

КОНКУРИРУЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР ПРИ ФОТОЛИЗЕ 1-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПАН-2-ТИОНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2024 г. В. И. Порхун¹, Д. В. Завьялов¹, Е. Н. Савельев¹, Ю. В. Богданова^{1,*},
Н. А. Кузнецова¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: arisjulia@yandex.ru

Поступило в редакцию 15 октября 2024 г.

После доработки 9 декабря 2024 г.

Принято к печати 11 декабря 2024 г.

Согласно модели радикальных пар Клосса–Каптейна–Остерхоффа формирование химической поляризации ядер происходит на стадии рекомбинации радикалов при синглет-триплетных переходах S–T₀ в радикальных парах или, в очень редких случаях, по триплетному механизму при электрон-ядерных кросс-релаксационных переходах. Экспериментально доказана конкуренция формирования механизма ядерной поляризации при фотолизе тиона CH₃C₆H₄CH₂CSCH₂Ph в различных растворителях.

Ключевые слова: фотореакция, тиокетон, формирование эффекта химической поляризации ядер, элементарный акт реакции

DOI: 10.31857/S0044460X24100031, EDN: RFKUZZ

ВВЕДЕНИЕ

Серосодержащие органические соединения присутствуют в терпенах, стероидных гормонах, антибиотиках, в важнейших аминокислотах, участвуют в метаболизме веществ в организмах, применяются в фармакологии. Фотолиз тионов исследуется с целью создания эффективных фотоинициаторов цепных реакций, имеющих прикладное значение.

Механизмы радикальных реакций меркаптанов и тиокетонов хорошо изучены и описаны в работах [1–3]. Электронной и колебательной спектроскопии органических соединений серы посвящено много работ [4–8]. В работах [9–13] изучена фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В классическом обзоре [14] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры

реакций фотозамещения, циклоприсоединений, фотоприсоединений, циклизации.

Целью данной работы является исследование фотохимических реакций тиона CH₃C₆H₄CH₂CSCH₂Ph 1 методом спектроскопии ЯМР с помощью эффекта химической поляризации ядер [15–32]. Эффекты химической поляризации ядер являются уникальным явлением. Их исследования позволяют установить радикальные стадии реакций, поскольку об этом свидетельствует сам факт обнаружения химической поляризации ядер. С помощью эффектов возможно установить кинетические параметры реакций: константы скорости, энергии активации, коэффициенты поляризации. По знакам поляризации определены спиновые мультиплетности радикальных пар. Возможно разделить первичные и вторичные радикальные пары и оценить выходы продуктов из этих пар.

Определяются величины и знаки констант сверхтонкого взаимодействия, g -факторы короткоживущих радикалов, энергии обменного взаимодействия в паре, величины и знаки констант спин-спинового взаимодействия. Большие коэффициенты поляризации позволяют определять микроскопические наработки соединений.

Изучения фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью эффектов поляризации ядер до последнего времени не проводились. Используя сигналы химической поляризации ядер на ядрах ^{13}C и ^1H , авторами установлено, что при распаде возбужденных тиокетонов поляризация возникает в триплетно возбужденном состоянии. Экспериментально доказаны элементарные акты фотореакции метиладамантилтиона. Фотолиз тиона протекает по типу Норриш-I с преобладанием рекомбинации в радикальных парах и с регенерацией исходного тиокетона. Установлен механизм фотореакции метилбензилтиона [33, 34].

Используя эффект химической поляризации ядер, авторам удалось детально установить элементарные акты фотореакции в меркаптанах, причем механизм реакции отличался от общепринятого [35, 36]. Считается, что при фотолизе бензохинонов в спиртах первичным актом восстановления хинона является отрыв от спирта α -атома водорода и его перенос к хинону. И в настоящее время преобладает мнение об участии α -тиоэтанольного радикала $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HSH}$ в процессе фотовосстановления хинонов меркаптаном. Наши экспериментальные данные на основании исследования сигналов химической поляризации ядер опровергли это мнение, поскольку фотореакции с участием α -тиоэтанольного радикала объяснить невозможно. Для объяснения знаков и масштабов поляризации на продуктах и исходных соединениях необходимо допустить участие тиоалкильных радикалов $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^*$.

Поскольку отрыв атома водорода от SH-группы спирта менее энергетически выгоден, чем от CH_2 , то первым актом служит перенос электрона от спирта к хинону с образованием катион- и анион-радикалов соответственно, а затем перенос протона, т. е. имеет место двухстадийный процесс фотовосстановления хинонов.

В настоящей работе установлено, что в случае фотолиза тиона **1** в полярном растворителе CD_3CN

химическая поляризация ядер формируется по традиционному механизму при $\text{S}-\text{T}_0$ переходах в радикальных парах. В неполярном растворителе C_6F_6 преобладает совершенно иной физический механизм формирования химической поляризации ядер – триплетный механизм. Как спин-селективный нанореактор (по определению академика А. Л. Бучаченко), радикальная пара не уникальна. В частности, установлено, что при фотореакции триплетных молекул ядерная поляризация может создаваться не только по механизму радикальных пар, но и по так называемому триплетному механизму, который довольно редко проявляет себя в экспериментах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотореакция тиона в полярном растворителе CD_3CN . В случае фотореакции тиона $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CSCH}_2\text{Ph}$ **1** в полярном растворителе CD_3CN наблюдали сигнал эмиссии протонов CH_2 -групп, усиленную абсорбцию CH_3 -групп исходного тиона и обратные знаки химической поляризации ядер этих групп в спектрах C^{13} (рис. 1).

