

Рисунок 1. Штрихрентгенограммы комплексных соединений

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeuchi Y., Saito Y. Structure of Reineckate Complex Ion // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1957. Vol.30. №4. P.319–325.
2. House, J.E. The decomposition of Reinecke's salt $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ // Thermochem. acta. 1979. Vol.32. №1–2. P.87–90.
3. Jasinski T., Smagowski H. Miareczkowanie potencjometryczne czterorodanodwuam mionochrominow w środowisku niewodnym// Chem. Analit. 1963. Vol.8. №4. P.525–527.
4. Bandelin F.J., Tuschhoff J.V. Colorimetric determination of thiamine in pharmaceutical products // Analytical Chemistry. 1953. Vol.25. №8. P.1199–1201.
5. Химия псевдогалогенидов /Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк. 1981.360с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир. 1991. –536 с.

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ 7,7'-ДИМЕТИЛ-7 ГЕРМАНОРБОРНАДИЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

М.В. Калетина, В.В. Королев

С помощью фотолиза в низкотемпературных углеводородных матрицах изучено фотохимическое разложение 7,7'-диметил-7-германорборнадиена. Показано, что в матрице метилциклогексана диметилгермилен имеет полосу поглощения с максимумом 430 нм и коэффициент экстинкции $2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Через 2 часа, за счёт взаимодействием π -системы 1,2,3,4-тетрафенилнафталина со свободной р-орбиталью германия максимум полосы поглощения диметилгермилена смещается с 430 на 414 нм. Вместе с диметилгермиленом наблюдалось образование тетраметилдигермена, имеющий полосу поглощения на 368 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач физической химии является исследование механизмов химических реакций и свойств образующихся в них промежуточных соединений. Эти знания дают возможность проводить целенаправленный синтез новых веществ с заданными свойствами.

До второй половины 20 века практическое применение соединений германия оставалось весьма ограниченным. Высокий интерес к ним возник в связи с развитием полупроводниковой электроники [1]. В частности, разложением германийорганических соединений получаю германий высокой чистоты. Несколько позднее стали известны биологи-

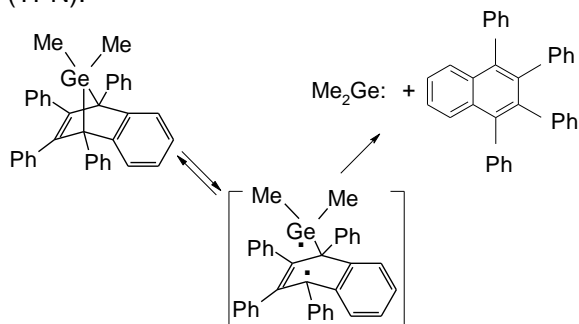
чески активные свойства германийорганических соединений [2].

Гермилены - это короткоживущие соединения, содержащие электронейтральный двухвалентный атом германия общей формулы $\text{R}'\text{R}''\text{Ge}$: (два заместителя и два свободных электрона). Они являются одними из наиболее часто образующихся ключевых интермедиатами в реакциях германийорганических соединений [3]. В представленной работе, объектом исследования является диметилгермилен (Me_2Ge).

Наиболее часто используемым источником Me_2Ge является 7,7-диметил-1,2,3,4-тетрафенил-5,6-бензо-7-германорборнадиен (GeNB), который термически или фотохимически разлагается с образованием

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ 7,7'-ДИМЕТИЛ-7-GERMANOPBORNAДИЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ

$\text{Me}_2\text{Ge}:$ и 1,2,3,4-тетрафенилнафталина (TPN).



Продуктом димеризации $\text{Me}_2\text{Ge}:$ является тетраметилдигермен (Me_4Ge_2), который, в свою очередь, также является активным соединением и исчезает с образованием олигогерманов. Фоторазложение этого соединения в низкотемпературных углеводородных матрицах было исследовано ранее [4, 5, 6]. Несмотря на это, остаются большие различия в интерпретации экспериментальных данных, полученных разными авторами.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию фоторазложения GeNB в низкотемпературных углеводородных матрицах (метилциклогексан, 3-метилпентан) при $t = 77 \text{ K}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

