

Экспериментальные методы химической кинетики

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

Глава **Импульсный** **фотолиз**

(<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.**

ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ

Изучению быстрых химических реакций способствовало внедрение новых методов исследования. Среди таких методов следует отметить струевые, релаксационные и импульсные. Струевые методы основаны на смешении реагирующих веществ за короткий промежуток времени и наблюдении за реакцией одним из аналитических методов, например по спектрам поглощения. Максимальным разрешающим временем струевых методов является 1 мс. Релаксационные методы основаны на том, что систему выводят из состояния равновесия, например при помощи внешнего параметра — температуры, давления, электрического поля, а затем изучают возвращение системы к новому положению равновесия. Интервал времени, доступный измерению релаксационными методами, достигает 10^{-12} с, хотя некоторые из этих методов имеют меньшее разрешение; так, метод температурного скачка — до 10^{-7} с, метод скачка давления — до 10^{-5} с.

Развитие фотохимии и радиационной химии породило такие методы, как импульсный фотоллиз и импульсный радиоллиз. Они основаны на получении мощного светового импульса или жесткого излучения за короткий промежуток времени, которые воздействуют на химическую систему и приводят к созданию больших концентраций реакционноспособных молекул. Отличие от релаксационных методов заключается в том, что под действием мощных световых, рентгеновских или γ -излучений происходят коренные изменения системы. Импульсные методы исследования широко применяются в изучении механизмов химических и физических процессов в химии, физике и биологии. При помощи метода импульсного фотоллиза можно изучать такие реакционноспособные частицы, как свободные радикалы, нонрадикалы, ионы, а также различные промежуточные

продукты и состояния, образующиеся в ходе фотохимических превращений.

Импульсный фотолиз применяется не только для изучения реакций в растворах и газовой фазе, он также широко распространен для исследования быстрых процессов в твердой фазе — в полимерных матрицах или в твердых растворах при низких температурах. Разрешающее время обычных установок импульсного фотолиза 10^{-6} — 10^{-5} с. С развитием лазерной техники разрешающее время уменьшилось до 10^{-12} с.

§ 1. АППАРАТУРА

В настоящее время используются в основном два типа установок импульсного фотолиза — кинетическая и спектрографическая, которые различаются способом регистрации. Кинетическая установка позволяет получать непосредственно кинетическую кривую накопления и гибели промежуточного продукта на любой длине волны регистрации. При помощи спектрографической установки регистрируется весь спектр промежуточных продуктов через определенный промежуток времени после фотолитической вспышки. Кроме наиболее распространенных спектральных методов регистрации используются также другие, например при образовании короткоживущих ионов измеряется кинетика электропроводности.

Принципиальная схема кинетической установки импульсного фотолиза приведена на рис. 6.1а. Основным элементом установки является импульсная лампа 1, через которую происходит разряд конденсатора 2, заряженного до высокого напряжения (от нескольких до десятков киловольт) при помощи зарядного устройства 3. Вблизи импульсной лампы находится кювета 4 с фотолизируемым веществом. Между импульсной лампой и реакционным сосудом помещается светофильтр 5, выделяющий нужную спектральную область фотолитического света. Для регистрации короткоживущих частиц, образующихся в результате фотолиза, используется спектральный метод. Свет от спектральной лампы 1 проходит через кювету с веществом, фокусируется на щель монохроматора 7 и попадает на фотоумножитель 8. Электрический сигнал снимается с анода фотоумножителя и подается на импульсный осцил-

лограф. Запуск осциллографа происходит синхронно со вспышкой фотолитической лампы. Кривая накопления и гибели промежуточного продукта на длине волны его спектра поглощения с экрана осциллографа регистрируется на фотопленку.

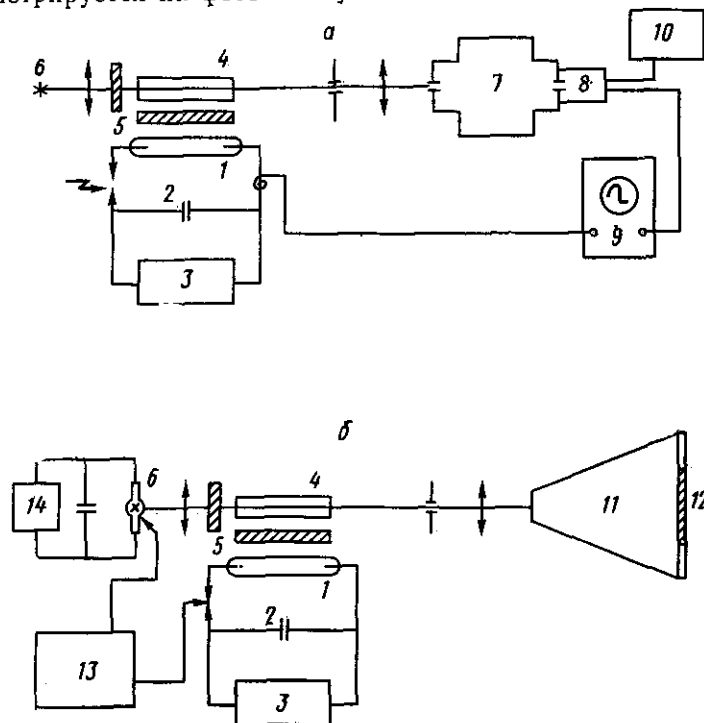


Рис. 6.1. Схема кинетической (а) и спектрографической (б) установки импульсного фотолиза.

1 — импульсная лампа; 2 — конденсатор; 3 — зарядное устройство; 4 — кювета; 5 — фильтры; 6 — спектроскопическая лампа; 7 — монохроматор; 8 — фотоумножитель; 9 — осциллограф; 10 — питание ФЭУ; 11 — спектрограф; 12 — фотопластика; 13 — блок временной задержки; 14 — питание импульсной спектроскопической лампы

Схема спектрографической установки показана на рис. 6.1, б. Регистрирующим прибором служит спектрограф 11, а в качестве спектроскопического источника света используется спектроскопическая импульсная лампа 1, свет от которой, пройдя реакционный сосуд и

спектрограф, попадает на фотопластинку 12. Спектроскопическая лампа зажигается через определенный промежуток времени после вспышки фотолитической лампы при помощи блока временной задержки 13. Таким образом, получается полный спектр поглощения фотолизируемого образца. Меняя время задержки, можно получить набор спектров, изменяющихся во времени.

В качестве импульсных фотолитических ламп обычно используются трубчатые импульсные ксеноновые лампы. Такие лампы имеют электрическую мощность до нескольких килоджоулей. Световая отдача этих ламп составляет $5 \div 20\%$ от электрической мощности. Время вспышки ламп колеблется от 10^{-6} до 10^{-3} с (по уровню $1/e$). Иногда для увеличения излучения в ультрафиолетовой области к ксенону добавляют другие газы, например водород или пары ртути. Используют импульсные лампы и с другим наполнением: кислородом, азотом, аргоном. Ксеноном обладает рядом преимуществ перед другими газами: он имеет хорошие спектральные характеристики (сплошной спектр излучения), химическую инертность (нет взаимодействия с электродами), низкий потенциал ионизации. С увеличением энергии разряда максимум излучения смещается в ультрафиолетовую область. Разрешающее время импульсной установки определяется временем затухания светового импульса фотолитической лампы. Время светового импульса фотолитической лампы в свою очередь зависит от нескольких факторов: от типа лампы, электрической энергии, от емкости и индуктивности контура питания. Электрический контур составляют конденсатор, импульсная лампа и соединительные провода. Электрический разряд в контуре носит колебательный или затухающий характер в зависимости от соотношения сопротивления R , индуктивности L и емкости C элементов контура. Наиболее выгодным с точки зрения длительности импульса является соотношение $R = 2\sqrt{L/C}$. Уменьшение времени затухания τ достигается снижением индуктивности соединительных проводов, а также снижением емкости и индуктивности конденсатора ($\tau \sim \sqrt{LC}$). При этом уменьшение энергии вспышки $E = \frac{CU^2}{2}$ компенсируется за счет

увеличения напряжения на конденсаторе U . Увеличение напряжения питания ограничивается фактором разрушения лампы, который пропорционален U^4 . Поскольку разрешающее время определяется световым импульсом, а не электрическим, то важным фактором является рекомбинационное свечение газа, сильно затягивающее световой импульс. Рекомбинационное свечение уменьшается с увеличением внутренней поверхности лампы, уменьшением свободного пробега возбужденных молекул и добавлением тушащих газов (азота, кислорода). Рекомбинационное свечение растет с увеличением энергии вспышки. Иногда для увеличения разрешающей способности установки ($\tau \sim 10^{-7}$ с) используют самосжимающийся импульсный разряд в газах (Z-пинч).

Для изучения фотохимических процессов в растворах наиболее удобным является кинетический вариант установки, которая позволяет быстро и надежно измерять кинетические параметры короткоживущих промежуточных продуктов. Однако при изучении фотолиза газов предпочтительно использование спектрографической установки, которая становится совершенно необходимой при изучении промежуточных продуктов с линейчатым спектром поглощения.

Применяемые в качестве фотолитических ламп импульсные лампы имеют широкий спектр излучения. На образец попадает не только свет, поглощаемый веществом, но и фотохимически неактивный свет. Мощный световой поток, попадающий на образец, рассеивается стенками кюветы и мельчайшими пылинками, присутствующими в растворе. Рассеянный кюветой свет попадает на щель монохроматора и на фотоумножитель. Если не принимать специальных мер, снижающих интенсивность рассеянного света, то фотоумножитель может перегрузиться и сигнал, поступающий на осциллограф, будет сильно искажен. При использовании спектрографической установки импульсного фотолиза рассеянный свет создает большой фон на фотографической пластинке при коротком времени регистрации короткоживущих продуктов. Обычно используются следующие приемы для уменьшения рассеянного света, попадающего на фотоумножитель (ФЭУ). Во-первых, применение спектральных ламп с высокой световой интенсивностью позволяет уменьшить щель монохрома-

тора и тем самым снизить интенсивность рассеянного света, попадающего на фотоумножитель. Во-вторых, рассеянный свет не является направленным, и поэтому его интенсивность уменьшается в квадрате расстояния от кюветного отделения до монохроматора. Таким образом, чем дальше находится образец от монохроматора или спектрографа, тем меньше сказывается фон рассеянного света. В-третьих, снижение интенсивности рассеянного света, попадающего на монохроматор или спектрограф, достигается тщательной фокусировкой спектрального источника света и его диафрагмированием перед фокусирующими линзами, находящимися между кюветой и монохроматором. Наконец, для снижения интенсивности неактивного рассеянного света используются светофильтры. При помощи одного или нескольких светофильтров вырезают необходимую спектральную область, так что если промежуточные продукты поглощают в другой области длин волн, то влияние рассеянного света будет отсутствовать, поскольку он поглощается светофильтрами. Так как светофильтры позволяют полностью избавиться от рассеянного света, появляется возможность исследовать промежуточные продукты с временем жизни, сравнимым с временем фотолитической вспышки. В практике импульсного фотолиза используются, как правило, стеклянные светофильтры. Поскольку большинство органических ароматических соединений поглощает в ближней ультрафиолетовой области, а промежуточные продукты (ионы, радикалы, ион-радикалы и триплетные состояния), как правило, поглощают в видимой области спектра, наиболее важными и широко используемыми светофильтрами являются следующие: УФС-1, УФС-2 и УФС-6. Спектральные характеристики этих светофильтров приведены на рис. 5.13. При использовании кюветы с рубашкой возможно применение жидкостного фильтра.

Применение светофильтров не ограничивается только снижением интенсивности рассеянного света. Очень часто нежелательно поглощение образцом короткого ультрафиолетового излучения, приводящего к диссоциации связей в молекулах. Кроме того, в сложных системах иногда жестким требованием является поглощение света только одним из компонентов, чтобы избежать фотолиза добавок или растворителя. Все эти

требования выполняются при определенном подборе светофильтров. При больших квантовых выходах фотопроцессов и хорошей светоотдаче импульсных ламп возможно применение узкополосных фильтров, например светофильтров для выделения ртутных линий (313, 365, 405 нм и др.), или комбинации фильтров УФС и фильтров БС, которые отсекают определенную часть ультрафиолетовой области. Вместо фильтров БС могут быть использованы фильтры ЖС-3 и ЖС-20, имеющие пропускание в области 313 и 300 нм соответственно. Спектры светофильтров БС приведены на рис. 5.13.