Анализ спектров химической поляризации ядер позволил предположить образование двух радикальных пар в триплетном состоянии: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^*\text{CS}\cdots^*\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**) и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^*\cdots^*\text{CSCH}_2\text{Ph}$ (**3**). Радикальные пары рекомбинируют в клетке растворителя и дают исходный тион с поляризованными ядрами. Знаки химической поляризации ядер на группах CH_3 и CH_2 отвечают теоретическим по правилу Каптейна для интегральной поляризации. Для радикалов величины g -фактора и знаки констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) равны соответственно: $g_1 = 2.0007$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^*\text{CS}$), $g_2 = 2.0025$ ($^*\text{CH}_2\text{Ph}$), $a_{\text{CH}_3} > 0$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^*$), $a_{\text{CH}_{2(1)}} < 0$, $a_{\text{CP}_{2(2)}} < 0$ [1, 37, 38]. Знаки интегральной поляризации: $\Gamma_{\text{CH}_3} = + + + + > 0$; $\Gamma_{\text{CH}_{2(1)}} = + + - + < 0$; $\Gamma_{\text{CH}_{2(2)}} = + + + - < 0$.

Таким образом, химическая поляризация ядер формируется при синглет-триплетных переходах в триплетных радикальных парах внутри клетки растворителя, знаки констант СТВ на этих группах и величины g -факторов определяют знаки поляризации ядер в регенерируемом тионе. В образующихся вне клетки растворителя дибензилах **4–6** знаки поляризации на этих группах обратные. Зарегистрированы

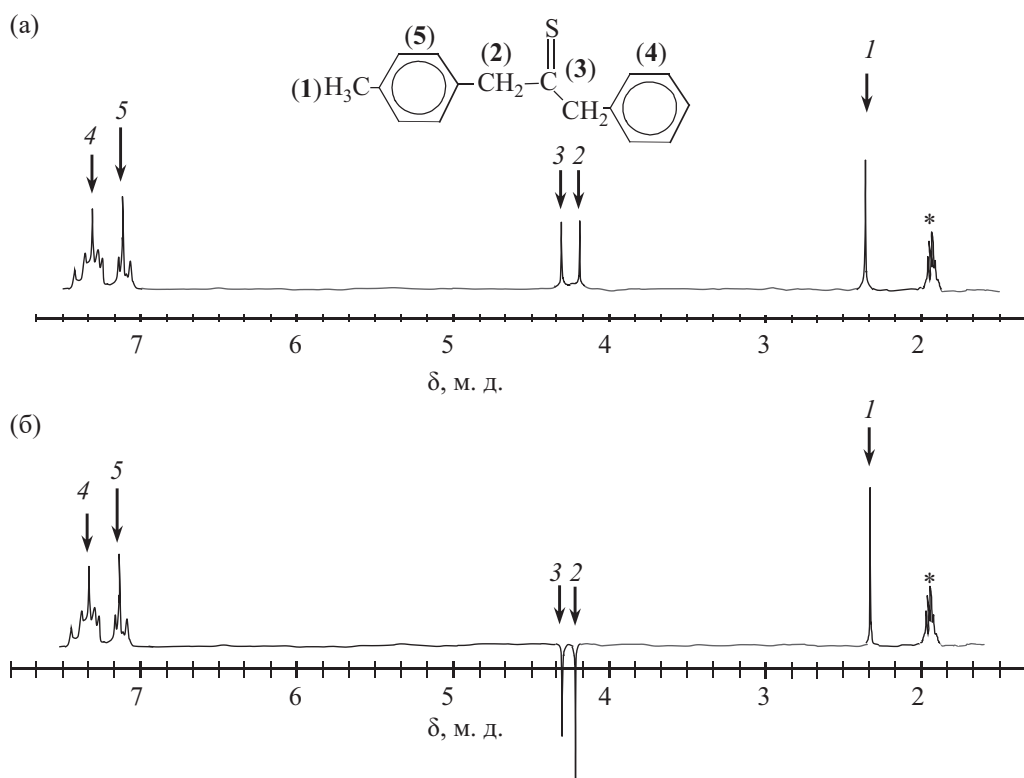


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H исходного тиона в *d*-ацетонитриле: (а) темновой спектр; (б) при фотолизе, одна вспышка лампы. 1 – сигнал CH_3 (2.34 м. д.); 2 – сигнал CH_2 толилметильной группы (4.18 м. д.); 3 – сигнал CH_2 бензильной группы тиона (4.28 м. д.); 4 – сигнал ароматических протонов бензильной группы (7.29 м. д.); 5 – сигнал ароматических протонов толилметильной группы (7.15 м. д.); * – сигнал растворителя.

три типа дибензилов: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (4), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (5), $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (6).

В полярном растворителе CD_3CN дибензилы 4–6 получались в соотношении 1:2:1 соответственно. Эти данные и знаки химической поляризации ядер отвечают возникновению поляризации в радикальных парах 2, 3, рекомбинация в которых дает исходный хинон. Выход радикалов из пар, диспропорционирование и случайные встречи приводят к образованию дибензилов, состав которых отвечает экспериментальному соотношению полученных продуктов. Спектры химической поляризации ядер на ядрах C^{13} полностью подтверждают эти результаты, а также доказывают формирование химической поляризации ядер по механизму синглет-триплетных переходов (рис. 2, табл. 1).

