

Экспериментальные методы химической кинетики

под редакцией
Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина

Глава **ФОТОХИМИЯ**

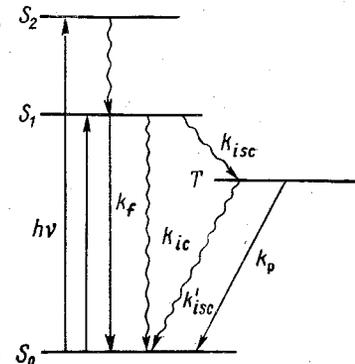
(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kinetics-exp/>)

Электронная версия подготовлена
на основе издания:

Экспериментальные методы химической кинетики:
Учебн. пособие/ Под. ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина.
Москва: Изд-во Московского университета, 1985 г.

Фотохимия изучает химические превращения веществ, происходящие под действием света.

При поглощении света молекулы переходят в электронно-возбужденное состояние. При этом физические и химические свойства молекул изменяются по сравнению с основным состоянием. Меняются дипольный момент, геометрия, распределение электронной плотности. Молекула в возбужденном состоянии обладает иной реакционной способностью, что проявляется не столько в ускорении химических реакций, сколько в ином направлении химического процесса с образованием других продуктов.



Следует отметить, что фотохимические превращения очень тесно связаны с фотофизическими процессами возбужденных молекул: люминесценцией, интеркомбинационной и внутренней конверсией.

Рис. 5.1. Диаграмма Яблонского

Рассмотрим простую схему Яблонского (рис. 5.1), на которой приведены основные фотофизические процессы: поглощения света ($h\nu$), флуоресценция (с кон-наэпэдофсоф (' τ) кизрэвноя виннэрлля (' τ) юоннелз ция (k_p), интеркомбинационная конверсия из синглетного возбужденного состояния в триплетное (k_{isc}) и из триплетного в основное синглетное состояние (k'_{isc}). Кроме того, из любого возбужденного состояния (синглетного или триплетного) может протекать фотохимическая реакция. Из диаграммы видно, что эффектив-

ность любого из процессов зависит от соотношения констант скорости всех процессов, идущих из данного состояния. Для описания эффективности процесса в фотохимии используется квантовый выход, который обычно обозначается через ϕ для фотофизических процессов и через Φ — для фотохимических.

§ 1. ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

Количественное изучение фотохимических реакций оказалось возможным после установления основных законов фотохимии, которые могут быть сформулированы следующим образом:

1) фотохимическое превращение вызывается только тем светом, который поглощается системой. (закон Гротгуса—Дрепера);

2) каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активизировать только одну молекулу (закон Штарка—Эйнштейна);

3) при поглощении каждого кванта света молекулой имеется определенная вероятность заселения или самого нижнего возбужденного синглетного состояния S_1 , или самого нижнего триплетного состояния T_1 ;

4) в большинстве органических фотохимических процессов, протекающих в растворах, участвует или самое нижнее возбужденное синглетное или самое нижнее триплетное состояние.

§ 2. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ

В большинстве случаев химический процесс происходит не путем перехода молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из отдельных стадий. Каждую из этих стадий можно рассматривать как вполне самостоятельную химическую реакцию. Те реакции, которые осуществляются путем прямого перехода реагирующих молекул в продукты, называют элементарными химическими реакциями. В свою очередь каждая элементарная реакция представляет совокупность однотипных превращений исходных частиц — элементарных актов химического превращения. Говоря об элементарном акте фотохимической реакции, мы имеем в виду превращения, происходящие с возбужденными молекулами A^* . При этом важно, происходит

ли в процессе реакции возбужденной молекулы с образованием промежуточных или конечных продуктов переход между потенциальными поверхностями возбужденного и основного состояний. В том случае, если протекание процесса связано более чем с одной потенциальной поверхностью, его называют диабатическим, если же он протекает на одной поверхности — адиабатическим.

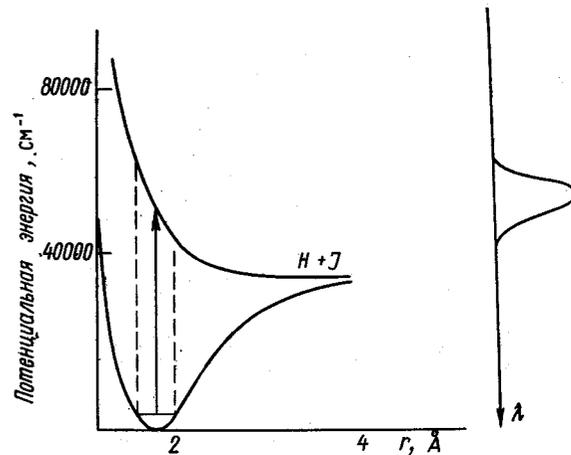


Рис. 5.2. Кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний молекулы HJ и схема ее спектра поглощения в газовой фазе

тическим. Необходимо иметь в виду, что любая фотохимическая реакция в целом с учетом процесса возбуждения и дезактивации до основного состояния продукта реакции всегда протекает диабатически.

В основе реакций, происходящих с возбужденными молекулами, лежат различные типы элементарного химического акта: диссоциация, перенос электрона и протона. Рассматривая процесс фотодиссоциации, следует различать три случая.

1. Потенциальная кривая возбужденного состояния молекулы не имеет минимума. Примером процесса такого типа может служить диссоциация молекул HJ с образованием атомов H и J в основном состоянии (рис. 5.2). В этом случае в спектрах в газовой фазе нет линейчатого поглощения, так как возбужденное состояние не имеет дискретных колебательных уровней.

Аналогичным образом диссоциируют при фотовозбуждении галогены, алкилгалогениды.

2. Потенциальная кривая возбужденного состояния имеет минимум (рис. 5.3). При поглощении света молекула

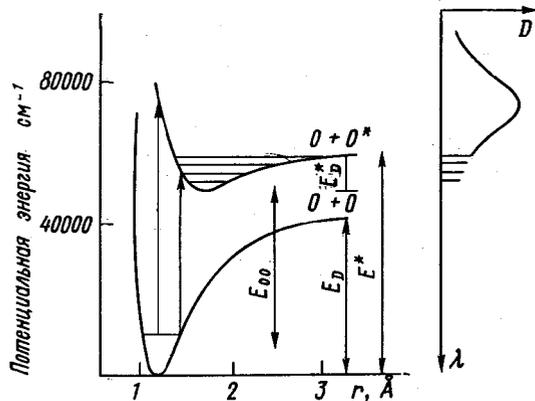


Рис. 5.3. Кривые потенциальной энергии молекулы O_2 и схема ее спектра поглощения в газовой фазе

кула попадает на верхние колебательные уровни возбужденного состояния. При этом равновесное межъядерное расстояние в возбужденном состоянии больше, чем в основном. Как видно из рисунка, энергия связи в возбужденном состоянии может быть рассчитана из энергии фотодиссоциации и энергии $O-O$ -перехода:

$$E_D^* = E^* - E_{O-O}$$

В этом случае в спектрах в газовой фазе ниже E^* спектр поглощения состоит из полос, причем полосы сближаются по мере возрастания энергии, переходя в сплошное поглощение выше E^* , так как здесь уже нет дискретных колебательных уровней.

3. В том случае, когда потенциальная кривая одного возбужденного состояния, имеющая минимум, пересекается с диссоциативной потенциальной кривой другого состояния, мы, по сути, имеем дело с комбинацией двух ранее рассмотренных случаев (рис. 5.4). При этом становится возможным переход с одной потенциальной кривой на другую потенциальную кривую возбужденных состояний. Вероятность такого перехода определяется соответствующими правилами отбора, зависит от

вида кривых и скорости системы в точке пересечения. Этот случай диссоциации называют преддиссоциацией. В спектре поглощения в газовой фазе со стороны боль-

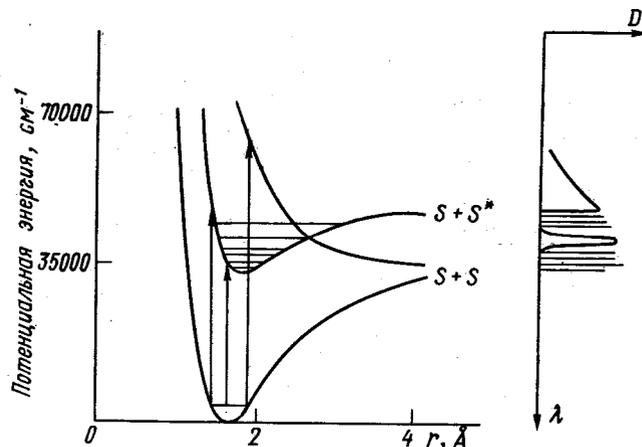


Рис. 5.4. Кривые потенциальной энергии молекулы S_2 и схема ее спектра поглощения в газовой фазе

ших длин волн наблюдаются линейчатый спектр, а затем диффузные полосы, соответствующие области перекрывания обеих потенциальных поверхностей, после чего следует область сплошного поглощения. Путем диссоциации и преддиссоциации протекают реакции фотохимического разложения углеводов, карбонильных соединений, азосоединений, нитратов и нитритов и др. Поведение многоатомных молекул, как правило, значительно сложнее. Это связано с тем, что в больших молекулах поглощенная энергия может перераспределяться между различными связями, значительно усложняя наблюдаемую картину.

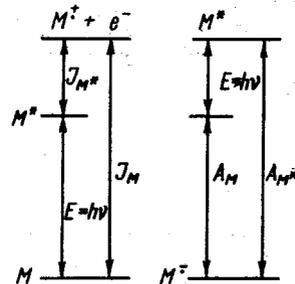


Рис. 5.5. Уменьшение потенциала ионизации и возрастание сродства к электрону при возбуждении молекул

Другим типом элементарного акта в фотохимических реакциях является перенос электрона. Бла-

годаря уменьшению потенциала ионизации и возрастанию сродства к электрону возбужденных молекул процессы переноса электрона с их участием становятся термодинамически выгодными (рис. 5.5):

$$I_{M^*} = I_M - E,$$

$$A_{M^*} = A_M + E.$$

Простейшим случаем фотопереноса электрона является фотоионизация, возможность которой определяется величинами потенциалов ионизации в газовой фазе. В конденсированной фазе энергия ионизации понижается на 1—2 эВ по сравнению с величинами в газовой фазе за счет поляризации молекул среды.

К фотохимическим реакциям, протекающим по механизму переноса электрона, относятся реакции фотовосстановления, фотоокисления, фотозамещения и др.

Еще одним примером элементарного акта в фотохимических процессах является реакция переноса протона:

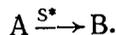
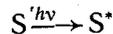


При возбуждении органических молекул, содержащих гетероатомные заместители, изменяются кислотно-основные свойства этих групп: —ОН, NH₂, —COOH и др.

Изменение констант кислотности при возбуждении может достигать нескольких порядков, причем при возбуждении в синглетные состояния изменения, как правило, гораздо значительнее, чем при возбуждении в триплетные состояния. Если изменение констант кислотности достаточно велико, за время жизни возбужденного состояния может произойти присоединение или отщепление протона.

§ 3. ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

Сенсибилизаторами в фотохимии называют соединения, поглощающие свет и вызывающие протекание химических реакций. Сам сенсибилизатор в ходе реакции практически не расходуется:



Различают физическую и химическую сенсбилизацию. Суть химической сенсбилизации заключается в том, что возбужденные молекулы сенсибилизатора вступают в химическую реакцию с каким-либо реагентом (или же с растворителем), образуя при этом активное промежуточное соединение (чаще всего радикал). Далее в результате термической реакции этого промежуточного соединения с реагентами образуются продукты и регенерируется сенсибилизатор. Химическая сенсбилизация наблюдается при фотоокислении, например при сенсибилизированном бензофеноном окислении спиртов. При ней, в отличие от физической сенсбилизации, не образуются возбужденные молекулы реагента.

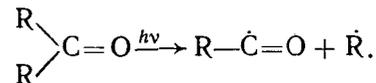
Суть физической сенсбилизации — перенос электронной энергии от возбужденных молекул сенсибилизатора (донора) к невозбужденным молекулам реагента (акцептора) (см. гл. 3).

§ 4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как уже отмечалось, физико-химические свойства молекул при поглощении изменяются. При этом становятся более выраженными донорно-акцепторные, а также кислотно-основные свойства молекул. Кроме того, увеличивается вероятность диссоциации различных связей в молекулах. В связи с этим при поглощении света меняется реакционная способность молекул и протекают такие химические реакции, которые в отсутствие света либо не идут, либо идут с существенно меньшей скоростью.

