам, а образующийся при восстановлении феноксазинона **13** феноксазинильный радикал **14** обладает высокой устойчивостью и весьма характерным спектром ЭПР с константой сверхтонкого взаимодействия $a_N = 0.9$ мТл.³³



Наличие значительной спиновой плотности на ядре атома азота позволяет получить дополнительную информацию о структуре парамагнитных комплексов с участием этого лиганда, а также о структурных изменениях в РП, образующихся при фотопереносе атома водорода в монокристаллах 3,5-QN₂, допированных феноксазином **13**.³⁴

На рис. 13 представлены оптические спектры поглощения 3,5-QN₂ и феноксазинона **13**. Спектры ЭПР монокристалла 3,5-QN₂, допированного феноксазином **13**, содержат только комбинацию линий исходных пирокатехина и феноксазинона без каких-либо дополнительных полос.

При облучении монокристалла фенола **2** в полосе поглощения феноксазинона (рис. 14, *a, b*) возникают РП различных типов. Анализ полученной спектральной картины позволил сделать вывод о возникновении шести типов РП, различающихся своими спектральными характеристиками (D) и, сле-

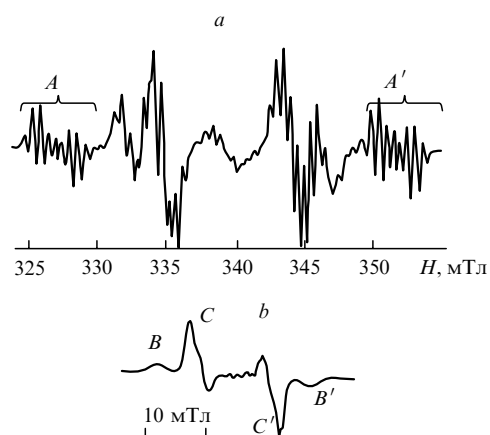


Рис. 12. Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при фотолизе монокристалла фенола **2**, допированного 2,6-ди-*трет*-бутилиминохиномом (*a*), и соответствующего поликристаллического образца (*b*).

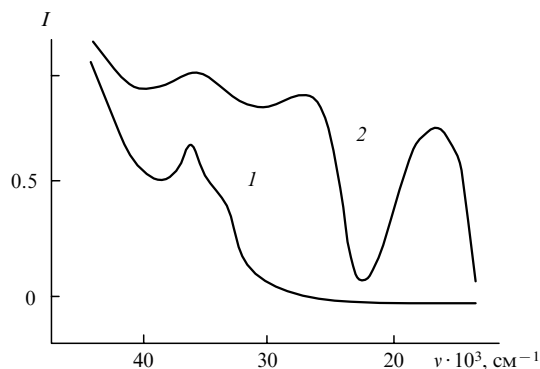
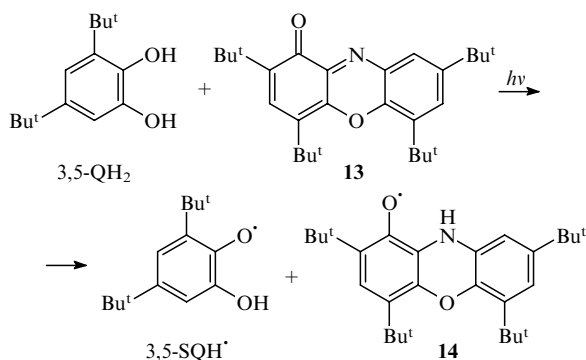


Рис. 13. Оптические спектры поглощения 3,5-QH₂ (1) и феноксазинона 13 (2).

довательно, расстояниями между радикальными центрами. Радикальные пары РП₁–РП₄ возникают при облучении светом с $\lambda \leq 600 \pm 20$ нм, РП₅ — при $\lambda \leq 520 \pm 20$ нм, РП₆ — при $450 \leq \lambda \leq 550$ нм. Наблюдаемые РП имеют следующие значения констант диполь-дипольного взаимодействия: $D_1 = D_2 = 1.6$, $D_3 = 8.0$, $D_4 = 13.0$, $D_5 = 25.0$, $D_6 = 0.7$ мТл. Значения D_3 , D_4 , D_5 были определены из спектра поликристаллических образцов (рис. 14, c), а значения D_1 и D_2 — из исследования угловой зависимости этих параметров относительно внешнего поля.

