

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ O_2F И O_2F_2 В РАСТВОРАХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

Н. М. Матчук, В. И. Тупиков, А. И. Малкова и С. Я. Пшежецкий

Выделены спектрально чистые фториды кислорода радикального (O_2F) и молекулярного (O_2F_2) строения. Получены электронные спектры поглощения и измерены коэффициенты экстинкции этих соединений, растворенных в жидком аргоне и в других растворителях, в области $190 \div 600$ нм. Методами ЭПР, оптической спектроскопии и химического анализа установлено, что радикалы O_2F в растворах не образуют ассоциатов.

При импульсном фотолизе газовых фтор-кислородных смесей образуются нестабильные частицы, спектр поглощения которых лежит в УФ области спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 205$ нм). Методом ЭПР было показано, что этими частицами являются радикалы O_2F [1, 2]. При изучении радикалов O_2F методом ЭПР мы обнаружили, что они исчезают при действии видимого света. Этот факт указывает на существование у радикалов O_2F оптического поглощения и в видимой области спектра. Есть другие указания на то, что O_2F поглощает в видимой области [3]. Методом импульсного фотолиза газовых фтор-кислородных смесей длинноволновое поглощение радикалов O_2F зарегистрировать не удалось. Для его обнаружения необходимы более высокие концентрации радикалов.

В настоящей работе изучены спектры поглощения радикалов O_2F в широком диапазоне длин волн. Применение техники низких температур позволило получить достаточно высокие стационарные концентрации радикалов.

При синтезе O_2F в том или ином количестве всегда образуется другой нестабильный при обычных условиях фторид кислорода O_2F_2 , что создает определенные трудности при проведении спектроскопических исследований. В литературе приводится спектр этого соединения в газовой фазе при 195 К в области $220 \div 500$ нм [4] и в растворе смеси фреонов при 77 К в области $350 \div 500$ нм [5]. Нами ранее получен спектр O_2F_2 в газовой фазе при комнатной температуре [1, 2]. Спектры поглощения O_2F_2 заметно различаются, особенно в длинноволновой области. В настоящей работе получен оптический спектр O_2F_2 , растворенного в жидком аргоне, в области длин волн $190 \div 500$ нм, что позволило уточнить характер спектра этого соединения.

Методика эксперимента

Радикалы O_2F были получены действием света на растворы фтора с кислородом в жидком аргоне при 87 К или фтора в кислороде при 77 К. В некоторых случаях радикалы O_2F получали в условиях электрического разряда в газовой фтор-кислородной смеси по методике синтеза O_4F_2 [6]. Операции с радикалами O_2F связаны с рядом трудностей, обусловленных главным образом высокой химической активностью их даже при низких температурах. Это предъявляет жесткие требования к аппаратуре и чистоте растворителя. В качестве растворителей были использованы жидкие

аргон, кислород и фреон-14 (CF_4). Реагенты и растворители подвергали многократной низкотемпературной дистилляции. Аргон и фреон-14 дополнительно очищали от O_2 поглощением последнего из газовой фазы в колонке с хромоникелевым катализатором. Кроме того, жидкий фреон-14 с добавками фтора освещали видимым светом с целью связывания трудноудалимых активных примесей (CO и др.). Вакуумная система и все рабочие объемы, включая оптическую кювету-дюар для регистрации спектров поглощения, изготовлены из кварца. Внутреннюю поверхность сосудов и коммуникаций перед проведением экспериментов пассивировали выдерживанием в атмосфере фтора на свету или посредством проведения холостого опыта.

Химический анализ изучаемых веществ проводили путем термического разложения их до элементов O_2 и F_2 и последующего измерения количества газовой фазы и ее состава, связывая фтор по методу Моиссана (металлической ртутью).