Для подтверждения детального механизма фотолиза проведен расчет переходных состояний каждого типа реакций и восстановлен путь реакций методом

IRC. Для расчетов использовали программный пакет GAMESS (US) [39]. Численные расчеты состояли из следующих шагов:

1) с помощью свободной программы Avogadro [40] строили входной файл для GAMESS, который впоследствии модифицировали добавлением модели растворителя и его параметров; для растворителя использовали модель PCM (Polarizable Continuum Model) [41] и тип расчета iterative C-PCM;

2) оптимизировали геометрию молекулы;

3) используя координаты атомов оптимизированной геометрии молекулы и увеличив длину разрываемой в процессе реакции связи на 30%, производили поиск переходного состояния методом линейного синхронного транзита. После того как переходное состояние было найдено, восстанавливали путь реакции методом IRC. Контроль правильности нахождения переходного состояния

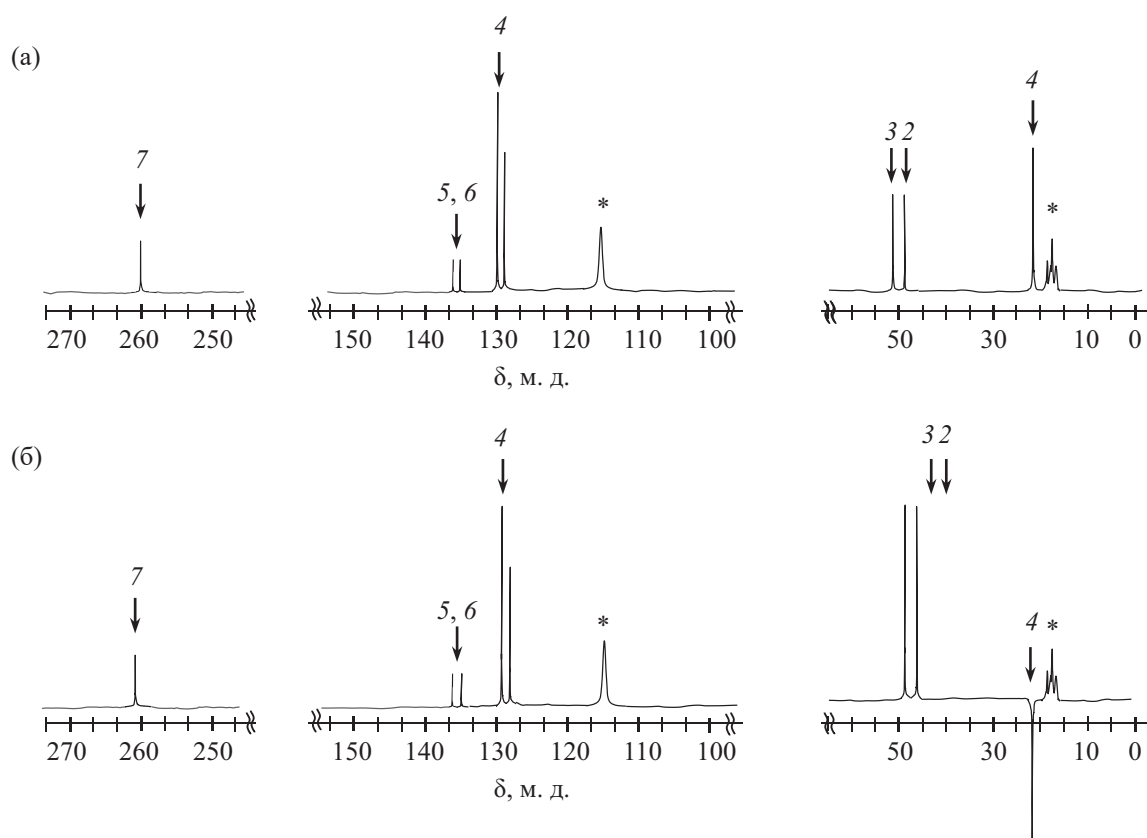


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C исходного тиона в d -ацетонитриле: (а) темновой спектр; (б) при фотоллизе одной вспышке лампы. 1 – сигнал CH_3 (21.46 м. д.); 2 – сигнал CH_2 толилметиленовой группы (47.3 м. д.); 3 – сигнал CH_2 бензильной группы тиона (48.6 м. д.); 4 – сигнал углерода ароматической группы (127–129 м. д.); 5, 6 – сигнал четвертичных углеродов (135.99, 137.45 м. д.); 7 – сигнал $\text{C}=\text{S}$; * – сигнал растворителя.

осуществляли с помощью стандартного метода: находили собственные числа гессиана системы и контролировали факт присутствия среди них строго одного отрицательного значения.

И оптимизация геометрии, и поиск переходного состояния проводили методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP/6-31G(d), который использовали для расчета родственных структур, например в работе [42], и показал хорошее совпадение расчетных данных с экспериментом (рис. 3).

Однако авторами обнаружено различие $\Delta G^\ddagger$ переходного состояния между образованием двух радикальных пар в триплетном состоянии: -55.58 ккал/моль (2), -52.06 ккал/моль (3).

Таким образом, наличие метильной группы в n -метилбензильном радикале приводит к некоторой

большой его стабилизации (радикальные пары 3 по сравнению с радикальными парами 2). Близкие их значения указывают на то, что дальнейшие пути химической трансформации будут зависеть от взаимодействия с растворителем (образование сольватных комплексов).