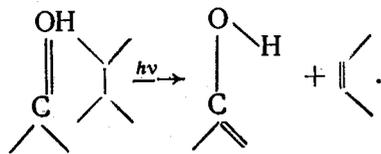
Наиболее интересными и распространенными типами фотохимических реакций являются следующие: фотодиссоциация, фотоприсоединение, фотовосстановление, фотоокисление, фотозамещение, фотоизомеризация.

Типичным примером реакции фотодиссоциации является диссоциация кетонов на радикалы:

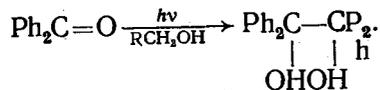


Расщепление алифатических кетонов, имеющих водород в γ-положении, протекает с образованием молекуляр-

ных продуктов:

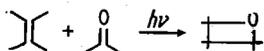


В качестве примера реакции фотовосстановления можно привести реакцию фотовосстановления кетонов до пинаконов:



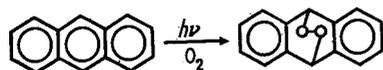
Ароматические молекулы в присутствии доноров электрона восстанавливаются до дигидросоединений.

Примером фотоприсоединения является реакция олефинов с кетонами (кислородом или олефином):

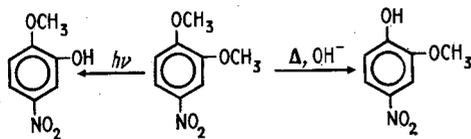


Классическим примером является также димеризация антрацена при поглощении им света 365 нм.

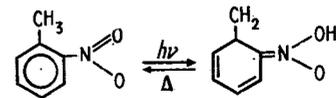
В присутствии кислорода возбужденные молекулы легко окисляются. Предельные углеводороды, например, окисляются до гидроперекисей. Ароматические углеводороды образуют перекиси:



Реакции фотозамещения могут протекать как по радикальному, так и по гетеролитическому механизмам. В возбужденном состоянии меняется реакционная способность различных положений ароматического ядра, поэтому меняются правила ориентации при замещении по сравнению с основным состоянием:



Реакции фотоизомеризации и фототауметрии нашли практическое применение при создании фотохромных систем, где используется появление кратковременной окраски при поглощении веществом света:



§ 5. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Количественной оценкой эффективности использования световой энергии в фотохимии является квантовый выход. Квантовым выходом образования определенного продукта называется отношение количества образовавшегося продукта ΔN (в молях) к количеству света, поглощенного исходным веществом D (в эйнштейнах):

$$\Phi = \frac{\Delta N}{D} \quad (5.1)$$

Величина квантового выхода в общем случае зависит от промежутка времени, в течение которого производят измерения. Поэтому более строгим является определение квантового выхода продукта как отношения скорости его образования W_P к скорости поглощения света $W_I = I_a$:

$$\Phi = \frac{W_P}{I_a} \quad (5.2)$$

Помимо квантового выхода существует химический выход фотохимических реакций. Химическим выходом называется отношение количества образовавшегося продукта к количеству прореагировавшего исходного соединения. Следовательно, химический выход тем выше, чем выше селективность реакции (квантовый выход при этом может быть невысоким).

Скорость реакции в химии основного состояния определяется величинами элементарных констант скоростей и концентрациями реагентов. Скорость фотохимического процесса определяется величиной квантового выхода и скоростью поглощения света.

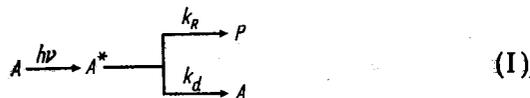
Кинетику элементарных фотохимических процессов можно наблюдать с помощью импульсных методов ис-

следования (импульсная флуорометрия, импульсный фотолиз), позволяющих следить за концентрацией возбужденных молекул за время, сопоставимое с их временем жизни.

Исследуя фотохимические реакции при стационарном облучении, мы определяем квантовый выход реакции, который является вероятностью протекания того или иного процесса. Квантовый выход в свою очередь определяется соотношением элементарных констант скорости различных процессов гибели возбужденных молекул. Говоря о кинетике и кинетических закономерностях фотохимических реакций, мы будем понимать под ними связь квантового выхода реакции с константами скорости.

Рассмотрим для некоторых простейших реакций связь кинетических параметров системы с квантовым выходом. Для простоты не будем детализировать возможные пути дезактивации молекулы.

Пусть продукт реакции образуется из синглетного возбужденного состояния



где k_R и k_d — константы скорости фотохимической реакции и дезактивации исходного вещества.

Такая упрощенная схема может быть справедлива, в частности, для реакций изомеризации и диссоциации. В условиях стационарности

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - (k_R + k_d)[A^*] = 0. \quad (5.3)$$

Отсюда получаем выражение для квантового выхода образования продукта P:

$$\Phi_P = \frac{k_R}{k_R + k_d} \leq 1. \quad (5.4)$$

В общем случае для реакций, протекающих из синглетного возбужденного состояния, можно записать, что квантовый выход образования продукта есть отношение константы скорости реакции его образования из возбужденного состояния исходного соединения к сумме

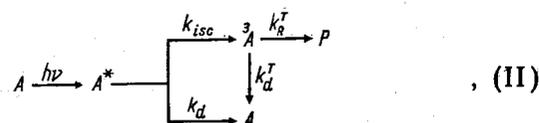
всех констант скоростей процессов превращения синглетных возбужденных молекул:

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j}. \quad (5.5)$$

Поскольку величина $1/\sum k_j = \tau_s$ представляет собой время жизни синглетных возбужденных молекул, то выражение (5.5) можно переписать в виде:

$$\Phi_i = k_i \tau_s. \quad (5.6)$$

Часто фотохимические реакции протекают из триплетного состояния возбужденных молекул. Рассмотрим простейшую схему такой реакции:



где k_{isc} и k_d — константы скорости интеркомбинационного конверсии в триплетное состояние и дезактивации синглетно возбужденных молекул A^* ; k_R^T и k_d^T — константы скорости фотохимической реакции образования продукта из триплетного состояния исходного вещества A и дезактивации триплетных молекул.

В этом случае квантовый выход реакции равен:

$$\Phi_P = \frac{k_{isc}}{k_{isc} + k_d} \cdot \frac{k_R^T}{k_R^T + k_d^T}, \quad (5.7)$$

или

$$\Phi_P = \Phi_T \cdot k_R^T \cdot \tau_T, \quad (5.8)$$

где Φ_T — квантовый выход образования триплетных молекул.

В том случае, когда свет инициирует протекание цепной реакции в системе, квантовый выход есть произведение квантового выхода образования радикалов Φ_R и длины цепи n . Длина цепи есть произведение константы скорости образования продукта из радикалов k_R и их времени жизни τ_R , $n = k_R \cdot \tau_R$:

$$\Phi = \Phi_R \cdot k_R \cdot \tau_R = \Phi_R \cdot n. \quad (5.9)$$

При большой длине цепи квантовый выход может

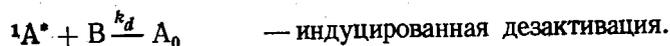
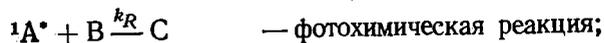
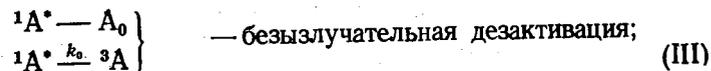
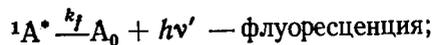
оказаться больше единицы. В некоторых случаях он достигает величин $\sim 10^6$, но в общем случае и для цепных реакций величина Φ может быть меньше единицы.

Для мономолекулярных реакций элементарную константу скорости фотохимической реакции можно определить по квантовому выходу и времени жизни реагирующего состояния:

$$k_R = \Phi / \tau. \quad (5.10)$$

Для бимолекулярных реакций связь элементарной константы скорости с квантовым выходом более сложная, поскольку в этом случае квантовый выход зависит от концентрации реагентов. При протекании бимолекулярной реакции возбужденная молекула взаимодействует с реагентом, давая продукт реакции. В зависимости от того, в каком возбужденном состоянии идет реакция, мы можем наблюдать изменение стационарной концентрации возбужденных молекул по изменению интенсивности флуоресценции или по изменению концентрации триплетных молекул в присутствии реагента.

Рассмотрим кинетику фотохимической реакции взаимодействия вещества А с В. При возбуждении вещества А образуется синглетно-возбужденная молекула, которая гибнет путем следующих превращений:



Квантовый выход фотохимической реакции будет равен:

$$\Phi = \frac{k_R [B]}{k_f + k_0 + (k_R + k_d) [B]} = \frac{k_R \tau_0 [B]}{1 + (k_R + k_d) \tau_0 [B]}. \quad (5.11)$$

Это уравнение гиперболы с асимптотой $k_R / (k_R + k_d)$ (рис. 5.6). Величина $k_R / (k_R + k_d)$ будет равна предельному квантовому выходу (γ) при $[B] \rightarrow \infty$. Для определения константы k_R удобно переписать уравнение

(5.11) в обратных координатах:

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{k_R \tau_0} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (5.12)$$

или в виде:

$$\frac{[B]}{\Phi} = \frac{1}{k_R \tau_0} + \frac{1}{\gamma} [B]. \quad (5.13)$$

Умножив и разделив уравнение (5.11) на величину $k_R / (k_R + k_d)$, получим

$$\Phi = \frac{(k_R + k_d) \tau_0 [B]}{1 + (k_R + k_d) \tau_0 [B]}, \quad (5.14)$$

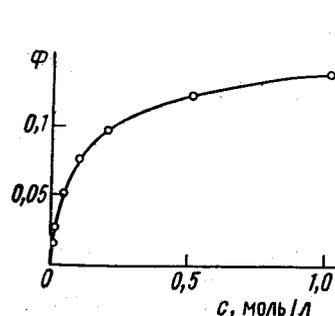


Рис. 5.6. Зависимость квантового выхода реакции от концентрации реагента

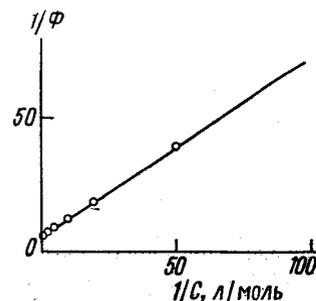


Рис. 5.7. Зависимость обратной величины квантового выхода от обратной величины концентрации реагента

где $(k_R + k_d)$ — константа скорости тушения флуоресценции k_q . Обозначив $(k_R + k_d) \tau_0$ через κ_R^s , получаем

$$\Phi = \frac{\kappa_R^s [B]}{1 + \kappa_R^s [B]} \gamma, \quad (5.15)$$

или в обратных координатах:

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\kappa_R^s \gamma} \cdot \frac{1}{[B]} \quad (5.16)$$

Из прямолинейной зависимости рис. 5.7 определяется предельный квантовый выход γ (из отсечения) и κ_R^s (из наклона). Сопоставление величин κ_R^s и κ_f (последняя определена из тушения флуоресценции) позволяет делать вывод о реакционной способности синглетного

состояния и о правильности выбранной кинетической схемы.

Если фотохимическая реакция протекает из триплетного состояния, получается аналогичное уравнение, в которое входит квантовый выход образования триплетных молекул (Φ_T^0):

$$\Phi_T = \frac{\Phi_T^0 \kappa_R^T [B]}{1 + \kappa_R^T [B]} \gamma_T; \quad \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\Phi_T^0 \gamma} + \frac{1}{\kappa_R^T \Phi_T^0 \gamma_T} \cdot \frac{1}{[B]}. \quad (5.17)$$

Иногда наблюдаются случаи, когда фотохимическая реакция идет из триплетного состояния, а синглетное состояние тушится реагентом В и не приводит к реакции. В этом случае квантовый выход триплетных молекул будет зависеть от концентрации реагента В:

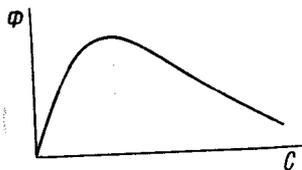


Рис. 5.8. Зависимость квантового выхода реакции, идущей из триплетного состояния, при наличии тушения флуоресценции

$$\Phi_T = \frac{\Phi_T^0}{1 + k_q \tau_f^0 [B]}, \quad (5.18)$$

где k_q — константа скорости тушения флуоресценции молекулы А.

Уравнение для квантового выхода реакции примет в этом случае следующий вид:

$$\Phi_T = \frac{\Phi_T^0 \kappa_T [B]}{(1 + \kappa_f [B]) (1 + \kappa_T [B])} \gamma_T. \quad (5.19)$$

Зависимость квантового выхода от [В] для данного случая представлена на рис. 5.8.