Исследование темновой гибели РП₁–РП₆ при 77 К показало, что кинетические кривые удовлетворительно спрямляются в координатах $I/I_0 - \lg(t/t_0)$.³⁴ Это свидетельствует о наборе различных скоростей обратного переноса атома Н с радикала 14 на радикал 3,5-SQH[•]. Такая ситуация характерна для процессов, протекающих в твердых телах, и определяется структурными особенностями РП, возникающих в этой системе. В данном конкретном случае распределение по скоростям гибели РП может быть обусловлено небольшими изменениями (~ 0.1 Å) в положении феноксазинона 13 в кристаллической решетке 3,5-QH₂. Кроме того, наличие шести типов РП и, следовательно, их различное кинетическое поведение может быть связано с различной локализацией атома водорода у атомов кислорода радикала 3,5-SQH[•] (неэквивалентное экранирование атомов кислорода третьютильными группами) и в радикале 14.



При фотолизе системы 3,5-QH₂–феноксазинон 13 в диапазоне от 450 до 550 нм при 77 К возникает РП₆ с дополнительной СТС, обусловленной ядром азота радикала 14 (рис. 14), причем сигнал в этих условиях имеет слабую интенсивность.

В работе³⁴ было показано также наличие обратимой температурной эволюции РП₃ и РП₆ в температурном диапазоне 20–77 К. При облучении монокристалла при 55 К наблюдался спектр ЭПР только РП₃ (рис. 15, a). После прекращения облучения и понижении температуры до 20 К появляется спектр РП₆ (рис. 15, b), компоненты которого содержат СТС от ядра ¹⁴N ($a_N = 0.9$ мТл). Эта темпера-

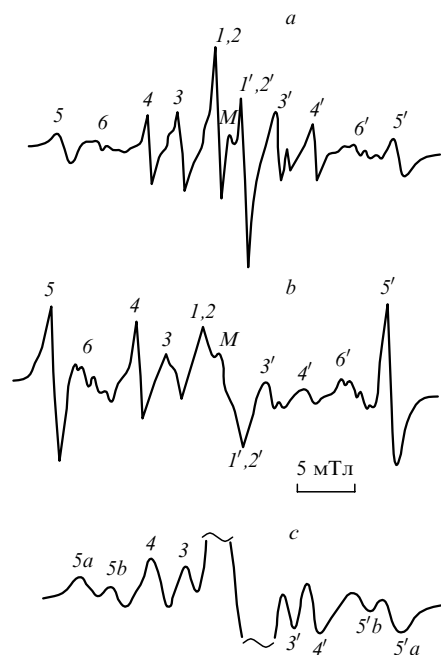


Рис. 14. Спектры ЭПР радикальных пар, образующихся при фотолизе монокристалла 3,5-QH₂, допированного феноксазиноном 13 (a, b), и поликристаллического образца (c). Мощность СВЧ-излучения, мВт: a — 1, b — 50.



Рис. 15. Спектры ЭПР радикальных пар РП₃ и РП₆ при температурах 55 (a) и 20 К (b).

турно-обратимая трансформация обусловлена перераспределением спиновой плотности в радикале 14 в результате внутримолекулярного переноса атома Н между атомами азота и кислорода (рис. 16).

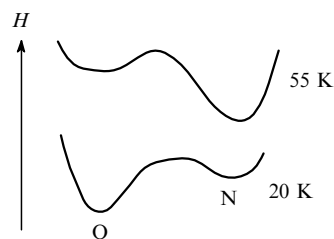
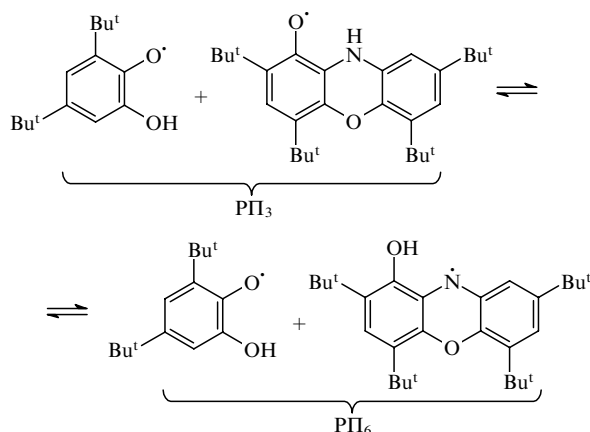


Рис. 16. Кривая потенциальной энергии миграции атома Н между атомами кислорода и азота в радикале 14.