Любопытная деталь механизма рассматриваемой реакции обнаруживается в эксперименте при сравнении интенсивности сигналов химической поляризации ядер метиленовых групп исходного хинона. Сигнал n -толилметиленовой группы в полтора раза интенсивней сигнала CH_2 бензильного остатка (рис. 1). Поскольку время ядерной поляризации в обеих группах CH_2 одинаково, эти данные свидетельствуют о том, что главный вклад в поляризацию тиона приносят радикальные пары 3, так как константа СТВ на бензильных протонах

Таблица 1. Отнесение поляризованных линий в спектрах ЯМР и знаки химической поляризации ядер при фотолизе тиона **1** в CD_3CN .

Продукт	Отнесение	δ , м. д.	Знак химической поляризации ядер
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CSCH}_2\text{Ph}$	Спектр ЯМР ^1H		
	CH_3	2.34	A
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	4.18	E
	CH_2Ph	4.28	E
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	7.14; 7.16	—
	PhCH_2	7.28; 7.29	—
	Спектр ЯМР C^{13}		
	CH_3	21.46	E
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	Спектр ЯМР ^1H		
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2.30	E
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	2.89	A
	PhCH_2	2.92	A
	Спектр ЯМР C^{13}		
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	20	A
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	37.8	E
	PhCH_2	39.1	E

в радикале $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ больше, чем в радикале $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}$.

Расчеты показали, что происходит образование, главным образом, радикальных пар **3**, а не **2**, как более устойчивых радикалов. Таким образом, можно предположить, что в случае протекания процесса в полярном ацетонитриле не происходит значительной стабилизации переходного состояния, что, в свою очередь, повлияло на механизм трансформации промежуточно получающихся радикалов. Подобные процессы в радикальных и ион радикальных парах были установлены в работе [43].

Фотореакция тиона в неполярном растворителе C_6F_6 . При фотолизе тиона **1** в неполярном ароматическом растворителе C_6F_6 картина химической поляризации ядер кардинально отличалась от предыдущей. Сигналы дибензилов **4** и **6** не наблюдались, образуется лишь дибензил **5** – продукт диспропорционирования радикалов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}$ или PhCH_2CS в парах **2** или **3** и рекомбинация радикалов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ и PhCH_2 .

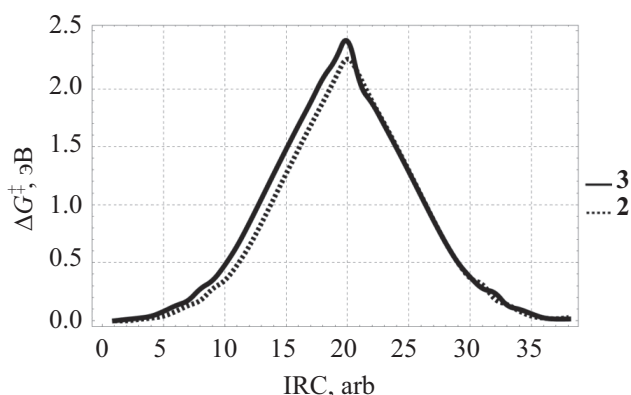


Рис. 3. Энергия $\Delta G^\ddagger$ переходного состояния образования двух радикальных пар **2** и **3** в триплетном состоянии.

В растворителе C_6F_6 наблюдали отрицательную поляризацию на протонах обеих групп CH_3 и CH_2 исходного тиона (рис. 4, табл. 2).

Согласно правилу Каптейна, знаки поляризации на протонах групп CH_3 и CH_2 (разные знаки констант СТВ в радикалах) должна иметь противоположные значения, но в эксперименте наблюдали поляризацию только отрицательного знака (рис. 4). Отрицательно поляризованы и соответствующие атомы углерода в спектрах ^{13}C , что не согласуется с образованием поляризации в классическом случае при S-T_0 переходах в радикальных парах.

В работе [44] показано, что наличие C_6F_6 приводит к образованию радикал-катионных систем под действием излучения и различных кислотх Льюиса. Возможно, наличие единственного продукта **5** в реакционной массе можно объяснить образованием устойчивых радикал-катионных систем. Различие продуктов при фотолизе тиокетона в полярном (ацетонитриле) и неполярном (гексафторбензоле C_6F_6) растворителях можно объяснить различной стабилизацией промежуточно получающихся радикальных пар. Известно, что ацетонитрил является прекрасным растворителем для проведения ионных процессов. Однако стабилизация радикалов в нем мала. Наличие сложного состава продуктов при проведении фотолиза объясняется именно этим. В противоположность ацетонитрилу сильно электронно-дефицитный гексафторбензол стабилизирует радикальные пары, увеличивая их время жизни [45]. Когда в радикальных парах за счет стабилизации