GeNB был синтезирован по методике [7]. В работе использовали TPN (97 %, Aldrich). Количество примеси TPN в препарате GeNB определяли с помощью измерения интенсивности люминесценции. Молекула TPN в метилциклогексане (МЦГ) и этаноле имеет полосу флюоресценции с максимумом на 360 нм, квантовым выходом 0.09 и временем жизни 2,9-3,2 нс [8]. Исходный GeNB в растворах не люминесцирует, поэтому величины интенсивности флюоресценции до облучения и после полной конверсии GeNB в TPN под действием УФ-излучения позволяют оценить количество примесного TPN в препарате GeNB. Эти измерения показали, что примесь TPN в нашем препарате находится на уровне $3,5 \pm 0,5 \%$, и ее присутствие учитывалось в дальнейшем при обработке результатов.

Фоторазложение GeNB в низкотемпературных матрицах проводилось согласно методике описанной в работе [9]. Облучения образца производили ртутной лампы (ДРШ-500) с набором стеклянных фильтров для выделения отдельных линий (254 и 313 нм). Концентрация GeNB составляла $4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$. В качестве матричного вещества использова-

лись: метилциклогексан (special for fluorimetry, BDN Chemical Ltd), 3-метилпентан (3-МП) (puriss. p. a., standard for GC, $\geq 99,5 \%$ (GC), Fluka). Электронные спектры поглощения записывали с помощью UV-Vis спектрофотометра HP 8453.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первым этапом исследования было стационарное фоторазложение GeNB в растворе 3-МП при $t = 293 \text{ K}$. Изменение УФ-спектра при облучении раствора GeNB представлено на рисунке 1.

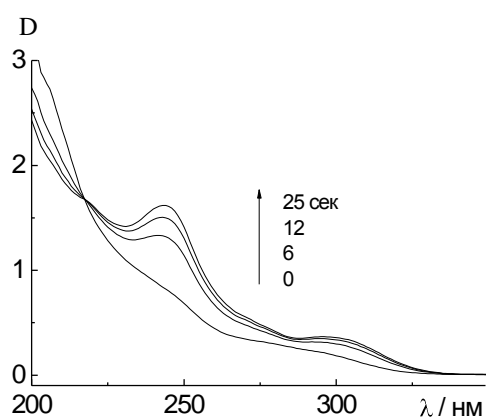


Рисунок 1. Изменение УФ-спектра поглощения раствора GeNB ($4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$) в растворе 3-МП при облучении в течение 0, 6, 12, 25 сек, соответственно, полным светом (254 нм) ртутной лампы ДРШ-500; при $t = 297 \text{ K}$

Конечный спектр, полученный при большом времени облучения образца совпадает со спектром TPN. Продукты, содержащие германий при этом методе исследования в УФ-спектре не проявляются.

Вторым этапом исследования был низкотемпературный фотолиз GeNB в матрицах МЦГ и 3-МП при $t = 77 \text{ K}$. Полученные спектры для матрицы МЦГ приведены на рисунке 2. После облучения образца возникает поглощение в области 386-486 нм с максимумом на 430 нм, которое соответствует поглощению $\text{Me}_2\text{Ge}:$, описанному в других работах [3]. Поглощение в области 200-350 нм, после фотолиза, близко по форме к спектру TPN в жидких растворах и не имеет точного совпадения с низкотемпературным спектром поглощения TPN. По-видимому, это связано с тем, что образующийся TPN имеет в матрице искажённую геометрию. Действительно, при термическом отжиге образца при $t = 110 \text{ K}$ в течении 30 мин, поглощение $\text{Me}_2\text{Ge}:$ исчезает, а геометрия TPN, приходит к термодина-

мически выгодной, и спектр совпадает со спектром TPN при $t = 77$ К.

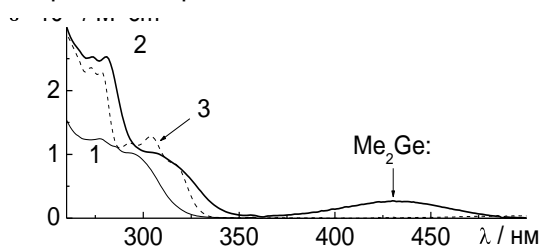


Рисунок 2. Спектры поглощения TPN и изменение УФ-спектра поглощения GeNB при облучении ртутной лампой в МЦГ при 77 К. Спектр (1) – до облучения образца, спектр (2) – после облучения образца, спектр (3) – TPN

Специальные измерения коэффициентов экстинкции TPN в матрицах МЦГ при $t = 77$ К позволили путём сравнения оптических плотностей (рисунок 2) рассчитать величину коэффициентов экстинкции Me_2Ge : $\varepsilon_{430} = 2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Эта величина для Me_2Ge в низкотемпературной матрице определена впервые.