Приготовление и все операции с рабочими растворами проводили в темновых условиях. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SP-700, спектры ЭПР — на радиоспектрометре РЭ-1301. Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Необходимую область света выделяли подбором стеклянных светофильтров (ГОСТ 9411-60).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При действии света $200 \text{ нм} \leq \lambda \leq 550 \text{ нм}$ на растворы фтора в жидком кислороде или в смеси жидкого кислорода с аргоном образуется продукт, который помимо сильного поглощения в УФ области заметно поглощает

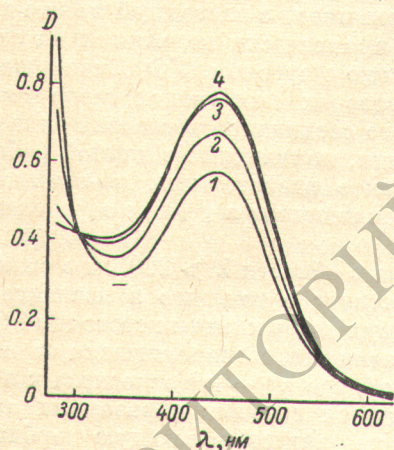


Рис. 1. Спектры поглощения растворенных в жидком кислороде при 77 К продуктов фотолиза ($360 \leq \lambda \leq 460 \text{ нм}$) растворов фтора в кислороде.

1, 2, 3 — маточные растворы в порядке получения при перекристаллизации одного из образцов, 4 — образец после двух перекристаллизаций. Спектральным критерием отвечает следующий состав образцов, полученный химическим анализом: 1 — $\text{O}_{1.85}\text{F}$, 2 — $\text{O}_{1.95}\text{F}$, 3 и 4 — $\text{O}_{2.00}\text{F}$.

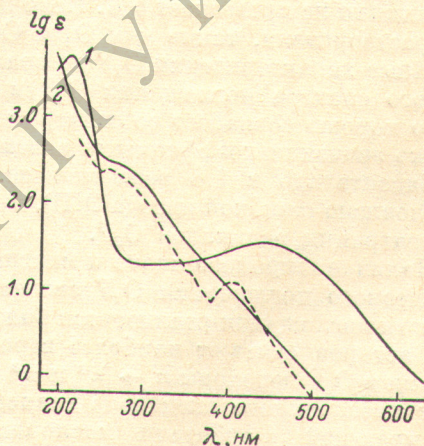


Рис. 2. Спектры поглощения O_2F_2 (1) и O_2F_2 (2) в жидком аргоне при 87 К и O_2F_2 (штриховая линия) в газовой фазе при 195 К.

в видимой области спектра (рис. 1). Следует прежде всего отметить, что спектры поглощения продуктов, полученных при строгом постоянстве всех доступных контролю параметров фотохимического процесса (длина волны действующего света, его интенсивность, продолжительность освещения, состав и количество исходной смеси, температура), заметно различаются. Такое различие указывает на образование в процессе фотолиза нескольких индивидуальных соединений, соотношение которых не сохра-

волны действующего света, его интенсивность, продолжительность освещения, состав и количество исходной смеси, температура), заметно различаются. Такое различие указывает на образование в процессе фотолиза нескольких индивидуальных соединений, соотношение которых не сохра-

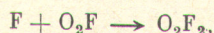
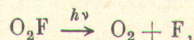
няется постоянным от опыта к опыту. Для выделения этих соединений образцы промывали жидким кислородом с применением приемов перекристаллизации. При этом использовалась специальная ячейка с фильтрующим дном. Сопоставление результатов химического анализа продуктов, выделенных из маточных растворов, а также перекристаллизованных образцов с их оптическими спектрами показывает, что увеличение в процессе перекристаллизации отношения оптической плотности в максимуме на $\lambda=445$ нм (D_{445}) к оптической плотности на $\lambda=294$ нм (D_{294}), D_{445}/D_{294} соответствует увеличению содержания кислорода в брутто-формуле O_nF ($n \leq 2$) растворенного. В конечном итоге выделено соединение формулы O_nF (рис. 1). Измерения ЭПР образцов, растворенных в жидком фреоне-14, показали, что вещество брутто-формулы O_2F состоит из радикалов O_2F . Таким образом, максимум в спектре поглощения на $\lambda=445$ нм обусловлен радикалами O_2F . Примесным к O_2F компонентом в образцах фотохимического синтеза, вносящим заметный вклад в поглощение в УФ области, как и в случае импульсного фотолиза газовых фтор-кислородных смесей [1, 2], является непарамагнитное соединение O_2F_2 .

