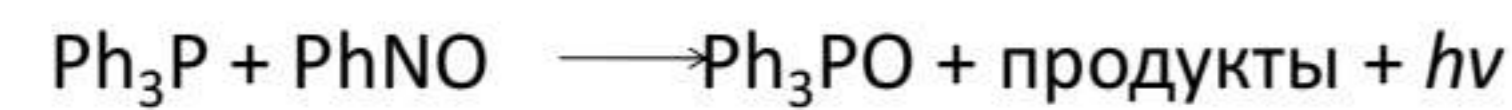
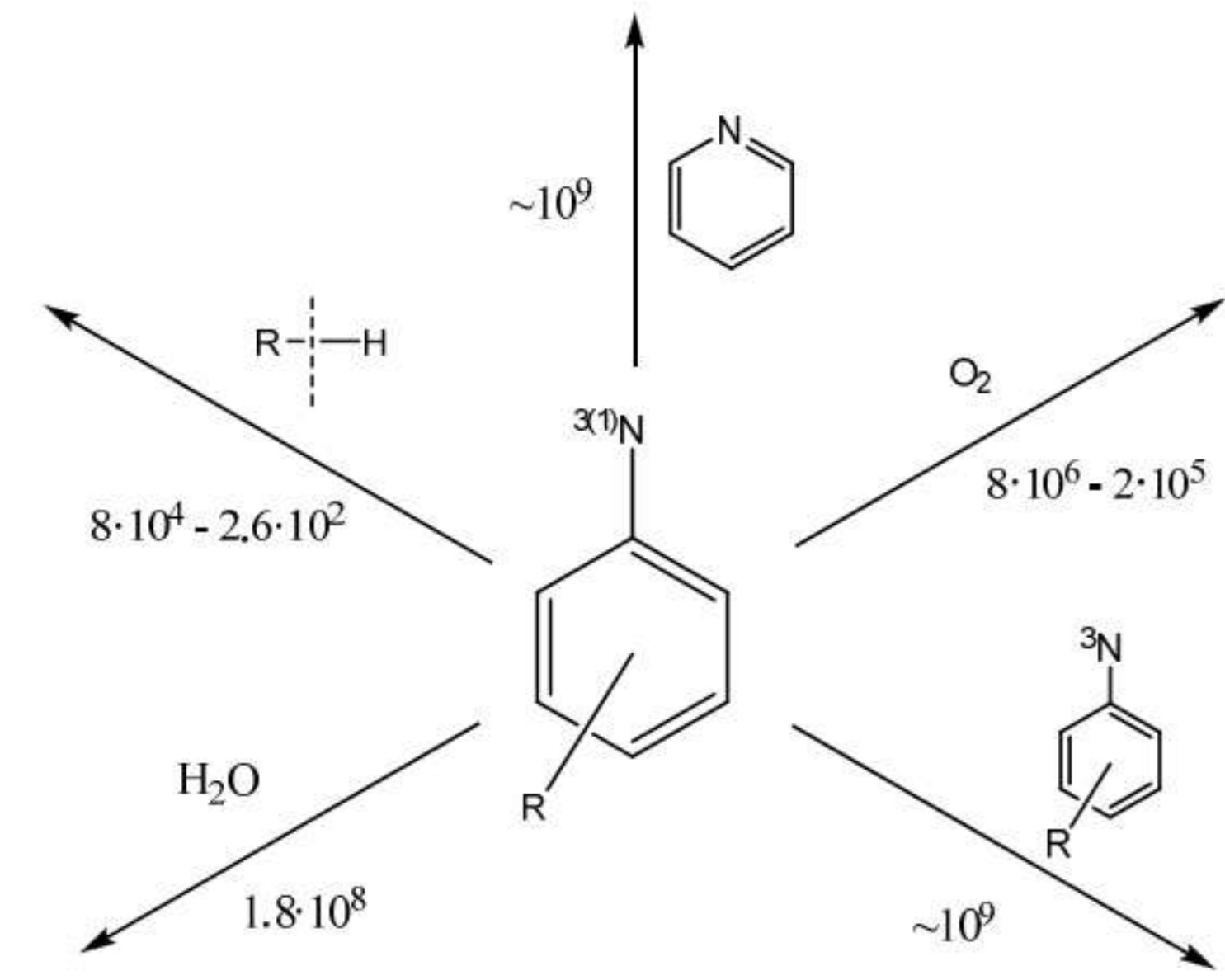
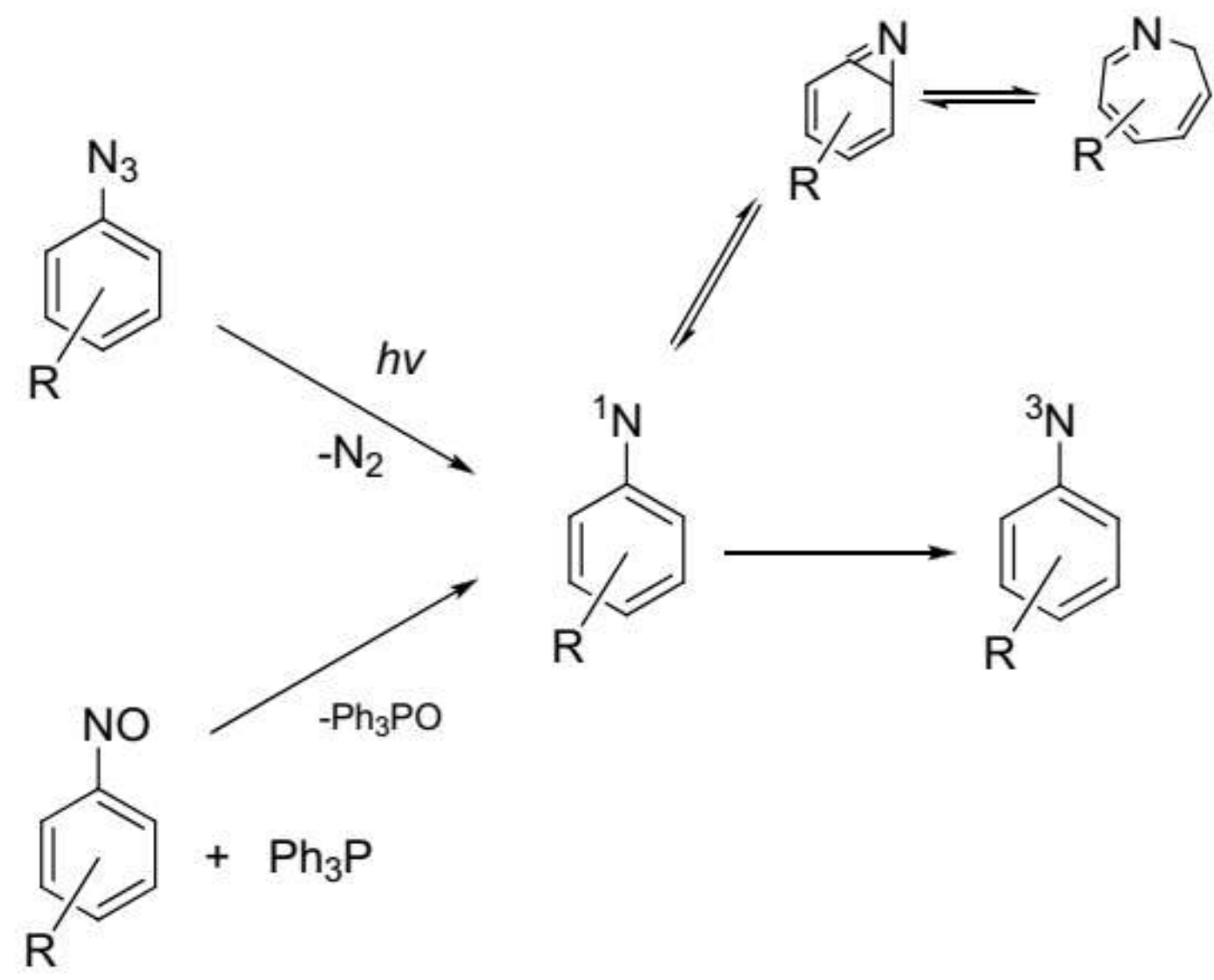
