

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ
СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ****А. В. Карякин**

В современной химии механизм многих реакций можно объяснить только с учётом образования свободных атомов и радикалов, возникающих из реагентов. Роль их в кинетике реакций исключительно велика. Введение этих промежуточных частиц в схему последовательных этапов реакций даёт возможность объяснить образование конечных продуктов из первоначальных.

Свободный радикал представляет собой группу атомов, отщеплённую от устойчивого химического соединения и обладающую ненасыщенной валентностью, т. е. одним неспаренным электроном. Благодаря этому свободным радикалам свойственны реакции присоединения.

Свободные радикалы и атомы в газообразном состоянии получают обычно при термическом или фотохимическом разложении веществ, а также в электрическом разряде в газе¹.

Существует много методов их обнаружения. Некоторые органические радикалы можно непосредственно обнаружить по выеданию металлических сублимированных зеркал^{1, 2}. Так, например, свободные алкильные радикалы реагируют со слоем свинца, напылённым в вакууме. Атомарный же водород не реагирует с металлическим свинцом, так как гидроксида свинца не существует, но атомы водорода способны разрушать сурьмяные слои вследствие образования гидроксида сурьмы. По скорости исчезновения зеркального металлического налёта можно вычислить среднюю продолжительность жизни их в данных условиях. Для метильных свободных радикалов средняя продолжительность жизни в газообразном состоянии равна $8,4 \cdot 10^{-3}$ сек.

Свободные радикалы и атомы обнаруживались также при помощи других избирательных индикаторов:

а) окислов металлов, изменяющих свою окраску при воздействии на них свободных атомов (так, например, трёхокись молибдена синее под действием атомарного водорода³);

б) некоторых люминесцирующих веществ, испытывающих тушение люминесценции под действием определённых свободных атомов и радикалов⁴.

В дополнение к этим избирательным индикаторам применялся манометрический метод изучения реакций свободных атомов.

Так, свободные атомы кислорода, получающиеся под действием коротких ультрафиолетовых лучей, обнаруживаются по реакции с другими газами (водородом или окисью углерода) благодаря падению общего давления кислорода⁵.

С большим успехом для обнаружения свободных атомов и радикалов, обладающих характерным спектральным поглощением или испусканием света, применяются спектральные методы. При диссоциации молекул под действием электрического заряда или световой и тепловой энергии образуются в некоторых случаях радикалы и атомы, обладающие избыточной энергией. Эту избыточную энергию они отдают в виде характерного излучения, присущего только данному свободному атому или радикалу. Это наиболее прямой метод определения свободных атомов и радикалов, так как он даёт возможность не только обнаруживать их в момент возникновения, но и проследить их дальнейшую судьбу. Так, например, радикал OH был обнаружен по его свечению при электрическом разряде в парах воды, а также в пламени водорода не только в излучении, но даже и в поглощении⁶.

Исследования спектров испускания углеводородных пламён доказали наличие в них стабильных радикалов OH , CH , C_2 , NH и др., обладающих вследствие своей большой химической активности очень малым временем жизни⁷.

Спектральные исследования свечения паров галоидных солей металлов почти всех групп периодической системы и металлоорганических соединений при освещении их короткой ультрафиолетовой радиацией показали, что имеют место характерные излучения свободных атомов и радикалов⁸. Аналогичные исследования были проведены при фотохимическом распаде молекул воды, спиртов, органических кислот, аммиака и других газообразных соединений под действием шумановской ультрафиолетовой радиации. В этом случае были обнаружены свободные радикалы OH , NH , CN и др.⁹.

Однако до последнего времени основным методом обнаружения существования свободных радикалов и атомов и их участия в реакциях являются исследования их кинетики.

Р. Норришем и Г. Портером в последнее время было развито новое направление в области экспериментального обнаружения свободных радикалов в фотохимических реакциях. Для этого реакции вызывались действием мощной вспышки импульсной лампы, которая даёт кратковременный световой поток большой интенсивности, равный 10^{21} квантов в течение 10^{-3} сек. В этом случае представляется возможность получать достаточно большие кон-

центрации (от нескольких миллиметров до десятков миллиметров ртутного столба) промежуточных продуктов реакции (радикалов и атомов в свободном состоянии^{10, 11}) и не только обнаруживать спектрально их присутствие по поглощению, но и изучать спектрально реакции между ними. Принципиальная схема их установки изображена на рис. 1.

Кварцевый сосуд *A*, в котором происходит реакция, длиной в 1 м и диаметром от 20 до 50 мм соединён с вакуумной установкой и наполнен исходным газообразным соединением при давлении в несколько миллиметров ртутного столба.

Импульсная лампа *B*, вызывающая фотохимические реакции, в частности, реакции распада, расположена параллельно сосуду и заключена вместе с ним в алюминиевую трубу, внутренняя

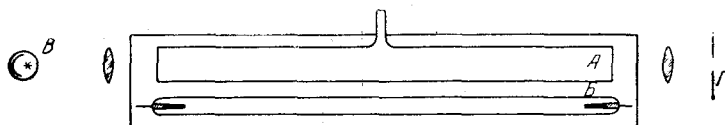


Рис. 1. Схема установки.

поверхность которой покрыта окисью магния и служит рефлектором. Импульсная лампа, которая представляет собой кварцевую или стеклянную трубку со впаянными на концах вольфрамовыми электродами, даёт мощную импульсную искру — вспышку в инертном газе благодаря разряду высоковольтных конденсаторов мощностью до 10 000 дж.

Спектры поглощения получают при помощи другой, менее мощной импульсной лампы *B*, свет которой фокусируется на сосуде и, проходя через него, падает на щель спектрографа *Г* с дальнейшей регистрацией спектра поглощения на фотопластинке.