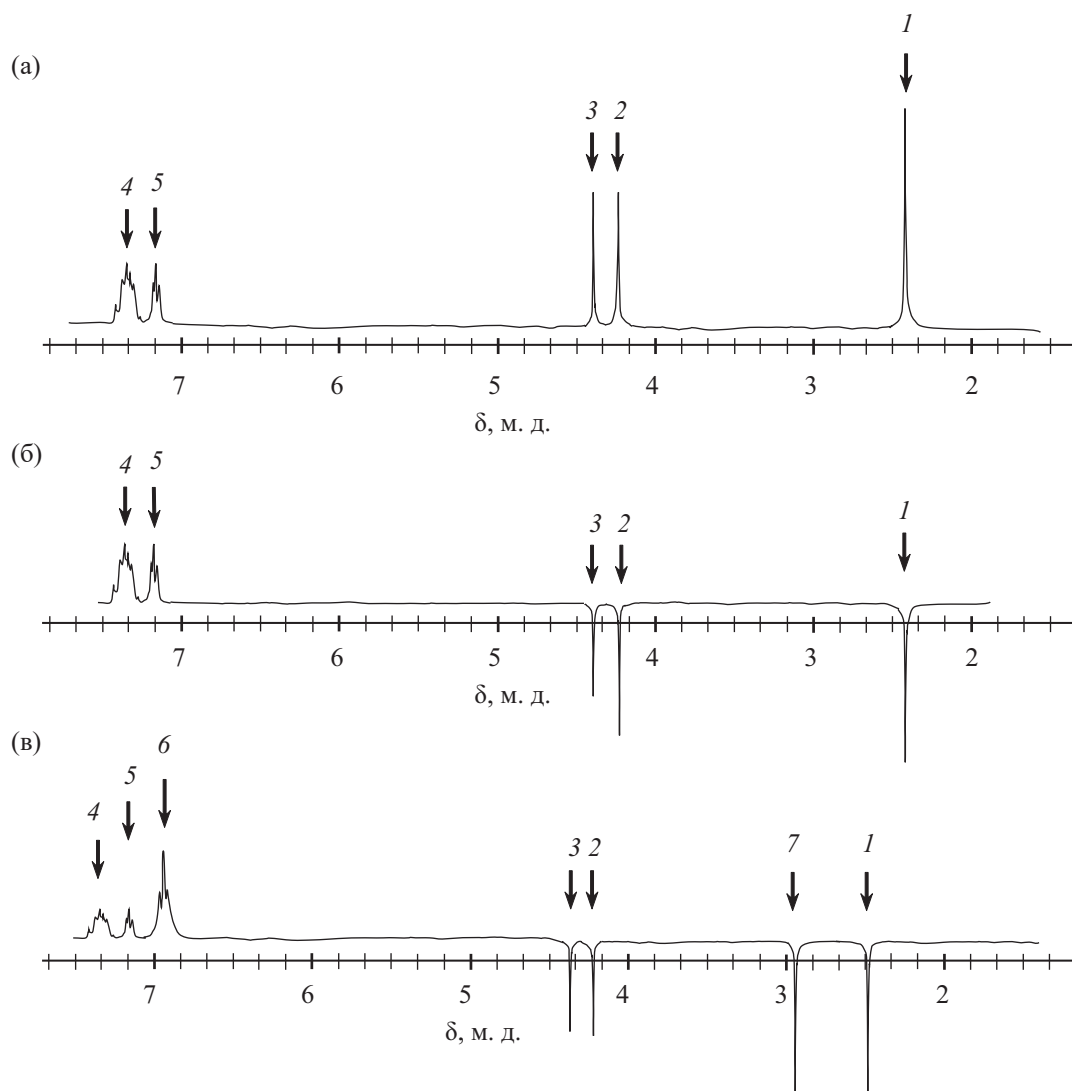


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H исходного тиона в гексафторбензоле: (а) темновой спектр; (б) после первой вспышки; (в) при фотолизе в течение 60 с. 1 – сигнал CH_3 (2.45 м. д.); 2 – сигнал CH_2 толилметиленовой группы (4.24 м. д.); 3 – сигнал CH_2 бензильной группы тиона (4.35 м. д.); 4 – сигнал ароматических протонов бензильной группы (3.2 м. д.); 5 – сигнал ароматических протонов толилметиленовой группы (7.16 м. д.); 6 – ароматические протоны образовавшегося дибензила (6.9 м. д.); 7 – сигнал CH_2 образовавшегося дибензила (2.9 м. д.).

растворителем диффузия затруднена, с механизмом формирования химической поляризации ядер по радикальному пути при синглет-триплетных переходах в радикальных парах может конкурировать другой процесс образования химической поляризации ядер.

Знаки эффектов химической поляризации ядер в случае неполярного растворителя нельзя объяснить в рамках модели радикальных пар. Для реакции, включающей слабо диссоциирующие в неполярной

среде ион-радикальные пары, ядерная поляризация может формироваться только в рамках триплетного механизма поляризации ядер.

В работе [45] впервые предложен механизм ядерной поляризации при фотолизе растворов, получившей название триплетной модели химической поляризации ядер. В работе [46] сформулированы следующие условия для формирования химической поляризации ядер по триплетному механизму:

Таблица 2. Отнесение поляризованных линий в спектрах ЯМР и знаки химической поляризации ядер при фотолизе тиона **1** в C_6F_6 .

Продукт	Отнесение	δ , м. д.	Знак химической поляризации ядер
$CH_3C_6H_4CH_2CSCCH_2Ph$	Спектр ЯМР 1H		
	$\underline{CH_3}$	2.45	Е
	$\underline{CH_2}$	4.24	Е
	$\underline{CH_2}$	4.35	Е
	Спектр ЯМР C^{13}		
	$\underline{CH_3}$	22.6	Е
	$\underline{CH_2}$	47.3	Е
	$Ph\underline{CH_2}$	48.6	Е
	$\underline{CS}$	260	–

1) формирование триплетной химической поляризации электронов в молекуле;

2) быстрое тушение поляризованных триплетов с образованием радикальной пары;

3) электрон-ядерная кросс-релаксация Оверхаузера в свободных радикалах;

4) быстрые обменные процессы для переноса ядерной поляризации из радикалов в диамагнитные соединения.