Применение приемов перекристаллизации позволило получить спектры с максимальным значением D_{445}/D_{294} , равным 1.90. Примесь O_2F_2 в образце с таким отношением D_{445}/D_{294} , как показало исследование зависимости этой величины от содержания O_2F_2 в O_2F , составляет не более 1%. Примесь такого количества O_2F_2 не вносит заметного искажения в истинный спектр O_2F . Спектр поглощения в УФ области, в которой O_2F имеет значительно больший коэффициент экстинкции, чем в видимой, был получен разбавлением более концентрированных растворов O_2F . Изменение оптической плотности происходило при этом в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера с сохранением формы кривой поглощения. Спектр поглощения O_2F показан на рис. 2. Ошибка в определении коэффициента экстинкции не превышает 5%. Используемые в настоящей работе другие растворители, такие как O_2 и CF_4 , практически не влияли на спектральные характеристики O_2F по сравнению с аргоном. УФ область полученного спектра поглощения O_2F в растворах сжиженных газов достаточно хорошо совпадает со спектром этого соединения в газовой фазе [1], однако значения коэффициента экстинкции, полученные в данной работе, приблизительно в 1.8 раза меньше. Такое расхождение, по-видимому, обусловлено ошибкой метода ЭПР, применявшегося в [1] для определения концентрации радикалов O_2F .

Наличие широкого плато и максимума в области $\lambda > 290$ нм в спектре оптического поглощения O_2F свидетельствует о том, что в исследуемой области поглощения реализуется более двух возбужденных состояний O_2F . Ряд авторов считают наиболее вероятными низкоэнергетическими переходами в O_2F переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi^* \rightarrow \sigma^*$, где $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ относится к переходу неспаренного электрона (находящегося главным образом на антисвязывающей π -орбитали кислорода) на антисвязывающую орбиталь связи O—F [3, 7]. Применение метода ЛКАО МО в приближении Хюккеля для оценки вклада возбужденных состояний в аномально малый сдвиг g -фактора радикала O_2F качественно подтвердило наличие низколежащего (π^* , σ^*) возбужденного состояния. Если длинноволновую область спектра O_2F отнести переходам $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi^* \rightarrow \sigma^*$, то полосу с максимумом на 210 нм из соображений энергетичности, интенсивности перехода и особенности строения O_2F следует отнести $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу с возможным наложением $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода связи O—O.

Как отмечалось выше, методом ЭПР было установлено, что при действии видимого света количество радикалов O_2F в образце уменьшается. Это особенно заметно проявляется при действии св-та на твердые образцы, содержащие O_2F , и растворы O_2F в аргоне или CF_4 . Отмеченное ранее непостоянство состава продуктов фотолиза растворов фтора в кислороде можно объяснить фотолизом O_2F , адсорбированного на переднем стекле ячейки, а также находящегося в виде взвеси в жидком кислороде, так как количество адсорбированного O_2F , скорость перемешивания и степень

дисперсности взвеси не контролировались. Исследование фотолиза растворов O_2F в жидком CF_4 позволило выяснить механизм действия света на эти радикалы. На рис. 3 приведен спектр чистого O_2F в CF_4 и его изменение при действии света $\lambda \geq 440$ нм. По мере освещения уменьшается оптическая плотность в области максимума на 445 нм и увеличивается в области $\lambda < 345$ нм, т. е. уменьшается концентрация радикалов O_2F и растет концентрация O_2F_2 , что подтверждается химическим анализом образцов. Скорость убывания отвечает уравнению реакции первого порядка по O_2F . Эти факты свидетельствуют, что процесс фотохимического превращения O_2F в O_2F_2 , который можно представить схемой [8]



лимитируется стадией фотодиссоциации O_2F по слабой (~ 18 ккал./моль [9]) связи O—F. Диссоциация по связи O—O, по крайней мере при $\lambda > 300$ нм, в одноквантовом процессе энергетически невозможна, так как $D_{O-O} \approx 110$ ккал./моль [9]. Можно ожидать, что возбужденные состояния O_2F , или некоторые из них, являются отгаливительными, поскольку во всей области поглощения света радикалом наблюдается его распад.