В качестве спектральных источников света используются, как правило, лампы с широким спектром излучения. К таким лампам относятся ксеноновые газоразрядные лампы, ксеноново-ртутные лампы, излучающие в видимой и ультрафиолетовой областях; лампы накаливания, излучающие в видимой области, и лампы накаливания с добавками галогенов, излучающие в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Современные ксеноновые лампы (ДКСШ-75, ДКСШ-120), имеющие малый зазор между электродами и большую стабильность дуги, наиболее часто используются в качестве спектральных ламп в импульсных установках. Однако, если требуется иметь высокую стабильность по свету в течение длительного времени, необходимо использовать лампы накаливания, питаемые от аккумуляторов. Иногда при работе в полосе поглощения исходного соединения, т. е. на фоне рассеянного света, выгодно использовать ртутные лампы с линейчатым спектром, что позволяет полностью избавиться от рассеянного света, так как можно работать при узких щелях, поскольку спектральная ширина ртутных линий очень мала. Но применение ртутных ламп ограничено расположением ртутных линий в спектре. Чтобы избежать фотолиза системы светом спектральной лампы, особенно при применении ксеноновых ламп, необходимо использовать светофильтры, отсекающие спектральную область, где поглощают исходные соединения. В качестве таких светофильтров удобно использовать светофильтры серии ЖС (рис. 5.13).

Электрический сигнал, снимаемый с анода фотоумножителя, можно непосредственно подавать на осциллограф. При этом сопротивление анодной нагрузки подбирается исходя из длины и волнового сопротивле-

ния кабеля так, чтобы не было затяжки электрического сигнала. Иногда для согласования высокого выходного сопротивления ФЭУ с низкоомным кабелем используется катодный (или эмиттерный) повторитель, называемый усилителем мощности, который имеет высокое входное сопротивление и низкоомный выход. Усиление сигнала при помощи вертикального усилителя осциллографа возможно при компенсации постоянного сигнала с ФЭУ.

Можно использовать также закрытый вход усилителя осциллографа, но при этом ограничивается полосу пропускания сигнала. Обычно входное сопротивление осциллографа составляет 1 МОм, а проходная емкость — 0,1 мкФ. Отсюда $\tau = RC = 0,1$ с, т. е. реально все процессы, имеющие кинетику затухания $> 0,01$ с, будут искажаться. Однако более быстрые процессы будут регистрироваться без искажений. При большом усилении сигнала высокочастотные шумы ограничиваются RC-фильтром, который устанавливается между ФЭУ и осциллографом (некоторые осциллографы имеют встроенные RC-фильтры). Практически усиление сигнала может достигать 100, т. е. измеряется величина оптической плотности $\geq 0,001$. Таким образом, при длине оптической кюветы 10 см и коэффициенте экстинкции $\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ можно регистрировать промежуточные продукты с концентрацией 10^{-8} M .

§ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

Известно, что триплетные молекулы ароматических соединений имеют время жизни в растворах при комнатной температуре от 10^{-5} до 10^{-2} с. Эта временная область удобна для изучения поведения триплетных молекул обычным (ламповым) импульсным фотолизом. Основные особенности применения метода импульсного фотолиза, а также измерение характеристик короткоживущих продуктов и состояний могут быть продемонстрированы на примере исследования триплетных состояний молекул.

Спектры триплет-триплетного поглощения. Поскольку при импульсном фотолизе достигается значительная концентрация триплетных молекул, они могут изучаться при помощи абсорбционной спектроскопии.

Метод импульсного фотолиза позволяет непосредственно следить за кинетикой гибели триплетных молекул в растворе при обычных температурах¹. Поглощение

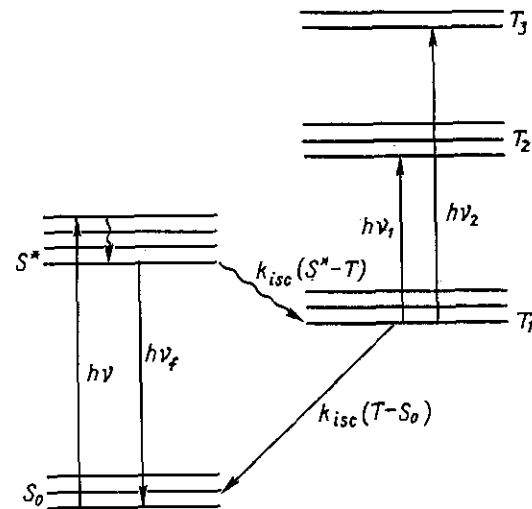


Рис. 6.2. Схема энергетических уровней в органических молекулах и триплет-триплетное поглощение

света происходит за счет электронных переходов между возбужденными триплетными состояниями (рис. 6.2). В настоящее время получены спектры триплет-триплетного поглощения для многих органических соединений как в жидкой, так и в газовой фазах. На рис. 6.3 приведены

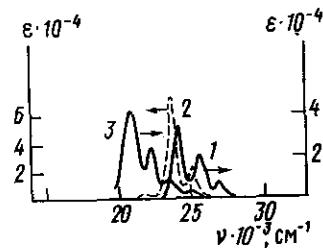


Рис. 6.3. Спектры триплет-триплетного поглощения ароматических углеводородов (1 — нафталина, 2 — антрацена, 3 — фенаантрена) в растворе

¹ Спектры триплет-триплетного поглощения в твердых растворах или в стеклах при низкой температуре могут быть измерены обычными методами при одновременном облучении образца светом высокой интенсивности.

спектры триплет-триплетного поглощения для некоторых соединений. Спектры триплет-триплетного поглощения являются, как правило, диффузными и малоинтересны для структурного анализа; они служат средством для идентификации и количественной оценки концентрации триплетных молекул.

Одна из важных характеристик спектра поглощения — сила осциллятора, отражающая вероятность электронного перехода и определяемая соотношением $f = 4,32 \int \epsilon(\nu) d\nu$, где f — сила осциллятора, а интеграл $\int \epsilon(\nu) d\nu$ равен площади под кривой поглощения. Таким образом, интенсивность перехода связана с экспериментально определяемой величиной — коэффициентом экстинкции ϵ .

Определение коэффициентов экстинкции спектров триплет-триплетного поглощения.

1. При переходе молекул в триплетное состояние их концентрация в основном синглетном состоянии уменьшается на величину, которая может быть определена по уменьшению спектра синглет-синглетного поглощения. Этот способ определения ϵ удобен, если спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения не перекрываются. Степень уменьшения синглетной полосы поглощения $\Delta D_0^{\lambda_1}$ под действием импульсного освещения является мерой концентрации триплетных молекул. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения рассчитывается по формуле:

$$\epsilon_T^{\lambda_2} = \epsilon_0^{\lambda_1} \Delta D_T^{\lambda_2} / \Delta D_0^{\lambda_1}, \quad (6.1)$$

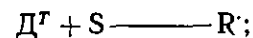
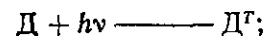
где $\epsilon_0^{\lambda_1}$ — коэффициент экстинкции синглетного поглощения на длине волны λ_1 ; $\Delta D_0^{\lambda_1}$ — уменьшение оптической плотности синглетного поглощения на длине волны λ_1 ; $\Delta D_T^{\lambda_2}$ — оптическая плотность триплет-триплетного поглощения на длине волны λ_2 .

2. Если спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения перекрываются, можно использовать метод определения ϵ_T по зависимости оптической плотности триплет-триплетного поглощения ΔD от электрической мощности фотолитической вспышки. При увеличении мощности вспышки оптическая плотность триплет-триплетного поглощения будет увеличиваться до тех пор, пока все молекулы не перейдут в

триплетное состояние, поскольку за время вспышки одна и та же молекула может несколько раз поглотить свет. При этом $\epsilon_T = \Delta D_{\max} / c_0 l$, где c_0 — начальная концентрация вещества; l — длина кюветы.

3. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения может быть оценен из кинетики дезактивации триплетных молекул. При большой концентрации триплетных молекул наблюдается взаимодействие между ними (триплет-триплетная аннигиляция). Из кинетики гибели триплетных молекул по второму порядку определяют относительную константу триплет-триплетной аннигиляции $k_{\text{отн}} = 2k / \epsilon_T$. Константа $2k$ при этом близка к значению диффузионной константы k_d , определяемой выражением $k_d = 8RT / 3000\eta$, где η — вязкость среды. Отсюда $\epsilon_T = 8RT / 3000\eta k_{\text{отн}}$.

4. Коэффициент экстинкции триплетного поглощения может быть определен методом триплет-триплетного переноса энергии. Рассмотрим пример с использованием в качестве донора триплетной энергии бензофенона. При облучении бензофенона в углеводородном растворителе (например, циклогексане) образуются триплетные молекулы бензофенона (D^T), которые отрывают атомы водорода от растворителя S и дают кетильный радикал R \cdot . В присутствии акцепторов энергии, у которых энергия триплетного уровня ниже энергии триплетного уровня бензофенона, наблюдается уменьшение поглощения кетильных радикалов. При этом появляется триплет-триплетное поглощение молекул акцептора (A^T), которое обусловлено переносом энергии с триплетного уровня бензофенона на триплетный уровень акцептора:



В присутствии акцептора триплетной энергии выполняется следующее равенство:

$$D_{AT} / \epsilon_{AT} + D_{R \cdot} / \epsilon_{R \cdot} = D_{R^0}^0 / \epsilon_{R^0},$$

где D_{AT} — оптическая плотность триплет-триплетного поглощения молекул акцептора; $D_{R^0}^0$, $D_{R \cdot}$ — оптические плотности поглощения кетильных радикалов в отсут-

ствии и в присутствии акцептора триплетной энергии соответственно; $\epsilon_R, \epsilon_{AT}$ — коэффициенты экстинкции поглощения кетильных радикалов и триплетных молекул акцептора. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения молекул акцептора будет равен:

$$\epsilon_{AT} = D_{AT} \epsilon_R / (D_R^0 - D_R).$$

5. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения можно определить путем измерения оптической плотности триплет-триплетного поглощения при различных длинах волн в области поглощения молекул, находящихся в основном состоянии. Оптическая плотность триплет-триплетного поглощения определяется следующим выражением:

$$D(t) = \lg(I_\infty/I_t) = (\epsilon_T - \epsilon_0) [A_T]_0 l \cdot \exp(-t/\tau_T), \quad (6.2)$$

где ϵ_T, ϵ_0 — коэффициенты экстинкции триплет-триплетного поглощения и поглощения молекул в основном состоянии соответственно; $[A_T]_0$ — концентрация триплетных молекул после вспышки; l — длина кюветы; τ_T — время жизни триплетных молекул. Для разных длин волн будут выполняться следующие равенства:

$$D_1 = (\epsilon_T - \epsilon_0)^{\lambda_1} [A_T]_0 l;$$

$$D_2 = (\epsilon_T - \epsilon_0)^{\lambda_2} [A_T]_0 l;$$

$$D_3 = (\epsilon_T - \epsilon_0)^{\lambda_3} [A_T]_0 l.$$

Полагая, что ϵ_T изменяется линейно в области синглет-синглетного поглощения, получим четвертое уравнение:

$$(\epsilon_T^{\lambda_1} - \epsilon_T^{\lambda_2}) / (\epsilon_T^{\lambda_3} - \epsilon_T^{\lambda_2}) = (\lambda_1 - \lambda_2) / (\lambda_3 - \lambda_2).$$

Решая систему этих уравнений, получим значения ϵ триплет-триплетного поглощения при трех длинах волн.

Определение квантовых выходов триплетных состояний с помощью импульсного фотолиза

1. Если известен молярный коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения, то квантовый выход триплетных молекул Φ_T может быть определен из отношения концентрации триплетных молекул к концентрации синглетно-возбужденных молекул (или к интенсивности поглощенного света в эйнштейнах):

$\Phi_T = [{}^3A]/[{}^1A]$. Концентрация триплетных молекул равна: $[{}^3A] = \Delta D / (\epsilon_T - \epsilon_0) l$, где ΔD — изменение оптической плотности раствора при импульсном облучении, ϵ_T, ϵ_0 — коэффициенты экстинкции поглощения триплетных и синглетных молекул соответственно.

Концентрация возбужденных синглетных молекул равна: $[{}^1A^*] = \gamma [A_0]$, где γ — доля исходных молекул $[A_0]$, поглотивших свет. Отсюда квантовый выход триплетных молекул равен:

$$\Phi_T = \frac{\Delta D}{(\epsilon_T - \epsilon_0) \gamma [A_0] l_i} = \frac{\Delta D}{(\epsilon_T - \epsilon_0) I_a}, \quad (6.3)$$

где I_a — интенсивность поглощенного света.

Точность определения Φ_T этим методом составляет 20–30% и в основном зависит от точности определения величины γ .