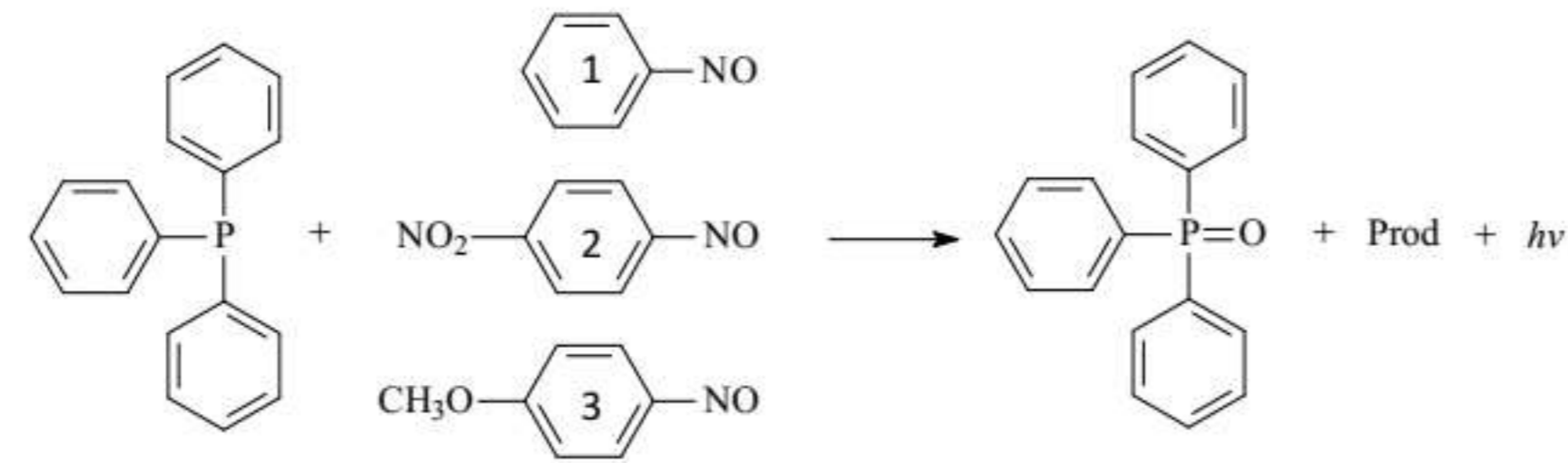
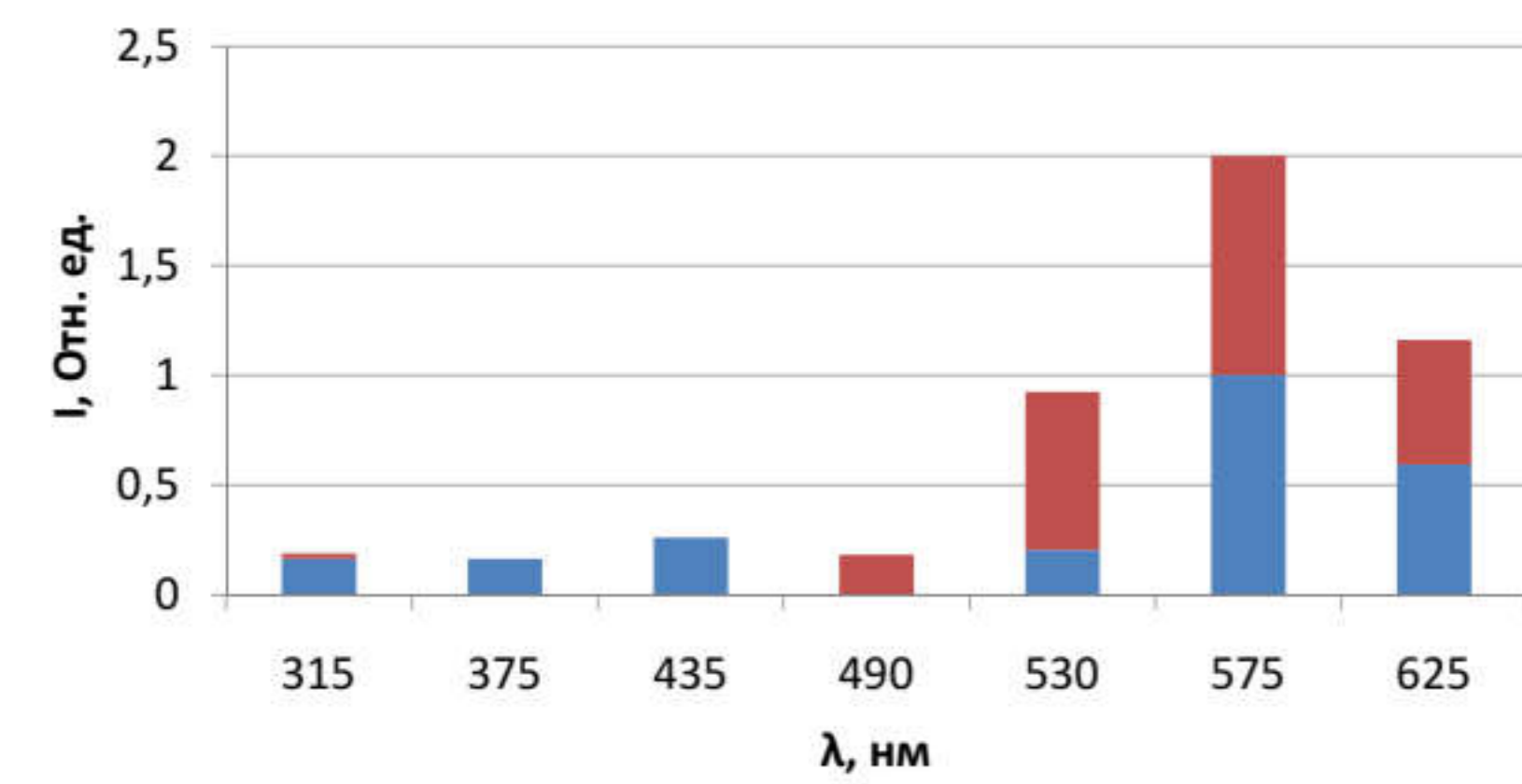


ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ТРИПЛЕТНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРЕНОВ МЕТОДОМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В. А. Шамукаев, Е. М. Чайникова, Р. Л. Сафиуллин

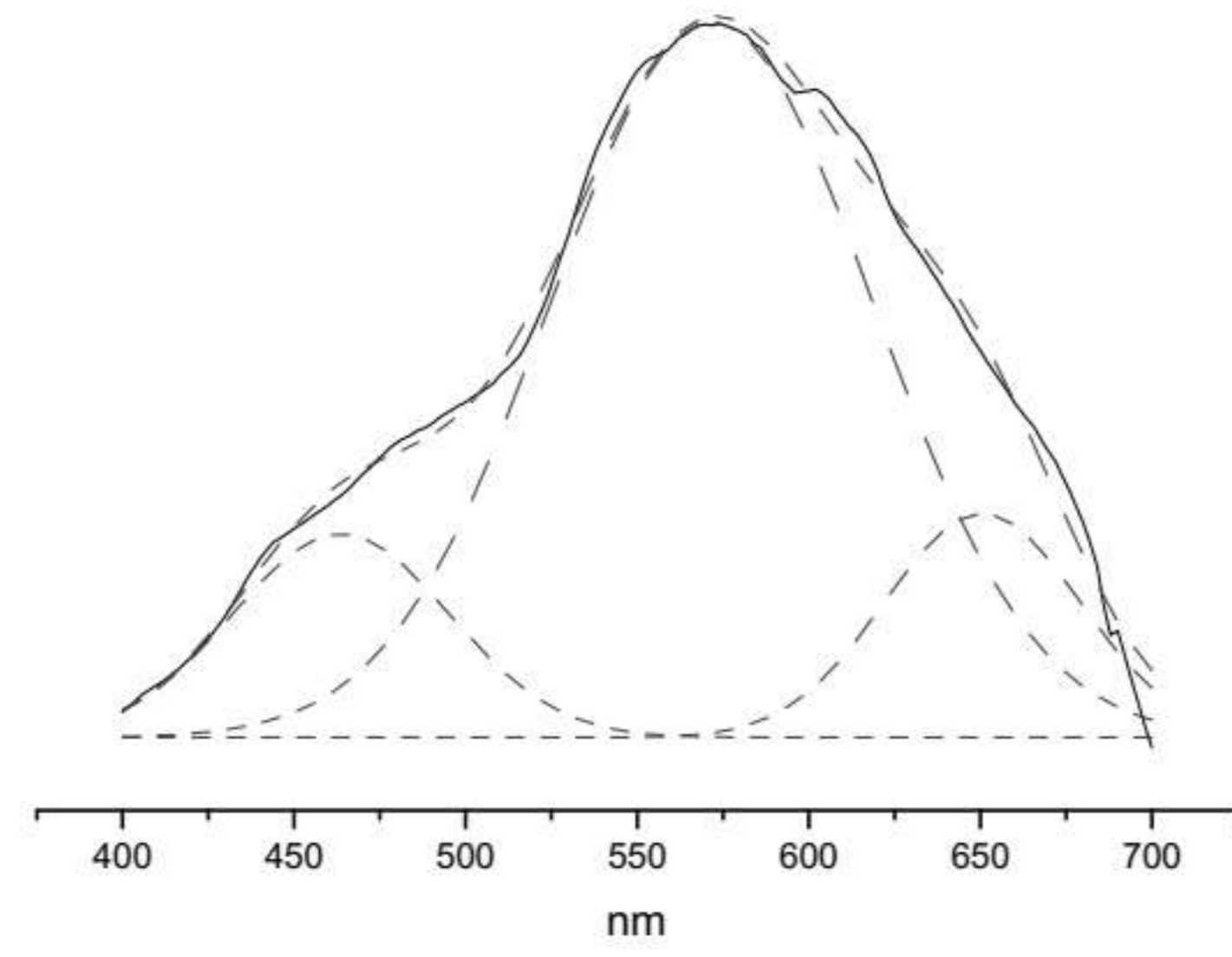


Спектры хемилюминесценции, снятые методом граничных светофильтров

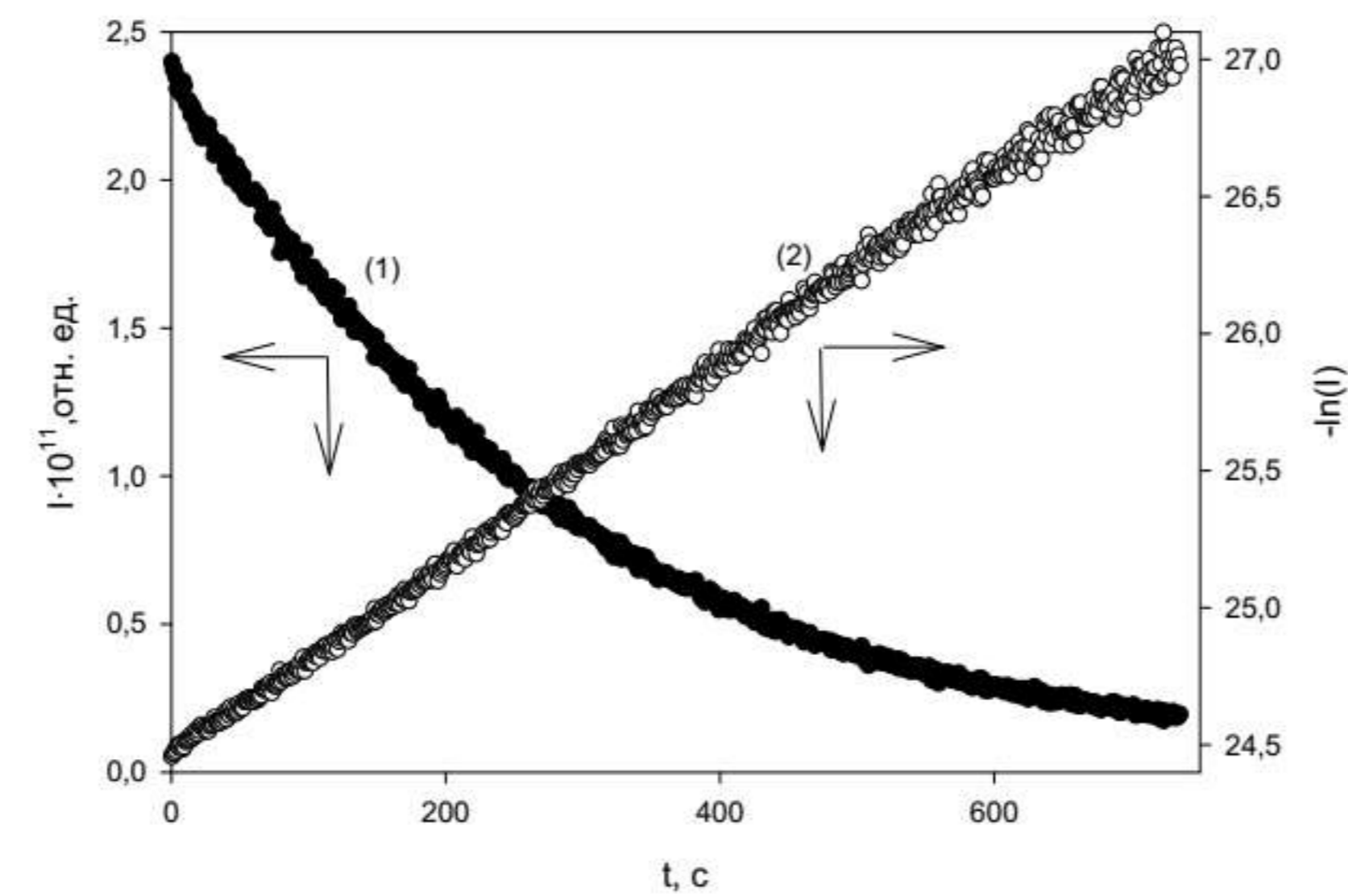


