

Член-корреспондент АН СССР Х. С. БАГДАСАРЬЯН, В. А. БОРОВКОВА,
В. Ф. ПИКЕЛЬНИ

ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ ТРИФЕНИЛАМИНА, ФОТОИОНИЗАЦИЯ В СРЕДЕ CCl_4

Хорошо известно, что фотоионизация ароматических молекул в конденсированной фазе может происходить под действием света 320—280 мк с энергией кванта 3,8—4,4 эв значительно меньшей, чем энергия ионизации этих молекул в вакууме. Существует два основных пути такой фотоионизации: первый — последовательное (или одновременное) поглощение двух квантов света, второй — одноквантовая фотоионизация, при которой недостаток энергии восполняется выигрышем энергии поляризации среды и электронного средства акцептора.

Фотоионизация в жидкой фазе помимо энергетического фактора определяется также и возможностью разделения заряженных частиц в данной жидкой среде. Это обстоятельство имеет решающее значение в тех случаях, когда заряженные частицы образуются на малых расстояниях друг от друга. Удобным объектом для исследования фотоионизации являются ароматические амины вследствие их малой энергии ионизации. Среди этого класса соединений излюбленным объектом является тетраметил-п-фенилендиамин (ТМФД). Катион-радикал этого амина очень устойчив по отношению к рекомбинации с отрицательным ионом. Не касаясь причин этой устойчивости, заметим, что он является фактором чрезвычайно благоприятствующим разделению зарядов. Представляло интерес исследовать фотоионизацию соединения, катион-радикал которого лишен этой специфической устойчивости. С этой целью в настоящей работе исследован импульсный фотолиз трифениламина (ТФА) в различных растворителях.

Применялась обычная установка импульсного фотолиза. В кюветном отделении между лампами и кюветой размещались фильтры УФС-1. Это устройство позволяло регистрировать сигнал через 15—20 мсек, после начала вспышки. Растворы ТФА освобождались от воздуха продувкой аргоном, кювета заполнялась раствором без соприкосновения с воздухом при помощи специального устройства. Каждая заполненная раствором кювета подвергалась действию одной вспышки. При облучении растворов ТФА ($7 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ М) в гексане, щелочном этаноле ($3 \cdot 10^{-3}$ М КОН) и ацетонитриле возникает спектр поглощения (рис. 1) с максимумом при ~ 620 мк. Начальные оптические плотности мало различаются в этих растворителях и возрастают пропорционально интенсивности света. Поглощение исчезает по закону реакции 1-го порядка с константой $(1,5\text{—}3,3) \cdot 10^5$ сек $^{-1}$. Остаточное поглощение отсутствует. Спектры 1, 2, 3 на рис. 1 следует приписать триплету ТФА, они аналогичны спектру, полученному в работе (1) при импульсном радиоллизе раствора ТФА в бензоле. Триплеты гибнут на примесях (по-видимому, следы кислорода).

При добавлении к гексану 0,2 М CCl_4 интенсивность поглощения уменьшается в 10—15 раз, а интенсивность флуоресценции ТФА уменьшается в 30—40 раз. Форма спектра (рис. 2) не позволяет сделать определенного вывода о природе образующейся в этих условиях частицы. При увеличении концентрации CCl_4 , вплоть до чистого CCl_4 , интенсивность поглощения возрастает, спектр поглощения изменяется, и в чи-

стом CCl_4 четко выявляются два максимума, характерные для катион-радикала ТФА⁺ (2). Поглощение при 630 мμ исчезает по закону реакции 2-го порядка с константой порядка 10^{10} л/моль·сек, начальная концентрация ТФА⁺ порядка 10^{-6} М*. Величина этой константы закономерно уменьшается при переходе от раствора, содержащего 1 М CCl_4 , к чистому CCl_4 , что соответствует увеличению вязкости среды в 3 раза. Таким образом, ТФА⁺ исчезает по кинетике, контролируемой скоростью диффузии.

При облучении раствора ТФА в ацетонитриле, содержащем 1,9 М CCl_4 , также возникает спектр с двумя максимумами (рис. 1). Поглощение при 630 мμ быстро уменьшается за пер-

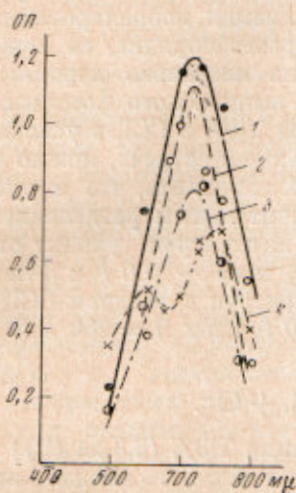


Рис. 1

Рис. 1. Спектр поглощения промежуточного продукта, возникающий при импульсном освещении растворов ТФА. 1 — ацетонитрил (2,5); 2 — гексан (1,5); 3 — этанол + $3 \cdot 10^{-3}$ М КОН (4); 4 — ацетонитрил + 1,9 М CCl_4 (3). В скобках указана поглощенная энергия в относительных единицах

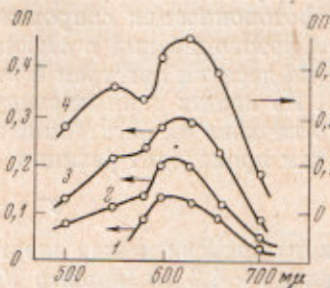


Рис. 2

Рис. 2. Спектр поглощения промежуточных продуктов, возникающий при импульсном освещении растворов ТФА в смесях гексана с CCl_4 . 1 — 0,2 М CCl_4 ; 2 — 1 М CCl_4 ; 3 — 8 М CCl_4 ; 4 — чистый CCl_4 . Поглощенная энергия одинакова во всех случаях