2. Метод дозовой характеристики позволяет находить квантовый выход триплетных молекул при использовании стандарта с известным квантовым выходом триплетов. Строится зависимость оптической плотности поглощения триплетных молекул от интенсивности импульсного света для стандарта (ΔD^a) и изучаемого соединения (ΔD^x). Такие зависимости называются дозовыми характеристиками (рис. 6.4). Квантовые выходы триплетных молекул для стандарта Φ_T^a и исследуемого вещества Φ_T^x соответственно равны:

$$\Phi_T^a = \frac{\Delta D^a}{(\epsilon_T - \epsilon_0)_a I_a^a}, \quad \Phi_T^x = \frac{\Delta D^x}{(\epsilon_T - \epsilon_0)_x I_a^x},$$

где ϵ_T и ϵ_0 — коэффициент экстинкции поглощения триплетных и синглетных молекул соответственно (индекс a соответствует стандарту, а индекс x — исследуемому веществу); I_a^a, I_a^x — дозы поглощенного света исследуемым веществом и стандартом соответственно.

Квантовый выход триплетных молекул исследуемого вещества равен:

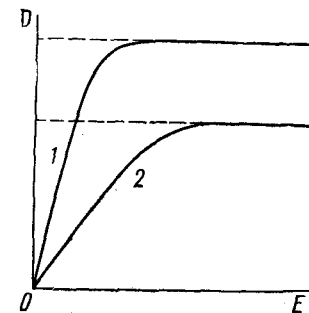


Рис. 6.4. Дозовые характеристики стандарта (1) и исследуемого вещества (2)

$$\Phi_T^x = \Phi_T^a \frac{\Delta D^x}{\Delta D^a} \frac{(\varepsilon_T - \varepsilon_0)_a}{(\varepsilon_T - \varepsilon_0)_x} \cdot \frac{I_a^a}{I_a^x} \quad (6.4)$$

Отношение I_a^a/I_a^x можно заменить на отношение долей поглощенного света стандартом γ_a и исследуемым веществом γ_x (γ_a/γ_x). Отношение $\Delta D^x/\Delta D^a$ заменяется отношением тангенсов углов наклона дозовых характеристик на линейном участке:

$$\Phi_T^x = \Phi_T^a \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_x}{\operatorname{tg} \alpha_a} \cdot \frac{\varepsilon_T^a - \varepsilon_0^a}{\varepsilon_T^x - \varepsilon_0^x} \frac{\gamma_a}{\gamma_x} \quad (6.5)$$

Величины γ_a и γ_x определяются по спектрам поглощения (возбуждение импульсным светом проводится в обоих случаях через один и тот же светофильтр). Определение ε_T основывается на измерении ΔD_T при 100%-ной конверсии молекул в триплетное состояние.

3. Триплет-триплетный перенос энергии может быть использован для определения квантового выхода триплетных молекул. В этом случае используются один акцептор энергии и два донора, один из которых является стандартом с известным квантовым выходом триплетного состояния. Проводят измерение поглощения триплетных молекул акцептора A_T при возбуждении разных доноров. Концентрацию триплетных молекул акцептора $[A_T]$ можно выразить через концентрацию триплетных молекул донора $[D_T]$ и эффективность переноса энергии α : $[A_T] = \alpha [D_T]$, а концентрация триплетных молекул донора равна: $[D_T] = \Phi_T^x I_a$, где Φ_T — квантовый выход триплетных молекул донора; I_a — доза поглощенного света при импульсном возбуждении. Квантовый выход триплетных молекул исследуемого донора будет равен:

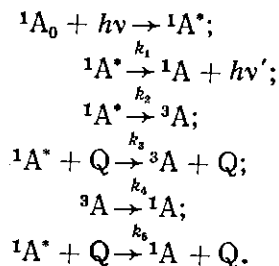
$$\Phi_T^x = \Phi_T^a \left([D_T^x]/[D_T^a] \right) \left(I_a^a/I_a^x \right) = \Phi_T^a \left(\alpha_a/\alpha_x \right) \left([A_T^x]/[A_T^a] \right) \left(I_a^a/I_a^x \right) \quad (6.6)$$

Отношение эффективностей переноса энергии α_a/α_x равно отношению скоростей дезактивации триплетного состояния стандартного донора и D_a и исследуемого донора D_x в присутствии акцептора А: k_T^a/k_T^x . Отношение концентраций триплетных молекул акцептора при возбуждении исследуемого и стандартного донора $[A_T^x]/[A_T^a]$ можно заменить на отношение оптических

плотностей поглощения триплетных молекул акцептора $(\Delta D_T^a)_x/(\Delta D_T^a)_a$. Отношение дозы поглощенного света I_a^a/I_a^x равно отношению долей поглощенного света γ_a/γ_x . Таким образом, квантовый выход триплетов исследуемого донора можно определить из следующего уравнения:

$$\Phi_T^x = \Phi_T^a \left(k_T^a/k_T^x \right)_A \cdot \left[(\Delta D_T^a)_x/(\Delta D_T^a)_a \right] \cdot (\gamma_a/\gamma_x) \quad (6.7)$$

4. Тушение флуоресценции органических молекул соединениями, содержащими тяжелые атомы, приводит к образованию молекул в триплетном состоянии. Этот факт был использован для определения квантовых выходов триплетных состояний. В присутствии соединений, содержащих тяжелые атомы, в системе могут протекать следующие процессы:



При условии стационарности получается следующее уравнение для зависимости отношения квантовых выходов флуоресценции молекул А в отсутствие (φ^0) и при наличии (φ) тушителя Q от концентрации тушителя:

$$\varphi^0/\varphi = 1 + (k_3 + k_5)\tau_0 [Q], \quad (6.8)$$

где τ_0 — время жизни возбужденной синглетной молекулы в отсутствие тушителя. Выражение для отношения оптических плотностей триплет-триплетного поглощения в присутствии (D_T) и в отсутствие (D_T^0) тушителя имеет следующий вид:

$$D_T/D_T^0 = (1 + (k_3/k_2)[Q]) / (1 + (k_3 + k_5)\tau_0 [Q]). \quad (6.9)$$

Затем, исключив из уравнений (6.8) и (6.9) концентрацию тушителя, получим

$$\varphi^0/\varphi = \Phi_T^0 \left(1 + \frac{k_5}{k_3} \right) \left(\frac{D_T \varphi^0}{D_T^0 \varphi} - 1 \right) + 1, \quad (6.10)$$

где Φ_T^0 — эффективность образования триплетных молекул в отсутствие тушителя $\Phi_T^0 = k_2 \cdot \tau$. Было установлено, что отношение интенсивностей флуоресценции I^0/I , которое равно отношению квантовых выходов флуоресценции Φ^0/Φ , линейно зависит от величины $(D_T I^0/D_T^0 I) - 1$. При этом наклон дает величину $\Phi_T^0 (1 + k_5/k_3)$. Суммы наклонов и соответствующих им значений эффективности флуоресценции в пределах погрешности опыта составляют единицу, т. е. $\Phi^0 + (1 + k_5/k_3) \Phi_T^0 = 1$. Поскольку это соотношение выполняется для ряда соединений, можно предположить, что $k_5 \ll k_3$, и тогда, пользуясь экспериментально определяемыми величинами I^0/I и D_T/D_T^0 , можно рассчитать квантовый выход триплетов Φ_T^0 . В табл. 6.1 приведе-

Таблица 6.1
Квантовые выходы триплетов антрацена и его производных, определенные методом импульсного фотолиза

Соединение	Растворитель	Тушитель	Конц. тушителя, М	I^0/I	D_T/D_T^0	Φ_T^0
Антрацен	жидкий парафин	бромбензол	0,96	2,08	1,17	0,75
	то же	то же	1,92	3,35	1,205	
9-Метилантрацен	»	»	0,96	1,31	1,09	0,72
	»	»	1,92	1,57	1,13	
9-Фенилантрацен	»	»	0,48	1,12	1,18	
	»	»	0,96	1,26	1,36	0,37
	»	»	1,92	1,44	1,64	
9,10-Дифенилантрацен	»	»	1,92	1,07	1,5	0,12
1,2-Бензантрацен	»	диметилртуть	0,83	2,6	1,11	0,78
	»	то же	1,66	—	1,23	
	этанол	»	1,8	—	1,16	0,80
	то же	»	8,2	—	1,24	

ны квантовые выходы образования триплетов производных антрацена, определенных импульсным фотолизом. При большой концентрации тушителя все синглетно-возбужденные молекулы переходят в триплетное состояние и квантовый выход триплетов изучаемого соединения можно определить из двух измерений оптической плотности триплет-триплетного поглощения

в отсутствие (D_T^0) и в присутствии большого количества тушителя (D_T): $\Phi_T^0 = D_T^0/D_T$.

Тушение триплетных молекул

К процессам тушения триплетных молекул относятся тушение примесями, триплет-триплетная аннигиляция, тушение синглетными невозбужденными молекулами (самотушение). Триплет-триплетная аннигиляция при импульсном возбуждении наблюдается очень часто, особенно при больших концентрациях триплетных молекул. Частично этот процесс связан с переводом одной из триплетных молекул в синглетно-возбужденное, а второй — в основное состояние. Константа скорости триплет-триплетной аннигиляции является диффузионной и составляет $10^9 \div 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для обычных невязких растворителей. Энергия активации триплет-триплетной аннигиляции совпадает с энергией активации диффузии. Таким образом, лимитирующей стадией триплет-триплетной аннигиляции является диффузия триплетных молекул. Самотушение триплетных молекул, т. е. их взаимодействие с невозбужденными молекулами того же вещества, для ароматических молекул не наблюдается. Такой тип взаимодействия обнаружен для красителей, и константа скорости этого процесса имеет порядок $10^7 \div 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Триплетные состояния интенсивно тушатся кислотом, ионами переходных металлов, тяжелыми атомами, акцепторами и донорами электрона. При рассмотрении тушения триплетных молекул следует различать статическое и динамическое тушение. При статическом тушении триплетных состояний наблюдается уменьшение концентраций триплетных молекул без изменения их времени жизни. Явление статического тушения связано с образованием комплекса между возбужденной молекулой и тушителем. Такой комплекс может образовываться как в основном, так и в синглетно-возбужденном состоянии. При сильном уменьшении вероятности интеркомбинационной конверсии в комплексе по сравнению со свободной молекулой наблюдается уменьшение выхода триплетных молекул. Динамическое тушение триплетных молекул обусловлено взаимодействием триплетной молекулы с тушителем при соударении. При динамическом тушении происходит уменьшение времени жизни триплетных молекул.

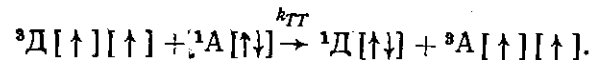
кул. Кислород тушит триплетные состояния с диффузионной константой скорости.

Обычно считается, что гибель триплетных состояний в растворе определяется присутствием тушащих примесей, что дает большой разброс в константах скорости гибели триплетных молекул (для антрацена от 3000 с^{-1} до 10 с^{-1}). Природа псевдомолекулярного процесса тушения триплетов, ответственного за большие значения констант скорости, еще не достаточно ясна. Однако примеси, имеющиеся в растворителях в концентрации $10^{-4} + 10^{-6} \text{ М}$, могут оказывать существенное влияние на константу скорости гибели триплетов. Кислород, который, как отмечалось, является очень сильным тушителем триплетных состояний, весьма трудно удалить из раствора обычными физическими методами (откачкой, продувкой), особенно если учесть способность кислорода образовывать слабые донорно-акцепторные комплексы с ароматическими соединениями. Было показано, что значение константы скорости гибели триплетных молекул антрацена в тетрагидрофуране может быть снижено до 40 с^{-1} за счет удаления остатков кислорода после дегазирования химическим способом с NaK.

Соединения, содержащие тяжелые атомы, тушат триплетные состояния, но с существенно меньшей эффективностью, чем синглетные. Различают два эффекта тяжелых атомов: виутренний (тяжелый атом, например атом галогена, находится в возбужденной молекуле) и внешний (тяжелый атом находится в соединении, добавленном в растворитель). Виутренний эффект тяжелого атома проявляется, например, в дезактивации триплетных молекул антрацена и его производных. При переходе от антрацена к 9,10-дихлорантрацену и 9,10-дибромантрацену увеличивается константа скорости дезактивации триплетных молекул от 110 до $2,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Внешний эффект тушения триплетных молекул существенно проявляется только при больших концентрациях тушителей и сильно зависит от донорно-акцепторных свойств триплетной молекулы и тушителя. Тушение тяжелыми атомами резко возрастает при образовании комплексов донорно-акцепторного типа между триплетной молекулой и молекулой, содержащей тяжелый атом.