- 1) Низкая интенсивность, $k=3,4 \text{ c}^{-1}$
- 2) Высокая интенсивность, $k=100 \text{ c}^{-1}$
- 3) Высокая интенсивность, $k=0,048 \text{ c}^{-1}$ возможность создания прибора для точного снятия спектра ХЛ.

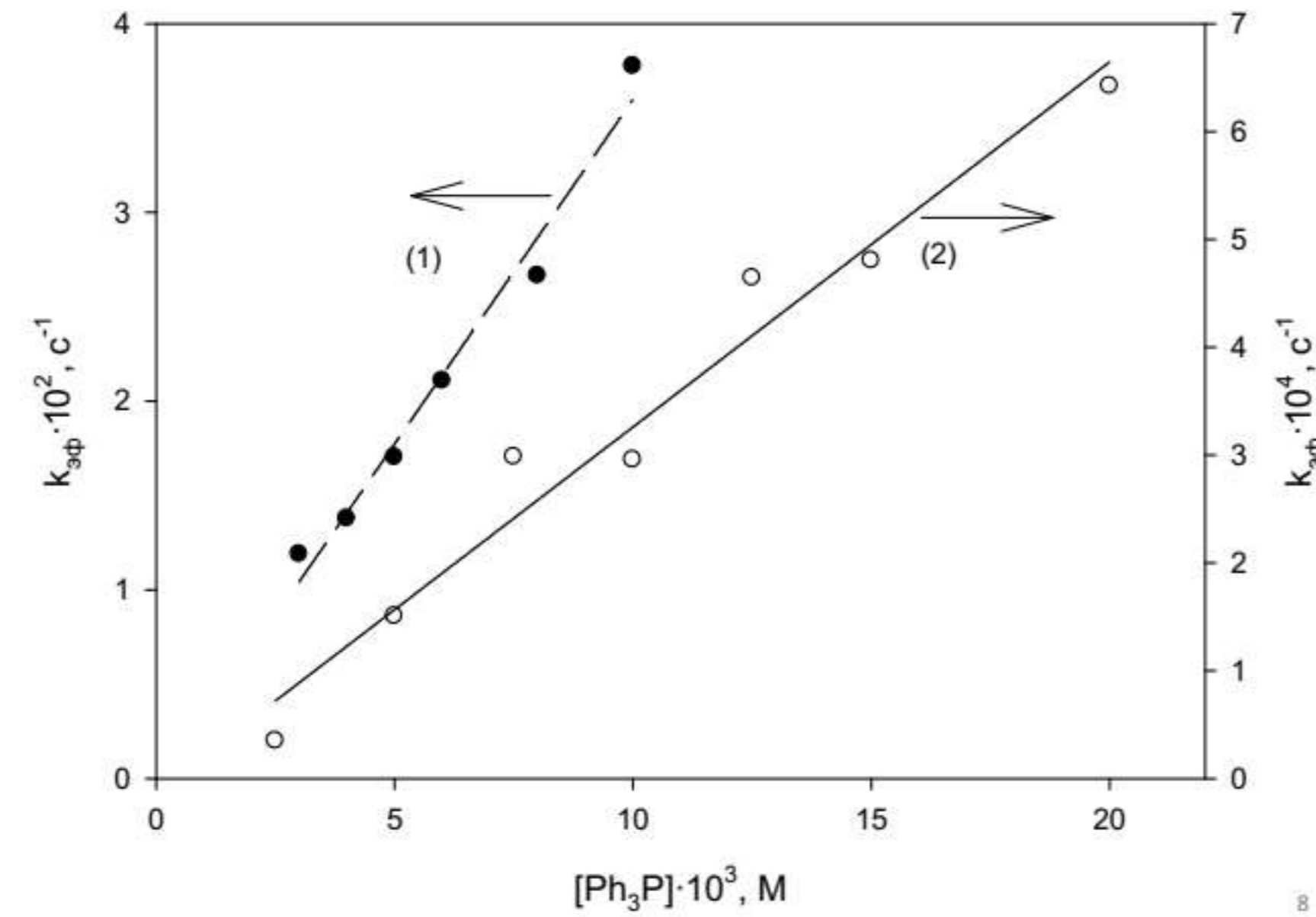
Спектр ХЛ в реакции и Ph_3P (10^{-2} моль/л) и $para\text{-}CH_3O\text{PhNO}$ (10^{-3} моль/л) в аргоне.