Таким образом, в фотореакциях тиона **1** ядерная поляризация может возникать не только при $S-T_0$ переходах в радикальных парах, но и в процессе электрон-ядерной кросс-релаксации в радикалах,

неравновесная электронная поляризация которых создается при формировании триплетного состояния молекулы. Так для кросс-релаксации, обусловленной анизотропной частью тензора СТВ, для ядер, имеющих положительные гироманнитные отношения (^{13}C , 1H), эмиссия в триплетной химической поляризации электронов приводит к эмиссии в химической поляризации ядер, что характерно для бензохинонов, кетонов и, вероятно, тионов. В данном случае механизм химической поляризации ядер объединяет следующие явления: возникновение электронной поляризации в триплетных молекулах тиона, затем ее переход в радикалы при химической реакции триплетов, то есть возникновение КПЗ в рамках триплетного механизма, и явление динамической поляризации ядер, кросс-релаксация которой обусловлена анизотропной частью тензора СТВ с отрицательной поляризацией [47]. Знак ядерной поляризации в радикалах зависит от того, будет ли электрон-ядерная кросс-релаксация индуцироваться изотропным или анизотропным СТВ. Но механизм скалярной изотропной кросс-релаксации, связанный с модуляцией изотропной части СТВ, в рассмотренных радикалах, не может быть реализован.

Наблюдаемая авторами поляризация отвечает ожидаемому знаку эффекта. Скорость указанных релаксационных переходов зависит от модуляции вращательным движением аксиально-симметричного анизотропного сверхтонкого взаимодействия. Для такого механизма электрон-ядерной кросс-релаксации исследование химической поляризации ядер на ядрах ^{13}C и 1H совершенно идентичны (рис. 5).

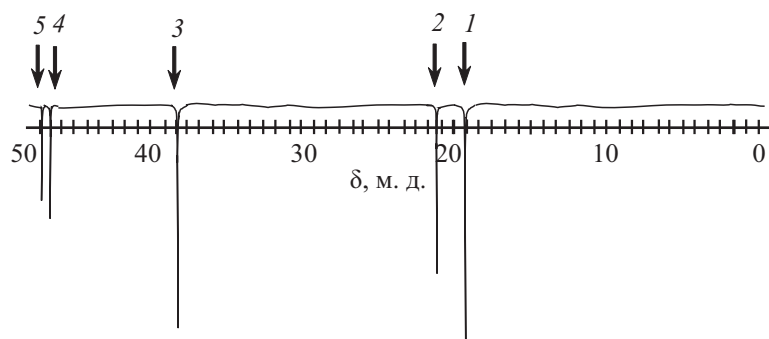


Рис. 5. Сильнопольная часть спектра ЯМР ^{13}C тиона **1** после 60 с облучения в C_6F_6 . Сигналы ^{13}C растворителя накладываются на сигналы ароматических углеродов ^{13}C . 1 – сигнал CH_3 дибензила (19.0 м. д.); 2 – сигнал CH_3 исходного тиона (22.6 м. д.); 3 – сигнал CH_2 образовавшегося дибензила (37.9 м. д.); 4 – сигнал CH_2 толилметильной группы (47.2 м. д.); 5 – сигнал CH_2 бензильной группы тиона (48.5 м. д.).

Эффективность триплетного механизма обусловлена рядом факторов. Во-первых, при формировании триплетного состояния хинонов возникает значительная электронная поляризация, превышающая равновесную поляризацию на два порядка. Во-вторых, в изученных фотореакциях триплеты тионов достаточно быстро реагируют в клетке растворителя, поэтому электронная поляризация успевает перейти к радикалам. Действительно, скорость тушения триплет-синглетного перехода лимитируется диффузией, она превосходит скорость релаксации в триплет-синглетном переходе пары, так как скорость реакции не намного больше скорости соответствующих кросс-релаксационных переходов ($W_0, W_2 \approx 10^5\text{--}10^6\text{ с}^{-1}$). Кроме того, при таком соотношении скоростей электрон-ядерной релаксации и реакции обеспечивается «своевременное замораживание» ядерной поляризации в диамагнитных продуктах.

Следует отметить преимущества спектроскопии ^{13}C в исследованиях химической поляризации ядер. Электронная поляризация в радикалах пропорциональна равновесной поляризации, отношение электронного и ядерного в ^{13}C бoльцмановских факторов порядка $2 \cdot 10^3$. В исследуемых реакциях к диамагнитным продуктам переходит незначительная часть электронной поляризации, которой соответствует значительная ядерная поляризация, т. е. очевидно преимущество спектроскопии ЯМР ^{13}C при идентификации триплетного механизма по сравнению с ЯМР ^1H и ^{19}F .

Исследования тиосоединений с помощью эффектов химической поляризации ядер предложены нам академиком В. В. Луниным. Его идеи и полезные советы во многом помогли в написании настоящей работы и работ [33–35].

ВЫВОДЫ

В случае фотолиза тиона **1** в полярном растворителе CD_3CN химическая поляризация ядер формируется по традиционному механизму при S-T_0 переходах в радикальных парах. В пользу триплетного механизма при фотолизе в неполярном растворителе свидетельствуют следующие выводы. Правило Каптейна не объясняет знаки химической поляризации ядер в