К тушению триплетных молекул можно отнести

триплет-триплетный перенос энергии (см. гл. 3), который наблюдается, если в системе находится акцептор триплетной энергии. Перенос энергии между триплетной молекулой $^3\text{Д}$ и невозбужденной синглетной молекулой $^1\text{А}$ с переводом ее в триплетное состояние $^3\text{А}$ происходит при столкновении и сопровождается сохранением суммарного спина системы:



Примером триплет-триплетного переноса энергии в жидком растворе при импульсном возбуждении может служить система нафталин — фенантрен. При увеличе-

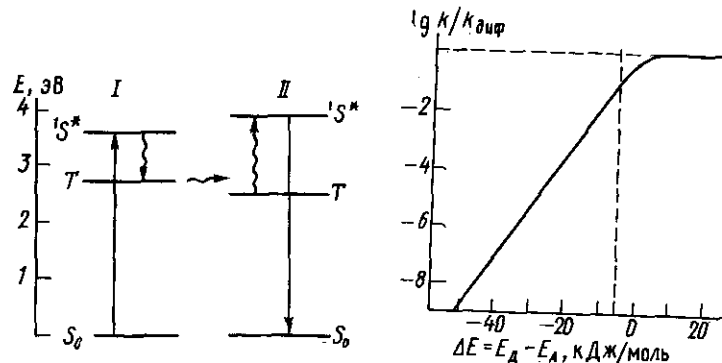


Рис. 6.5. Энергетические уровни возбужденных состояний фенантрена (I) и нафталина (II)

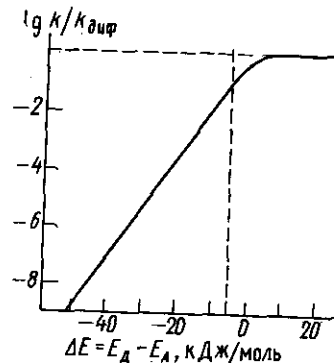


Рис. 6.6. Зависимость относительной константы триплет-триплетного переноса энергии от энергетической разницы триплетных энергий донора и акцептора

нии концентрации нафталина уменьшается, триплет-триплетное поглощение фенантрена и появляется триплет-триплетное поглощение нафталина. При достаточной концентрации триплетных молекул нафталина вследствие триплет-триплетной аннигиляции наблюдается испускание замедленной флуоресценции нафталина. При этом энергия кванта флуоресценции нафталина больше, чем энергия поглощения фенантрена (рис. 6.5).

Константа скорости триплет-триплетного переноса энергии зависит от разности триплетных энергий донора и акцептора. Относительная зависимость кон-

станты скорости переноса энергии от разности триплетных уровней донора и акцептора приведена на рис. 6.6. Эта зависимость описывается уравнением:

$$k/k_d = [1 + \exp(-\Delta E/RT)]^{-1}. \quad (6.11)$$

Диффузионную константу скорости рассчитывают по формуле: $k_d = 8RT/3000\eta$. Из рис. 6.6 видно, что при большой разности энергии триплетов донора и акцептора ($E \geq 6,5$ кДж/моль) константа триплет-триплетного переноса энергии постоянна и равна диффузионной константе скорости. При $E < 6,5$ кДж/моль $\lg(k/k_d)$ линейно зависит от разности энергии триплетов.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Метод импульсного фотолиза может быть использован для изучения флуоресценции (интенсивности, тушения флуоресценции). При помощи импульсного фотолиза очень удобно исследовать замедленную флуоресценцию. Для измерения флуоресценции в установке импульсного фотолиза в самом простом варианте исключается зондирующий свет. Если для измерения флуоресценции использовать дополнительную отражающую полупрозрачную пластинку, расположенную на пути зондирующего луча, то в одном эксперименте одновременно можно измерять оптическую плотность поглощения короткоживущих продуктов, например триплет-триплетное поглощение, и интенсивность флуоресценции.

Измерение нормальной флуоресценции. Интенсивность нормальной флуоресценции I_f пропорциональна количеству поглощенного света I_a :

$$I_f = \alpha \cdot \Phi_f \cdot I_a, \quad (6.12)$$

где Φ_f — квантовый выход флуоресценции; α — аппаратная константа. В интегральной форме уравнение (6.12) примет вид:

$$\int I_f dt = \alpha \Phi_f \int I_a dt. \quad (6.13)$$

Если интенсивность флуоресценции слишком большая, для ее измерения между кюветой и монохроматором помещают нейтральные светофильтры. Величина α может быть определена, если одновременно измерять

интенсивность флуоресценции и триплет-триплетное поглощение. Концентрация триплетов равна:

$$[T]_0 = D_T^0 / \epsilon_T l = \Phi_{isc} \int I_a dt, \quad (6.14)$$

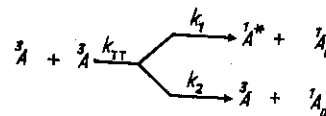
где $[T]_0$ — концентрация триплетов; D_T^0 — оптическая плотность триплет-триплетного поглощения сразу после импульсной вспышки; Φ_{isc} — квантовый выход интеркомбинационной конверсии; ϵ_T — коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения; l — длина кюветы.

Из уравнений (6.13) и (6.14) получим выражение:

$$D_T^0 = \frac{\epsilon_T l \Phi_{isc}}{\alpha \Phi_f} \int I_f dt. \quad (6.15)$$

При этом величину α определяют из угла наклона линейной зависимости D_T^0 от $\int I_f dt$. Если все условия эксперимента поддерживаются постоянными, α зависит только от длины волны, на которой измеряется интенсивность флуоресценции.

Анализ аннигиляционной замедленной флуоресценции. Замедленную флуоресценцию, возникающую при триплет-триплетной аннигиляции, называют замедленной флуоресценцией P -типа:



Константа триплет-триплетной аннигиляции k_{TT} равна сумме констант k_1 и k_2 . Введем обозначение для вероятности образования возбужденных синглетных молекул при триплет-триплетной аннигиляции: $\rho = k_1/k_{TT}$. Теперь напишем уравнение для интенсивности замедленной флуоресценции I_{df} :

$$I_{df} = \alpha \Phi_f \rho k_{TT} [T]^2 = \alpha \Phi_f \rho k_{TT} (D_T / \epsilon_T l)^2. \quad (6.16)$$

Логарифмируя выражение (6.16), получаем

$$\lg I_{df} = 2 \lg D_T + \lg (\alpha \Phi_f \rho k_{TT} / \epsilon_T^2 l^2). \quad (6.17)$$

Согласно уравнению (6.17) зависимость $\lg I$ от $\lg D_T$ должна иметь тангенс угла наклона, равный 2. После

интегрирования уравнения (6.16) имеем

$$\int I_{df} dt = \frac{\alpha \Phi_f p k_{TT}}{(e_{T1})^2} \int (D_T)^2 dt. \quad (6.18)$$

Подставив α из уравнения (6.15) в уравнение (6.18), получим

$$\frac{\int I_{df} dt}{\int I_f dt} = \Phi_{isc} p \frac{k_{TT}}{e_{T1}} \frac{\int (D_T)^2 dt}{D_T^0}. \quad (6.19)$$

Поскольку величины $\int I_{df} dt$, $\int (D_T)^2 dt$, $\int I_f dt$ и D_T^0 получают экспериментально, из уравнения (6.19) легко рассчитывается величина p . При этом константа k_{TT} может быть измерена экспериментально или принята равной диффузионной.

Анализ активационной замедленной флуоресценции. Активационная замедленная флуоресценция, называемая замедленной флуоресценцией E -типа, возникает при термической активации триплетных молекул. Интенсивность замедленной флуоресценции рассчитывают по формуле:

$$I_{df} = \alpha \Phi_f k_t [T] = \alpha \Phi_f k_t D_T / e_{T1}, \quad (6.20)$$

где k_t — константа скорости процесса $^3A \rightarrow ^1A^*$. При замедленной флуоресценции E -типа наблюдается одинаковый наклон зависимостей $\lg D_T$ и $\lg I_{df}$ от времени. Интегрируя уравнение (6.20) и подставляя величину α из уравнения (6.15), получим выражение:

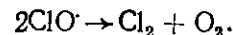
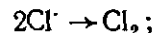
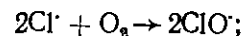
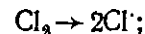
$$\frac{\int I_{df} dt}{\int I_f dt} = k_t \Phi_{isc} \frac{\int D_T dt}{D_T^0}, \quad (6.21)$$

из которого определяется константа скорости термической активации триплетного состояния в синглетно-возбужденное состояние. Замедленную флуоресценцию P - и E -типа удобнее изучать с сенсibilизатором триплетной энергии, поскольку в этом случае не мешает измерению нормальная флуоресценция.

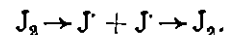
§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Свободные радикалы как промежуточные продукты. Большие возможности импульсного фотолиза при исследовании короткоживущих продуктов делают этот

метод совершенно незаменимым при изучении реакций свободных радикалов в различных фотохимических реакциях в растворе и газовой фазе. Методом импульсного фотолиза были зарегистрированы спектры простых свободных радикалов и изучена кинетика их превращений. При импульсном фотолизе смеси кислорода и хлора наблюдается поглощение свободного радикала ClO^* , который затем превращается в исходные соединения. Действительно, реакция не происходит, если следить за ней только по изменению системы за большой промежуток времени, так как она возвращается к первоначальному состоянию за несколько миллисекунд. При облучении смеси $Cl_2 + O_2$ протекают следующие реакции:



Таким образом, система $Cl_2 + O_2$ обратима при облучении светом, и только при помощи метода импульсного фотолиза можно непосредственно наблюдать образование короткоживущих радикалов и исследовать их превращения. Константа скорости рекомбинации радикалов ClO^* равна $8,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Другим примером наблюдения простых свободных радикалов могут служить образование и гибель атомов йода при облучении молекулярного йода. При поглощении света молекула йода диссоциирует на атомы, которые затем рекомбинируют:

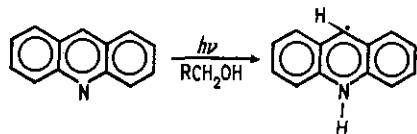


В газовой фазе реакция рекомбинации атомов йода является реакцией третьего порядка, поскольку необходимо присутствие третьей частицы для отвода избытка кинетической энергии. В растворе атомы йода всегда окружены молекулами растворителя, которые могут поглощать избыток кинетической энергии. Константа скорости рекомбинации атомов йода в растворе является диффузионной и в четыреххлористом углероде составляет $6,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

Изучение образования ароматических радикалов и

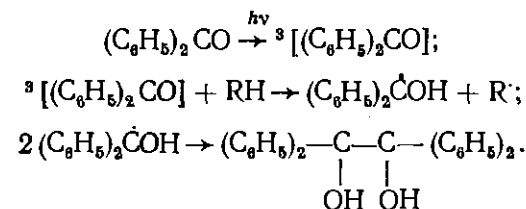
их поведения в растворах имеет большое значение, поскольку радикалы являются промежуточными продуктами в различных химических процессах. Так, например, феноксильные радикалы являются промежуточными продуктами в реакциях окисления фенолов, а также образуются при ингибировании фенолами реакций окисления углеводов. Феноксильные радикалы в растворе образуются как при фотодиссоциации O—H-связи, так и при фотоионизации анионов фенола, образование которых обусловлено сильным уменьшением значения рК фенола в синглетно-возбужденном состоянии. Аналогично феноксильным радикалам при облучении нафтолов образуются нафтоксильные радикалы, спектры которых перекрываются со спектрами триплет-триплетного поглощения и могут быть зарегистрированы в чистом виде только в присутствии воздуха, т. е. при полном тушении триплетных состояний кислородом.

Свободные радикалы образуются при отрыве атомов возбужденными молекулами. В основном состоянии отрыв атомов от молекул происходит при реакциях свободных радикалов. При возбуждении молекул изменяется их реакционная способность. Известно большое число реакций отрыва атома водорода возбужденными молекулами. Главным образом это характерно для n, π^* -возбужденных состояний карбонильных, нитро- и гетероароматических соединений. С помощью импульсного фотолиза были зарегистрированы радикалы акридина, образующиеся при отрыве атома водорода возбужденным акридином от спиртов:

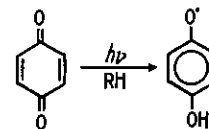


Особенно подробно исследованы реакции отрыва атомов водорода триплетными молекулами ароматических кетонов. Возбужденные состояния n, π^* -типа по своей электронной структуре формально близки к обычным радикалам. Гетероатом содержит один неспаренный электрон на несвязывающей орбитали, и реакционная способность кетонов в реакциях отрыва атомов водорода близка к реакционной способности

аналогичных радикалов. При импульсном фотолизе образуется триплетное состояние бензофенона. В зависимости от заместителей и растворителя нижнее триплетное состояние может иметь n, π^* -характер с электрофильным кислородом или π, π^* -характер со значительным переносом заряда. Для n, π^* -триплетного состояния карбонильных соединений наблюдается высокий квантовый выход отрыва атома водорода от спиртов, углеводов, давая в качестве промежуточных продуктов кетильные радикалы.