вые 0,3 мсек., а затем очень медленно. Характер изменения спектра за это время указывает на то, что быстро исчезающей частицей является ТФА⁺. Таким образом, возникающий в этой системе спектр представляет наложение спектра ТФА⁺ на спектр неизвестного соединения. Предположив, что поглощение неизвестного вещества за первые 0,3 мсек остается постоянным, мы нашли, что ТФА⁺ исчезает по реакции 2-го порядка с константой порядка 10^{10} л/моль·сек (считая, что начальная концентрация ТФА имеет порядок 10^{-6} М, как и в растворе CCl_4).

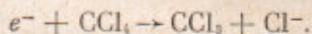
Таким образом, образование ТФА⁺ определяется не диэлектрической постоянной среды (для ацетонитрила $\epsilon = 37,5$, для CCl_4 $\epsilon = 2,2$), а присутствием CCl_4 . Аналогичный результат был получен в работе (4) при исследовании непрерывного фотолиза растворов ТМФД в растворителях с различной диэлектрической постоянной. Образование ТМФД⁺ наблюдалось только в растворе галогеналкилов. Высокая устойчивость ТМФД⁺ в этих условиях сильно облегчает разделение зарядов. В нашей работе было установлено, что ТФА⁺ исчезает при каждой встрече с отрицательным ионом (диффузионная кинетика рекомбинации). В связи с этим возникает вопрос, как в этом случае происходит образование и разделение зарядов в среде CCl_4 или других галогеналкилов.

Независимо от механизма фотоионизации разделение зарядов, образовавшихся на близком расстоянии друг от друга, может происходить только в среде с достаточно большой диэлектрической постоянной. Расчет

* Эти величины вычислены в предположении, что коэффициент экстинкции при 650 мμ для ТФА⁺ равен 10^4 л/моль·см, как и для трилолиламина (2).

по формуле Онзагера ⁽⁵⁾: $\Phi = \exp(-e^2/\epsilon RkT)$ (Φ — вероятность разделения пары заряженных частиц, находящихся на расстоянии R друг от друга, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная) показывает, что, например, в ацетонитриле $\epsilon = 37,5$ уже при $R = 10 \text{ \AA}$ около 25% пар разделяются и в дальнейшем гибнут по бимолекулярному закону. В среде с $\epsilon \approx 2$ (гексан, четыреххлористый углерод) вероятность разделения зарядов практически равна нулю при $R = 10 \text{ \AA}$ и даже при значительно большем R . Заметим, что рекомбинация коррелированных пар, протекающая по закону приблизительно первого порядка, не может быть обнаружена, так как происходит за время на несколько порядков меньшее, чем временное разрешение (10^{-9} сек.) импульсного фотолитза *.

Установленный нами факт фотоионизации ТФА в CCl_4 в условиях, когда рекомбинация зарядов происходит при каждой встрече, можно согласовать с формулой Онзагера только, если предположить, что в указанной системе фотоионизация сопровождается значительным разделением зарядов. При фотоионизации в стеклах при 77°K электрон уходит от своего катиона на десятки ангстрем в этаноле ^(7, 8) и на $\sim 100 \text{ \AA}$ в 3-метилпентане ⁽⁹⁾. Из наших данных следует, что электрон в жидком CCl_4 уходит от своего катиона на расстояние порядка $100 \text{ \AA}$ (при $R = 200 \text{ \AA}$ $\Phi = 0,1$), прежде чем происходит реакция



Дефицит энергии между энергией ионизации ТФА ($6,8 \text{ эв}$ ⁽¹⁰⁾) и энергией кванта $\sim 4,2 \text{ эв}$ (фильтр УФС-1) может быть восполнен энергией электронного сродства среды (она может быть больше, чем электронное сродство изолированной молекулы CCl_4) и энергией электронной поляризации среды зарядами. В углеводородной среде одноквантовой фотоионизации не происходит вследствие малого сродства углеводородов к электрону. В этой связи заметим, что в работе ⁽¹¹⁾ была обнаружена фотопроводимость в системе диметиланилин + CCl_4 , но не обнаружена в системе диметиланилин + гексан (или циклогексан или бензол).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
29 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. J. Kemp, J. P. Roberts et al., J. Phys. Chem., **71**, 3052 (1967). ² D. W. Skelly, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., **43**, 3497 (1965). ³ S. Granick, L. Michaelis, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2224 (1940). ⁴ W. C. Meyer, J. Phys. Chem., **74**, 2118 (1970). ⁵ L. Onsager, Phys. Rev., **54**, 554 (1938). ⁶ F. Williams, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3954 (1964); J. Chem. Phys., **48**, 4077 (1968). ⁷ X. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, **5**, 1073 (1967). ⁸ N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, Bull. chem. Soc. Japan, **40**, 451 (1967). ⁹ W. M. McClain, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **44**, 1594 (1966). ¹⁰ Ф. Н. Вилесов, В. М. Зайцев, ДАН, **154**, 886 (1964). ¹¹ S. Matsuda, H. Kokado, E. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2994 (1970).

* Время коррелированной рекомбинации может быть вычислено по формуле $t_{\text{вр}} = \epsilon R^2 kT / 3e^2 D$ ⁽⁶⁾, где D — сумма коэффициентов диффузии заряженных частиц.