V. Аномальная релаксация в спектрах ЭПР радикальных пар

В спектрах ЭПР радикальных пар иногда наблюдаются аномалии, позволяющие получать дополнительную информацию о взаимодействии спиновых центров.

Так, описаны аномалии, связанные с изменением ширины линии тонкой структуры в РП, образующихся при фотоинициируемом переносе атома водорода в монокристаллах 3,5-QH₂, допированных 3,5-Q (система А), а также в монокристаллах 3,3',5,5'-тетракис-*трет*-бутил-6,6'-диоксидифенилметана, допированных 2,6-Q (система В).³⁵ На рис. 17, а представлены спектры ЭПР системы А, полученные при облучении светом с $\lambda > 720$ нм. Видно, что при малых мощностях СВЧ-поля (0.02 мВт) компоненты тонкой структуры имеют одинаковую интенсивность, а при больших мощностях (2 мВт) высокополевая компонента имеет существенно большую интенсивность, что свидетельствует о более коротком времени релаксации.

С помощью методики, описанной в работе³⁶ и основанной на модели невзаимодействующих блоховских пакетов, из кривых насыщения определены времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций для низко- и высокополевых компонент:

$T_1 = 5.7 \cdot 10^{-4}$, $T_2 = 6.6 \cdot 10^{-7}$ с (низкополевая компонента);

$T_1 = 1.2 \cdot 10^{-4}$, $T_2 = 2.8 \cdot 10^{-7}$ с (высокополевая компонента).

Аналогичная ситуация реализуется и в системе В.

В изученных системах при малых мощностях СВЧ-поля спектры ЭПР симметричны относительно центра при любых ориентациях монокристаллов относительно внешнего магнитного поля. Поэтому был предложен такой механизм взаимодействия триплетных уровней, который обуславливал несимметричную релаксацию компонент тонкой структуры, но не приводил к их асимметрии относительно центра спектра. Были рассмотрены дополнительные каналы релаксации по схеме, представленной на рис. 17, б:

$T_0 \rightarrow S \rightarrow T_-$ (высокополевая компонента) – канал 1;

$T_+ \rightarrow S \rightarrow T_0$ (низкополевая компонента) – канал 2.

Для этих каналов расстояния между уровнями $S-T_-$ и $S-T_+$ различны. В случае $J \ll g\beta H$ или $J \gg g\beta H$ (J – расстояние между T_0 - и S -уровнями) эти различия несущественны, и скорости релаксации по каналам 1 и 2 одинаковы. Однако если J и $g\beta H$ сопоставимы по величине (рис. 17), то можно ожидать различий в релаксации $S \rightarrow T_-$ и $T_+ \rightarrow S$, следовательно, скорости релаксации по каналам 1 и 2 будут различаться.

Скорости спин-решеточной релаксации можно записать в виде

$$\frac{1}{T_1(B)} = \frac{1}{T_0(B)} + \frac{1}{\tau_1},$$

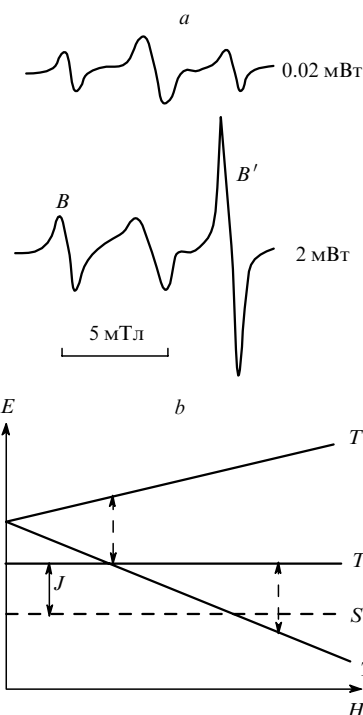


Рис. 17. Спектры ЭПР (а) и диаграмма магнитных уровней энергии радикальной пары (б), образующейся при облучении системы 3,5-QH₂–3,5-Q.