Импульсная лампа, вызывающая фотохимические реакции, и импульсная лампа, служащая для получения спектров поглощения, зажигаются не одновременно; последняя зажигается при помощи реле времени с некоторым запозданием. Длительность вспышек импульсных ламп и интервалы между ними фиксируются фотоэлементом, соединённым с осциллографом. Время задержки между зажиганием импульсных ламп варьируется от нуля до нескольких секунд и осуществляется механическим или электрическим методами. Благодаря этому возможно определять время жизни свободных атомов и радикалов. Применение фотоумножителей для регистрации спектров поглощения не дало удовлетворительных результатов.

В зависимости от характера исследуемых фотохимических реакций применяются импульсные лампы с различными энергиями и длительностями вспышек. В таблице I приводятся примерные параметры импульсных ламп.

Таблица I

Импульсная лампа	Габариты ламп		Энергия вспышки (в дж)	Длительность вспышки (в сек)	Напряжение на электродах (в кВ)	Ёмкость разрядных конденсаторов (в мкф)	Примечание
	длина (в мм)	диаметр (в мм)					
Для проведения фотохимических реакций	1000	10	до 10 000	10^{-3}	4	до 1000	Лампа 10,11 наполнена инертным газом под давлением 150 мм рт. ст.
Для исследования взрывных реакций	500	—	1000	10^{-4} $5 \cdot 10^{-5}$	8 20	35 —	12, 18
Для регистрации спектров поглощения	а) 150 б) 125 с капилляром 50	10	700	$5 \cdot 10^{-4}$	4,5	70	11
		3	80	$3 \cdot 10^{-4}$	4	10	14, 15

Импульсная лампа, использованная Норришем и Портером для изучения спектров поглощения, имела энергию вспышки 700 дж с длительностью $5 \cdot 10^{-4}$ сек (рис. 2, А).

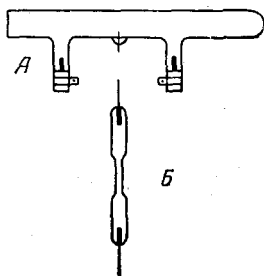


Рис. 2. Импульсные лампы, употребляемые для получения спектров поглощения.

Импульсная лампа, использованная Герцбергом и Рамзаем для этих же целей, изображена на рис. 2, Б и имеет мощность 80 дж с длительностью вспышки $3 \cdot 10^{-4}$ сек.

Распределение энергии по длинам волн для импульсных ламп мощностью до 500 дж соответствует распределению энергии чёрного тела при $t=6500^\circ\text{C}$. Интенсивность сплошного спектра в ультрафиолетовой области в лампе длиной в 1 м не зависит от длины волны в диапазоне 2600—4400 Å, а также не зависит от давления газа (в пределах 40—150 мм рт. ст.) и энергии вспышки (в интервале от 800 до 4000 дж). При энергии вспышки ниже 500 дж и давлении газа ниже 40 мм рт. ст. сплошной спектр уменьшается по интенсивности и заменяется линейчатым спектром инертного газа. Общее излучение в ультрафиолетовой области для ламп мощностью до 500 дж не зависит от давления газа до 50 мм рт. ст., но ниже указанного давления излучение падает. Для энергий вспышек больше 80 дж интенсивность излу-

чения в ультрафиолетовой области представляется уравнением

$$I_n = kC(V^2 - V_0^2) \text{ дж},$$

где $k = 5,14 \cdot 10^{-3}$, $V_0 = 1420$ в, C — ёмкость в фарадах, V — потребляемое напряжение¹⁶.

Повысить энергию излучения в ультрафиолетовой области возможно прибавлением в инертный газ ртути, но светоотдача при этом не стабильна.

Импульсные лампы с кварцевым капилляром, имеющие энергию вспышки в 80 дж, дают почти чистый сплошной спектр в диапазоне 2000—9000 Å. В сплошном спектре почти нет эмиссионных линий, но наблюдаются полосы поглощения кремния¹⁵.

Для измерения фотохимически активного полезного излучения пользуются уранилоксалатной актиметрией, квантовый выход которой остаётся постоянным для интенсивностей, в 1000 раз больших применявшихся ранее и в 100 000 раз больших, чем интенсивности обычных ртутно-кварцевых ламп¹⁷. По проценту распада уранилоксалатной системы, который прямо пропорционален интенсивности падающего света, была вычислена абсолютная интенсивность импульсной лампы в интервале от 2000 до 4900 Å, оказавшаяся равной 10^{21} квантов в течение 10^{-3} сек.

Такое мощное излучение за тысячную долю секунды вызывает почти полный фотохимический распад веществ, находящихся в газообразном состоянии. При этом получают большие концентрации атомов и свободных радикалов: Cl, Br, ClO, HS, CS, CH₂, CH₃, CH₃CO, NH, NH₂, OH, C₂, HCO, CH и т. д.

Фотохимический распад и последующие реакции, протекающие в течение миллисекунд, сопровождаются выделением большого количества тепла. Это тепло складывается из избыточной энергии продуктов диссоциации, тепла, выделяющегося при понижении избыточной электронной энергии продуктов диссоциации, а также из тепла, выделяющегося при реакциях между промежуточными продуктами, образовавшимися в результате фотораспада. Точно подсчитать количество выделившегося тепла (а также температуру) весьма затруднительно. Однако можно принять, что количество выделяющегося тепла примерно равно количеству тепла, образовавшегося при горении этого вещества, а температура всей системы достигает ~ 1000 — 3000°C .