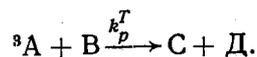
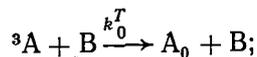
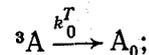
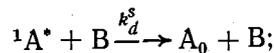
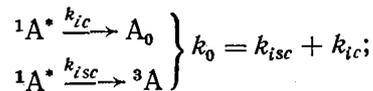
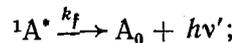
Поскольку $1 + \kappa_f [B] = \Phi_f^0 / \Phi_f$, удобно пользоваться уравнением:

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{\Phi_f}{\Phi_f^0} = \frac{1}{\Phi_T^0 \gamma_T} + \frac{1}{\kappa_T \Phi_T^0 \gamma_T} \cdot \frac{1}{[B]}. \quad (5.20)$$

Теперь рассмотрим общий случай, когда фотохимическая реакция идет как из синглетного, так и из триплетного состояния. Квантовый выход в этом случае будет равен сумме квантовых выходов из синглетного и из триплетного состояний:

$$\Phi = \Phi_S + \Phi_T. \quad (5.21)$$

Возбужденные молекулы $^1A^*$ претерпевают следующие превращения:



Квантовый выход реакции из синглетного возбужденного состояния равен:

$$\Phi_S = \frac{k_R^s [B]}{\Sigma k_i + (k_R^s + k_d) [B]} = \frac{\kappa_f [B]}{1 + \kappa_f [B]}. \quad (5.22)$$

Квантовый выход реакции из триплетного состояния при условии тушения синглетного состояния равен:

$$\Phi_T = \frac{\Phi_T^0 \kappa_T [B]}{(1 + \kappa_f [B]) (1 + \kappa_T [B])} \gamma_T. \quad (5.23)$$

Суммарный квантовый выход равен:

$$\Phi = \frac{\kappa_f [B]}{1 + \kappa_f [B]} + \frac{\Phi_T^0 \kappa_T [B]}{(1 + \kappa_f [B]) (1 + \kappa_T [B])} \gamma_T. \quad (5.24)$$

Зависимость квантового выхода от концентрации реагента В определяется величинами κ_f и κ_T , а также предельными квантовыми выходами — γ_S и $\Phi_T^0 \gamma_T$. Поскольку время жизни триплетных состояний гораздо больше, чем синглетных, то при равенстве кинетических

констант скоростей реакции κ_T всегда будет на 2÷4 больше κ_f . Рассмотрим зависимость Φ от $[B]$ при следующих величинах и предельных квантовых выходах:

$$\kappa_f = 10 \quad 1) \gamma_s = 0,1; \quad 2) \gamma_s = \Phi_T^0 \gamma_T = 0,15; \quad 3) \gamma_s = 0,2.$$

$$\kappa_T = 100 \quad \Phi_T^0 \gamma_T = 0,2;$$

$$\Phi_T^0 \gamma_T = 0,1.$$

Эти зависимости приведены на рис. 5.9. Во всех случаях при малых концентрациях вещества В, когда еще практически наблюдается только тушение триплетных сос-

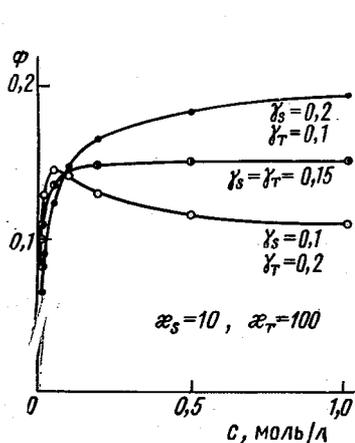


Рис. 5.9. Зависимость квантового выхода реакции, идущей из синглетного и триплетного состояний, от концентрации реагента при различных величинах γ_s, γ_T

тояний, квантовый выход реакции растет с увеличением концентрации реагента В. Затем, когда начинается тушение возбужденных синглетных молекул, ход кривой зависит от соотношения величин предельных квантовых выходов γ_s и $\Phi_T^0 \gamma_T$.

1. Если $\Phi_T^0 \gamma_T > \gamma_s$, наблюдается кривая с максимумом, и при тушении флуоресценции квантовый выход снижается до предельной величины.

2. При равенстве γ_s и $\Phi_T^0 \gamma_T$ кривая быстро прибли-

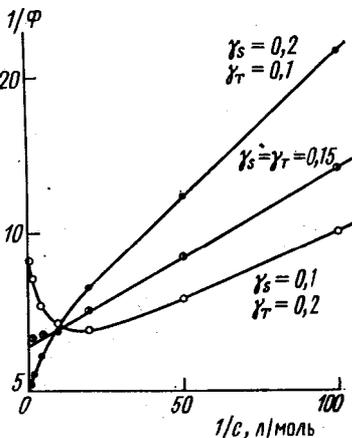


Рис. 5.10. Зависимость обратной величины квантового выхода реакции, идущей из синглетного и триплетного состояний, от обратной величины концентрации реагента при различных величинах γ_s, γ_T

жается к пределу и квантовый выход реакции не меняется.

3. Если $\gamma_s > \Phi_T^0 \gamma_T$, квантовый выход реакции продолжает расти при тушении возбужденных синглетных молекул и стремится при больших величинах $[B]$ к предельному квантовому выходу γ_s .

При протекании реакции из синглетного и из триплетного состояния линейная зависимость $1/\Phi$ от $1/[B]$ отсутствует, хотя при некоторых соотношениях κ и γ эта зависимость близка к линейной. Поэтому при изучении механизма реакции следует тщательно анализировать возможность участия триплетных состояний в реакции. На рис. 5.10 показаны зависимости для разобранных выше случаев в координатах $1/\Phi$ и $1/[B]$.

Для анализа экспериментальных результатов зависимости квантового выхода реакции от концентрации реагента при протекании реакции из обоих состояний необходимы дополнительные данные, а именно, изучение процессов тушения флуоресценции и триплетных молекул. В этом случае формулу (5.24) удобно представить в виде:

$$\frac{\Phi}{[B]} (1 + \kappa_f [B]) = \kappa_f \gamma_s + \frac{\Phi_T^0 \kappa_T}{1 + \kappa_T [B]} \gamma_T. \quad (5.25)$$

Из этого уравнения находятся величины γ_s и γ_T .

§ 6. ДВУХКВАНТОВЫЕ РЕАКЦИИ

Двухквантовая фотохимия тесно связана с обычной органической фотохимией, однако имеет одно принципиальное от нее отличие. Оно связано с тем, что одноквантовая фотохимия имеет дело с низшими возбужденными состояниями органических молекул с энергиями не более 5 эВ (синглетные состояния) и не более 3,5 эВ (триплетные состояния), тогда как в двухквантовых реакциях участвуют высшие возбужденные состояния с энергиями 6—9 эВ.

Двухквантовую фотохимическую реакцию можно изобразить следующим образом:



где А — исходная молекула; A^* — электронно-возбужденное состояние этой молекулы; В — продукт реакции.

Видно, что увеличение времени жизни состояния A^* и интенсивности света должно способствовать протекающей двухквантовой реакции. Легче всего осуществить двухквантовые реакции в жестких средах (растворы ароматических соединений в алифатических растворителях при низких температурах, в полимерах и неорганических стеклах при комнатной температуре). В жесткой среде, в которой диффузионные встречи молекул невозможны, время жизни τ в триплетном состоянии представляет достаточно большую величину, которая для некоторых ароматических молекул достигает 20 с, и двухквантовые реакции реализуются при поглощении кванта света молекулами в триплетном состоянии. В этих условиях происходят различные двухквантовые реакции, приводящие к образованию свободных радикалов и электронов, если происходит ионизация. Образующиеся частицы могут быть зафиксированы методами ЭПР и спектрофотометрии.

Скорость накопления продуктов двухквантовой реакции должна быть пропорциональна квадрату интенсивности света. Из схемы двухквантовой реакции следует выражение для скорости реакции:

$$\frac{d[B]}{dt} = \beta I_0 [A^*], \quad (5.26)$$

где $\beta = \frac{D_{A^*}}{\Sigma D} (1 - 10^{-\Sigma D})$ — доля света, поглощенного возбужденными молекулами A^* , I_0 — интенсивность света. Если ограничиться рассмотрением малых степеней превращения исходных молекул A в продукт B , уравнение для концентрации возбужденных состояний A^* запишется в виде:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \alpha I_0 ([A]_0 - [A^*]) - \frac{[A^*]}{\tau} - \beta I_0 [A^*], \quad (5.27)$$

где $\alpha = \frac{D_A}{\Sigma D} (1 - 10^{-\Sigma D})$ — доля света, поглощенного молекулами A ; τ — собственное время жизни возбужденной молекулы A^* . Для стационарной скорости реакции получим выражение:

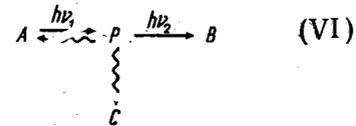
$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{\alpha \beta \tau [A]_0 I_0^2}{1 + (\alpha + \beta) \tau I_0}. \quad (5.28)$$

Естественно, что когда $(\alpha + \beta) \tau I_0 \gg 1$, $\frac{d[B]}{dt} \sim I_0$, а когда $(\alpha + \beta) \tau I_0 \ll 1$, $\frac{d[B]}{dt} \sim I_0^2$. При промежуточных значениях $(\alpha + \beta) \tau I_0$ наблюдается порядок по свету от 1 до 2. Таким образом, видно, что порядок реакции по свету зависит от его интенсивности.

С практической точки зрения уравнение (5.28) можно представить в виде эмпирического уравнения:

$$\frac{d[B]}{dt} = k I_0^q, \quad 1 < q < 2. \quad (5.29)$$

Двухквантовые реакции следует отличать от последовательности двух одноквантовых реакций, происходящих по схеме (VI), в которой



Промежуточный продукт P способен вступать в фотохимическую реакцию, образуя продукт B . Схема 5.VI также приводит к кинетическому уравнению (5.28).

Так как скорость накопления продуктов двухквантовой реакции зависит от интенсивности света в соответствии с уравнением (5.29), прерывистое облучение приводит к характерной зависимости скорости реакции от частоты прерываний света. Если промежуточный продукт, возникший в результате поглощения первого кванта света (триплетные состояния молекулы, поглотившей первый квант света, неустойчивый радикал, комплекс, частицы, способные к рекомбинации и т. п.), обладает собственным временем жизни τ , т. е. способен превращаться в ка-

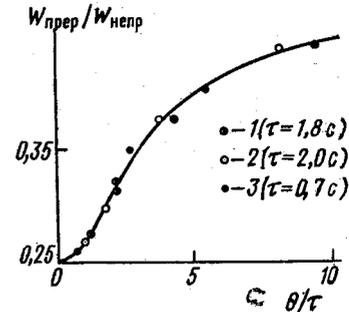


Рис. 5.11. Зависимость отношения скоростей образования радикалов при прерывистом и непрерывном освещении от θ/τ (1 — нафталин в 3-метилпентане при 77 К; 2, 3 — дифенил- и трифениламин в этиловом спирте при 77 К)

кие-либо продукты, кроме конечного, возникает зависимость квантового выхода от скорости прерывания света.

На рис. 5.11 показано, что если за τ взять время жизни в триплетном состоянии для некоторых ароматических соединений, то при различных значениях времени освещения θ отношение скоростей образования продукта реакции при прерывистом и непрерывном облучении совпадает с теоретической кривой. Это совпадение может рассматриваться как практически бесспорное доказательство того, что указанные двухквантовые реакции протекают через промежуточное образование триплетного состояния. В случае двухквантовых реакций экспериментальное определение квантового выхода (отношение числа молекул продукта к числу квантов света, поглощенных молекулами в триплетном состоянии) вызывает большую сложность, поскольку для этого необходимо знать концентрацию возбужденных молекул, поглощающих второй квант света, а также их коэффициент экстинкции для длины волны возбуждения.

§ 7. ТЕХНИКА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Источники света

Одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света для проведения фотохимических экспериментов являются ртутные лампы.

В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления — 10^{-1} — 100 Па (БУВ), среднего давления — 0,03—0,3 МПа и высокого давления — от 0,3 до нескольких МПа (ДРШ, ПРК).

Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходом возбужденного атома ртути с соответствующих энергетических уровней в основное состояние. Распределение энергии по спектру ртутных ламп приведено в таблице на с. 245.