$$\frac{1}{T_1(B')} = \frac{1}{T_0(B')} + \frac{1}{\tau_2},$$

где $T_0(B)$ и $T_0(B')$ – времена спин-решеточной релаксации по каналам 1 и 2 соответственно, τ_1 , τ_2 – времена релаксации по каналам 1 и 2 соответственно. Различия в значениях $1/\tau_1$ и $1/\tau_2$ могут объяснить эффект аномальной несимметричной релаксации при условии $1/T_0(B) \leq 1/\tau_1$ и $1/T_0(B') \leq 1/\tau_2$, т.е. когда рассматриваемые каналы релаксации 1 и 2 вносят существенный вклад в скорость релаксации.

Таким образом, эффект несимметричной релаксации может быть реализован, когда синглет-триплетное расщепление сравнимо с зеемановским, но не совпадает с ним. Эти результаты могут оказаться полезными при исследовании влияния магнитного поля на скорость химических реакций с участием радикальных пар как промежуточных состояний.³⁷

VI. Заключение

Рассмотренные процессы твердофазного переноса атома водорода и электрона под действием фотооблучения дают уникальную информацию о природе элементарного акта в органических матрицах – потенциальных донорах водорода. Преимущество изучения твердофазных систем, особенно монокристаллов, заключается в том, что оказалось возможным детально исследовать методом ЭПР структурные особенности и кинетическое поведение радикалов, находящихся в состоянии радикальных пар в зависимости от особенностей матрицы и ее кристаллического строения.

Оказалось, что твердофазный перенос атома водорода и электрона возможен не только при фотовоздействии, но и при упруговолновом воздействии на механические смеси соответствующих пирокатехинов и хинонов или на эту же смесь в присутствии полимерного материала.^{38, 39}

Результаты, обобщенные в настоящей работе, получены при непосредственном участии профессора Я.С.Лебедева, чей высочайший профессионализм и авторитет, глубокая

научная интуиция во многом способствовали развитию химической физики твердофазных процессов вообще и переноса атома водорода и электрона в частности.