Обильно выделяющееся тепло сильно влияет на ход фотохимической реакции, однако характер этого влияния на механизм реакции установить трудно. Для того чтобы избавиться от него, применяют искусственный способ охлаждения, заключающийся в том, что в сосуд, в котором должна происходить реакция, кроме исследуемого вещества, вводят ещё инертный газ давлением до 1 атм. Этим способом удаётся почти полностью устранить тепловое влияние на фотохимические реакции.

1. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЛАМП ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ

Распад хлора

Фотохимический распад молекулы хлора на атомы с последующей рекомбинацией иллюстрируется фотографиями спектров поглощения в ультрафиолетовой области ^{10, 11, 18, 19}, приведёнными на рис. 3. Спектр поглощения молекулы хлора исчезает сразу после вспышки импульсной лампы и появляется наполовину через $15 \cdot 10^{-3}$ сек. Если фотохимический распад хлора происходит в присутствии кислорода, то образуется радикал окиси хлора ClO, имеющий спектр поглощения, отличный от спектров погло-

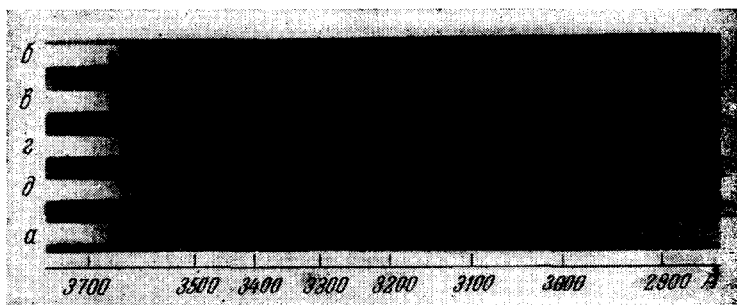
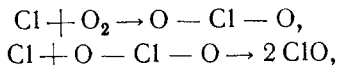
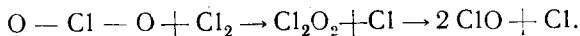


Рис. 3. Рекомбинация атомов хлора: а) непосредственно после вспышки импульсной лампы; б), в), г), д) через 12, 17, 60 мсек и 60 сек соответственно.

щения известных окислов хлора. Фотография его спектра поглощения дана на рис. 4. Образование ClO идёт через промежуточный окисел хлора по следующей реакции:



а при высокой температуре:



Продолжительность существования образовавшегося радикала равна $4 \cdot 10^{-3}$ сек; наступающий затем распад происходит по реакции: $2 \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ и не зависит ни от давления самого радикала, ни от присутствия постороннего газа. Если в смесь хлора с кислородом добавить водород, или же в смесь хлора с водородом добавить кислород, то произойдёт исчезновение носителей цепей — атомов Cl и H с обрывом цепных реакций. Предполагается, что исчезновение атомов происходит через

образование HO_2 по реакции: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$, однако спектральным методом радикала HO_2 в области 4750—2200 Å обнаружить не удалось. Это вызвано, повидимому, тем, что указанный ради-

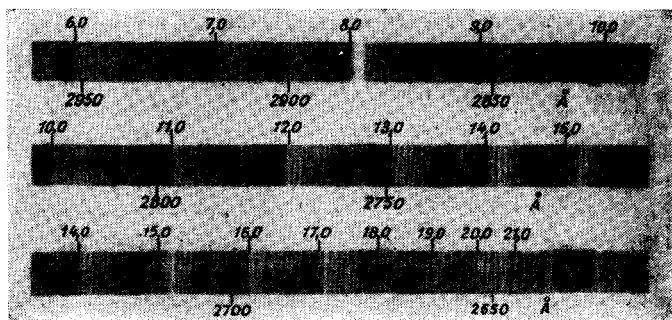


Рис. 4. Спектр поглощения радикала ClO .

кал разрушается по следующей схеме: $\text{HO}_2 + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{O}_2$ и не имеет характерного спектра в данной области спектра.

Распад диацетила

Неразложившийся диацетил¹¹ даёт характерный спектр поглощения в области 4000—4500 Å и короче 3000 Å, как это показано на рис. 5, а. Кроме того, рис. 5 изображает весь процесс распада диацетила, который начинается во время вспышки

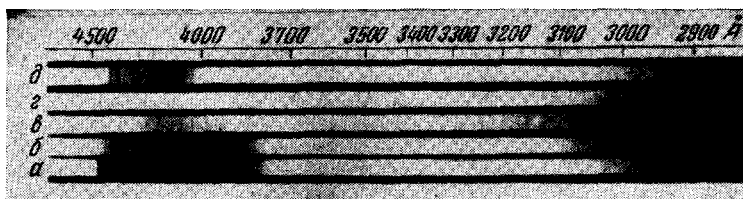
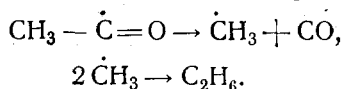


Рис. 5. Фотохимический распад диацетила: а) спектр поглощения до вспышки импульсной лампы; б), в), г) спустя 1,2; 2,0; 3,3 мсек и д) через 2 мин. после вспышки.

импульсной лампы (рис. 5, б) и продолжается после вспышки в течение $2 \cdot 10^{-3}$ сек (рис. 5, в), что хорошо видно по уменьшению поглощения в длинноволновой области и усилению в коротковолновой области спектра. Через $3,3 \cdot 10^{-3}$ сек (рис. 5, г) наблюдается ослабление поглощения в коротковолновой области, которое можно

объяснить распадом радикала ацетила по реакции:



Однако спустя 2 мин. после начала распада начинается рекомбинация некоторого количества радикалов ацетила в диацетил, на что указывает появление поглощения в длинноволновой области спектра (рис. 5, д).