Помимо ртутных ламп широкое применение в фотохимических исследованиях находят газосветные лампы, наполненные тяжелыми инертными газами, например ксеноном, при давлении 2 МПа и выше. После включения лампа сразу дает до 80% полного светового потока, который достигается после того, как лампа приобре-

λ , нм	Относительная энергия, %		
	БУВ-30	ПРК-4	ДРШ-1000
253,7	100	25,9	31,8
265,2/265,5	0,14	23,4	
280,4	0,046	10,3	
289,4	0,18	5,05	
296,7	0,42	14,3	
302,2/302,8	0,23	31,3	71
312,6/313,2	2,3	68,0	23,1
365,0/366,3	1,98	100	100
404,5/407,8	8,6	36	66
546,1	13,5	71,8	71

тает установившийся тепловой режим. Спектр ксеноновых ламп существенно отличается от спектра испускания ртутных ламп. Видимая и ультрафиолетовая части спектра представляют собой интенсивный непрерывный

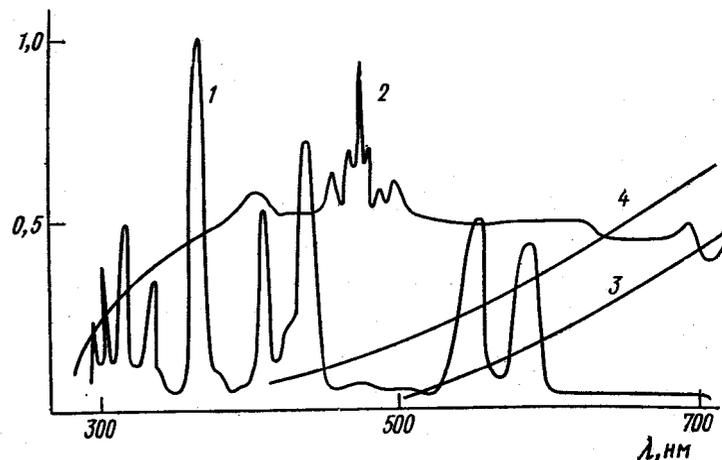


Рис. 5.12. Спектральное распределение излучения различных источников света: ртутной лампы высокого давления (1); ксеноновой лампы (2); лампы накаливания ($\lambda_{\text{макс}}=1100$ нм) (3); галогенной лампы (4) (3200 К)

спектр, который простирается вплоть до 184 нм, где он обрезается поглощением в атмосфере и кварце (рис. 5.12). Важно отметить, что распределение энергии

в спектрах ламп с разрядом в инертных газах данного типа практически не зависит от величины давления и силы тока.

В качестве источников света в видимой области могут быть использованы лампы накаливания. Более удобными в видимой области являются галогенные лампы, спектр испускания которых сдвинут в коротковолновую область по сравнению с обычными лампами накаливания (рис. 5.12).

Единицы энергии

При поглощении кванта света молекула получает энергию E :

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (5.30)$$

где E_2 и E_1 — энергии конечного и начального состояний молекулы; ν — частота, при которой происходит поглощение; λ — длина волны поглощаемого света; h — постоянная Планка; c — скорость света.

При химических исследованиях количество вещества измеряют в молях, содержащих $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул. Соответственно этому удобной единицей измерения энергии в фотохимии является эйнштейн, равный энергии $6,023 \cdot 10^{23}$ квантов при данной длине волны.

Соотношение между различными единицами энергии представлено в таблице:

	см ⁻¹	кДж/моль	эВ
ν , см ⁻¹	1	$1,1962 \cdot 10^{-2}$	$1,2398 \cdot 10^{-4}$
E , кДж/моль	83,598	1	$1,0364 \cdot 10^{-2}$
E , эВ	$8,0658 \cdot 10^3$	96,48	1

Инфракрасное излучение в большинстве случаев не оказывает химического воздействия на вещество, приводя лишь к повышению его температуры.

Способы монохроматизации света

Использование света достаточно узкого спектрально-го состава имеет большие преимущества при проведении фотохимических реакций. В этих условиях оказыва-

ется возможным непосредственно и точно определить величины, необходимые для вычисления квантового выхода, интенсивности падающего и доли поглощенного света. Узкий спектральный состав позволяет также устранять нежелательные фотохимические превращения продуктов реакции.

Для выделения света определенной длины волны при фотохимических исследованиях в настоящее время в основном используют светофильтры. По принципу действия различают абсорбционные, интерференционные и дисперсионные светофильтры. Наибольшее распространение получили абсорбционные светофильтры: стеклянные и жидкостные. Стеклянные светофильтры обладают по сравнению с другими рядом преимуществ, к которым в первую очередь следует отнести устойчивость к световым и тепловым воздействиям, а также однородность и высокое оптическое качество. Ассортимент цветных стекол достаточно широк и почти во всех случаях позволяет решать задачу предварительной монохроматизации или отсека нежелательной (особенно коротковолновой) части спектра. Промышленность выпускает наборы оптического стекла (ГОСТ 9411-75) размером 80×80 мм или 40×40 мм. Комбинации из нескольких стеклянных светофильтров позволяют получать довольно узкополосные фильтры для всей видимой и ближней ультрафиолетовой части спектра. Принятые обозначения стеклянных светофильтров указывают спектральную область пропускания: УФС — ультрафиолетовое стекло, ФС — фиолетовое стекло, ОС — синее стекло, СЗС — сине-зеленое стекло, ЗС — зеленое стекло, ЖЗС — желто-зеленое стекло, ЖС — желтое стекло, ОС — оранжевое стекло, КС — красное стекло, ПС — пурпурное стекло, НС — нейтральное стекло, ТС — темное стекло, БС — бесцветное стекло. Спектральные характеристики некоторых светофильтров приведены на рис. 5.13, а в табл. 5.1 указаны комбинации из стеклянных светофильтров для выделения наиболее ярких линий ртутного спектра.

Жидкостные фильтры гораздо менее удобны для практического применения, чем стеклянные. Основные неудобства использования жидкостных фильтров связаны с необходимостью применения кювет. Кроме того, при нагревании излучением они становятся до некото-

Светофильтры для выделения линий ртутного спектра

λ , нм	Марка стекла	Толщина стекла, мм	Предельная длина волны пропускания $\lambda_{пр}$, нм	Частота выделения, %
303—313	ЖС-3 УФС-2	2,0 2,0		} 95,5
365	БС-6 УФС-6	2,0 2,5		
405	ЖС-10 ПС-13	3,2	390	} 96,3
436	ЖС-11 СС-15	1,5	420	
546	ПС-7 СЗС-21 ЖС-18	5,0		} 97,5
578	ОС-13 ЗС-7		535 565	
				} 95,0

светофильтров является то, что им можно придать любую форму, т. е. фильтрующий раствор можно заливать в рубашку облучаемой кюветы. Светофильтрующая жидкость может одновременно служить также для охлаждения рабочего раствора или источника света. Для поглощения инфракрасного излучения, которое, как правило, пропускается стеклянными светофильтрами (кроме стекол СЗС), можно использовать растворы хлористой меди или медного купороса.

Для выделения ультрафиолетовой области спектра используют кюветы с насыщенными парами брома при комнатной температуре. Такая кювета толщиной несколько сантиметров практически непрозрачна в области 400—500 нм. Добавление в нее хлора приводит к тому, что она становится непрозрачной в области от 290 нм до ближней инфракрасной части спектра.

В последние годы широкое применение нашли интерференционные светофильтры, которые представляют собой многослойную систему чередующихся тонких непоглощающих диэлектрических слоев с высоким и низким показателями преломления. На рис. 5.14 представлена кривая пропускания интерференционного светофильтра. Основными характеристиками фильтра явля-

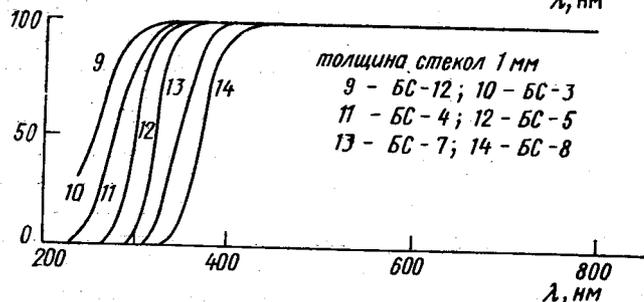
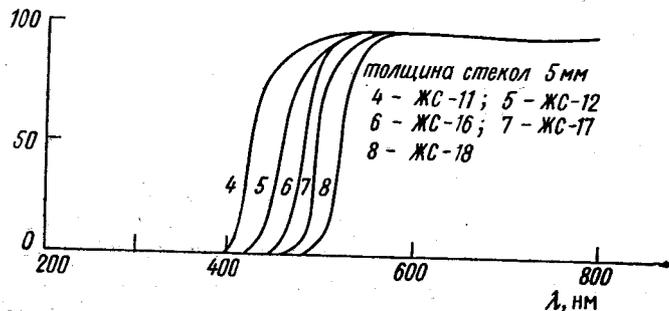
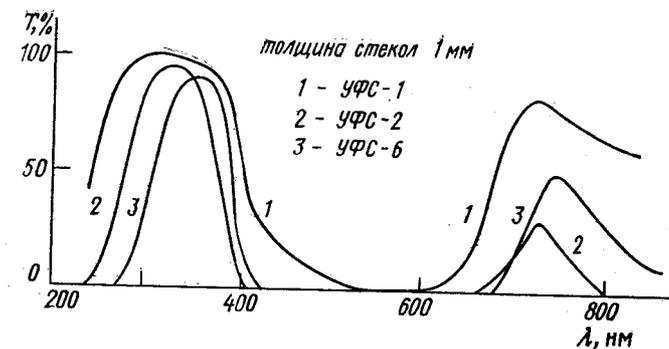


Рис. 5.13. Спектральные характеристики некоторых светофильтров

рой степени оптически неоднородными из-за конвекции. Однако для ультрафиолетовой области спектра имеющиеся стеклянные светофильтры не обеспечивают получения узких спектральных линий высокой интенсивности. Здесь достаточно широкое применение получили жидкостные и газовые фильтры. Составы таких светофильтров для выделения линий ртутного спектра приведены в табл. 5.2. Одним из преимуществ жидкостных

λ , нм	Состав светофильтров (в скобках приведены процентные концентрации растворов)	Толщина слоя раствора реактивов, см
254	NiSO_4 (14,5), CoSO_4 (4,15)	10
	KI (0,007), I_2 (0,025)	1
	Cl_2 (газ)	3
265	NiSO_4 (14,5), CoSO_4 (4,15)	10
	KI (0,17)	1
	Cl_2 (газ)	3
313	NiSO_4 (14,5), CoSO_4 (4,15)	10
	бифталат калия (0,5)	1
365	УФС-6	0,3
	CuSO_4 (12,5)	1
	насыщенный водный раствор коричной кислоты	2
405	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — 200 г/100 мл H_2O	1
	I_2 (0,75) в CCl_4	1
436	CuSO_4 (2,5) в 30% NH_4OH	2
	NaNO_2 (75)	1
546	CuCl_2 (20), CaCl_2 (26,7)	1
	$\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (30)	1
578	CuCl_2 (10), CaCl_2 (30)	1
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (7,5)	2

ются T_{\max} — коэффициент пропускания в максимуме на длине волны λ_{\max} ; спектральная ширина $\Delta\lambda$, определяемая по половинному коэффициенту пропускания

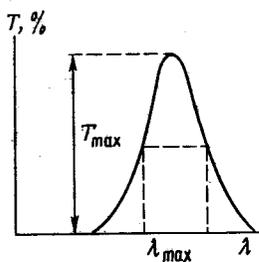


Рис. 5.14. Спектральная характеристика пропускания интерференционного светофильтра

$T_{\max}/2$.

Преимуществом интерференционных светофильтров из диэлектриков является их высокая эффективность (отсутствие потерь на поглощение) и простота изменения области пропускания. К недостаткам следует отнести зависимость основных спектральных характеристик (коэффициентов пропускания и отражения) от угла падения лучей света на поверхность и наличие в спектре пропускания дополнительных максимумов.

Дисперсионные фильтры основаны на дисперсии света — зависимости показателя преломления от длины

волны. Наиболее известным дисперсионным светофильтром является фильтр Христиансена, который состоит из кюветы, наполненной порошком из прозрачного материала. В кювету заливается жидкость, подобранная так, чтобы для определенной длины волны показатели преломления жидкости и порошка совпали. Тогда кювета оптически однородна для лучей света этой длины волны, но рассеивает излучение других длин волн.