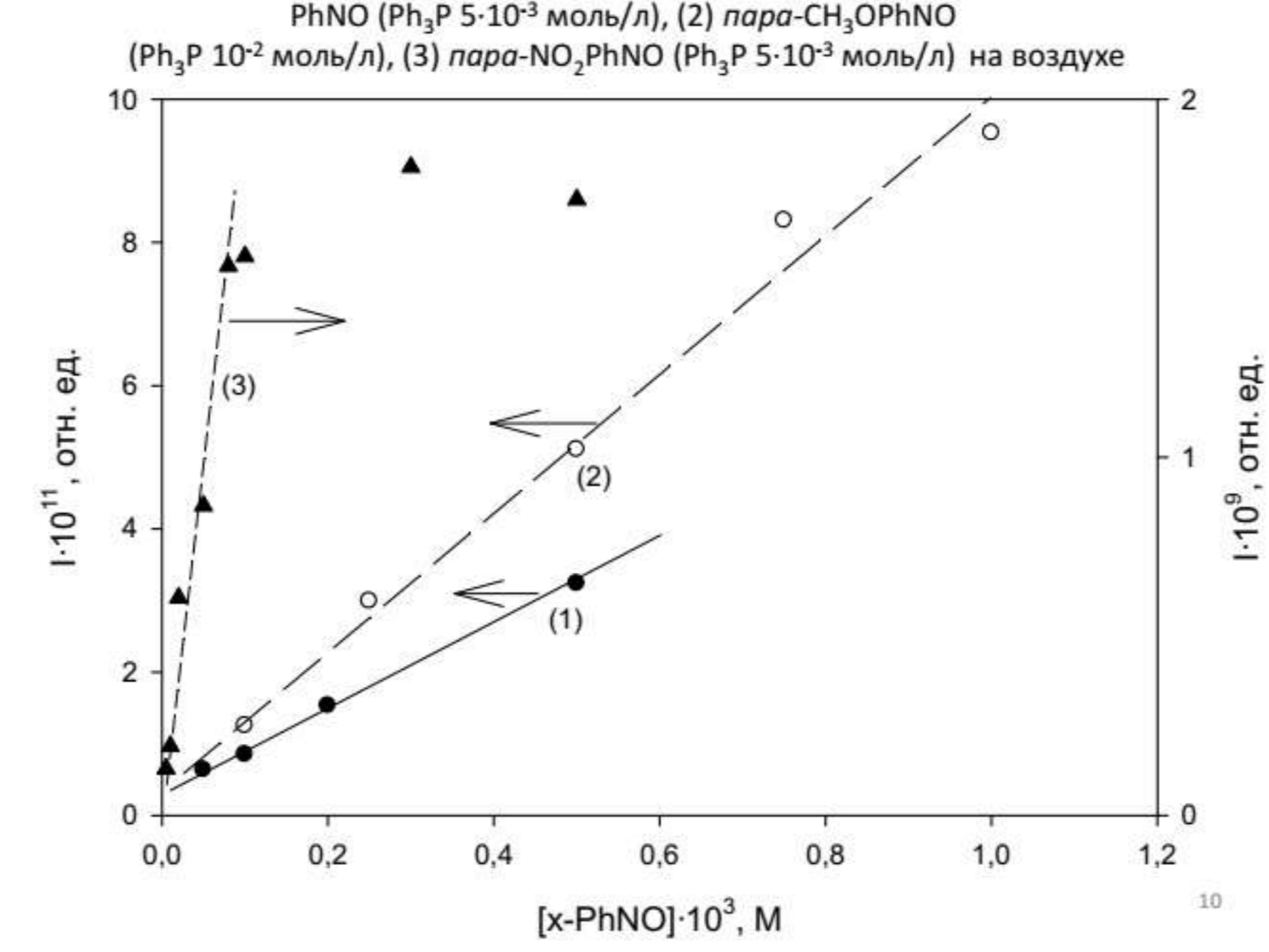
Кривая затухания ХЛ (1) и логарифм её интенсивности (2) для реакции Ph_3P (10^{-2} моль/л), $para\text{-}CH_3O\text{PhNO}$ (10^{-4} моль/л) на воздухе.



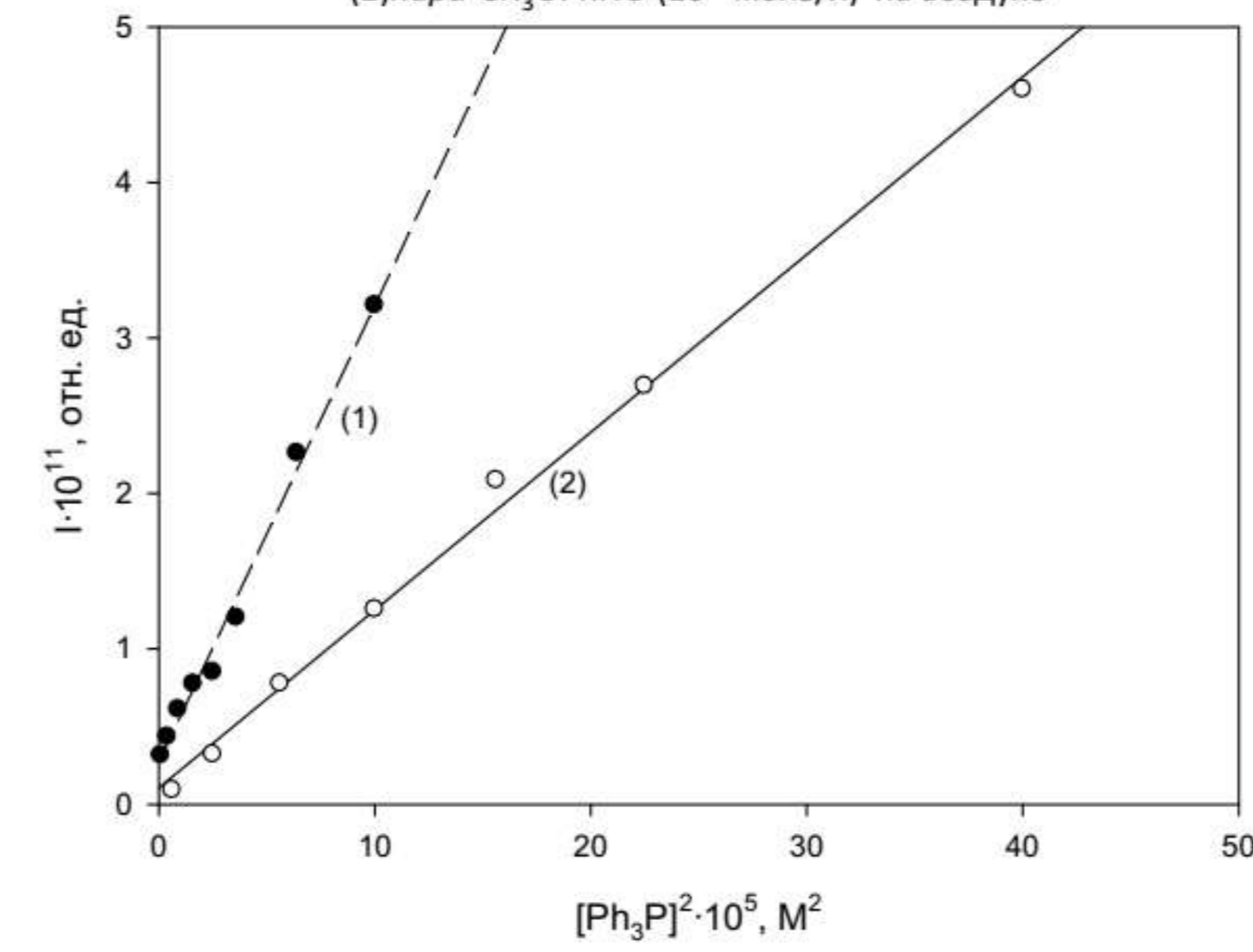
Зависимость эффективной константы скорости затухания ХЛ от концентрации трифенилфосфина, $PhNO$ (1); $para\text{-}CH_3O\text{PhNO}$ (2) (10^{-4} моль/л) на воздухе.