этом случае. В модели радикальных пар характерно строгое взаимное соответствие знаков химической поляризации ядер и знаков констант СТВ на соответствующих ядрах в радикале (S-T_0 переходы). Наблюдаемые только отрицательные знаки эффекта на ядрах диамагнитных молекул, не связанные взаимно однозначным соответствием со знаками констант СТВ, свидетельствуют о механизме химической поляризации ядер, отличном от модели радикальных пар. Логично предположить, что наблюдаемую в неполярном растворителе C_6F_6 отрицательную ядерную поляризацию на протонах и углероде молекул исходного тиона индуцируют электрон-ядерные релаксационные переходы в тионном ион-радикале, обусловленные модуляцией молекулярным вращением анизотропного сверхтонкого взаимодействия. В результате создаются необходимые условия для перехода электронной поляризации к ядерным спинам и ядерной поляризации тионных радикалов к диамагнитным молекулам тиона. Таким образом, полярность растворителя кардинально влияет на формирование поляризации ядер по совершенно различным физическим принципам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования химической поляризации ядер проводили на серийных спектрометрах ЯМР высокого разрешения Tesla-567A и Bruker NХ-90 с приспособленными авторами приставками для облучения исследуемых растворов в их датчиках на ядрах ^1H и ^{13}C . Свет от ламп ДРШ 1000 или ДКсШ-1000 подавали непосредственно к кварцевой ампуле с раствором с регистрацией спектра в непрерывном или импульсном режиме. Ксеноновая лампа высокого давления ДКсШ-1000 работает в импульсном режиме. Энергия электрического разряда в импульсе 400 Дж, длительность импульса 1 мс.

Световой поток канализировался через боковую стенку модернизированного датчика спектрометра. На этих спектрометрах для облучения образца высокочастотным полем и приема отклика применяется однокатушечная система с временным разделением облучения и приема сигналов. Для этого была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи импульса спектрометра [36], при этом генератор парных импульсов Г5-26 запускался от ЭВМ спектрометра

через блок импульсов модулятора. Выходные импульсы генератора подаются на схему поджига лампы и, кроме того, используются для блокировки спектрометра от воздействия помех при вспышке лампы. Напряжение поджига ~ 20 кВ, ток разряда через лампу – 800 А. Число фотонов при вспышке порядка 10^{16} . Свет от осветителя проходит через коллиматор с ИК фильтром (дистиллированная вода), фокусируется короткофокусной линзой на переднюю грань кварцевого цилиндрического световода, второй конец которого входит в отверстие датчика и отстоит от оси ампулы на расстоянии 10 мм. При размере рабочего тела ламп 3.5–4 мм и фокусном расстоянии линзы конденсора $F = 3$ см размер светового пятна в фокальной плоскости выходной линзы при ее фокусном расстоянии 6 см равен 7–8 мм. Диаметр световода выбран равным 10 мм, поэтому практически весь световой поток, падавший от осветителя, сфокусирован на вход световода. Для оптической системы выполняется условие канализации светового потока световодом с минимальными потерями, так как угол падения световых лучей на боковую грань световода больше угла полного отражения. Электронная и блок-схема представлены в работе [36].

Меняя время задержки радиочастотного импульса спектрометра относительно вспышки лампы и регистрируя спектр ЯМР, можно получить зависимость амплитуды сигналов отдельных линий спектра от времени задержки. При данном способе облучения отсутствует и ограничение круга исследуемых реакций, связанное с высокой оптической плотностью растворов, так как их облучение происходит непосредственно в рабочем объеме.

При получении спектров в импульсном режиме возможна потеря информации. Так, при использовании 90° высокочастотных импульсов в спектрах исчезает гомоядерный мультиплетный эффект, поэтому в исследованиях химической поляризации ядер авторы использовали 20° высокочастотные импульсы. При регистрации химической поляризации ядер при импульсном фотоиницировании световой импульс значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте $T_1 > 10$ с. Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность химической поляризации ядер при стационарном методе регистрации эффекта.

При фотолизе тионов использовали набор фильтров БС с полосой пропускания 460–480 нм, т. е. в полосе $n-\pi^*$ возбуждения тиокетона. Температуру при получении спектров с эффектом химической поляризации ядер поддерживали в пределах $25-28^\circ\text{C}$. Для подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха, ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона.

Реактивы фирмы «Мерк» сертифицированы. Реакции проводили в химически чистых дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Дейтерированные растворители отвечали эталонным требованиям и не подвергались дополнительной очистке. Продукты фотореакции идентифицировали по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . Концентрации тиокетона в эксперименте составила $10^{-1}-10^{-3}$ М.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. С. 296.
2. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. 329 с.
3. Кондрор И.И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1985. 303 с.
4. Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A., Reginata G., Ricci F., Cerreta F. // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34. P. 873. doi 10.1016/0040-4039(93)89036-P
5. Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // *Pure Appl. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 869. doi 10.1351/pac199668040869
6. Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 2799. doi 10.1021/ja953444h.
7. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В., Гусарова Н.К., Ефремова Г.Г., Турчанинова Л.П., Трофимов Б.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 9. С. 1992.
8. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К., Потапов В.А., Трофимов Б.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. № 8. С. 1780.
9. Liu Z.-Y., Hu J.-W., Huang C.-H., Huang T.-H., Chen D.-G., Ho S.-Y., Chen K.-Y., Li E.Y., Chou P.-T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. P. 9885. doi 10.1021/jacs.9b02765