Иногда для выделения света узкого спектрального состава используются монохроматоры. Это делается в том случае, когда необходимо облучить систему монохроматическим светом, или при изучении зависимости протекания фотохимической реакции от длины волны возбуждающего света. Монохроматором называется спектральный прибор, выделяющий излучение в некотором, обычно довольно узком, интервале длин волн, который можно непрерывно перемещать по спектру. Конструктивно монохроматор обычно выполняется в виде симметричных объективов L_1 и L_2 , в фокусах которых находятся входная и выходная щели S_1 и S_2 , и диспергирующего элемента (рис. 5.15). Перестройкой диспергирующего элемента (призмы, дифракционной решетки) можно вывести на выходную щель изображенную входной щели, которое соответствует заданному участку спектра. Реже для перехода от одной области спектра к другой перемещается выходная щель. Основными характеристиками монохроматора являются светосила и разрешающая способность. Под светосилой понимают отношение диаметра входного отверстия к фокусному расстоянию объектива d/f , а разрешающая способность определяется отношением длины волны к разрешаемому спектральному интервалу $\lambda/\Delta\lambda$. При выборе монохроматора для фотохимических исследований наиболее важным параметром является светосила.

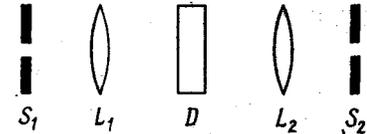


Рис. 5.15. Принципиальная схема монохроматора

Еще большую монохроматичность света по сравнению с использованием монохроматоров позволяют получить лазеры. Однако при этом экспериментатор ограничен одной или в лучшем случае несколькими частотами излучения лазера. Кроме того, стоимость и громозд-

кость лазерной аппаратуры снижают эффективность ее использования в качестве источников света в фотохимических экспериментах. В то же время следует заметить, что при исследовании механизмов фотохимических процессов лазерная техника является весьма перспективной.

Измерение интенсивности света

Определение интенсивности света, используемого при проведении фотохимических реакций, возможно с помощью термоэлементов, фотоэлементов и химических актинометров.

В случае термоэлементов определение интенсивности света основано на изменении электрических свойств, происходящих при нагревании. Когда свет попадает на зачерненную приемную площадку термоэлемента, вся световая энергия превращается в тепло. Выделяющееся тепло повышает температуру площадки и прикрепленной к ней термопары, вызывая появление термо-э. д. с. Приемный элемент (пластина болометра, спай термопары и т. д.) пригоден для определения абсолютной интенсивности света во всей спектральной области от далекого ультрафиолетового излучения до инфракрасного, поскольку коэффициент поглощения сохраняется в широком интервале длин волн. При этом система термоэлемент — гальванометр калибруется при помощи стандартных источников света. К недостаткам подобных приемников излучения следует отнести малую чувствительность, значительную инерционность и малое внутреннее сопротивление, что сильно ограничивает возможность усиления возникающей э. д. с.

Для измерения интенсивности света в УФ и видимой области спектра удобно использовать фотоэлемент с границей чувствительности в области 600 нм, чтобы избавиться от фона, создаваемого ИК-излучением. Этому условию удовлетворяет фотоэлемент Ф-4.

Для измерения числа квантов света используются квантовые счетчики, которые измеряют фотонный поток независимо от того, какой энергией обладают фотоны. Следовательно, такие счетчики можно прокалибровать так, чтобы они давали показания непосредственно в единицах (эйнштейн·с⁻¹). Квантовый счетчик состоит из кюветы с раствором флуоресцирующего вещества

(флуоресцентного преобразователя), сохраняющего постоянный квантовый выход флуоресценции в широком диапазоне волн и фотоэлектромножителя (ФЭУ). Схема такого комплексного прибора изображена на

Рис. 5.16. Устройство квантового счетчика с флуоресцентным преобразователем: 1 — кожух; 2 — ФЭУ; 3 — фотокатод; 4 — входное отверстие; 5 — кювета с раствором флуоресцирующего вещества

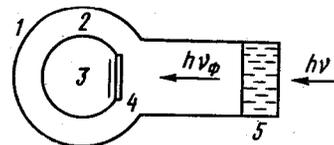


рис. 5.16. Хорошим флуоресцентным преобразователем является родамин С, который в области длин волн 250—600 нм имеет постоянный квантовый выход флуоресценции, равный 1. Раствор его в этиленгликоле (8 мг/мл) помещается в кварцевую кювету толщиной 0,5 см. Концентрация красителя берется такой, чтобы поглощение света было полным. При облучении светом 250—600 нм родамин С флуоресцирует, максимум флуоресценции — около 610 нм. Интенсивность флуоресценции пропорциональна числу квантов света, падающего на кювету с раствором родамина. При помощи ФЭУ, который расположен за кюветой, флуоресценция преобразуется в фототок.

Определение абсолютной интенсивности света перечисленными выше способами требует предварительной калибровки используемых приборов. Чаще всего измерение абсолютной интенсивности света производится с помощью химических актинометров. Количество квантов света с помощью химического актинометра определяется по количеству продукта фотохимической реакции с заранее известным квантовым выходом:

$$I = \frac{N}{\Phi t (1 - 10^{-D})} \approx \frac{N}{\Phi t}, \quad (5.31)$$

где N — число образовавшихся молей продукта; Φ — квантовый выход образования продукта; t — время облучения; $(1 - 10^{-D})$ — коэффициент, учитывающий долю поглощенного света (он обычно равен 1, так как концентрация актинометра чаще всего выбирается такой, чтобы обеспечить полное поглощение света).

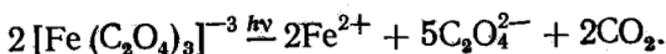
Характеристики химических актинометров

Поглощающее вещество	Область спектральной чувствительности	Фотохимическая реакция	Квантовый выход	Автор, год
HBr (газ)	180—250	$\text{HBr} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 + \text{Br}_2$	1,0	Noyes, 1937
CH_3COCH_3 (газ)	250—320	$\xrightarrow{h\nu} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ 125° C, $p \sim 50$ мм рт. ст.	1,0	Herr, Noyes, 1940
ClCH_2COOH	254	Сольволиз с отщеплением Cl^-	0,31	Smith, 1939
$\text{CH}_3 \text{ J}$	254	Изотопный обмен ^{131}J	1,0	Harris, Willard, 1954
UO_2^{2+}	200—440	Окисление оксалат-иона	0,53	Discher, 1963
Лейкоцианид малахитового зеленого $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$	250—340	Образование окрашенного катиона малахитового зеленого	1,0	Galvert, Rechen, 1952
Ферриоксалат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	250—480	Образование ионов двухвалентного железа	1,25—0,9	Hatchardt, Parker, 1956; Kurien, 1971
Cl_2	280—380	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$	15—16	Cremer, Margreiter, 1966
Соль Рейнике $\text{K}[(\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4)]$	315—600	Отщепление роданид-аниона	0,3	Wegner, Adamson, 1966
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)_6] \text{Cl}_3$	450—700	Распад с выделением Cr^{3+}	0,1	
NOCl	365—635	$\xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{Cl}_2$ пары	2	Kistiakowsky, 1930

Химический актинометр должен удовлетворять следующим требованиям: 1) квантовый выход реакции должен быть достаточно постоянным в широком диапазоне длин волн (или же должно быть известно его изменение при изменении длины волны); 2) квантовый выход не должен зависеть от интенсивности света и температуры.

В настоящее время известно достаточно большое количество систем, используемых в качестве химических актинометров. В табл. 5.3 приведены сведения о наиболее широко используемых химических актинометрах.

Наилучшим и наиболее часто используемым химическим актинометром является ферриоксалат калия, так как он поглощает свет в широком диапазоне длин волн и имеет высокие квантовые выходы. Ферриоксалатный актинометр представляет собой раствор комплексной соли $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ в 0,1 н. серной кислоте. Под действием света протекает реакция



Механизм этой реакции достаточно сложен и включает радикальные стадии. Зависимость квантового выхода фотолиза ферриоксалат-иона от длины волны приведена в табл. 5.4. Двухвалентное железо, которое образу-

Таблица 5.4

Доля поглощенного света и квантовые выходы фотолиза $K_3[(Fe(C_2O_4)_3)]$ для различных длин волн

Концентрация ферриоксалата калия, М	Длина волны облучения, нм	Доля поглощенного света ($l=1,0$ см)	Квантовый выход $\Phi_{Fe^{2+}}$
0,006	254	1,0	1,25
0,006	302	1,0	1,24
0,006	313	1,0	1,24
0,006	334	1,0	1,23
0,006	366	1,0	1,21
0,15		1,0	1,15
0,006	405	0,887	1,14
0,006	436	0,470	1,11
0,15		0,979	1,01
0,15	468	0,717	0,93
0,15	480	0,436	0,94
0,15	509	0,088	0,86
0,15	546	0,041	0,15
0,15	577	0,060	0,013

ется при фотолизе, дает окрашенный комплекс с 1,10-фенантролином. Измеряя интенсивность окраски этого комплекса, можно определить количество образовавшихся ионов Fe^{2+} и отсюда интенсивность источника света по формуле (5.1).

Для измерения интенсивности света ферриоксалатным методом используют раствор ферриоксалата калия такой концентрации, которая обеспечивает, как правило, полное поглощение света на длине волны облучения. Помимо раствора актинометра для проведения измерений необходимы следующие растворы: а) 0,1 н. серная кислота; б) 0,1%-ный водный раствор 1,10-фенантролина; в) буферный раствор: 600 мл 1 н. ацетата натрия + 360 мл 1 н. серной кислоты + вода до объема 1000 мл.

Определение интенсивности проводят следующим образом. Заданный объем V_1 раствора актинометра облучают в течение промежутка времени t . Затем объем V_2 (обычно 1 мл) облученного раствора переносят в мерную колбу объемом $V_3 = 25$ мл, куда добавляют $(10 - V_2)$ мл 0,1 н. серной кислоты, 2 мл раствора «б» и 5 мл раствора «в». Объем раствора в колбе доводят до метки водой, перемешивают и дают постоять в темноте в течение 30 мин для того, чтобы в системе установилось равновесие. Далее измеряют оптическую плотность раствора образовавшегося комплекса двухвалентного железа с 1,10-фенантролином. Количество образовавшегося двухвалентного железа определяют по формуле:

$$N_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot l \cdot \varepsilon} \quad (5.32)$$

где V_2 — объем облученного раствора актинометра, взятый для анализа, мл; V_3 — конечный объем, до которого разбавляется раствор V_2 ; D — оптическая плотность раствора комплекса при 510 нм; ε — коэффициент экстинкции при 510 нм, равный $1,11 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; l — длина оптического пути.

Из формул (5.1) и (5.2) получаем для интенсивности света следующее выражение:

$$I = 10^{-3} \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot l \cdot \Phi \cdot \varepsilon \cdot t} \quad (\text{эйнштейн} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (5.33)$$

где Φ — квантовый выход распада ферриоксалата ка-

лия на актинометрируемой длине волны. Времена облучения t обычно выбирают таким образом, чтобы изменение оптической плотности составляло 0,1—0,6. Для большей точности обычно проводят холостой опыт с необлученным образцом.

Образование комплекса между 1,10-фенантролином и ионами Fe^{2+} значительно ускоряется при рН 4,0—4,2. Вследствие этого процесс измерения интенсивности источника света ферриоксалатным методом можно ускорить. В качестве ускоряющего ферриоксалатного актинометра используют смесь 0,12 М раствора ферриоксалата в 0,1 н. серной кислоте, раствор «б» и раствор ацетатного буфера в отношении 5 : 2 : 3. Для поддержания нужного рН (4,0—4,2) необходимо использовать буферный раствор большой емкости. Далее из полученного раствора отбирают объем в кювету для облучения, измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 510$ нм. Образец облучают через различные промежутки времени, записывая каждый раз спектр поглощения. Строят зависимость оптической плотности от времени и определяют интенсивность источника света по формуле:

$$I = 10^{-3} \frac{VD}{\varepsilon l \Phi t} \quad (5.34)$$

где $\Phi = 1,1$.

Раствор компонентов стабилен в темноте, но лучше готовить его непосредственно перед измерением.

Для определения интенсивности видимого света (450—600 нм) в качестве актинометра используют водный раствор соли Рейнике. При облучении раствора этой соли происходит обмен лигандов в комплексном анионе, в результате чего в растворе появляется свободный роданид-ион, а его место в комплексе занимает вода. Механизм этой реакции до конца не ясен, но важен тот факт, что квантовый выход образования свободных роданид-ионов мало меняется с изменением длины волны облучения. Роданид-ионы образуют с ионами трехвалентного железа окрашенную соль. По интенсивности окраски роданида железа определяют концентрацию образовавшихся при фотолизе ионов NCS^- , а затем интенсивность света. Для проведения актинометрии перекристаллизованную соль Рейнике растворяют в воде, достигая такой концентрации, чтобы

в актинометрируемой области наблюдалось полное поглощение света. Раствор подкисляют несколькими каплями 1 н. серной кислоты до pH 5,3—5,5. Если для достижения полного поглощения необходима концентрация соли, превышающая 0,01 М, то перед началом измерений раствор нужно отфильтровать. Далее V_1 мл раствора актинометра облучают различные промежутки времени. Интервалы облучения должны быть выбраны таким образом, чтобы общая глубина фотолиза не превышала 10%. После облучения из каждого образца отбирают V_2 мл облученного раствора и добавляют к нему не менее $3V_2$ мл 0,1 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 М хлорной кислоте (до суммарного объема V_3). Затем записывают оптические плотности на длине волны 450 нм и строят график изменения этой оптической плотности от времени. Поскольку реакция может идти в темноте, оптическую плотность необходимо измерять относительно необлученного образца, с которым проводят те же операции.