На третьем этапе исследования было установлено, что через 2 часа максимум полосы поглощения Me_2Ge в низкотемпературной матрице МЦГ смещается с 430 на 414 нм. Такое смещение полосы поглощения Me_2Ge может быть связано с взаимодействием, во времени, π -системы TPN со свободной р-орбиталью германия в Me_2Ge . Подобный эффект наблюдался ранее при фоторазложении $\text{Me}[\text{Me}_2\text{Ge}]_5\text{Me}$ в присутствии бензола или нафталина [5].

На четвёртом этапе исследования был произведён отжиг образца в матрице МЦГ при 87 К в течение 65 минут. Полученные УФ-спектры представлены на рисунке 3.

Наблюдалось постепенное исчезновение поглощения на 414 нм, с одновременным появлением и ростом поглощения на 368 нм. В присутствии кислорода в тех же самых условиях поглощение Me_2Ge исчезает без образования поглощения на 368 нм. Положение полосы поглощения на 368 нм совпадает с полосой поглощения (370-380 нм), зарегистрированной ранее для Me_4Ge_2 [10, 11, 12]. В присутствии кислорода, вероятно, происходит прямая полимеризация Me_2Ge .

Аналогичные результаты были получены и для матрицы 3-МП, где полоса поглощения Me_2Ge имеет максимум на 420 нм. Причиной такого отличия может быть разная геометрия гермилена образующегося в матрицах из разного вещества [6].

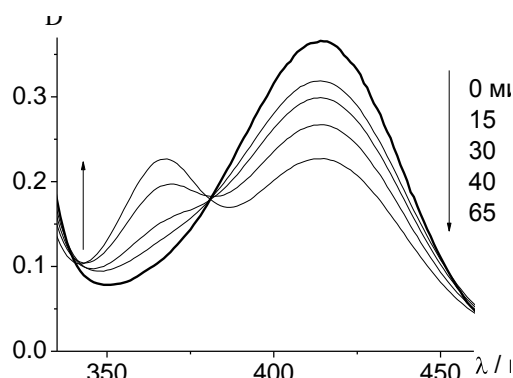


Рисунок 3. УФ-спектр поглощения Me_2Ge : в МЦГ по ходу отжига образца при 87 К в течение: 0, 15, 30, 40, 65 минут

Ранее фотолиз GeNB в низкотемпературных углеводородных матрицах изучался в работах [4, 5, 6]. В работе [6] при фотолизе GeNB светом 254 нм, при $t = 77$ К, в матрице 3-МП, регистрировали полосы поглощения с максимумами на 420 и 317 нм. Первая полоса, отнесенная к Me_2Ge , исчезает после повышения температуры выше точки плавления матрицы. Вторая полоса, остается в спектре после отжига образца, и принадлежит TPN. С другой стороны, авторы работы [4] полосу поглощения при 420 нм, полученную в низкотемпературной матрице толуола- d_8 , приписали не Me_2Ge , как это сделано во всех других работах, а бирадикалу. Они считали, что последний появляется при разрыве только одной Ge-C связи GeNB (бирадикал $\text{TPN}^{\bullet-\bullet}\text{GeMe}_2$). Основанием для такого предположения было отсутствие заметного разложения GeNB после отжига облученной матрицы. Авторы предполагают, что при нагреве матрицы гомолиз второй Ge-C связи протекает значительно медленнее, чем восстановление первой связи за счет рекомбинации. При более высоких температурах константа скорости гомолиза второй связи может увеличиваться в большей степени, чем константа скорости рекомбинации. По нашему мнению, в работе [4] об эволюции спектра исходного GeNB однозначно судить невозможно, поскольку спектр поглощения самого толуола- d_8 имеет полосы в обсуждаемой области от 285 до 400 нм. То есть, он практически полностью перекрывается с областью поглощения GeNB и TPN.