10. Lévesque S., Gendron D., Bérubé N., Grenier F., Leclerc M., Côté M. // J. Phys. Chem. (C). 2014. Vol. 118. P. 3953. doi 10.1021/jp411300h
11. Jayaraj N., Murthy V.S.N., Maddipatla, Rajeev P., Jockusch S., Turro N. J., Ramamurthy V. // J. Phys. Chem. (B). 2010. Vol. 114. P. 14320. doi 10.1021/jp911698s
12. Szymanski M. // J. Phys. Chem. (A). 1998. Vol. 102. P. 677. doi 10.1021/jp9723978
13. Newman A.K., Henry A.M., Madriaga J.P., Sieffert J.M., Heinrich S.E., Jarboe J.T., Swift V.M., Cheong A.Y.Y., Haynes M.T., Zigler D.F. // Photochem. Photobiol. Sci. 2022. Vol. 21. P. 303. doi 10.1007/s43630-021-00144-5
14. Coyle J.D. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. P. 5393. doi 10.1016/s0040-4020(01)91341-9
15. Morozova O.B., Yurkovskaya A.V., Tsentalovich Yu.P., Forbes M.D., Khor P.J., Sagdeev R.Z. // Mol. Phys. 2002. Vol. 100. P. 1187. doi 10.1080/00268970110109970
16. Grosse S., Yurkovskaya A.V., Lopez J., Viet H.M. // J. Phys. Chem. (A). 2001. Vol. 105. P. 6311. doi 10.1021/jp004582i
17. Morozova O.B., Korchak S.E., Viet H.M., Yurkovskaya A.V. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. P. 7398. doi 10.1021/jp8112182
18. Morozova O.B., Korchak S.E., Sagdeev R.Z. Yurkovskaya A.V. // J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 109. P. 10459. doi 10.1021/jp053394v
19. Morozova O.B., Ivanov K.L., Kiryutin A.S., Sagdeev R.Z., Kehling T., Viet H.M., Yurkovskaya A.V. // Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 6619. doi 10.1039/C0CP02449J
20. Polyakov N.E., Taraban M.B., Leshina T.V. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2004. Vol. 80. P. 565. doi 10.1111/j.1751-1097.2004.tb00130.x
21. Polyakov N.E., Khan V.K., Taraban M.B., Leshina T.V., Luzina O.A., Salakhutdinov N.F., Tolstikov G.A. // Org. Biomol. Chem. 2005. Vol. 3. P. 881. doi 10.1039/B416133E
22. Ageeva A.A., Kruppa A.I., Magin M., Babenko S.V., Leshina T.V., Polyakov N.E. // Antioxidants. 2022. Vol. 11. P. 1591. doi 10.3390/antiox11081591
23. Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 4379. doi 10.1021/j100374a001
24. Юрковская А.В. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань, 1997. 241 с.
25. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 3. С. 565; Porkhun V.I., Aristova Yu.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 3. P. 565. doi 10.1007/s11172-019-2455-x
26. Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 4379. doi 10.1021/j100374a001
27. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001; Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sharkevich I.V. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 7. P. 1358. doi 10.1134/S003602441707024X
28. Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. Vol. 9. P. 1897. doi 10.1039/A903394G
29. Johnson J., Inbaraj R.J. // Photochem. Photobiol. (A). 1999. Vol. 124. P. 95. doi 10.1016/S1010-6030(99)00040-4
30. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // ЖФХ. 2018. Т. 92. С. 1663; Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2018. Vol. 92. P. 2092. doi 10.1134/S0036024418100242
31. Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2014. Vol. 81. P. 1.
32. Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // J. Phys. Chem. 2012. Vol. 86. N 11. P. 1915. doi 10.1134/S0036024412120242
33. Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Подопригора А.Г., Гоник И.Л. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 11 С. 1679; Porkhun V.I., Kuznetsova N.A., Podoprighora A.G., Gonik I.L. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2022. Vol. 96. N 11. P. 2547. doi 10.1134/S0036024422110243
34. Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Савельев Е.Н. // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 3. С. 434. doi 10.31857/S0044453723030226.
35. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1364; Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L. // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 8. P. 1364. doi 10.1007/s11172-018-2225-1
36. Порхун В.И. // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 27.
37. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 672 с.
38. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
39. Электронный ресурс: <https://www.msg.chem.iastate.edu>
40. Электронный ресурс: <http://avogadro.cc>
41. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
42. Laali K.K., Sarca V.D., Okazaki T., Brocka A., Der P. // Org. Biomol. Chem. 2005. N 3. P. 1034. doi 10.1039/B416997B
43. van den Ende C.A.M., Nyikos L., Sowada U., Warman J.M., Hummel A. // J. Electrostatics. 1982. Vol. 12. P. 97.
44. Cox J.M., Bain M., Kellogg M., Bradforth S.E., Lopez S.A. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. P. 7002. doi 10.1021/jacs.1c01506
45. Vyaz H.M., Wan J.K.S. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 34. N 3. P. 470. doi 10.1016/0009-2614(75)85541-2
46. Hutton R.S., Roth H.D. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 4368. doi 10.1063/1.439727
47. Adrian F.J., Vyaz H.M., Wan J.K.S. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 65. P. 1454. doi 10.1063/1.433199

Competing Mechanisms for the Formation of Chemical Nuclear Polarization Effects During Photolysis of 1-(4-Methylphenyl)-3-phenylpropane-2-thione in Different Solvents

V. I. Porkhun¹, D. V. Zavyalov¹, E. N. Savelyev¹, Yu. V. Bogdanova^{1,*}, and N. A. Kuznetsova¹

¹ *Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia*

**e-mail: arisjulia@yandex.ru*

Received October 15, 2024; revised December 9, 2024; accepted December 11, 2024

According to the Kloss–Kaptein–Oosterhoff model of radical pairs, the formation of chemical nuclear polarization occurs at the stage of recombination of radicals during singlet-triplet transitions $S-T_0$ in radical pairs or according to the triplet mechanism during electron-nuclear cross-relaxation transitions. In this work, the competition between the formation of the nuclear polarization mechanism during the photolysis of $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CSCH}_2\text{Ph}$ thione in various solvents was experimentally proven.

Keywords: photoreactions, thioketones, formation of chemical nuclear polarization effects, elementary acts of reactions