В литературе детально исследовано образование семихиноновых радикалов при фотоокислении гидрохинонов или фотовосстановлении хинонов. При возбуждении хинонов образуются семихиноновые радикалы путем отрыва атома водорода от среды возбужденным хиноном:



Кислотно-основное равновесие триплетных состояний и радикалов. Импульсный фотолиз успешно применяется для изучения кислотно-основных равновесий короткоживущих продуктов и состояний. Прямое измерение рК триплетных молекул в растворе было впервые проведено с помощью импульсного фотолиза. Кислотно-основные свойства триплетных состояний органических молекул характеризуются сродством к протону этих молекул. Константа основности триплетных молекул (pK_T) может быть определена по кривой «титрования» так же легко, как и в основном состоянии, причем «индикатором» является молекула в своем триплетном состоянии. Типичная кривая зависимости

Таблица 6.2

Константы кислотности ароматических соединений в основном, синглетно-возбужденном и триплетном состояниях

Соединение	pK_0	pK_S	pK_T
2-Нафтол	9,49	2,81	8,1
9-Оксифлуарен	14,6	—	13,5
2-Нафтиламин · H ⁺	4,1	-2	3,3
N,N-Диметилламин · H ⁺	4,9	—	2,7
2-Аминоантрацен · H ⁺	3,4	-4,4	3,3
1-Нафтойная кислота	3,7	7,7	3,8
2-Нафтойная кислота	4,2	6,6	4,0
1-Антраценкарбонвая кислота	3,7	6,9	5,6
Хинолин · H ⁺	4,9	5	6,0
Акридин · H ⁺	5,5	10,6	5,6
1-Азафенантрен · H ⁺	5,2	11,5	7,0
9-Азафенантрен · H ⁺	4,6	9,6	5,7

концентрации триплетных молекул от pH среды приведена на рис. 6.7 для 9-азафенантрена.

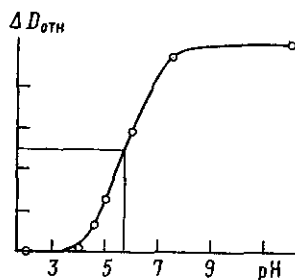
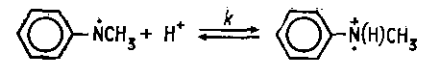


Рис. 6.7. Зависимость относительной оптической плотности триплет-триплетного поглощения 9-азафенантрена от pH среды

Следует отметить, что основность ароматических соединений в триплетном состоянии не сильно отличается от основности молекул в основном состоянии в противоположность молекулам, находящимся в синглетно-возбужденном состоянии. Для примера в табл. 6.2 приведены значения pK для основного (S_0), первого синглетно-возбужденного (S^*) и триплетного (T_0) состояний ряда ароматических молекул. Величины pK_T определены методом импульсного фотолиза.

При облучении N-метил-*o*-трет-бутиланилина наблюдается образование *o*-трет-бутил-N-метилфениламино-радикала. В зависимости от pH раствора получаются разные спектры радикала, что связано с его протонированием. За время жизни радикала устанавливается кислотно-основное равновесие, причем pK этого

равновесия равно 7,0:



Аналогичные изменения спектров поглощения от кислотности раствора наблюдаются при фотолизе нафтил-аминов. Так, например, в кислой среде при облучении 2-нафтиламина получается протонированный 2-нафтил-амино-радикал с максимумом поглощения при 526 нм, в то время как в нейтральной среде 2-нафтиламино-радикал поглощает при 460 нм.

При фотолизе хинонов образуются как семхиноновые радикалы, так и анион-радикалы. В зависимости от pH среды между ними устанавливается равновесие:



Из изменений спектров поглощения при различных pH раствора можно определить pK радикалов. Анион-радикалы в щелочной среде являются довольно стабильными в отсутствие кислорода. Спектры поглощения анион-радикалов имеют длинноволновую полосу в области 400—450 нм, а спектры нейтральных радикалов сдвинуты в ультрафиолетовую область и расположены при 370—425 нм (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Максимум поглощения, коэффициенты экстинкции и константы скорости гибели семхиноновых радикалов и анион-радикалов хинонов в воде

Хинон	pK	Q^-			HQ^{\cdot}		
		λ , нм	$M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$M^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	λ , нм	$M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$M^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Антрахинон	5,3	480	$7,3 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^7$	375	$1,1 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^9$
1,4-Нафтохинон	4,1	390	$1,3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^9$	370	$7,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^9$
l-Бензохинон	4,0	425	$7,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^9$	415	$4,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^7$
Дуроксинон	5,1	445	$7,1 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^8$	425	$4,0 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^7$

Реакции переноса электрона. Реакции переноса электрона, являясь простейшим типом химического процесса, весьма распространены в фотохимии. Перенос электрона, происходящий при взаимодействии воз-

бужденных молекул с донорами или акцепторами электрона, обусловлен тем, что при возбуждении молекул их потенциал ионизации уменьшается, а сродство к электрону возрастает на величину энергии возбуждения. В малополярных растворителях в результате переноса электрона часто наблюдается образование возбужденных комплексов переноса заряда — эксиплек-

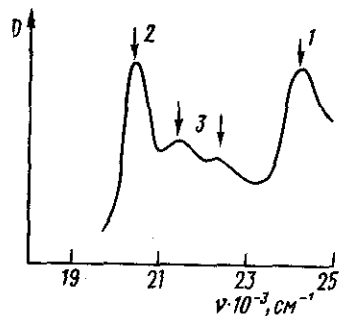


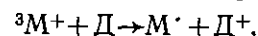
Рис. 6.8. Спектры поглощения триплетных молекул пирена (1), анион-радикала пирена (2) и катион-радикала диэтиланилина (3) при импульсном фотолизе пирена в ацетонитриле в присутствии диэтиланилина (0,03 м)

сов. В полярных растворителях, где сольватация понижает энергию эксиплексов, их образование становится необратимым процессом, приводя к ион-радикальным парам и свободным ион-радикалам. С помощью метода импульсного фотолиза были зарегистрированы катион-радикалы ароматических углеводородов (нафталина, антрацена и его производных, пирена и др.), которые образовались в результате фотопереноса электрона. В качестве акцептора электрона использовался тетрацианбензол. Образование катион-радикалов наблюдается только в полярных растворителях (ацетонитриле, тетрагидрофуране). Наряду с катион-радикалами ароматических углеводородов образуется анион-радикал акцептор — тетрацианбензол. При использовании в качестве доноров электрона ароматических аминов, например диэтиланилина, появляются анион-радикалы ароматических углеводородов и катион-радикалы амина. При этом ароматическая молекула выступает в качестве акцептора электрона. На рис. 6.8 приведены спектры анион-радикала пирена и катион-радикала N,N-диэтиланилина.

Метод импульсного фотолиза нашел широкое применение при изучении окислительно-восстановительных реакций красителей. При импульсном возбуждении

флуоресценции регистрируются триплетные молекулы, реакции которых приводят к образованию ион-радикальных форм флуоресценции. В присутствии восстановителя, например, *п*-фенилендиамина, отмечается обратимое выцветание катиона и аниона флуоресценции. В результате импульсного возбуждения появляются характерные максимумы поглощения семихинона и катион-радикала *п*-фенилендиамина (320 и 490 нм), свидетельствующие о реакции переноса электрона. Аналогичные результаты были получены при импульсном возбуждении озона в присутствии фенола или фенолят-иона в качестве восстановителей. При использовании фенола в качестве восстановителя последний отдает атом водорода и при этом наблюдается полоса поглощения, характерная для нейтрального фенокисильного радикала. С другой стороны, в щелочной среде присутствует фенолят-анион, способный восстанавливать только передачей электрона.

При импульсном фотолизе катиона акридинового оранжевого, метиленового голубого, тионина в присутствии донора электрона образуются соответствующие восстановленные формы красителей и катион-радикалы доноров. В качестве доноров электрона обычно используются амины (тетраметил-*п*-фенилендиамин, трифениламин, анилины), ароматические углеводороды (метоксибензолы, карбазол, нафтол), тиомочевина и др. Доноры электрона, как правило, взаимодействуют с триплетными молекулами красителей:



При этом константы скорости тушения триплетных молекул красителей k_q^T донорами электрона зависят от потенциалов полувольта окисления доноров $E_{1/2}(D/D^+)$. При малых значениях потенциалов окисления доноров k_q^T является диффузионной. На рис. 6.9 приведена типичная зависимость $\lg k_q^T$ от потенциалов окисления доноров при тушении триплетных молекул тионина донорами электрона.

Аналогичные результаты были получены в реакциях фотопереноса электрона для пигментов (хлорофиллов, феофитина и др.) в присутствии акцепторов (хинонов, метилвиологена, нитросоединений) и доноров (аскорбиновой кислоты, фенилгидразина, гидрохинона, Fe^{2+}) электрона. Образование ион-радикалов

красителей при фотохимических окислительно-восстановительных реакциях протекает через ряд промежуточных стадий, включающих образование возбужденного донорно-акцепторного комплекса и ион-радикаль-

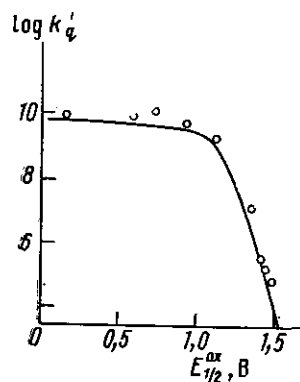


Рис. 6.9. Зависимость констант скорости тушения триплетных молекул тионина от потенциалов окисления доноров (слева направо): тетраметилпарафенилендиамина (0,16 В); *n*-метоксидиметиланилина (0,59 В); метоксидиметиланилина (0,75 В); трифениламина (0,92 В); 1,2,4-триметоксбензола (1,12 В); 1,4-диметоксбензола (1,34 В); 1,2,3-триметилбензола (1,42 В); 1,2-диметоксбензола (1,45 В); 1,3,5-триметоксбензола (1,49 В)

ных пар. Донорно-акцепторный комплекс с триплетной молекулой красителя был обнаружен в реакции фотоокисления хлорофилла *n*-бензохиноном в толуоле. Вероятность дезактивации эксиплекса в направлении образования ион-радикальной пары зависит от степени переноса заряда внутри возбужденного комплекса. В свою очередь степень переноса заряда определяется средством к электрону и потенциалом ионизации как триплетной молекулы красителя, так и невозбужденной молекулы донора или акцептора электрона.

Образование триплетных эксиплексов было обнаружено в полярном растворителе — ацетонитриле между радикалами акридина, азафенантрена и катион-радикалами доноров электрона (дифенила, нафталина, нафтаола). Такие эксиплексы образуются в результате реакции переноса электрона с донора на возбужденные катионы гетероароматических соединений. Спектры поглощения наблюдаемых триплетных эксиплексов являются суммой спектров свободных радикалов акцептора и катион-радикалов донора (рис. 6.10). Прочность данных триплетных эксиплексов в основном определяется не кулоновским, а обменным взаимодействием, поскольку они наблюдаются в полярной среде.