Интенсивность света определяется по формуле (5.33), где Φ — квантовый выход образования анионов NCS^- на длине волны облучения; D — оптическая плотность раствора роданида железа при 450 нм; ϵ — коэффициент экстинкции роданида железа, равный при 450 нм $4,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Значения квантовых вы-

Таблица 5.5

Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы фотолиза соли Рейнике $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ при различных длинах волн ($T = 296 \text{ K}$, $\text{pH} = 5,3$)

Длина волны, нм	Коэффициент экстинкции соли Рейнике, $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Квантовый выход Φ
392	93,5	0,316
416	67,5	0,310
452	31,2	0,311
504	97,5	0,299
520	106,5	0,286
545	90,5	0,282
585	43,8	0,270
600	29,0	0,276
676	0,748	0,271
713	0,35	0,284
735	0,27	0,302
750	0,15	0,273

ходов фотолиза соли Рейнике для различных длин волн приведены в табл. 5.5.

Для измерений малых интенсивностей света ($< 5 \cdot 10^{-11}$ эйнштейн $\cdot \text{с}^{-1}$) в области длин волн 250—330 нм хорошим актинометром является спиртовой раствор лейкоцианида малахитового зеленого, подкисленный соляной кислотой до pH 2. При фотолизе лейкоцианида малахитового зеленого образуется окрашенный ион, который стабилен в кислом спиртовом растворе и имеет максимум поглощения при $\lambda = 620$ нм. Концентрация раствора выбирается таким образом, чтобы поглощение его в кювете на актинометрируемой длине волны было полным. Определенный объем V актинометра помещают в кювету и подвергают фотолизу в течение различных промежутков времени. Время облучения выбирается так, чтобы оптическая плотность при $\lambda = 620$ нм не превышала 0,15, поскольку образующиеся ионы поглощают ультрафиолетовый свет и могут действовать как внутренний фильтр. Это приводит к заниженным результатам. После облучения измеряют оптическую плотность при $\lambda = 620$ нм и строят график ее зависимости от времени фотолиза. Интенсивность света определяют по формуле (5.34), где V — объем облучаемого раствора актинометра; D — оптическая плотность в максимуме поглощения красителя при $\lambda = 620$ нм; ϵ — коэффициент экстинкции иона при 620 нм, равный $9,49 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; Φ — квантовый выход фотолиза, равный 1.

Измерение квантовых выходов фотохимических реакций

Для экспериментального определения квантового выхода необходимо знать количество распавшегося или образовавшегося вещества ΔN_t за время облучения t и интенсивность поглощенного света (I_a):

$$\Phi = \frac{\Delta N_t}{I_a \cdot t} \quad (5.35)$$

Число распавшихся или образовавшихся молей вещества ΔN_t определяют обычными химическими и физико-химическими методами из изменения его концентрации:

$$\Delta N_t = V \cdot \Delta c_t, \quad (5.36)$$

где V — объем облучаемого раствора.

Часто определение концентрации производится спектрофотометрическим методом. Тогда количество образовавшегося продукта связано с изменением оптической плотности вещества ΔD_t следующим выражением:

$$\Delta N_t = \frac{V \cdot \Delta D_t}{\epsilon \cdot l}, \quad (5.37)$$

где ϵ — коэффициент экстинкции, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$; l — длина оптического пути, см.

Значительно большие трудности возникают при определении интенсивности поглощенного света. Для более точного определения его необходимо, чтобы свет, вызывающий реакцию, был монохроматическим или же содержал узкую часть спектра. В этом случае можно воспользоваться законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$I = I_0 e^{-D_\lambda}, \quad (5.38)$$

где I_0 — интенсивность света, прошедшего через кювету с растворителем; I — интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором; D_λ — оптическая плотность раствора на длине волны облучения.

Количество света, поглощенного к моменту времени t , будет равно:

$$I_a = I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda}) dt. \quad (5.39)$$

Из уравнений (5.37) и (5.39) получаем выражение для квантового выхода:

$$\Phi = \frac{V \cdot \Delta D_t}{\epsilon I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda}) dt}. \quad (5.40)$$

В том случае, когда свет данной длины волны поглощается несколькими реагентами, а реагирует лишь один из них, необходимо учитывать свет, поглощенный этим реагентом (I_a^i). Количество поглощенного света в этом случае рассчитывается по формуле:

$$I_a^i = I_0 \int_0^t \frac{D_\lambda^i}{D_\lambda} (1 - 10^{-D_\lambda}) dt, \quad (5.41)$$

где D_λ^i — оптическая плотность реагирующего вещества на длине волны облучения. Из уравнений (5.37) и (5.41) получаем

$$\Phi = \frac{V \Delta D_t}{\epsilon I_0 \int_0^t \frac{D_\lambda^i}{D_\lambda} (1 - 10^{-D_\lambda}) dt}. \quad (5.42)$$

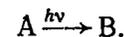
В пленках, где отсутствует диффузия, объем облучаемого образца $V = S \cdot l$ см³, где S — площадь, на которую падает свет, а l — толщина пленки. Тогда

$$\Phi = 10^{-3} \frac{S \cdot \Delta D_t}{\epsilon \cdot I_a}, \quad (5.43)$$

где I_a определяется согласно формулам (5.39) или (5.41). Иногда количество поглощенного света не меняется или слабо меняется во времени. Это происходит при сенсibilизированном фотолизе или же при большой оптической плотности поглощающего вещества, когда $D_\lambda \gg 1$. В этом случае $I_n = \text{const}$. Если поглощение полное, то $I_n = I_0$ и фотохимическая реакция формально подчиняется уравнению нулевого порядка. Квантовый выход при этом определяется формулой:

$$\Phi = 10^{-3} \frac{V \cdot \Delta D_t}{\epsilon \cdot I_0 \cdot t}. \quad (5.44)$$

Рассмотрим подробно, каким образом экспериментально определяется квантовый выход образования продукта В в растворе для необратимой реакции



Определенный объем V раствора вещества А помещают в кювету толщиной l и облучают различные промежутки времени Δt , измеряя после каждого промежутка Δt оптическую плотность вещества В. Оптическую плотность лучше измерять в максимуме поглощения (погрешность измерений при этом минимальна). Далее строят зависимость оптической плотности от количества поглощенного света и определяют квантовый выход, пользуясь соответствующими формулами.

Рассмотрим несколько возможных случаев.

Случай 1. Спектры поглощения исходного вещества А и продукта В не перекрываются. Свет поглощается

полностью, т. е. за время проведения эксперимента $D_\lambda \gg 1$. При полном поглощении света квантовый выход определяется по формуле (5.44). В этом случае зави-

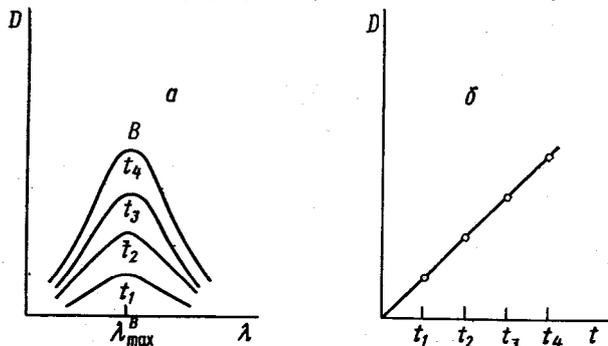


Рис. 5.17. Изменение оптической плотности продукта реакции (а) и ее зависимость от времени фотолиза (б)

симость оптической плотности продукта реакции В от времени фотолиза будет выражаться прямой линией (рис. 5.17).

Случай 2. Спектры поглощения веществ А и В не перекрываются. Вещество А, поглощающее свет, расходу-

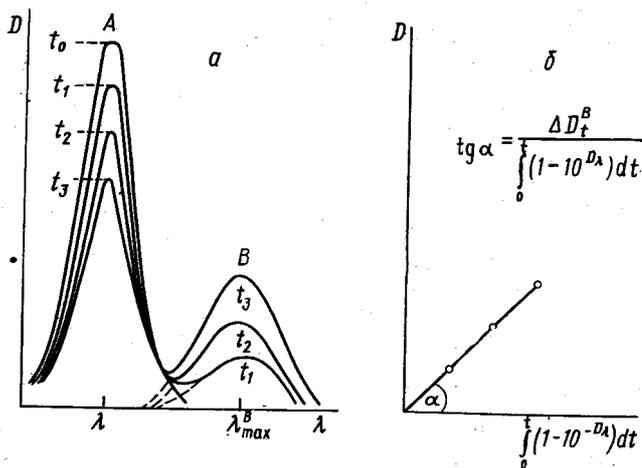


Рис. 5.18. Изменение спектров поглощения исходного вещества и продукта реакции (а) и зависимость оптической плотности продукта реакции от $\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda}) dt$ (б)

ется в ходе фотолиза. В этом случае будет изменяться во времени интенсивность поглощенного света, она будет падать и зависимость оптической плотности от времени будет нелинейна.

Вообще говоря, квантовый выход в момент времени $t=0$ можно определить, строя касательную к кинетической кривой и далее, как описано выше. Однако этот метод недостаточно удобен. На рис. 5.18 изображено изменение оптической плотности веществ А и В в ходе фотолиза.

За промежуток времени $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ оптическая плотность вещества А на длине волны облучения изменилась от $D_\lambda^A(t_0)$ до $D_\lambda^A(t_1)$. Доля поглощенного света за промежуток времени Δt_1 (доза облучения) будет равна:

$$1 - 10^{-\frac{D_\lambda^A(t_0) - D_\lambda^A(t_1)}{2}} = 1 - 10^{-\overline{D_\lambda^A(\Delta t_1)}} \quad (5.45)$$

Значение $\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda^A}) dt$ в точке 1 будет равно:

$$[1 - 10^{-\overline{D_\lambda^A(\Delta t_1)}}] \cdot \Delta t_1. \quad (5.46)$$

Аналогично для промежутка времени $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ доля поглощенного света равна:

$$1 - 10^{-\frac{D_\lambda^A(t_1) - D_\lambda^A(t_2)}{2}} = 1 - 10^{-\overline{D_\lambda^A(\Delta t_2)}} \quad (5.47)$$

Таким образом,

$$\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda^A(t)}) dt \approx \sum_{\Delta t} (1 - 10^{-\overline{D_\lambda^A(\Delta t)}}) \Delta t, \quad (5.48)$$

где $\overline{D_\lambda^A(\Delta t)}$ есть средняя оптическая плотность вещества А на длине волны облучения λ за промежуток времени Δt .

Зависимость оптической плотности вещества В от $\int_0^t (1 - 10^{-D_\lambda^A(t)}) dt$ будет при этом выражаться прямой линией (рис. 5.18 б). Подставляя величину наклона

этой прямой $\Delta D_{\lambda} / \int_0^t (1 - 10^{-D_{\lambda}}) dt$ в уравнение (5.40),

получаем значение квантового выхода.

Случай 3. Вещество А расходуется в ходе фотолиза. Спектры поглощения исходного вещества А и продукта фотолиза В частично перекрываются. При этом длина

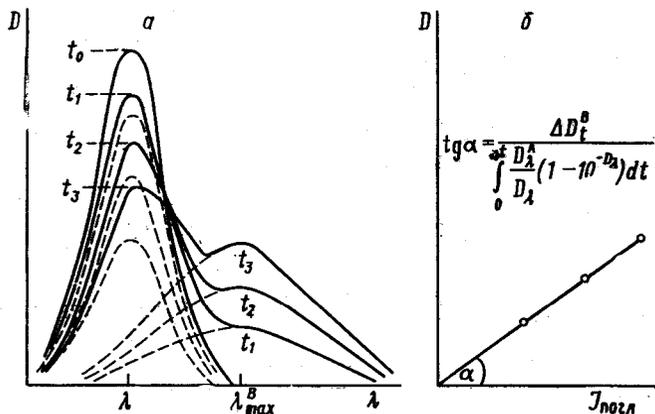


Рис. 5.19. Изменение спектров поглощения исходного вещества и продукта реакции (а) и зависимость оптической плотности продукта реакции от I_{α} (б)

волны фотолизующего света λ такова, что он поглощается как веществом А, так и веществом В. Продукт В при этом не фотолизируется (рис. 5.19, а).