Распад сероуглерода

При фотохимическом распаде сероуглерода под действием излучения импульсной лампы был получен спектр поглощения радикалов (полосы у 2445, 2507 и 2575 Å)^{11, 18}, известный только в испускании²⁰. Одновременно с этим наблюдается спектр S₂. Радикал CS имеет большую длительность жизни и по стабильности напоминает окись углерода (полупериод жизни радикала CS составляет 2—3 минуты).

Распад аммиака

Освещение импульсной лампой 10 мм рт. ст. аммиака дало спектр поглощения в области 5700—6900 Å, в котором наблюдалось около 50 линий. Этот спектр был приписан радикалу

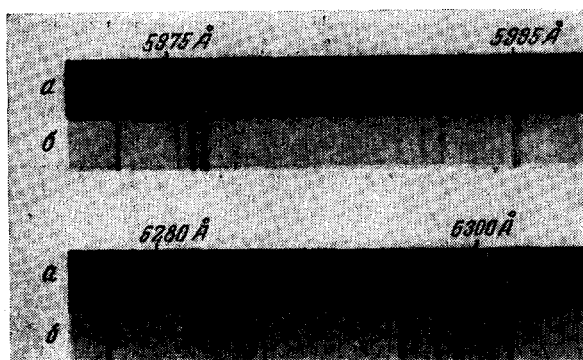


Рис. 6. Спектр свободного радикала NH₂: а) в поглощении, б) в эмиссии.

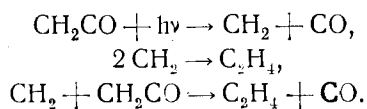
NH₂¹⁴, потому что он точно совпадал с эмиссионным спектром этого радикала, который получался как в аммиачно-кислородном пламени, так и в опытах А. Н. Теренина и Г. Г. Неуймина при освещении аммиака шумановской ультрафиолетовой радиацией⁹.

Фотографии спектров поглощения и эмиссии радикала NH₂ приводятся на рис. 6.

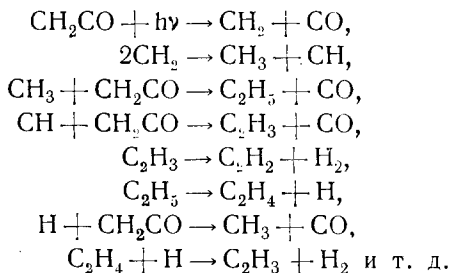
Распад кетена

При освещении паров кетена импульсной лампой преследовалась цель получить спектр поглощения радикала $\text{CH}_2^{18, 21}$. Однако попытка не увенчалась успехом, повидимому, из-за того, что длительность жизни радикала CH_2 сравнима с длительностью вспышки лампы.

Освещение паров кетена в смеси с инертными газами импульсной лампой средней интенсивности вызывает фотораспад, в результате которого образуется окись углерода и этилен. Механизм этого распада может быть изображён в виде уравнений:

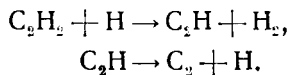


Если же увеличить интенсивность света импульсной лампы или снизить давление присутствующего инертного газа, то фотохимический распад кетена даст в большом количестве водород и ацетилен, а также углерод; при этом квантовый выход реакции достигает 6, а процент распада кетена становится выше 80%. В этом случае к фотохимическому распаду прибавляется и действие тепла, которое также создаёт свободные радикалы в концентрации, приближающейся к концентрации молекул кетена. В результате вероятность реагирования радикалов друг с другом оказывается больше, чем с молекулами кетена. Количество тепла, выделяемого в данной реакции, может быть сравнимо с количеством тепла, выделяемым в пламени кетена и ориентировочно равно 100 ккал/г моль. Механизм реакции при этом следующий:



Главным продуктом этой фотохимической реакции, т. е. фотораспада кетена под действием излучения импульсной лампы большой интенсивности, является ацетилен. Образование же углерода происходит либо при термическом разложении ацетилена на углерод и водород, с дальнейшей полимеризацией углерода,

либо по следующей реакции:



Повидимому, таким же путём образуется углерод в пламени углеводорода.

Аналогичным образом было проведено фотохимическое разложение ацетальдегида, диацетила и ацетона²², а также метилиодида²³. Ацетальдегид разлагается при одной вспышке импульсной лампы с образованием окиси углерода, метана, этана и водорода. Было найдено, что после первоначальной фотохимической реакции преобладают реакции между возникающими радикалами (вследствие их большой концентрации), а не реакции радикалов с молекулами вещества, которые не подверглись разложению действием света. В частности, образование этана является основной реакцией радикала метила. Однако в случае фотохимического разложения диацетила и ацетона имеют место как реакции между радикалами, так и реакции радикалов с молекулами (вследствие малой концентрации первых).

Полимеризация акрилатов

Создание большого количества радикалов путём облучения импульсной лампой было использовано для целей полимеризации ряда веществ и, в частности, акрилатов²⁴. Радикалы, образовавшиеся при вспышке импульсной лампы, дают начало цепным реакциям; продукт этой реакции имеет одну и ту же степень полимеризации, т. е. более однороден по сравнению с продуктом полимеризации, получающимся при непрерывном освещении. В последнем случае получают радикалы как простого мономера, так и высокополимеризованные радикалы, в результате чего и образуется неоднородный продукт полимеризации. Было найдено, что скорость полимеризации в случае применения импульсных источников света прямо пропорциональна концентрации образующихся свободных радикалов и, следовательно, пропорциональна интенсивности импульсных ламп. В этом случае удаётся легко измерить полупериод жизни свободных радикалов, находящихся уже не в газовом состоянии, а в растворах. Полупериод распада этих радикалов находится в пределах от 1 до 10^{-2} сек. Так, для винилацетата полупериод жизни радикала равен 0,08 сек.