Ионные реакции. Карбониевые ионы являются важ-

ными промежуточными продуктами в различных органических реакциях. Однако изучение свойств карбониевых ионов ограничено их малым временем жизни в

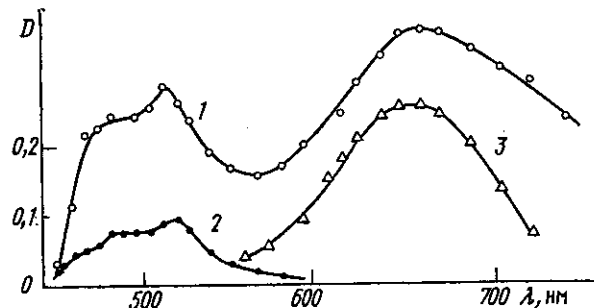
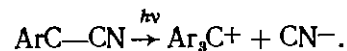


Рис. 6.10. Спектры поглощения комплекса (триплетного эксиплекса) 9-фенилакридиниевого радикала с катион-радикалом дифенила (1), свободного 9-фенилакридиниевого С-радикала (2) и свободного катион-радикала дифенила (3)

обычных растворителях. Метод импульсного фотолиза позволяет изучать поведение карбониевых ионов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в фотохимических реакциях. При фотолизе производных трифенилметана происходит диссоциация на ионы:

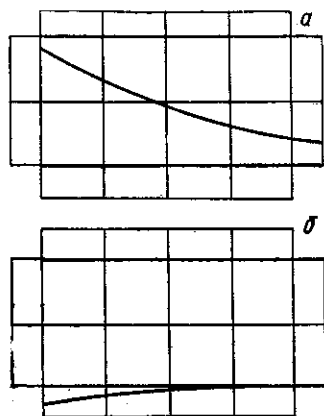
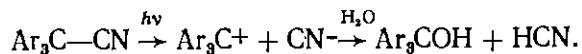


Спектры поглощения карбониевых ионов представлены на рис. 6.11. Время жизни карбониевых ионов в дан-

ном случае зависит как от растворителя, так и от заместителей в ароматическом ядре. С увеличением донорной способности заместителя возрастает время жизни карбониевого иона $(\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$.

Рис. 6.11. Спектры поглощения триарилкарбониевых ионов, полученных при импульсном фотолизе (точки) и в хлорной кислоте (сплошная линия): 1 — трифенил-; 2 — три (4-метилфенил)-; 3 — (4-метоксифенил)дифенил-; 4 — три (4-метоксифенил) ацетонитрил

В присутствии воды или спирта наблюдается реакция фотозамещения, и карбониевые ионы в данном случае являются промежуточными продуктами в реакции нуклеофильного фотозамещения; скорость их гибели симбатна скорости накопления продукта реакции — карбинола:

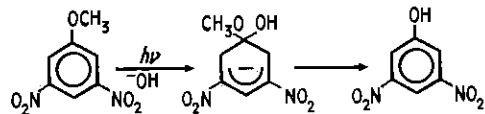


На рис. 6.12 приведена осциллограмма гибели карбониевого иона и образования продукта реакции фотозамещения — карбинола.

Карбониевые ионы, часто предполагавшиеся в качестве промежуточных продуктов в

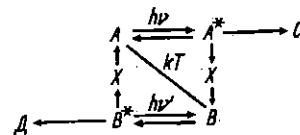
Рис. 6.12. Осциллограмма гибели катиона (а) и образования продукта реакции сольволиза (б) при импульсном фотоллизе 3-(4-метоксифенил) ацетонитрила в смеси этанол—вода (1:1). Развертка: $5 \cdot 10^{-3}$ с/см (а) и 10^{-2} с/см (б); длина волны 440 нм (а) и 280 (б)

реакциях гетеролитического замещения в ароматических соединениях, были обнаружены с помощью импульсного фотолиза в реакции фотогидролиза 3,5-динитроанизола:



Фотохромные процессы. Важное значение имеют исследования фотохромных систем, которые могут использоваться для записи информации. Под фотохромизмом понимают явление обратимого изменения веществ между формами А и В, которые имеют различные полосы в спектре поглощения, причем хотя бы одна из них находится в видимой области. Фотохромное изменение веществ А и В может быть иллюстри-

ровано следующей общей схемой:



Возбужденное состояние А*(В*) может образовать фотохромное состояние через промежуточное состоя-

ние X или претерпевать необратимую фотохимическую реакцию в С(Д). Методы исследования фотохромных систем определяются временем релаксации фотохромной формы В. При временах релаксации от 1 до 10^{-6} с исследование фотохромных систем проводится с помощью импульсного фотолиза. Классическим примером фотохромных систем являются спиропираны, фотохромизм которых обусловлен гетеролитической фотодиссоциацией:

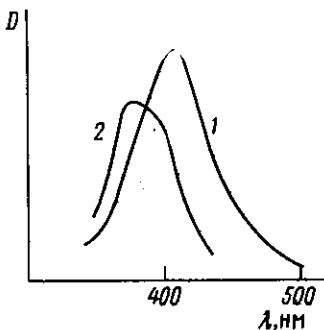
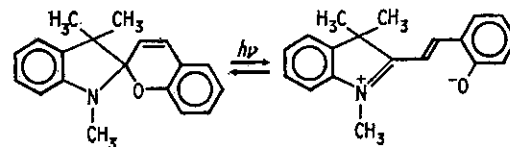
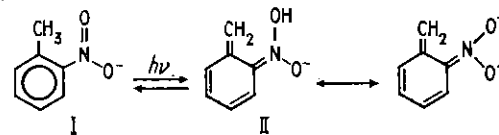


Рис. 6.13. Спектры изомерных форм о-нитротолуола, полученных при импульсном фотоллизе в кислом (1) и щелочном (2) растворах



Фотохромными свойствами обладают о-нитробензил производные — о-нитротолуол, 2,4-динитротолуол, сим-тринитротолуол. При возбуждении происходит фотоперенос водорода от метильной группы на кислород нитрогруппы и образование хиноидной структуры, находящейся в равновесии с окрашенным анионом (рис. 6.13):



Исходная форма (I) поглощает в ультрафиолетовой области спектра, а короткоживущие формы (II и III) — в области 400—700 нм.

§ 5. КИНЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Кинетические измерения превращений короткоживущих промежуточных продуктов фотореакции проводятся, как правило, при помощи установки импульсного фотолнза. На рис. 6.14 приведена типичная осциллограмма спектральных измерений, характеризующая накопление и гибель промежуточного продукта. Линия *aa* прописывается на экране осциллографа при перекрытии спектрального источника света, т. е. при 100%-ном поглощении света. Линия *bb* прописывается до или после вспышки при полном пропускании света. Линия *ABC* является кривой накопления и гибели промежуточного продукта. Концентрацию промежуточного продукта определяют согласно закону Бугера — Ламберта — Бера. Расстояние между линией *aa* и *bb* соответствует 100%-ному пропусканию раствора. Возьмем любую точку *x* за время *t* на кривой *BC* и определим оптическую плотность *D*. Пусть *I*₀ — интенсивность света, прошедшего через кювету с веществом до вспышки; *I* — интенсивность света, прошедшего через кювету в момент времени *t*, тогда оптическая плотность в момент времени *t* равна $\lg(I_0/I)$. Таким образом, в каждый момент времени можно получить величину оптической плотности промежуточного продукта.

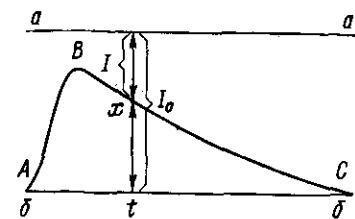


Рис. 6.14. Типичная осциллограмма накопления и гибели промежуточного продукта при импульсном фотолнзе

Концентрация промежуточного продукта при импульсном возбуждении определяется из оптической плотности раствора при экстраполяции ее к моменту вспышки (обычно ко времени 70% излучения энергии вспышки): $c = D_0/\epsilon l$.

Если анализ промежуточного продукта ведется на длине волны, при которой поглощает исходное соединение, то измеряемая оптическая плотность равна раз-

ности оптических плотностей образования промежуточного продукта и исчезновения исходного соединения. И эта разность оптических плотностей определяется разностью коэффициентов экстинкции промежуточного продукта ϵ и исходного соединения ϵ_0 : $\Delta D = (\epsilon - \epsilon_0)cl$, т. е. концентрация промежуточного продукта будет равна: $\Delta D/(\epsilon - \epsilon_0)l$.

Зависимость оптической плотности поглощения промежуточного продукта от времени даст истинную кинетическую кривую образования и гибели промежуточного продукта. Если гибель промежуточного продукта подчиняется уравнению первого порядка, наблюдаемая линейная зависимость $\lg D$ от времени позволяет определить константу скорости гибели промежуточного продукта k_1 согласно уравнению $\lg D = -k_1 t/2, 3$. При этом время жизни промежуточного продукта равно $1/k_1$.

Если кинетика гибели промежуточного продукта подчиняется второму порядку, то наблюдается линейная зависимость $1/D$ от времени согласно уравнению $1/D - 1/D_0 = \frac{k_2 t}{\epsilon l}$. Из наклона прямой $1/D$ от времени получают $k_2/\epsilon l$ и при известном значении ϵ определяют константу скорости второго порядка k_2 в $M^{-1} \cdot c^{-1}$. Если в реакции участвуют две одинаковые молекулы, уравнение выглядит следующим образом: $1/D - 1/D_0 = \frac{2k_2 t}{\epsilon l}$. Точность определения порядка реакции зависит от глубины исследованного превращения.

Иногда наблюдается не поглощение, а просветление образца при импульсном возбуждении, например уменьшение синглет-синглетного поглощения при переходе части молекул в триплетное состояние. Рассмотрим осциллограмму, представленную на рис. 6.15. Линия *a—a* является линией полного поглощения света, линия *б—б* является линией 100%-ного пропускания света до вспышки и при возвращении системы в исходное состояние после вспышки. Кинетическая кривая характеризует просветление образца после импульсной вспышки. Для расчета кинетики рассмотрим еще линию *в—в*, являющуюся линией полного пропускания света в отсутствие поглощения исходного вещества. При этом оптическая плотность раствора в любой точ-

ке осциллографической кривой равна: $D = \lg(I_0'/I)$. Для расчета кинетики необходимой величиной является $(D_\infty - D)$, которая равна:

$$D_\infty - D = \lg(I_0'/I_0) - \lg(I_0'/I) = \lg I/I_0.$$

Для нахождения константы скорости, например первого порядка, нужно построить зависимость $\lg(D_\infty - D)$ от времени и из величины наклона определить константу скорости.

Теперь рассмотрим случай, когда при импульсном возбуждении образуются два вещества, гибнущие по

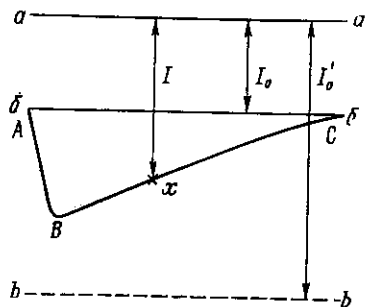


Рис. 6.15. Осциллограмма изменения поглощения исходного соединения при импульсном фотолитзе

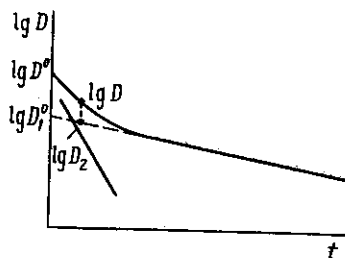


Рис. 6.16. Анализ двухэкспоненциальной кинетики гибели короткоживущего продукта

первому порядку и поглощающие в одной и той же области. Оптические плотности этих веществ следующим образом зависят от времени:

$$D_1 = D_1^0 e^{-k_1 t} \quad \text{и} \quad D_2 = D_2^0 e^{-k_1' t},$$

где D_1 и D_2 — текущие значения оптической плотности для одного и другого вещества; D_1^0 и D_2^0 — начальные оптические плотности соответственно; k_1 и k_1' — константы скорости гибели веществ 1 и 2.

Вначале строится зависимость логарифма оптической плотности, рассчитанной из осциллограммы, как описано выше (рис. 6.16). При этом

$$\lg D = \lg(D_1 + D_2) = \lg(D_1^0 e^{-k_1 t} + D_2^0 e^{-k_1' t}),$$

где D — суммарная величина оптических плотностей D_1 и D_2 . Из наклона медленно убывающей экспоненты находят k_1' . Затем зависимость медленно убывающей экспоненты 1 экстраполируется до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения дает значение D_1^0 . Из отношения $\lg(D^0/D_1^0)$ можно определить отношение оптических плотностей продуктов в начальный момент времени, поскольку $\lg(D^0/D_1^0) = \lg \frac{D_1^0 + D_2^0}{D_1^0} =$

$= \lg \left(\frac{D_2^0}{D_1^0} + 1 \right)$. Затем, вычитая из значений D экстраполированные значения D_1 , получают значение $D_2 = D - D_1$ и строят полулогарифмическую прямую, из которой находят k_1 (рис. 6.16).