Если спектры поглощения веществ А и В перекрываются частично, всегда можно найти такую длину волны λ_1 , на которой поглощает только продукт В. В нашем случае это $\lambda_1 = \lambda_{\max}^B$.

Зная коэффициент экстинкции вещества В на различных длинах волн, можно всегда определить оптическую плотность вещества В на длине волны облучения λ по формуле:

$$D_{\lambda}^B = \frac{\epsilon_{\lambda}^B D_{\lambda_1}^B}{\epsilon_{\lambda_1}^B} \quad (5.49)$$

За промежуток времени $\Delta t = t_1 - t_0$ оптической плотность продукта при длине волны λ_1 изменилась от $D_{\lambda_1}^B(t_0) = 0$ до $D_{\lambda_1}^B(t_1)$. При этом оптическая плотность исходного вещества А изменилась от

$$D_{\lambda}^A(t_0) = D_{\lambda}(t_0) - D_{\lambda}^B(t_0) \quad (5.50)$$

до

$$D_{\lambda}^A(t_1) = D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}^B(t_1), \quad (5.51)$$

где $D_{\lambda}(t_0)$ и $D_{\lambda}^B(t_1)$ — измеряемая оптическая плотность на длине волны облучения в моменты времени t_0 и t_1 (рис. 5.19а), а $D_{\lambda}^B(t_0)$ и $D_{\lambda}^B(t_1)$ — соответствующие значения оптической плотности вещества В на длине волны облучения, вычисленные по формуле (5.49). Поскольку в данном случае свет поглощается двумя веществами, а реагирует лишь одно, для определения количества поглощенного света нужно использовать формулу (5.40).

Доля света, поглощенного веществом А за время Δt_1 , будет определяться выражением:

$$\frac{\overline{D_{\lambda}^A(\Delta t_1)}}{\overline{D_{\lambda}(\Delta t_1)}} (1 - 10^{-D_{\lambda}(\Delta t_1)}). \quad (5.52)$$

Значение интеграла в точке 1 (рис. 5.19б) равно:

$$\frac{\overline{D_{\lambda}^A(\Delta t_1)}}{\overline{D_{\lambda}(\Delta t_1)}} [1 - 10^{-D_{\lambda}(\Delta t_1)}] \Delta t_1. \quad (5.53)$$

Аналогично определяется доля света, поглощенного за любой промежуток времени Δt .

Таким образом,

$$\int_0^t \frac{D_{\lambda}^A}{D_{\lambda}} (1 - 10^{-D_{\lambda}}) dt = \Sigma \frac{\overline{D_{\lambda}^A(\Delta t)}}{\overline{D_{\lambda}(\Delta t)}} [1 - 10^{-D_{\lambda}(\Delta t)}]. \quad (5.54)$$

Зависимость $D_{\lambda_1}^B$ от $\int_0^t \frac{D_{\lambda}^A}{D_{\lambda}} (1 - 10^{-D_{\lambda}}) dt$ будет прямой (рис. 5.19б). Подставляя величину наклона полученной прямой в уравнение (5.42), получаем значение квантового выхода образования продукта В.

Случай 4. Этот случай аналогичен предыдущему с той разницей, что спектры поглощения исходного вещества А и продукта фотоллиза В полностью перекрываются. Однако вследствие различных коэффициентов экстинкции веществ А и В суммарный спектр поглощения будет изменяться (рис. 5.20а).

Квантовый выход реакции при полностью перекрывающихся спектрах можно рассчитывать лишь в том случае, если суммарная концентрация веществ А и В не меняется во времени, т. е.

$$c^A(t) + c^B(t) = \text{const} = c^A(t_0). \quad (5.55)$$

Пусть облучение производится светом с длиной волны λ и оптическая плотность определяется на этой же длине волны. Выбирается произвольно другая длина

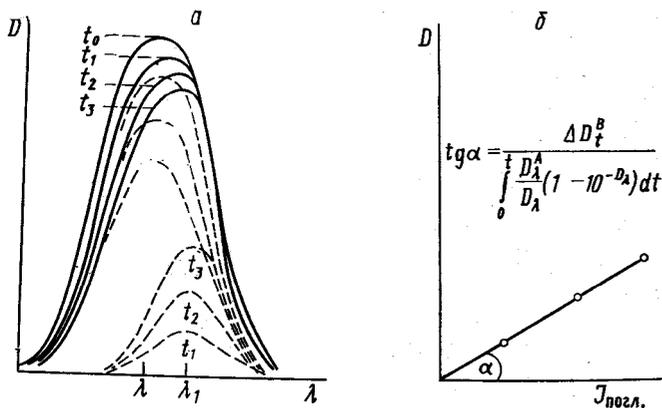


Рис. 5.20. Изменение спектров поглощения исходного вещества и продукта реакции (а) и зависимость оптической плотности продукта реакции от I_0 (б)

волны: $\lambda = \lambda_1$ (лучше, если она соответствует максимальным изменениям оптической плотности). Далее необходимо найти значения оптической плотности вещества В на этой длине волны $D_{\lambda_1}^B$ в различные моменты времени. Далее, как и в предыдущем случае, строят зависимость $D_{\lambda_1}^B$ от соответствующего интеграла (рис. 5.20б). Из величины наклона полученной прямой находят квантовый выход.

Для построения нужной зависимости необходимо знать значения $D_{\lambda_1}^B$ и D_{λ}^A в различные моменты времени. Рассмотрим, каким образом определяются эти величины.

В момент времени $t = t_0 = 0$ измеряемая оптическая плотность на длине волны λ равна:

$$D_{\lambda}(t_0) = D_{\lambda}^A(t_0) = \varepsilon_{\lambda}^A c^A(t_0) l, \quad (5.56)$$

а на длине волны λ_1 —

$$D_{\lambda_1}(t_0) = \varepsilon_{\lambda_1}^A c^A(t_0) l. \quad (5.57)$$

В момент времени $t = t_1$ измеряемая оптическая плотность на длине волны λ равна:

$$D_{\lambda}(t_1) = D_{\lambda}^A(t_1) + D_{\lambda}^B(t_1) = \varepsilon_{\lambda}^A c^A(t_1) l + \varepsilon_{\lambda}^B c^B(t_1) l. \quad (5.58)$$

Из условия (5.55) получаем

$$c^B(t_1) = c^A(t_0) - c^A(t_1). \quad (5.59)$$

Тогда из уравнений (5.58) и (5.59) получаем для концентрации веществ А и В:

$$c^A(t_1) = \frac{D_{\lambda}(t_1) - (\varepsilon_{\lambda}^B / \varepsilon_{\lambda}^A) D_{\lambda}^A(t_0)}{(\varepsilon_{\lambda}^A - \varepsilon_{\lambda}^B) l};$$

$$c^B(t_1) = \frac{D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}(t_0)}{(\varepsilon_{\lambda}^B - \varepsilon_{\lambda}^A) l}. \quad (5.60)$$

Отсюда находим оптические плотности вещества А на длине волны облучения λ и вещества В на длине волны λ_1 в момент времени t_1 :

$$D_{\lambda}^A(t_1) = \varepsilon_{\lambda}^A c^A(t_1) l = \varepsilon_{\lambda}^A \frac{D_{\lambda}(t_1) - (\varepsilon_{\lambda}^B / \varepsilon_{\lambda}^A) D_{\lambda}^A(t_0)}{\varepsilon_{\lambda}^A - \varepsilon_{\lambda}^B};$$

$$D_{\lambda_1}^B(t_1) = \varepsilon_{\lambda_1}^B c^B(t_1) l = \varepsilon_{\lambda_1}^B \frac{D_{\lambda}(t_1) - D_{\lambda}(t_0)}{\varepsilon_{\lambda}^B - \varepsilon_{\lambda}^A}. \quad (5.61)$$

Аналогичным образом определяются оптические плотности для любого момента времени t_i . Для более точного определения квантового выхода необходимо проводить аналогичные расчеты для нескольких значений длин волн.

Описанные выше способы определения квантовых

выходов применимы к необратимым фотохимическим реакциям. Рассмотрим теперь способ определения квантовых выходов для обратимой реакции



Запишем кинетическое уравнение для скорости прямой и обратной реакций:

$$W_A = \frac{1}{V} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{V} (\Phi_A I_a^A - \Phi_B I_a^B), \quad (5.62)$$

где Φ_A и Φ_B — квантовые выходы прямой и обратной реакций; I_a^A и I_a^B — количество света, поглощенное веществом А и В соответственно; V — объем облучаемого раствора:

$$I_a^A = I_0 \frac{D^A}{D} (1 - 10^{-D}); \quad (5.63)$$

$$I_a^B = I_0 \frac{D^B}{D} (1 - 10^{-D}), \quad (5.63)$$

где I_0 — количество падающего света; D^A и D^B — оптические плотности веществ А и В. Тогда

$$W_A = \frac{I_0 l}{V} (1 - 10^{-D}) \frac{\Phi_A \epsilon_A [A] - \Phi_B \epsilon_B [B]}{D}. \quad (5.64)$$

В условиях фотостационарности для любой длины волны получаем

$$\begin{aligned} (\Phi_A \epsilon_A [\bar{A}])_{\lambda_i} &= (\Phi_B \epsilon_B [\bar{B}])_{\lambda_i}; \\ \left(\frac{[\bar{A}]}{[\bar{B}]} \right)_{\lambda_i} &= \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \left(\frac{\epsilon_B}{\epsilon_A} \right)_{\lambda_i}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Зная спектры поглощения форм А и В и равновесные концентрации из (5.65), можно найти отношение квантовых выходов прямой и обратной реакций.

Теперь рассмотрим метод определения квантового выхода прямой реакции Φ_A . Вводя степень превращения α :

$$\alpha = \frac{[B]}{[A_0]}; \quad 1 - \alpha = \frac{[A]}{[A_0]}, \quad (5.66)$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация вещества А, в

уравнение (5.64), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{I_0 (1 - 10^{-D}) l}{VD} [\epsilon_A (1 - \alpha) \Phi_A - \epsilon_B \alpha \Phi_B]. \quad (5.67)$$

Интегрируя (5.67), получаем

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha (\epsilon_B \Phi_B + \epsilon_A \Phi_A) - \epsilon_A \Phi_A} = - \frac{I_0 l}{V} \int_0^t \frac{(1 - 10^{-D})}{D} dt. \quad (5.68)$$

При фотостационарном состоянии $d\alpha/dt = 0$, тогда

$$\begin{aligned} \epsilon_A (1 - \bar{\alpha}) \Phi_A - \epsilon_B \bar{\alpha} \Phi_B &= 0; \\ \bar{\alpha} &= \frac{\epsilon_A \Phi_A}{\epsilon_A \Phi_A + \epsilon_B \Phi_B}. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Подставляя значение $\bar{\alpha}$ в уравнение (5.68), получим

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha \frac{\epsilon_A \Phi_A}{\bar{\alpha}} - \epsilon_A \Phi_A} = - \frac{I_0 l}{V} \int_0^t \frac{(1 - 10^{-D})}{D} dt. \quad (5.70)$$

Интегрируя (5.70), получаем

$$\ln \left(1 - \frac{\alpha}{\bar{\alpha}} \right) = - \frac{\epsilon_A \Phi_A I_0 l}{\bar{\alpha} V} \int_0^t \frac{(1 - 10^{-D})}{D} dt. \quad (5.71)$$

Для любой длины волны λ_i :

$$\alpha = \frac{(D - D_A^0)_{\lambda_i}}{(D_A^0)_{\lambda_i}} = \frac{\Delta D_{\lambda_i}}{(D_A^0)_{\lambda_i}}; \quad \bar{\alpha} = \frac{\overline{\Delta D}_{\lambda_i}}{(D_A^0)_{\lambda_i}}. \quad (5.72)$$

Тогда

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta D_{\lambda_i}}{\overline{\Delta D}_{\lambda_i}} \right) = - \frac{\epsilon_A \Phi_A I_0 l}{\bar{\alpha} V} \int_0^t \frac{(1 - 10^{-D})}{D} dt. \quad (5.73)$$

Проводя численное интегрирование, как описано выше для необратимых реакций, в правой части выражения (5.73), строят зависимость $\ln(1 - \Delta D_{\lambda_i} / \overline{\Delta D}_{\lambda_i})$ от

$\int_0^t \frac{1 - 10^{-D}}{D} dt$ и из величины наклона прямой к оси

абсцисс, равной $\frac{\epsilon_A \Phi_A I}{\bar{\alpha} V} I_0$, определяют квантовый выход. Длина волны λ_i выбирается такой, чтобы изменение ΔD_{λ_i} имело максимальное значение (в максимуме поглощения вещества В). Величина ΔD_{λ_i} вычисляется по уравнению (5.72), так как величина $\bar{\alpha}$ обычно измеряется независимо.