Вышеприведённые примеры достаточно хорошо иллюстрируют те возможности, которые даёт новый метод изучения многих фотохимических реакций. При его помощи были получены спектры поглощения радикалов и атомов: HS, DS, J, NH, HCO^{15, 25, 26, 27}. Однако пока ещё этот метод не настолько совершенен, чтобы

регистрировать все спектры поглощения и, в частности, спектры поглощения атомов кислорода, хлора, водорода, углерода и т. д. Дальнейшее развитие этого метода с использованием мощных световых импульсов, вероятно, позволит выявить спектры поглощения вышеуказанных атомов, а также многоатомных радикалов.

Отдавая должное преимуществам импульсного метода обнаруживания свободных радикалов, по сравнению с другими методами, следует отметить и его недостатки: а) необходимо употреблять большие количества инертного газа, чтобы свести к минимуму термический эффект; б) система не стремится к стационарному состоянию; в) течение реакций при высокой интенсивности света может существенно отличаться от течения реакций, проводимых при низких интенсивностях света из-за наличия в первом случае большой концентрации радикалов. В некоторых случаях удастся обнаружить присутствие и даже определить малые стационарные концентрации радикалов по их спектрам поглощения в условиях непрерывного освещения. Таким образом, получены спектры поглощения радикала NH_2 при длине пути 20 м (при двадцатикратном отражении) и радикала CN при длине пути 4 м (при четырёхкратном отражении²⁸).

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ РЕАКЦИЙ

Исследования эмиссионных спектров пламени, взрывов и электрических газовых разрядов показали присутствие в этих реакциях примерно ста типов свободных радикалов. При этом обнаружены лишь те радикалы, которые находятся в возбуждённом состоянии. Сложные радикалы, не испускающие света, не были изучены. Однако по эмиссионным спектрам трудно проследить за быстрыми изменениями концентраций свободных радикалов и атомов на границе воспламенения и, следовательно, проанализировать весь ход процесса воспламенения. То же можно сказать относительно определения истинной температуры в этих реакциях, ибо температура, как известно, со временем выравнивается.

Применяя импульсную методику, можно создать для этих реакций большую концентрацию свободных радикалов и атомов и затем получить не только спектры поглощения промежуточных продуктов реакций, но также и измерить их концентрацию в процессе всей реакции^{12, 13, 18, 29}. Последнее возможно только в том случае, если имеет место одновременное начало реакции (зажигание) на всём протяжении реакционного сосуда. Одновременное начало реакции (зажигание) может происходить при наличии в реакционной смеси компоненты, которая под действием мощной вспышки импульсной лампы распадается на свободные

радикалы или атомы, являющиеся носителями цепных реакций. Если компоненты реакции не поглощают излучения импульсной лампы, то в реакционную смесь вводят фотосенсибилизатор, обеспечивающий начало цепной реакции.

Пользуясь импульсным методом, были проведены взрывные реакции, которые можно подразделить на следующие типы.

Тип I — однокомпонентная взрывная реакция. Излучение импульсной лампы поглощает сама компонента:

метилвый эфир азотной кислоты,
этиловый эфир азотной кислоты.

Тип II — двухкомпонентная система, в которой первая компонента поглощает излучение импульсной лампы:

хлор — водород,
хлор — метан,
бром — водород,
кетен — кислород,
ацетон — кислород,
сероуглерод — кислород,
диацетил — кислород.

Тип III — двухкомпонентная система с добавлением небольшого количества сенсибилизатора, поглощающего излучение импульсной лампы.

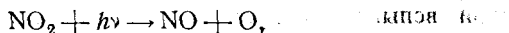
Реакционная смесь:	Сенсибилизатор:
Водород — кислород	} Cl_2, Br_2
Метан — кислород	
Водород, метан, ацетилен, этилен, этан, гексан и бензол с кислородом	} NO_2

Вышеуказанные взрывные реакции были проведены при сравнительно малых давлениях реакционной смеси (от 10 до 20 мм рт. ст.) как с добавлением большого количества инертного газа, так и в отсутствие его. Замечено, что взрывной процесс длится от 10^{-3} до 10^{-4} сек с малым индукционным периодом.

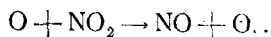
Подробно были исследованы только взрывные реакции третьего типа, а именно реакции водорода и ацетилена с кислородом.

Водородно-кислородная реакция

В качестве сенсибилизатора в водородно-кислородной реакции употребляется двуокись азота, которая при вспышке импульсной лампы разлагается наполовину, а спустя $0,8 \cdot 10^{-3}$ сек. — почти целиком. Фоторазложение двуокиси азота идёт следующим образом:



но возможна также побочная реакция:



В результате кислородно-водородной реакции, сенсibilизированной двуокисью азота, наблюдаются спектры поглощения радикалов: OH , O_2 , NO , NO_2 и HNO_2 . Спектры одного из этих

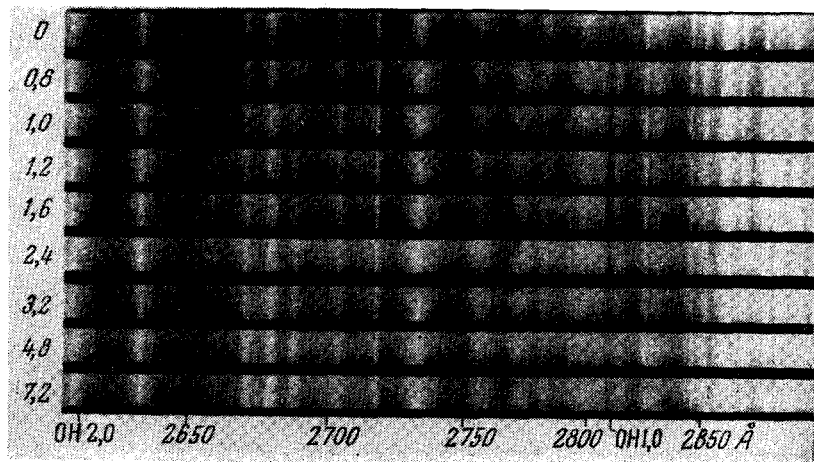


Рис. 7. Интенсивности полос радикала OH 1.0 и 2.0 во время реакции. Давление водорода 10 мм, кислорода 5 мм и двуокиси азота 0.75 мм.