Разберем теперь кинетику гибели возбужденных молекул или молекул промежуточного продукта, которые гибнут по первому и второму порядкам. Примером является гибель триплетных молекул при наличии триплет-триплетной аннигиляции. Кинетика гибели триплетных молекул в этом случае описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[{}^3A]}{dt} = k_1 [{}^3A] + 2k_2 [{}^3A]^2. \quad (6.22)$$

Выразив концентрацию триплетных молекул через оптическую плотность и коэффициент экстинкции (обозначив через $\epsilon_T - \epsilon_0$ разность коэффициентов экстинкции триплет-триплетного и синглетного поглощения), получим следующее уравнение:

$$\frac{d}{dt} \ln \frac{\Delta D_0}{\Delta D} = k_1 + \frac{2k_2}{(\epsilon_T - \epsilon_0)l} \Delta D. \quad (6.23)$$

В координатах $\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\Delta D_0}{\Delta D} \right) - \Delta D$ выражение (6.23)

есть уравнение прямой. Сначала строится зависимость $\lg \Delta D_0/\Delta D$ от времени. На рис. 6.17 приведена типичная кинетическая кривая гибели триплетных состояний хлорофилла В в бензоле. Затем проводится графическое дифференцирование этой кривой, т. е. определяется величина $\frac{d}{dt} \ln \frac{\Delta D_0}{\Delta D}$, которая откладывается от ΔD

(рис. 6.17 б). График в координатах $\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{\Delta D_0}{\Delta D} \right) - \Delta D$,

построенный из кинетических кривых, снятых при различных длинах волн, представляет собой ряд прямых, исходящих из одной точки, но имеющих разные углы наклона. Из этой зависимости находят константы k_1 и k_2 . Для определения k_2 необходимо знать величину ε ,

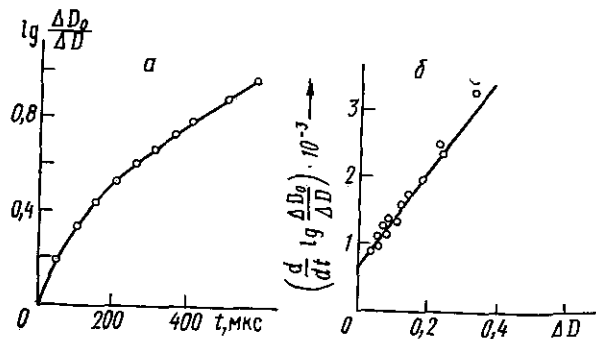


Рис. 6.17. Зависимость логарифма относительной оптической плотности триплетных молекул хлорофилла от времени (а) и зависимость производной логарифма относительной оптической плотности от оптической плотности (б)

которую можно найти при 100%-ной конверсии в триплетное состояние. Константы скорости гибели промежуточного продукта в этом случае можно определить также путем численного интегрирования. Пронтегрируем выражение (6.23):

$$\frac{\ln(\Delta D_0/\Delta D)}{t} = k_1 + \frac{2k_2}{(\varepsilon_T - \varepsilon_0)t} \frac{t \int_0^t \Delta D dt}{t}. \quad (6.24)$$

Используя численное интегрирование, из линейной зависимости $\frac{\ln(\Delta D_0/\Delta D)}{t}$ от $\frac{t \int_0^t \Delta D dt}{t}$ получим константы k_1 и k_2 .

Часто поглощение промежуточных продуктов наблюдается в той области, где флуоресцирует исходное соединение. При малом времени жизни промежуточных продуктов такая флуоресценция будет существенно искажать вид осциллограммы. Чтобы получить истинную кинетическую кривую, необходимо записать кривую флуоресценции образца при закрытом спектральном источнике. Поскольку форма флуоресцентного излучения повторяет форму вспышки, имеет смысл учитывать

ее только при малых значениях времени. Перестройка осциллографической кривой гибели промежуточного продукта проводится следующим образом. В каждый момент времени к ординате кривой прибавляется величина интенсивности флуоресценции и затем производится кинетическая обработка новой кривой. При проведении измерений флуоресценции методом импульсного фотолиза необходимо следить за тем, чтобы при перекрывании спектрального источника света не изменялось отражение света флуоресценции, что может привести к ошибкам.

Если время жизни короткоживущих продуктов, наблюдаемых при помощи импульсного фотолиза, мало и близко по величине к времени светового импульса, то истинная константа скорости гибели промежуточного продукта может быть рассчитана следующим образом. Обозначим через $f(t)$ истинную функцию гибели промежуточного продукта, через $I(t)$ — функцию светового импульса, которая называется аппаратной функцией, поскольку она также зависит от характеристик регистрирующей системы. Тогда экспериментально наблюдаемый вид функции определяется через интеграл: $F(t) = \int_0^t I(t) f(t) dt$. Вид функции $I(t)$ определяется экспериментально легко, но никакого удобного аналитического метода, который позволял бы находить функцию $f(t)$ по экспериментально измеряемым функциям $F(t)$ и $I(t)$, не существует. На практике подбирают пробные функции $\hat{f}(t)$, по которым, зная $I(t)$, восстанавливают пробные функции $F(t)$ или применяя для этого численное интегрирование или пользуясь программой для ЭВМ. Если характеристической функцией гибели промежуточного продукта является экспонента, для экспериментального определения кинетики затухания можно воспользоваться методом моментов (см. гл. 4). Если все три функции $F(t)$, $\hat{f}(t)$ и $I(t)$ аппроксимируются экспонентами, для расчета истинной константы можно пользоваться следующим простым приближенным соотношением:

$$(1/k)^2 = (1/k_F)^2 - (1/k_I)^2,$$

где k — истинная константа гибели промежуточного продукта; k_F — константа, рассчитанная из экспериментальной кинетической кривой; k_I — константа затухания светового импульса. Практически k_I определяется

непосредственно из осциллограммы затухания кривой вспышки, а k_F — из зависимости ΔD от времени.

Используя аналоговые вычислительные машины, можно моделировать форму вспышки и форму наблюдаемой кинетической кривой, что дает быстрый и надежный метод получения кинетических констант.

§ 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Триplet-триpletное поглощение ароматических углеводов

Поскольку триpletные состояния сильно тушатся кислородом, для наблюдения спектров триplet-триpletного поглощения необходимо использовать либо откаченные растворы, либо растворители с большой вязкостью. В качестве вязких растворителей могут быть использованы глицерин, полиэтиленгликоль, растворы полимеров, например полистирола в спирте. Удобными объектами для наблюдения триplet-триpletного поглощения являются ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен и др. Спектры триplet-триpletного поглощения этих соединений приведены на рис. 6.3. В выбранном растворителе готовятся растворы следующих концентраций: нафталин — 10^{-3} М, фенантрен — 10^{-3} М, антрацен — $10^{-4} \div 10^{-5}$ М. Следует отметить, что поскольку продажный фенантрен всегда содержит примесь антрацена, необходимо его тщательно очистить путем кипячения в бензоле с малеиновым ангидридом. После приготовления растворов проводятся измерения кинетики гибели триpletных молекул ароматических углеводов при различных длинах волн с интервалом 5 нм.

Импульсное облучение кюветы проводится фильтрованным светом. Могут быть использованы следующие светофильтры: для нафталина — УФС-1 или УФС-2, а также комбинация фильтров — УФС-2 и ЖС-3; для фенантрена — те же фильтры, что и для нафталина, или УФС-6; для антрацена — УФС-1, УФС-2, УФС-6 или узкополосный фильтр для выделения ртутной линии 365 нм. Энергия вспышки выбирается такой, чтобы в максимуме спектра поглощения величина оптической плотности не превышала 0,3. После получения кинетических кривых проводится их обработка, как описано

в § 5, и строится зависимость оптической плотности от длины волны, т. е. спектр триplet-триpletного поглощения.

2. Триplet-триpletное поглощение и замедленная флуоресценция рибофлавина

Нижнее триpletное состояние рибофлавина расположено близко к возбужденному синглетному состоянию, поэтому за счет термической активности возможно засе-

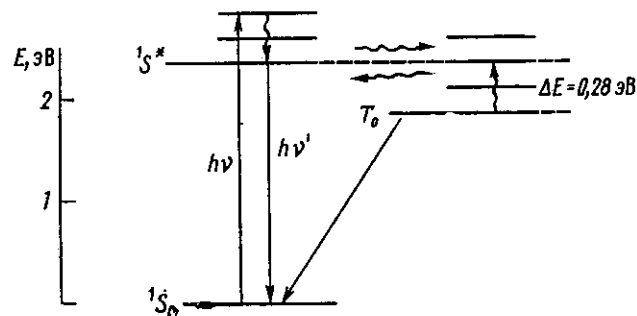


Рис. 6.18. Энергетические уровни возбужденных состояний рибофлавина

ление синглетного состояния через триpletное с последующим испусканием активационной замедленной флуоресценции. На рис. 6.18 дано расположение электронных энергетических уровней рибофлавина. Для измерения триplet-триpletного поглощения и замедленной

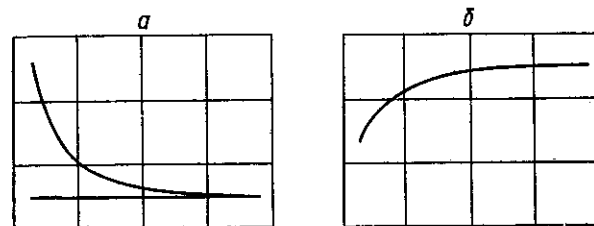


Рис. 6.19. Осциллограмма гибели триpletных молекул рибофлавина (520 нм) (а) и кинетика затухания замедленной флуоресценции рибофлавина (565 нм) (б)

флуоресценции готовится полимерная пленка с рибофлавином (например, на основе поливинилового спирта), которая помещается под углом 45° к импульсной лампе. Облучение проводится через фильтр УФС-6 или СЗС-20. Максимум триплет-триплетного поглощения находится при 520 нм, а максимум флуоресценции — 565 нм. Замедленная флуоресценция регистрируется при перекрывании зондирующего света. Определяют константу скорости гибели триплетных молекул рибофлавина и константу скорости гибели замедленной флуоресценции (рис. 6.19).

3. Триплет-триплетный перенос энергии

1. *Нафталин-антрацен.* При импульсном возбуждении нафталина в присутствии антрацена наблюдается триплет-триплетный перенос энергии, поскольку энергия триплетного уровня нафталина (2,64 эВ) выше энергии триплетного уровня антрацена (1,82 эВ).

При использовании маловязких растворителей необходимо удалить кислород из раствора. При использовании глицериновых растворов или полнэтиленгликоля можно работать в присутствии воздуха. Практически задача выполняется следующим образом. Готовят раствор нафталина (10^{-2} М), который разбавляют растворителем в 40 раз с различным содержанием антрацена — 10^{-6} М ÷ 10^{-4} М. Регистрируют кинетику триплет-триплетного поглощения на длине волн 425 нм (для антрацена) и 412 нм (для нафталина). Облучение раствора проводят через светофильтры УФС-2 и ЖС-3, которые не пропускают свет с длиной волны, поглощаемой антраценом. Определяют константу скорости триплет-триплетного переноса энергии.

2. *Бензофенон-нафталин.* При импульсном облучении бензофенона в присутствии нафталина происходит триплет-триплетный перенос энергии с бензофенона на нафталин. Поскольку триплетное состояние бензофенона является очень реакционноспособным, его время жизни мало (~ 5 мкс). Триплетные молекулы бензофенона отрывают атом водорода от растворителя и дают кетильный радикал ($\lambda = 545$ нм). При добавлении нафталина уменьшается выход кетильных радикалов и появляется триплет-триплетное поглощение нафталина ($\lambda = 412$ нм). Используя известную величину ϵ для ке-

тильных радикалов ($3220 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), по уменьшению оптической плотности на длине волны 545 нм и по величине оптической плотности триплет-триплетного поглощения нафталина определяют коэффициент экстинкции для нафталина: $\epsilon_{\text{H}} = \epsilon_{\text{R}} (\Delta D_{\text{R}} / D_{\text{H}})$, где ϵ_{H} и ϵ_{R} — коэффициенты экстинкции триплет-триплетного поглощения нафталина и кетильного радикала соответственно, D_{H} — оптическая плотность триплет-триплетного поглощения нафталина; ΔD_{R} — уменьшение оптической плотности поглощения кетильного радикала.

3. *Триплет-триплетная аннигиляция.* Триплет-триплетная аннигиляция наблюдается при большой концентрации триплетных молекул. Явление триплет-триплетной аннигиляции наблюдается для антрацена при увеличении его концентрации или увеличении энергии вспышки. Осциллограмма гибели триплетов антрацена снимается на длине волны 425 нм. Кинетическую обработку данных проводят методом графического дифференцирования. Строят зависимость в координатах $\frac{d}{dt} \lg(\Delta D_0 / \Delta D)$ от ΔD , из которой находят константу скорости первого порядка k_1 и отношение k_2/ϵ . Принимая во внимание значение $\epsilon = 6,3 \cdot 10^4$, определяют k_2 . Константы k_1 и k_2 могут быть также определены методом численного интегрирования (см. § 5).