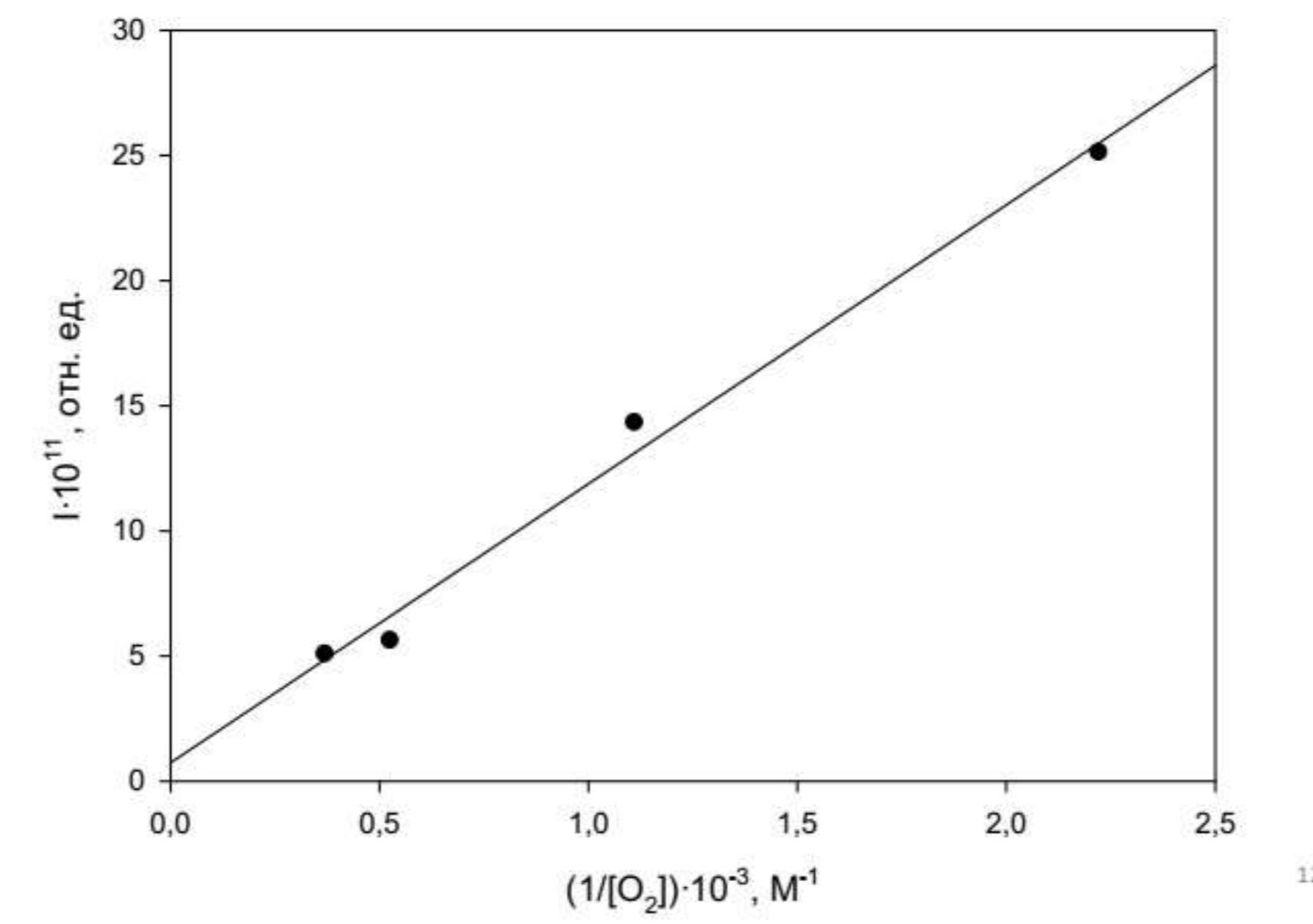
Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от концентрации нитросоединения (1)



Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от квадрата концентрации трифенилфосфина (1) $PhNO$; (2) $para\text{-}CH_3O\text{PhNO}$ (10^{-4} моль/л) на воздухе



Зависимость максимальной интенсивности ХЛ от обратной концентрации кислорода в реакции $para\text{-}(CH_3O)PhNO$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) Ph_3P (10^{-2} моль/л)



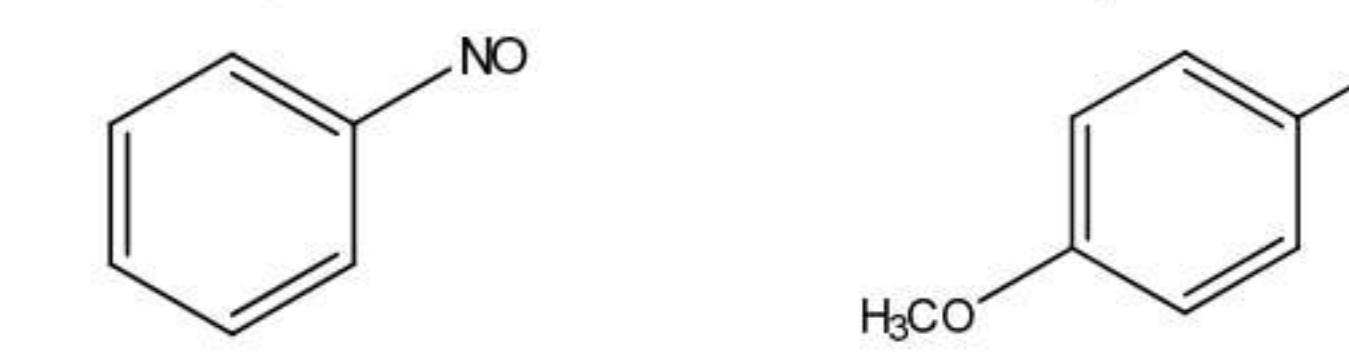
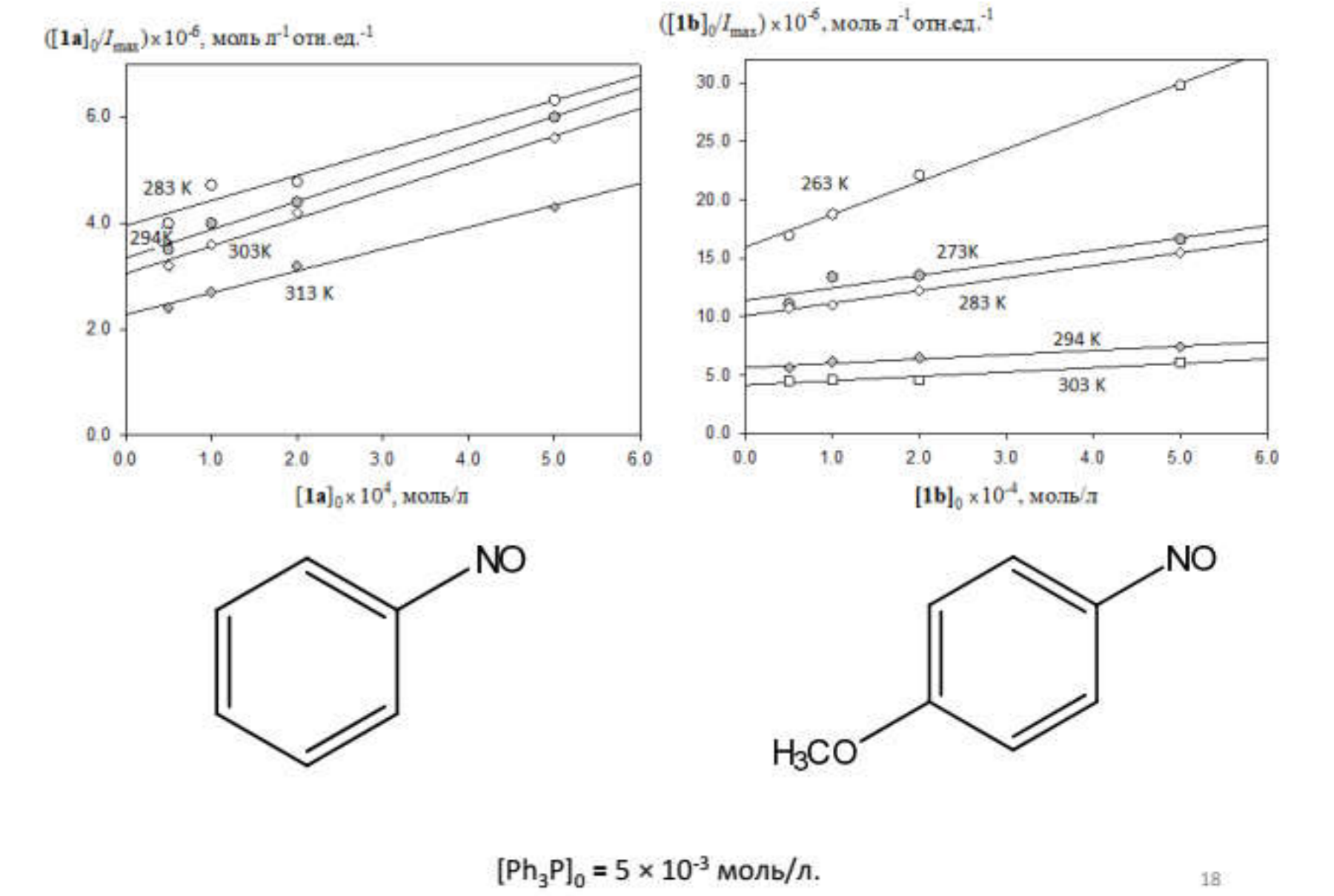
$$\frac{1}{I_{max}} = \frac{k_{38}}{ak_{12}k_{39}[Ph_3P]_0^2} + \frac{k_{34}[O_2]_0}{ak_{12}k_{39}[Ph_3P]_0^2} \cdot \frac{1}{[ArNO]_0}$$