радикалов, а именно радикала OH , снятые через различные промежутки времени после вспышки импульсной лампы, изображены на рис. 7.

В процессе сенсibilизированной реакции кислорода с водородом интенсивность полос в спектре поглощения меняется. Они очень интенсивны после вспышки, но потом быстро исчезают.

Если принять одну из интенсивностей полос радикала OH (рис. 7) в качестве эталона и сравнить с ним все другие интенсивности этого же радикала, то можно легко построить график относительной концентрации радикалов OH в зависимости от времени. Все последующие графики относительных концентраций радикалов получены аналогичным образом. Концентрация радикалов OH в кислородно-водородной взрывной реакции зависит ещё и от давления водорода, азота и кислорода при постоянном давлении двуокиси азота.

Рис. 8 изображает зависимость концентрации OH от времени при различных давлениях водорода. Характер кривых указывает

на то, что скорость распада радикала OH увеличивается приблизительно пропорционально давлению водорода. Так как по-

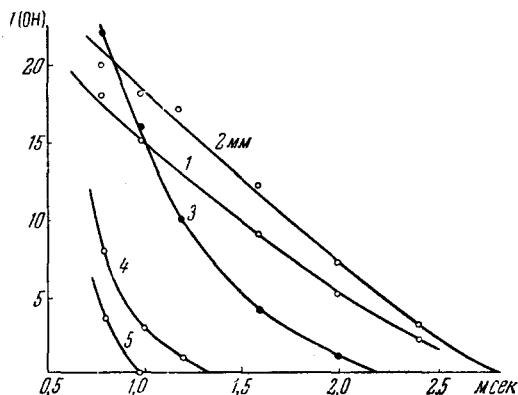
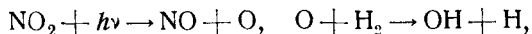
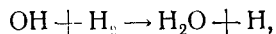


Рис. 8. Относительная концентрация радикалов OH в зависимости от времени при различных давлениях водорода. Давление NO_2 2 мм.

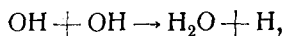
явление радикалов OH происходит сразу после фотохимического распада двуокиси азота:



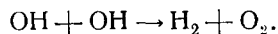
то быстрое уменьшение количества радикалов OH при избытке водорода, очевидно, можно представить таким образом:



а при отсутствии водорода по реакции



или



Зависимость концентрации OH от давления азота изображена на рис. 9. Так как азот сильно понижает температуру реакционной смеси, образование радикалов OH при больших давлениях азота идёт гораздо медленнее. Так, при давлении азота, равном 22 мм рт. ст., самая низкая ма-

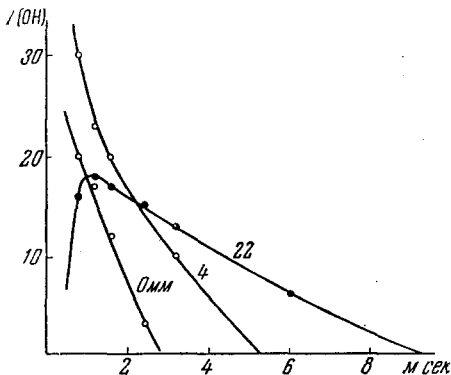


Рис. 9. Зависимость относительной концентрации радикалов OH от времени при различных давлениях азота. Давление NO_2 2 мм.

ксимальная концентрация OH получается через $1,2 \cdot 10^{-3}$ сек,

в то время как без азота эта первоначальная реакция длится меньше, чем $0,1 \cdot 10^{-3}$ сек.

Эта реакция соответствует взрывной реакции кислорода с водородом при низкой температуре. Избыток кислорода увеличивает длительность жизни радикалов OH , а также незначительно увеличивает их концентрацию, т. е. кислород влияет на данную реакцию как инертный газ. Давление двуокиси азота во всех вышеописанных опытах равнялось 2 мм рт. ст. Снижение её давления, например, до 0,6 мм рт. ст. приводит к увеличению индукционного периода реакции с 10^{-4} до $2 \cdot 10^{-3}$ сек, как это видно из рис. 10.

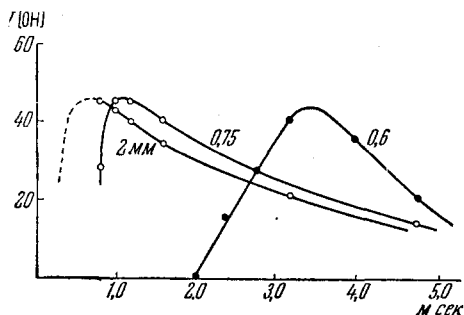
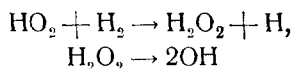


Рис. 10. Зависимость относительной концентрации радикалов OH от времени при различных давлениях двуокиси азота. Давление $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ равно 11,25 мм.

Образование в этих опытах радикала HO_2 спектрально не было обнаружено, вероятно, потому, что радикал HO_2 не может долго существовать в присутствии водорода, с которым он реагирует по схеме:



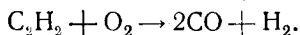
и, кроме того, повидимому, не имеет характерного спектра в данной области.