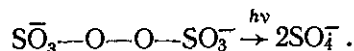
4. Импульсный фотолиз фенолов и хинонов

При импульсном фотолизе фенолов образуются феноксильные радикалы, а при фотолизе хинонов образуются семихиноновые радикалы. Облучение проводится в водных растворах через УФС-1. При исследовании антрахинонов используют светофильтр УФС-6. Снимают кинетику гибели феноксильных или семихиноновых радикалов при различных длинах волн, определяют константы гибели и строят спектр поглощения радикалов. Растворы фенолов готовят с концентрацией 10^{-3} М. Растворы нафтохинонов и антрахинонов готовят с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М. Снимают спектры поглощения при различных рН раствора и определяют рК семихинонового радикала.

5. Импульсный фотолиз персульфат-ионов

Первичным процессом при поглощении света персульфат-ионом является диссоциация O—O-связи и

образование сульфат-анион-радикала.



На рис. 6.20 приведен спектр поглощения анион-радикала $\text{SO}_4^{\cdot-}$, Оптическая плотность и кинетика гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ не зависят от pH среды в интервале 1,0÷9,0.

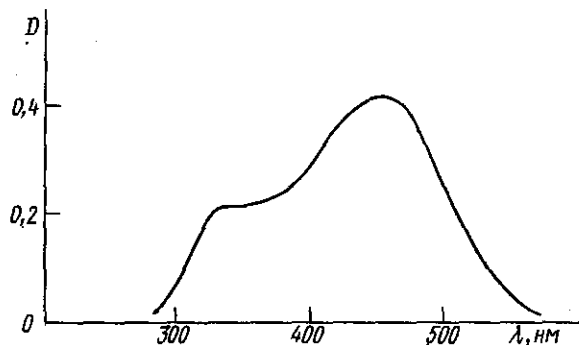
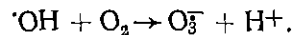
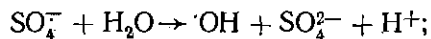


Рис. 6.20. Спектр поглощения радикал-аниона $\text{SO}_4^{\cdot-}$, полученный с помощью импульсного фотолиза

При дальнейшем увеличении pH наблюдается уменьшение оптической плотности $\text{SO}_4^{\cdot-}$. В нейтральном и кислом растворах сульфат-анион-радикалы гибнут по второму порядку с константой скорости $3,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В щелочной среде радикалы гибнут по первому порядку с константой $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$. В щелочном растворе в присутствии воздуха появляется поглощение с максимумом 430 нм, которое обусловлено озонид-ионом, образующимся вследствие реакции гидроксильных радикалов с кислородом. Радикалы гидроксила образуются при гидролизе $\text{SO}_4^{\cdot-}$:



Спектр поглощения O_3^- приведен на рис. 6.21.

Сульфат-анион-радикалы отрывают атом водорода от спиртов метанола, этанола, изопропанола и бикарбонат-аниона:



При этом образуется карбонат анион-радикал, имеющий максимум поглощения 600 нм. Коэффициент экстинкции для $\text{CO}_3^{\cdot-}$ известен и равен $1830 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 600 нм. По уменьшению оптической плотности $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и появлению поглощения $\text{CO}_3^{\cdot-}$ в зависимости от концентрации HCO_3^- определяют коэффициент экстинкции $\text{SO}_4^{\cdot-}$ константы скорости гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\text{CO}_3^{\cdot-}$ и их спектры поглощения.

Для изучения проведения сульфат-анион-радикала готовят исходный 0,1 М раствор персульфата калия, натрия или аммония в воде. Рабочие растворы готовят разбавлением исходного ра-

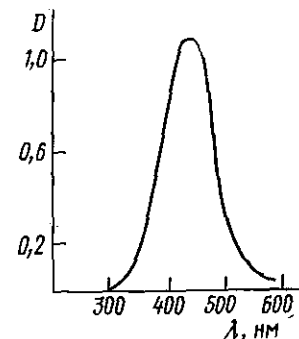
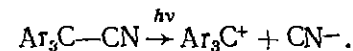


Рис. 6.21. Спектр поглощения O_3^- , полученный с помощью импульсного фотолиза $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в щелочной среде

створа в 10 раз. Кинетику гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ исследуют на длине волны 455 нм.

6. Импульсный фотолиз триарилацетонитрилов

При облучении триарилацетонитрилов в растворителях, содержащих воду или спирты, протекает реакция фотосольволиза с образованием карбониллов или эфиров. Первой стадией реакции является диссоциация связи с образованием карбониевых ионов:



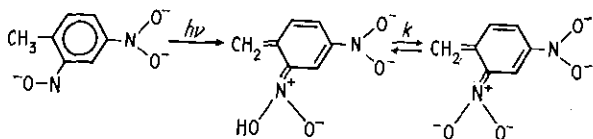
Затем карбониевые ионы реагируют с водой или спиртом, давая продукты реакции. Образование и поведение карбониевых ионов регистрируется с помощью импульсного фотолиза. Спектры карбониевых ионов, полученные импульсным фотолизом, приведены на рис. 6.11. Кинетика гибели карбониевых ионов подчиняется первому порядку. Реакция проводится в смеси спирт—вода (1:1). Концентрация триарилацетонитрилов равна 10^{-3} M . Для облучения раствора используют

светофильтр УФС-1. Регистрируют кинетику гибели триарилкарбониевых ионов при различных длинах волн, определяют константу скорости гибели и строят спектр поглощения.

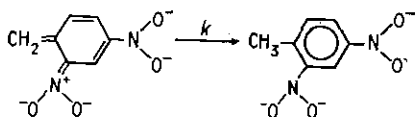
7. Фотоизомеризация орто-нитротолуолов

1. Орто-нитротолуол. При импульсном возбуждении *o*-нитротолуола происходит перенос водорода от метильной группы на нитрогруппу и образуется окрашенный изомер, который быстро переходит обратно в исходную форму. На рис. 6.13 приведены спектры фотоизомерных форм *o*-нитротолуола, полученных с помощью импульсного фотолиза. Перегранный в вакууме *o*-нитротолуол растворяют в спирте. Исходная концентрация — $4 \cdot 10^{-5}$ М. Для приготовления рабочих растворов исходный раствор разбавляют в 20 раз 0,1 н. NaOH или 1 н. HCl. Затем измеряют кинетику затухания короткоживущей формы при различных длинах волн. Анализ кинетических кривых проводят, как описано в § 5. Определяют константы скорости гибели и строят спектры поглощения изомерных короткоживущих форм.

2. 2,4-Динитротолуол. При импульсном облучении 2,4-динитротолуола аналогично *o*-нитротолуолу наблюдается образование короткоживущих изомерных форм:



В интервале рН 2 ÷ 13 наблюдается только анионная форма, которая превращается в исходную форму:



Кинетика превращения анионной формы в исходную зависит от рН среды и присутствия кислот, осуществляющих общий кислотный катализ. Общая константа скорости может быть записана следующим образом:

$$k_0 = k_{H_2O} + k_{H^+} [H^+] + k_{HA} [HA],$$

где k_{H_2O} — константа скорости гибели изомерной анионной формы в щелочном растворе; k_{H^+} — константа скорости гибели, катализируемая протонами; k_{HA} — константа скорости общего кислотного катализа.

Для определения этих констант проводят измерения кинетики гибели изомерной анионной формы в зависимости от рН среды и от концентрации, например уксусной кислоты, которая является общим кислотным ката-

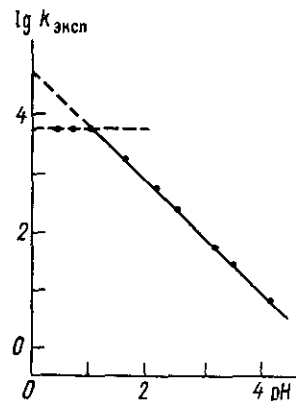


Рис. 6.22. Зависимость константы скорости превращения анионной формы 2,4-динитротолуола от рН среды

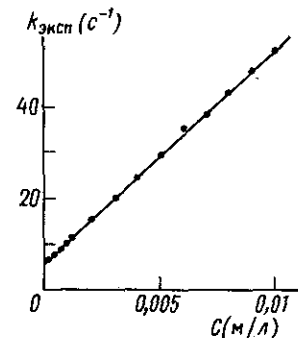


Рис. 6.23. Зависимость константы скорости превращения анионной формы 2,4-динитротолуола от концентрации ацетатного буфера

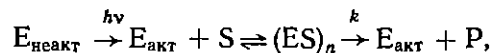
лизатором данного процесса. На рис. 6.22 приведена зависимость константы скорости превращения анионной формы от рН (HClO₄), из которой определяют константу k_{H^+} . Из зависимости константы скорости гибели анионной формы от концентрации ацетатного буфера (рис. 6.23), т. е. уксусной кислоты, при одном значении рН находят k_{HA} . Для проведения измерений готовят $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор 2,4-динитротолуола в спирте. Спиртовой раствор добавляют в исследуемый раствор в количестве 1% (по объему). Кинетические измерения проводят на длине волн 530 нм с фильтром УФС-1. Готовят следующие исходные растворы: 1 н. раствор NaOH, 0,1 н. раствор HClO₄ и 0,1 н. буферный раствор: уксусная кислота + ацетат натрия (1 : 1). Рабочие растворы готовят разбавлением исходных растворов.

После проведения измерений проводят кинетическую обработку осциллограмм гибели изомерной анионной формы, строят зависимости констант скорости от рН и концентрации CH_3COOH и определяют константы k_{H^+} и k_{OH^-} .

В качестве общего кислотного катализатора можно также использовать глицин $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. В этом случае исходный раствор готовят из смеси хлорной кислоты и глицина (1:2) с концентрацией 0,1 М; рН такого раствора равен 2,5.

8. Применение импульсного фотолиза для исследования ферментативных реакций

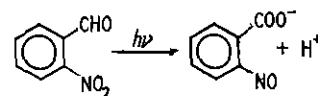
Создание светочувствительных материалов на основе ферментов предусматривает образование активного фермента под действием света. Общая схема реакции может быть представлена следующим образом:



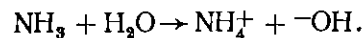
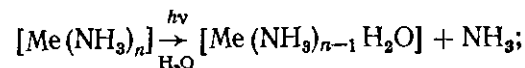
где $E_{\text{акт}}$ и $E_{\text{неакт}}$ — фермент в активном и неактивном состоянии; S — субстрат; $(ES)_n$ — субстрат-ферментный комплекс (комплекс Михаэлиса); P — продукт ферментативной реакции.

Фотоувствительную ферментативную систему можно получить, используя неактивный ацилфермент (например, *n*-нитро-*цис*-циннамоилхимоотрипсин), который под действием света становится активным. Аналогично можно использовать неактивные субстраты, которые под действием света становятся активными. Примером такого субстрата является *n*-нитрофениловый эфир *n*-нитро-*цис*-коричной кислоты, который под действием света изомеризуется в трансформу, являющуюся активной. Кроме того, можно менять степень ингибирования фермента (комплекс фермента с ингибитором), например изменением рН среды, который в свою очередь изменяется под действием света. С помощью импульсного фотолиза можно создать рН-скачок среды. Уменьшение рН среды может быть достигнуто импульсным облучением *o*-нитробензальдегида, который окисляется внутримолекулярно с образованием *o*-нитрозобензой-

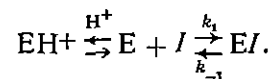
ной кислоты с $\text{p}K = 3,5$:



Увеличение рН среды можно получить в результате фоторазложения комплексных соединений переходных металлов, имеющих в качестве лигандов аммиак:



В качестве конкретной системы можно исследовать комплекс α -химотрипсина с профлавином, который является ингибитором фермента. При уменьшении рН среды уменьшается связывание фермента в комплекс за счет конкурентной реакции с протонами:



При рН-скачке под действием импульса света наблюдается уменьшение поглощения комплекса, которое протекает с константой скорости k_{-1} . Концентрации α -химотрипсина и профлавина берутся $10^{-5} \div 10^{-4}$ М. Концентрация *o*-нитробензальдегида — 10^{-3} М. Измерение изменения поглощения комплекса проводят при 465 нм. Свободный профлавин имеет максимум поглощения 455 нм. Определяют константу скорости распада комплекса фермента с ингибитором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Портер Дж., Вест М. А. Импульсный фотолиз. — В кн.: Методы исследования быстрых реакций. Под ред. Хэммиса Г. М., 1977.
2. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978.
3. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. Беккера Г. О. Л., 1976.
4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984.