Если проводить фотолит в точке равного поглощения, когда $\epsilon^A = \epsilon^B$ и I_p не зависит от времени, то уравнение (5.73) трансформируется:

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta D}{\Delta \bar{D}} \right) = - \frac{I_0 (1 - 10^{-D}) \Phi_A \cdot I \cdot \epsilon_A}{V D_A^0 \bar{\alpha}} \quad (5.74)$$

В этом случае строят зависимость $\ln(1 - \Delta D / \Delta \bar{D})$ от времени и находят квантовый выход прямой реакции.

§ 8. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Определение квантового выхода реакции фотогидролиза бензилацетата

Реакция фотогидролиза бензилацетата протекает в первом синглетном возбужденном состоянии через стадию образования карбониевых ионов.

Кинетические измерения проводят в стандартных кварцевых кюветах с оптическим путем 1 см. За кинетикой реакции следят по выделению уксусной кислоты в ходе облучения. Концентрацию образовавшейся уксусной кислоты определяют спектрофотометрически с использованием индикатора бромфенолового синего. Для этого индикатора характерно наличие в спектре поглощения двух максимумов при 430 и 593 нм, соотношение которых линейно зависит от концентрации кислоты.

Образцы облучают светом ртутной лампы ПРК-7 через хлорбромный фильтр, обеспечивающий пропускание в области длин волн $240 \leq \lambda \leq 270$ нм. Растворы бензилацетата (концентрация около $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 20%-ном водном ацетонитриле облучают в течение 1—6 мин, затем в кювету добавляют постоянное (0,05 мл) во всех опытах количество индикатора (0,1%-ный раствор в 20%-ном спирте) и записывают спектр поглощения индикатора. Для определения ко-

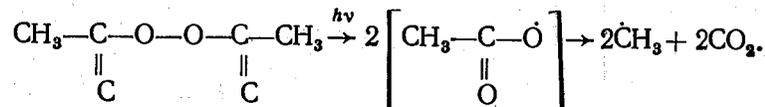
личества выделившейся кислоты в области концентраций уксусной кислоты от 10^{-4} до 10^{-6} моль/л используют калибровочный график. Из полученных экспериментальных данных определяют квантовый выход реакции.

2. Определение квантового выхода реакции фотогидролиза 1-нафтилметилацетата

Раствор 1-нафтилметилацетата ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 20%-ном водном ацетонитриле облучают светом ртутной лампы ДРШ-1000 через светофильтр для выделения линий ртутного спектра $\lambda = 313$ нм в течение 1—6 мин. Определение количества уксусной кислоты, образовавшейся при фотогидролизе, и квантового выхода реакции проводят аналогично описанному выше для реакции фотогидролиза бензилацетата.

3. Исследование фотосенсибилизированного распада перекиси ацетила

Распад молекул перекиси ацетила происходит по O—O связи с образованием ацетоксирадикалов, которые, будучи неустойчивыми, распадаются при первом же колебании:



Сенсибилизирующее действие ароматических соединений связано с переносом энергии с триплетного уровня молекул сенсибилизатора на диссоциативный триплетный уровень молекулы перекиси ацетила.

Исследования проводят в откачанных гептановых растворах с концентрацией перекиси ацетила 4×10^{-2} моль/л и сенсибилизатора 10^{-1} моль/л. Распад перекиси в жидком растворе в гептане изучают по выделению CO_2 , концентрацию которого в газовой фазе над раствором определяют с помощью ИК-спектроскопии по полосе поглощения $2349,3 \text{ см}^{-1}$ в специальной кювете (рис. 5.21а).

В качестве сенсибилизаторов используют следующие соединения:

Сенсибилизатор	Длина волны возбуждающего света, нм	Энергия триплетного состояния, кДж/моль
1-хлорнафталин	312	246,9
Кетон Михлера	365	255,2
Антрахинон	313	261,1
Бензофенон	365	286,6

Из зависимости количества образовавшейся двуокиси углерода от времени фотолиза определяют квантовый выход разложения для каждого сенсибилизатора. По зависимости квантового выхода разложения пе-

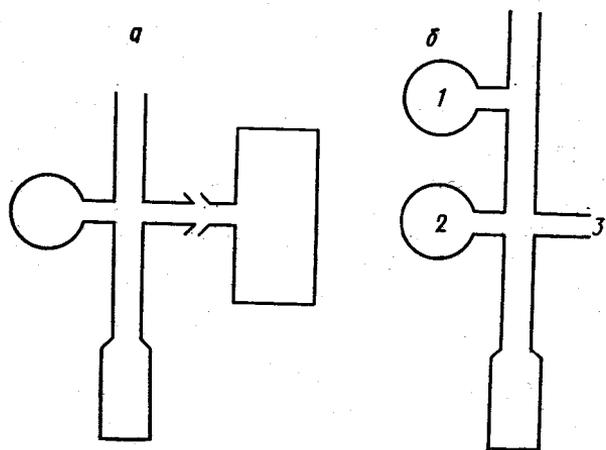
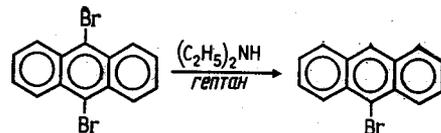


Рис. 5.21. Кюветы для исследования фотосенсибилизированного распада перекиси ацетила (а) и цепного распада *п*-метоксифенилдиазоний борфторида в водном растворе (б)

рекиси ацетила от энергии триплетного состояния молекулы сенсибилизатора определяют энергию возбужденного диссоциативного состояния перекиси ацетила.

4. Исследование реакции фотоэлиминирования брома из 9, 10-дибромантрацена

Реакция фотоэлиминирования брома из 9,10-дибромантрацена



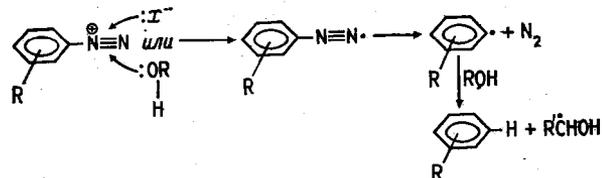
осуществляется из синглетного возбужденного состояния ароматической молекулы.

За кинетической реакции, происходящей при действии света $\lambda=405$ нм, наблюдают в невакуумированных 10^{-4} моль/л растворах 9,10-дибромантрацена в гептане по исчезновению его поглощения при 405 нм ($\epsilon=10^4$ л/моль·см). Определяют квантовый выход реакции при различных концентрациях диэтиламина: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 моль/л.

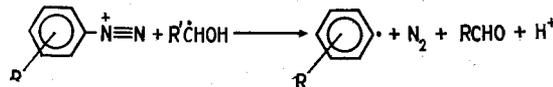
Из зависимости обратного квантового выхода реакции от обратной концентрации диэтиламина определяют значения констант скоростей реакции k_1 и дезактивации k_2 (время жизни возбужденного состояния молекулы 9,10-дибромантрацена в отсутствие диэтиламина $1,5 \cdot 10^{-9}$ с).

5. Сенсибилизированный рибофлавином цепной распад *п*-метоксифенилдиазоний борфторида в водном растворе в присутствии полиэтиленгликоля

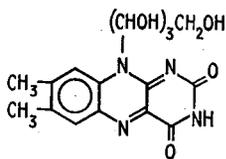
При радикальном распаде солей диазония происходит перенос электрона с молекул среды или же противоиона на возбужденный катион арилдиазония. В результате образуется арильный радикал, который отщипывает атом водорода от молекул среды, образуя продукты фотовосстановления и радикалы среды:



Радикал среды может передать электрон другому катиону арилдиазония, приводя к его распаду:



Таким образом, в системе развивается цепная реакция. Инициировать цепной распад можно как непосредственно возбуждая молекулу диазосоли, так и с помощью добавок, которые образуют радикалы, способные передавать электрон катиону арилдиазония. Таким инициатором может служить рибофлавин (РФ):



Реакцию проводят в откачанных растворах. Для предотвращения темновой реакции распада соли диазония ее раствор готовят в 0,2 М щавелевой кислоты. В вакуумную кювету, изображенную на рис. 5.21б, заливают следующие растворы: в шарик 1 — 2,5 мл раствора $5 \cdot 10^{-5}$ М в 0,2 М щавелевой кислоте, в шарик 2

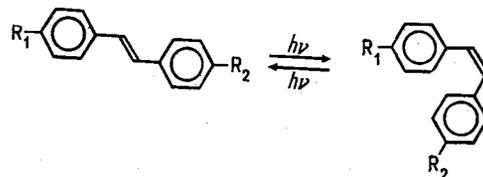


через отверстие 3 — 2,5 мл раствора $2 \cdot 10^{-4}$ М РФ в 50%-ном водном полиэтиленгликоле. Далее из кюветы откачивают воздух на вакуумной установке при многократном повторении цикла: замораживание — откачивание — размораживание. Растворы смешивают непосредственно перед облучением. Облучение проводят светом ртутной лампы, используя светофильтр для выделения линий ртутного спектра $\lambda = 405$ нм. За кинетику реакции следят спектрофотометрически по исчезновению поглощения диазосоли при $\lambda = 313$ нм. Эксперимент лучше проводить при освещении красным светом. На основании полученных данных по кинетике фотораспада диазосоли рассчитывают длину цепи. Квантовый выход фотоиницирования равен $4 \cdot 10^{-2}$, коэффициент экстинкции диазосоли при $\lambda = 313$ нм равен $2,8 \cdot 10^4$ М $^{-1}$ ·см $^{-1}$, коэффициент экстинкции рибофлавина при $\lambda = 405$ нм равен 10^4 М $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

6. Фотоизомеризация стильбенов

Стильбены (I) при облучении светом подвергаются обратимой транс-цис-фотоизомеризации. Темновые ре-

акции при этом отсутствуют:



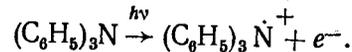
Измерения проводят в растворах толуола или *n*-пропанола спектральной чистоты при концентрации вещества $2 \cdot 10^{-5}$ М. Фотолит растворов стильбенов наблюдают при облучении ртутной лампой высокого давления ДРШ-500 светом с $\lambda = 313$ нм (стеклянный фильтр). Интенсивность возбуждающего света определяется ферриоксалатным актинометром. Измерения проводятся в стандартной кювете толщиной 1 см.

R ₁	R ₂	Растворитель	$\bar{\alpha}$	ϵ , М $^{-1}$ ·см $^{-1}$	λ , нм
	<i>m</i> -OCH ₃	толуол	0,7	30 800	313
	H	толуол	0,76	33 200	313
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	пропанол	0,64	33 800	313

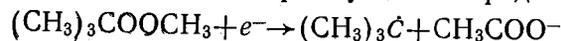
Используя уравнения (5.73), определяют величину квантового выхода.

7. Исследование двухквантовых сенсibilизированных ароматическими соединениями реакций при 77 К

Двухквантовое возбуждение трифениламина приводит к фотоионизации молекулы:



Если в качестве растворителя выбрать вещество, у которого сродство к электрону превышает энергию связи, то в результате диссоциативного захвата электрона будет наблюдаться образование свободных радикалов. Например, при использовании трет-бутилацетата будет наблюдаться образование трет-бутильных радикалов:



При этом скорость накопления свободных радикалов будет пропорциональна интенсивности света во второй степени.

Исследование зависимости скорости накопления радикалов от интенсивности света проводят на вакуумированных замороженных при 77 К 10^{-2} М растворах трифениламина в *трет*-бутилацетате, помещенных в тонкостенные кварцевые ампулы диаметром 3 мм. Образцы облучают светом ртутной лампы через светофильтр УФС-2. Регистрация образующихся *трет*-бутильных радикалов производится на радиоспектрометре ЭПР.

Исследуют кинетику накопления *трет*-бутильных радикалов (по высоте центральных компонент спектра ЭПР) при различных интенсивностях падающего света. Интенсивность света, падающего на образец, изменяют при помощи калиброванных сеток. Скорость образования радикалов определяют из начального линейного участка кривой накопления. Из зависимости $\lg W$ от $\lg I$, где W — скорость образования радикалов, I — интенсивность падающего света, определяют порядок реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. Г. О. Беккера. Л., 1976.
3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968.
4. Теренин А. И. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. М.; Л., 1967.
5. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М., 1967.