Литература

1. Е.Р.Милаева. Дисс. д-ра хим. наук., МГУ, Москва, 1997
2. Г.А.Абакумов. В кн. *Металлоорганические соединения и радикалы*. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1985. С. 8
3. Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, А.И.Прокофьев, М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **47**, 1048 (1978)
4. Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **62**, 547 (1993)
5. А.И.Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*. Наука, Ленинград, 1967. С. 345
6. J.A.Howard. *Adv. Free Radical Chem.*, **4**, 49 (1971)
7. J.C.Scaiano. *J. Photochem.*, **2**, 81 (1973/74)
8. N.K.Bridge, D.Porter. *Proc. R. Soc.*, **A244**, 259; 276 (1958)
9. Н.Н.Бубнов, А.И.Прокофьев, А.А.Володькин, И.С.Белостоцкая, В.В.Ершов. *Докл. АН СССР*, **210**, 100 (1973)
10. A.Carrington, A.D.McLachlan. *Introduction to Magnetic Resonance*. New York, Evanston, London, 1967
11. А.И.Александров, Н.Н.Бубнов, Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, А.И.Прокофьев, М.В.Сердобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 515 (1976)
12. А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, М.И.Кабачник. *Tetrahedron Lett.*, 2479 (1973)
13. Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, М.В.Сердобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2520 (1978)
14. Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, А.И.Прокофьев, Р.Р.Рахимов. *Хим. физика*, **3**, 867 (1984)
15. G.G.Lazarev, Ya.S.Lebedev, A.I.Prokof'ev, R.R.Rakhimov. *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 262 (1983)
16. N.Yoshida, K.Hayashi, T.Warashina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3515 (1972)
17. Б.Л.Туманский, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, А.А.Ходак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 268 (1983)
18. Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, А.И.Прокофьев, Р.Р.Рахимов. *Хим. физика*, 809 (1982)
19. Г.Г.Александров, В.Г.Андрианов, Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, А.И.Прокофьев, Ю.Т.Стручков. *Хим. физика*, **3**, 960 (1984)
20. S.N.Dobryakov, G.G.Lazarev, M.V.Serdobov, Ya.S.Lebedev. *Mol. Phys.*, **36**, 877 (1978)
21. А.И.Прокофьев, С.П.Солодовников, Н.Н.Бубнов, А.С.Масалимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2488 (1976)
22. Ю.Н.Козлов, А.П.Пурмаль, А.М.Усков. *Журн. физ. химии*, **54**, 1745 (1980)
23. Г.Г.Лазарев, Я.С.Лебедев, А.И.Прокофьев, Р.Р.Рахимов. *Хим. физика*, 525 (1983)
24. G.G.Lazarev. *Z. Phys. Chem.*, **173**, 141 (1991)
25. В.И.Пармон, А.И.Кокорин, Г.М.Жидомиров. *Стабильные бирадикалы*. Наука, Москва, 1980. С. 73
26. G.G.Lazarev, V.L.Kuskov, Ya.S.Lebedev. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 94 (1990)
27. V.V.Ershov, G.A.Nikiforov, J.De Jonge. *Quinonediazides*. Elsevier, Amsterdam, 1981. P. 350
28. G.G.Lazarev, V.L.Kuskov, Ya.S.Lebedev, A.Rieker. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 512 (1991)
29. G.G.Lazarev, V.L.Kuskov, Ya.S.Lebedev, W.Hiller, M.Kretschmar, A.Rieker. *Z. Phys. Chem.*, **176**, 41 (1992)
30. G.G.Lazarev, F.Lara, F.Garcia, A.Rieker. *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 29 (1992)
31. Г.М.Жидомиров, Я.С.Лебедев, С.Н.Добряков, Н.Я.Штейншнейдер, А.К.Чирков, В.А.Губанов. *Интерпретация сложных спектров ЭПР*. Наука, Москва, 1975. 215 с.
32. E.D.Sprague, K.Takeda, J.T.Wang, F.Williams. *Can. J. Chem.*, **52**, 2840 (1974)
33. I.V.Karsanov, Ye.P.Ivakhnenko, V.S.Khandkarova, A.I.Prokof'ev, A.Z.Rubezhov, M.I.Kabachnik. *J. Organomet. Chem.*, **379**, 1 (1989)
34. G.G.Lazarev, V.L.Kuskov, Ya.S.Lebedev, A.I.Prokof'ev, A.Rieker. *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 375 (1991)
35. Р.Р.Рахимов, Г.Г.Лазарев, А.И.Прокофьев, Я.С.Лебедев. *Хим. физика*, **5**, 1085 (1986)
36. Я.С.Лебедев, В.И.Муромцев. *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*. Химия, Москва, 1972
37. А.Л.Бучаченко. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы*. (Под ред. Я.М.Колотыркина), Химия, Москва, 1980. С. 7
38. А.И.Александров, А.И.Прокофьев, И.Ю.Метленкова, Н.Н.Бубнов, Д.С.Тишкин, Г.Д.Переходцев, Я.С.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **69**, 739 (1995)
39. А.И.Александров, В.П.Жуков, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, Г.Д.Переходцев, Я.С.Лебедев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1192 (1996)

RADICAL PAIRS IN REDOX PROCESSES WITH STERICALLY HINDERED QUINONES AND PHENOLS

A.I.Prokof'ev

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

The results of studies on the redox reactions involving sterically hindered quinones and catechols (phenols) and occurring in glassy and single-crystal matrices are generalised. It was found that on exposure of these systems to light, a hydrogen atom or an electron is transferred from phenol to quinone, which is accompanied by the formation of radical pairs — two paramagnetic species in the triplet state. In the studies of these transformations in single-crystal matrices, the mechanisms of electron and hydrogen atom transfer were separated. Synchronous transfer of two hydrogen atoms from two molecules of a sterically hindered phenol to *o*-benzoquinone is also possible.

Bibliography — 39 references.

Received 15th January 1999