$$\frac{[ArNO]_0}{I_{max}} = \beta + \alpha[ArNO]_0 \quad \alpha = \frac{k_{38}}{ak_{12}k_{39}[Ph_3P]_0^2} \quad \beta = \frac{k_{34}[O_2]_0}{ak_{12}k_{39}[Ph_3P]_0^2}$$

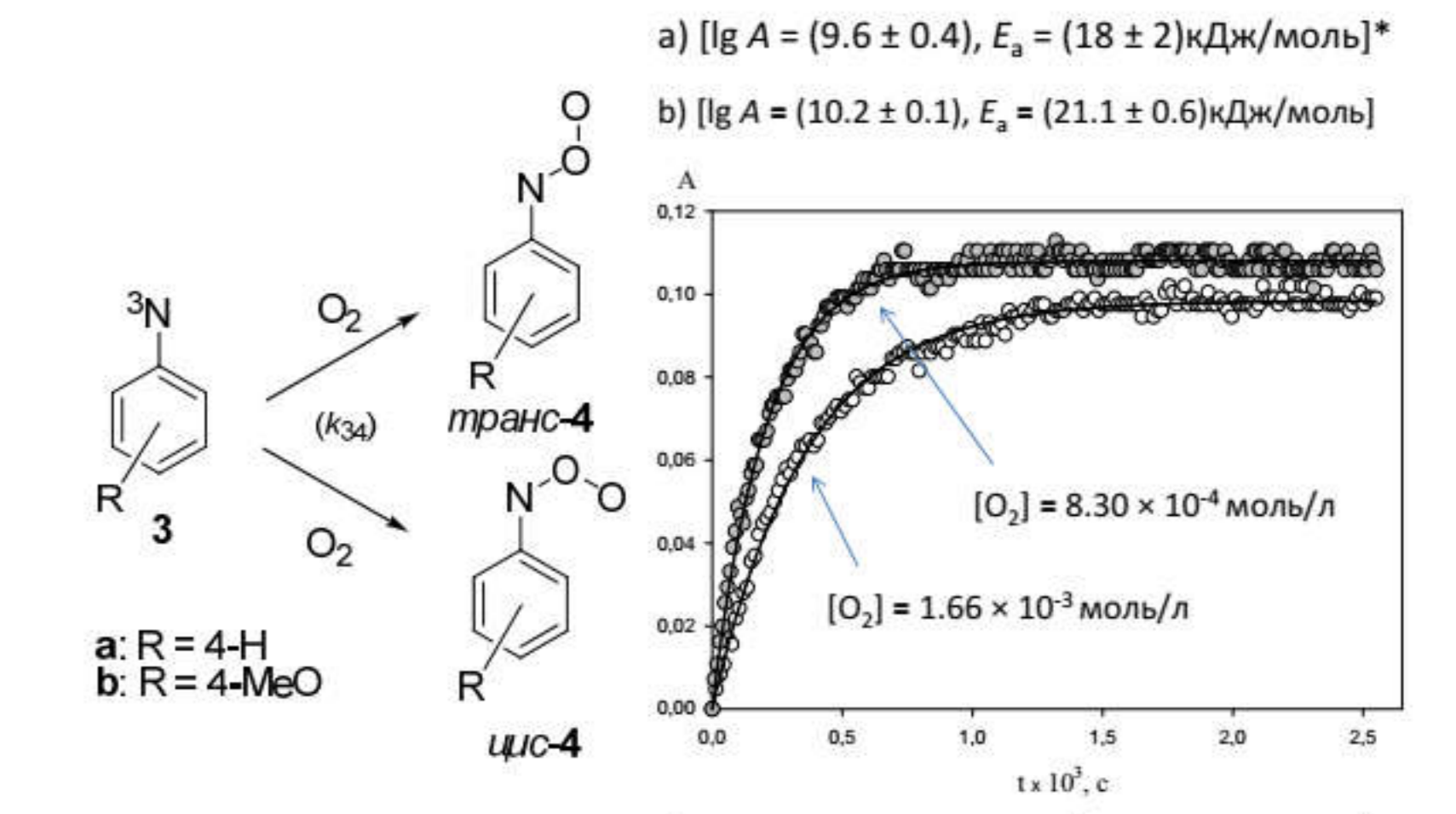
$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_{38}}{k_{34}[O_2]_0}$$