В работе [6] проведено исследование аналогичное нашему, но менее детально. Так спектры приведены области от 300 до 700 нм, тогда как спектр TPN имеет характерные особенности в области ниже 300 нм. Так же не наблюдали превращение Me_2Ge в Me_4Ge_2 .

ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ 7,7'-ДИМЕТИЛ-7-германорборнадиена в низкотемпературных матрицах

Хотя подобные опыты были выполнены для Me_2Ge : и Me_4Ge_2 . В работе [5] нет данных об эволюции спектра.

В стационарных опытах в низкотемпературной матрице Me_2Ge : может регистрироваться только в основном синглетном спиновом состоянии. Следовательно, можно предположить, что Me_2Ge : в состоянии S_0 соответствует полоса поглощения с максимумом 430 нм и коэффициентом экстинкции $2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молдавер Т.И. в кн. Популярная библиотека химических элементов, под ред. И. В. Петрянов-Соколов – Наука, Москва, 1983. – 416.
2. Лукевич Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. – Зинатне, Рига, 1990. – 191с.
3. Neumann W.P. Germylenes and Stannylenes // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 311-334.
4. Колесников С.П., Егоров М.П., Дворников А.С., Кузьмин В.А., Нефёдов О.М. Фотохимическое разложение 7,7'-диметил-7-германорборнадиена в жидкой фазе и углеводородных матрицах. Первое спектрофотометрическое обнаружение диметилгермилена в растворе и исследование кинетики его реакций методом импульсного фотолиза // Металлоорган. Химия 1989. Т. 2. № 4. С. 799-805.
5. Mochida K., Tokura S., and Murata S. Absorption and emission of germylenes (germanediyls); their complexation // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 250-251.
6. Ando W., Itoh H., and Tsumuraya T. Electronic Absorption Spectra of Diorganogermylenes in Heteroatom-Containing Substrates Matrices: Formation of Diorganogermylene Complexes with Heteroatom-Containing Substrates // Organometallics 1989. Vol. 8. P. 2759-2766.
7. Schriewer M., and Neumann W.P. Chemistry of heavy carbene analogs R_2M (M = Si, Ge, Sn). 8. Germylenes: singlets or triplets? [2 + 4] Cheletropic cycloadditions of dimethylgermylene and diiodogermylene to conjugated dienes // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 897-901.
8. Görner H., Lehnig M., Weisbebeck M. Photoreaction of 7-Me₂-germanorbornadiene to tetraphenylnaphthalene // J. Photochem. Photobiol., A 1996. Vol. 94. P. 157-162.
9. Королев В. В., Плюсин В. Ф., Бажин Н. М. Техника низкотемпературного фотохимического эксперимента // Журн. физ. химии 1975. Т. 49. № 9. С. 2440-2442.
10. Taraban M.B., Volkova O.S., Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Leshina T.V., Egorov M.P., Nefedov O.M., Kayamori T., Mochida K. Photolysis of 7,8-digermabicyclo[2.2.2]octadiene. The investigation of the elementary stages by means of 1H CIDNP and laser pulse photolysis // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 601. P. 324-329.
11. Barrau J., Bean D.L., Welsh K.M., West R., and Michl J. Photochemistry of a Matrix-Isolated Geminal Diazide. Dimethylgermylene // Organometallics 1989. Vol. 8. P. 2606-2608.
12. Mochida K., and Kayamori T., Wakasa M., and Hayashi H., Egorov M. P. // Organometallics 2000. Vol. 19. P. 3379-3386.

ГЕНЕРАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ N-АЦЕТИЛ-4-АМИНОФЕНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

А.В. Литке, И.П. Поздняков, Е. Бундуки, В.Ф. Плюсин,
В.П. Гривин, Н.М. Бажин

Методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследованы спектрально-кинетические свойства N-ацетил-4-аминофеноксильного радикала, предполагаемого метаболита широко используемого лекарственного средства - ацетаминофена. Определены следующие спектрально-кинетические характеристики данного радикала: коэффициент поглощения на 440 нм ($(4,2 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), квантовый выход фотоионизации на 266 нм ($\varphi = 0,03$), константы скорости рекомбинации ($2k = (1,4 \pm 0,3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) и взаимодействия с супероксид-радикалом ($k = (9 \pm 2) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).