Ацетиленово-кислородная реакция

В качестве сенсibilизатора в ацетиленово-кислородной реакции употребляется также двуокись азота. Применяя излучение импульсных ламп, удалось получить спектры поглощения целого ряда радикалов: OH , CH , C_2 , C_3 , CN и NH и даже таких, которые ранее никогда наблюдать не приходилось, например, полосы $3143 \text{ \AA}$ для CH и $4051 \text{ \AA}$ для C_3 . Эти спектры поглощения были сравнены с эмиссионными спектрами, получаемыми при обычном горении углеводорода, и дали хорошее совпадение.

Однако спектры поглощения продуктов медленного окисления, таких как формальдегид, получить не удалось.

Первоначальная взрывная ацетилено-кислородная реакция протекает следующим образом:



Относительное количество образующихся свободных радикалов в сильной степени зависит от состава реакционной смеси. В смеси, богатой кислородом, наблюдается радикал OH вместе с радикалом CN . Увеличение давления ацетилена ведёт к уменьшению концентрации радикала OH и в смесях, богатых ацетиленом, почти отсутствуют радикалы OH . По мере уменьшения

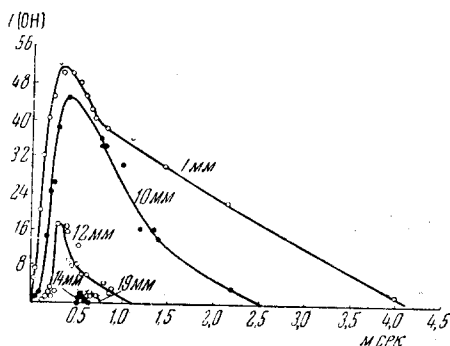


Рис. 11. Относительная концентрация радикалов OH в зависимости от времени при различных давлениях ацетилена. Давление кислорода 10 мм и NO_2 1,5 мм.

количества радикалов OH в результате вторичных реакций появляются другие свободные радикалы: C_2 , CH , NH , и наблюдается повышение концентрации CN . Так, например, радикал CH получается при взаимодействии радикала OH с ацетиленом: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$, а радикал C_2 при крекинге ацетилена.

Всё вышеизложенное хорошо иллюстрируется графически на рис. 11 и 12. Рис. 11 изображает зависимость концентрации OH от времени при различных давлениях ацетилена (при давлении C_2H_2 $p=14$ мм рт. ст. концентрация OH совсем мала).

Рис. 12 показывает, как со временем меняется концентрация свободных радикалов CN , C_2 и CH . Кроме этого, рисунок показывает, что данная взрывная смесь явно имеет индукционный период длительностью $0,5 \cdot 10^{-3}$ сек, а это указывает на ускоренное развитие взрывной реакции и медленное снижение концентрации радикалов.

Во всех этих опытах давление окиси азота оставалось постоянным, равным 1,5 мм рт. ст.

Более полно характер ацетилено-кислородной реакции отображает рис. 13, из которого видно, как изменение соотноше-

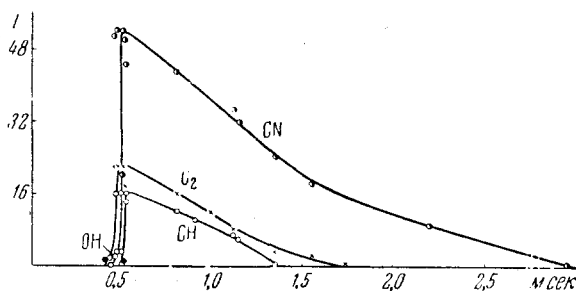


Рис. 12. Относительная концентрация различных радикалов в зависимости от времени при 10 мм O_2 , 13 мм C_2H_2 и 1,5 мм NO_2 .

ния кислорода и ацетилена в реакции сказывается на концентрации образующихся свободных радикалов, причём радикал NH появляется в смесях, близких к равномолекулярным. Необходимо

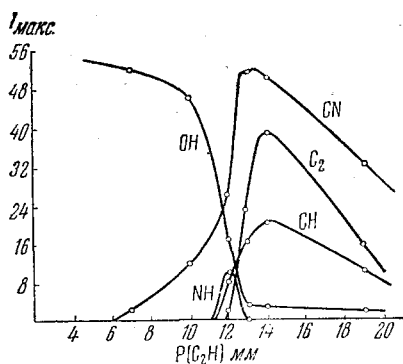


Рис. 13. Максимальные концентрации радикалов в зависимости от давления ацетилена. Давление кислорода 10 мм и NO_2 1,5 мм.

отметить, что из этих кривых нельзя определить взаимное отношение концентраций различных радикалов, так как коэффициенты поглощения радикалов остаются иногда неизвестными. Основными конечными продуктами этой реакции являются: при избытке кислорода — вода, а при избытке ацетилена — твёрдый углерод.

Резюмируя сказанное, кинетику взрывной реакции можно представить в виде следующих стадий:

1. Индукционный период реакции длится 10^{-4} сек, в конце его начинают появляться радикалы OH .

2. Длительность второй стадии тоже 10^{-4} сек. В этот период времени в результате целого ряда реакций образуются двухатомные радикалы OH , CH и C_2 , в присутствии же окиси азота — дополнительно возникают радикалы CN и NH .

3. Реакция между водородом с остатками кислорода.