$$k_{38}: ArN^3 + ArNO \rightarrow$$

$$k_{34}: ArN^3 + O_2 \rightarrow$$

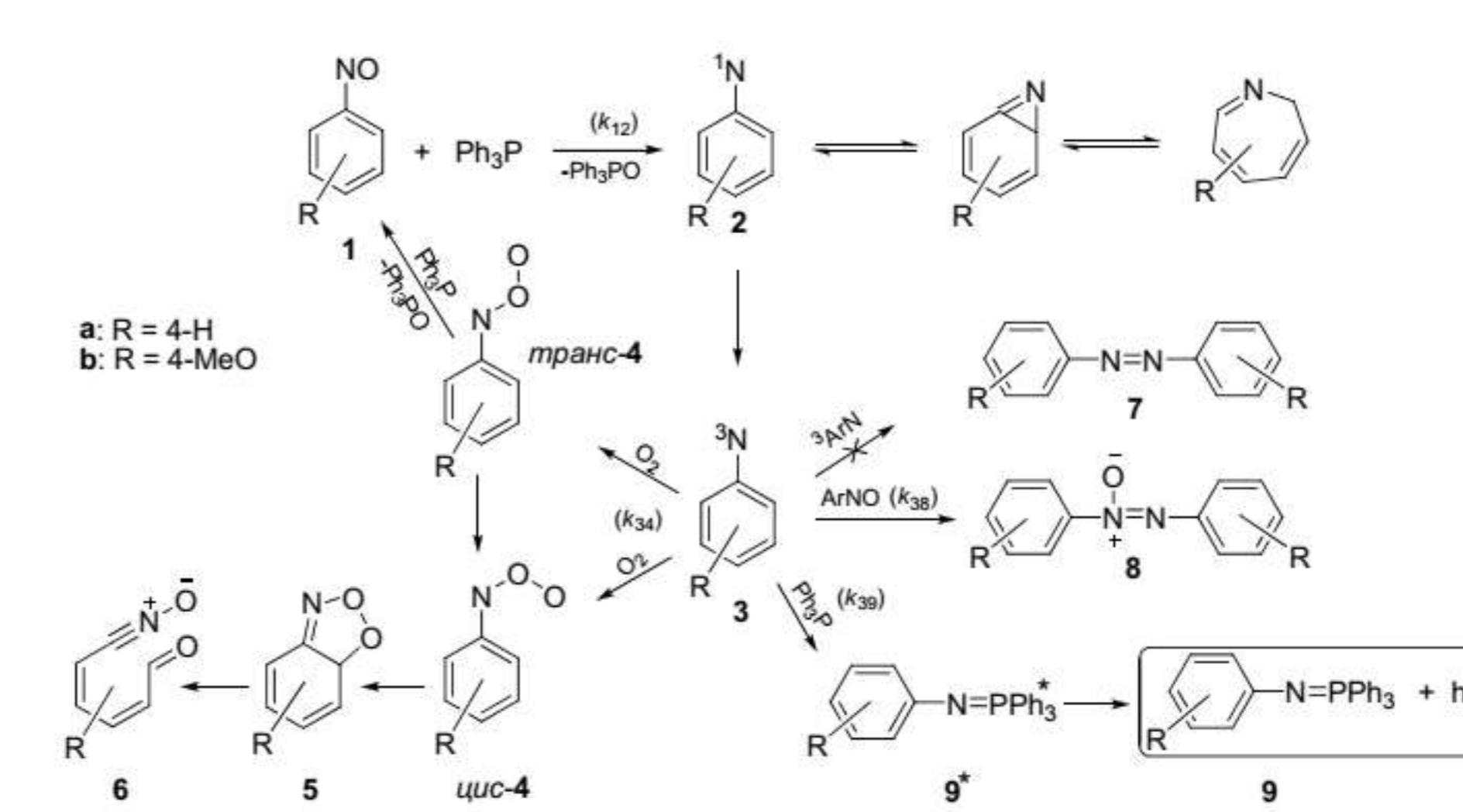


$[Ph_3P]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л.



Кинетические кривые роста оптической плотности нитрооксида 4b при 293 К в ацетонитриле (сплошные линии - описание методом нелинейного регрессионного анализа), зарегистрированные на длине волны 440 нм.

* Сафиуллин Р. Л., Хурсан С. Л., Чайникова Е. М., Данилов В. Т. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4. С.680.



$$W_{XLI} = \frac{k_{12}k_{39}[Ph_3P]^2[ArNO]}{k_{38}[ArNO] + k_{39}[Ph_3P]}$$

$$\frac{[Ph_3P]_0}{I_{max}} = \frac{1}{ak_{12}[ArNO]_0} + \frac{k_{38}}{ak_{12}k_{39}[Ph_3P]_0} = \gamma + \delta \frac{1}{[Ph_3P]_0}$$

$$\gamma = \frac{1}{ak_{12}[ArNO]_0} \quad \delta = \frac{k_{38}}{ak_{12}k_{39}}$$

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{k_{38}}{k_{39}[ArNO]_0}$$

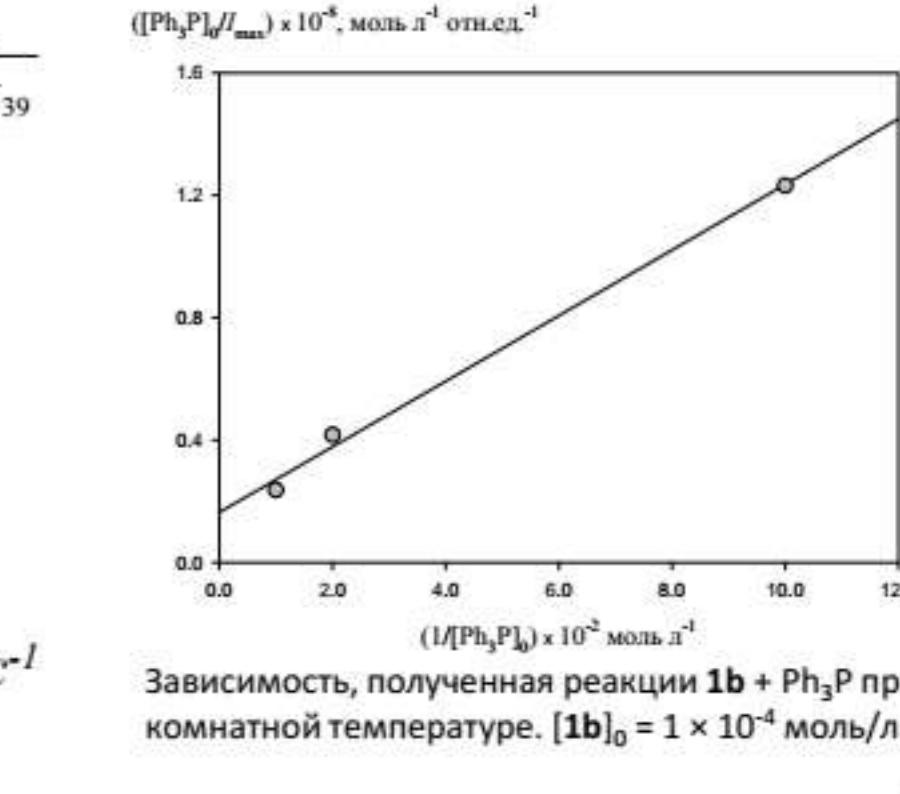
$$k_{39} = \frac{\gamma}{\delta} k_{38} [ArNO]_0$$

$$k_{38}: ArN^3 + ArNO \rightarrow$$

$$k_{39}: ArN^3 + Ph_3P \rightarrow$$

$$k_{39} = 1.2 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}$$

294 K



Зависимость, полученная реакции 1b + Ph_3P при комнатной температуре. $[ArNO]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.