4. Взаимодействие атомов и радикалов, находящихся в высокой концентрации, друг с другом с образованием конечных продуктов реакции. Наиболее важными реакциями являются взаимодействия радикала OH с водородом и окисью углерода.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ХЛОРОФИЛЛА ³⁰

При освещении освобождённых от кислорода *) спиртовых растворов хлорофилла импульсными лампами высокой интенсивности общей мощностью в 390 дж наблюдаются быстро обратимые изменения цвета раствора. Первоначальная окраска обесцвеченного раствора хлорофилла возвращается очень быстро и не может быть определена теми методами, которыми пользовались ранее при изучении данного явления. Обесцвечивание раствора и восстановление первоначальной его окраски исследовалось по изменению интенсивности света лампы накаливания, проходящего через раствор хлорофилла, предварительно освещённого вспышкой высокой интенсивности. Изменение интенсивности света регистрировалось фотоумножителем. После усиления фототока усилителем постоянного тока сигнал подавался на вертикальные пластинки осциллографа, причём свет, прошедший через раствор хлорофилла, измерялся не интегрально, а путём выделения определённых участков спектра при помощи интерференционных фильтров. Поэтому вертикальное смещение на осциллографе показывало изменение интенсивности света, которое происходит из-за изменения поглощательной способности раствора в определённом участке спектра.

Было найдено, что в области спектра 4650—4800 Å наблюдается частичное обесцвечивание раствора хлорофилла, который через $5 \cdot 10^{-4}$ сек наполовину восстанавливает свою первоначальную окраску. В области длины волны 5245 Å после вспышки лампы наблюдается увеличение поглощения, и фотопродукты имеют большее среднее время жизни, чем фотопродукты, обнаруживаемые в области спектра у 4650—4800 Å. Для длины волны

*) Кислород препятствует образованию фотопродуктов хлорофилла в спиртовом растворе во время вспышки импульсной лампы.

6310 Å никаких изменений в поглощении раствора не было обнаружено.

На основе данного исследования делается предположение, что во время вспышки высокой интенсивности в растворе образуются радикалы и молекулы хлорофилла в метастабильном, а именно, в нижнем триплетном состоянии.

Данное предположение правдоподобно. Академик А. Н. Теренин впервые высказал и обосновал гипотезу, что метастабильное электронное состояние является бирадикальным триплетным состоянием, которое определяет протекание многих фотохимических реакций. Поглощение молекул, находящихся в триплетном состоянии, было обнаружено до последнего времени только в замороженных растворах при низкой температуре. Однако если применять высокую интенсивность света, то возможно наблюдать триплетное состояние и в растворе.

При освещении импульсной вспышкой высокой интенсивности растворов ароматических и полициклических соединений были обнаружены спектры поглощения, которые соответствуют самому нижнему триплетному состоянию³¹. Так, например, после освещения раствора антрацена в гексане импульсной вспышкой высокой интенсивности наблюдается наряду с уменьшением полосы поглощения синглетного состояния появление новых полос поглощения у 4203 и 3980 Å. Они исчезают примерно через 100 мксек и поглощение синглетного состояния достигает своей первоначальной величины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1949.
2. Н. А. Прилежаева, А. Н. Теренин, Журнал физической химии, № 8, 111 (1936).
3. Г. Г. Неуймин, ДАН 16, 453 (1937).
4. В. Гачковский, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОМОН, 805 (1936); Acta phys. chim. URSS 7, 521 (1937).
5. Г. Г. Неуймин и Б. Попов, ЖЭТФ 5, 87 (1935); Б. Попов и Г. Г. Неуймин, ЖЭТФ 5, 440 (1935); М. Павлюченко, Журнал физической химии 14, 605, 877 (1940).
6. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, М., 1939.
7. А. Гейдон, Спектроскопия и теория горения, ИЛ, М., 1950.
8. А. Н. Теренин, Труды ГОИ, вып. 40 (1928); Фотохимия паров солей, ГТИ, 1934; Physica 10, 209 (1930); А. Н. Теренин и Н. А. Прилежаева, ЖЭТФ 5, 599 (1935).
9. А. Н. Теренин, Г. Г. Неуймин, Acta Physicochim. URSS 5, 465 (1935); Г. Г. Неуймин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОМОН, 529 (1936).
10. R. G. W. Norrish, G. Porter, Nature 164, 658 (1948); G. Porter, Trans. Farad. Soc. 9, 60 (1950).
11. G. Porter, Proc. Roy. Soc. 200, 284 (1950).
12. R. G. W. Norrish, G. Porter, Proc. Roy. Soc. 210, 439 (1952).
13. R. G. W. Norrish, G. Porter, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. 216, 165 (1953).

14. G. Herzberg, D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **20**, 347 (1952).
 15. D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **20**, 1920 (1952).
 16. M. J. Christie, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* **212**, 398 (1952).
 17. M. J. Christie, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* **212**, 390 (1952).
 18. R. G. W. Norrish, *Zeits. Elektrochem.* **56**, 707 (1952).
 19. G. Porter, F. J. Wright, *Zeits. Elektrochem.* **56**, 782 (1952).
 20. Martin, *Proc. Roy. Soc.* **89**, 127 (1913).
 21. K. Knox, R. G. W. Norrish, G. Porter, *J., Chem. Soc.* 1477 (1952).
 22. M. A. Knan, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* **219**, 312 (1953).
 23. N. Davidson, T. Carrington, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6277 (1952).
 24. T. G. Mayury, H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.* **205**, 323, 496 (1951); G. Oster, H. Mark, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 283 (1953).
 25. M. J. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* **216** 152 (1953).
 26. D. A. Ramsay, *J. Phys. Chem.* **57**, 415 (1953).
 27. D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **21**, 960 (1953).
 28. D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **21**, 165 (1953).
 29. R. G. W. Norrish, G. Porter, B. A. Thrush, *Nature* **169**, 582 (1952).
 30. R. T. Livingston, V. A. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2176 (1953).
 31. G. Porter, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **21**, 2088 (1953).
-