Спектр поглощения продукта, полученного нами по методике синтеза O_4F_2 в электрическом разряде [6, 10], совпадает со спектром, отнесенным в [11] O_4F_2 и в действительности принадлежит смеси O_2F с O_2F_2 . Методом перекристаллизации из этого продукта была выделена фракция, спектр поглощения которой совпадает со спектром O_2F . Таким образом, соединение формулы O_4F_2 , по крайней мере в растворах концентрации $\leq 10^{-3}$ моль/л, представляет собой радикал O_2F .

Возможность получения спектроскопически чистого O_2F_2 путем фотохимического превращения твердых образцов O_2F и достаточная растворимость O_2F_2 в жидком аргоне позволили получить спектр поглощения этого соединения в области 192–500 нм и определить значения коэффициента экстинкции. Спектр оптического поглощения O_2F_2 приведен на рис. 2. Полученные другими авторами спектры поглощения O_2F_2 в газовой фазе в области 220–500 нм [4] и в растворе смеси фреонов в области 350–700 нм при 77 К [5] имеют заметные различия: спектр в газовой фазе имеет ряд максимумов и перегибов, а спектр в растворе имеет один максимум в области 360 нм. Полученный нами спектр заметно отличается как от спектра O_2F_2 в газовой фазе, так и в растворе фреонов. На рис. 2 для сравнения приведен спектр O_2F_2 в газовой фазе. Если учесть, что возможными возбужденными состояниями O_2F_2 могут быть (n, σ^*) и (σ, σ^*), то наличие более двух максимумов и нескольких перегибов в спектре поглощения O_2F_2 кажется маловероятным.

Растворенный в жидком аргоне O_2F_2 подвергается фотолизу при действии света $\lambda \leq 500$ нм. Поскольку энергия связи O—O в O_2F_2 , как и в O_2F , значительно превосходит энергию связи O—F и составляет ~ 103 ккал./моль [9], то следовало ожидать фотодиссоциации молекулы

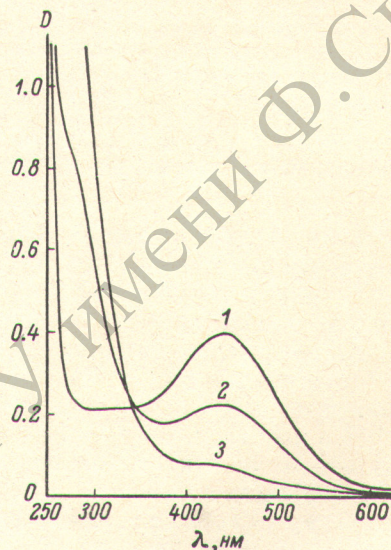


Рис. 3. Спектр поглощения растворов O_2F в жидком аргоне (1) и его изменение при действии света $\lambda \geq 440$ нм в течение 5 мин. (2) и 10 мин. (3). Кривой 3 отвечает состав $O_{2.25}F_2$.

по связи О—F. Действительно, при действии света $390 \text{ нм} \geq \lambda \geq 270 \text{ нм}$ на растворы O_2F_2 в аргоне наблюдалось образование O_2F , что косвенно подтверждает это предположение.

Литература

- [1] П. П. Чегодаев, В. И. Тупиков. ДАН СССР, *210*, 647, 1973.
- [2] П. П. Чегодаев, В. И. Тупиков, Е. Г. Струков. Ж. физ. химии, *47*, 1315, 1973.
- [3] R. W. Fessenden, R. H. Schuller. J. Chem. Phys., *44*, 434, 1966.
- [4] P. H. Brodersen, P. Frisch, H. J. Schumacher. Z. physik. Chem., *B37*, 25, 1937.
- [5] A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng. J. Chem. Phys., *35*, 1440, 1961.
- [6] A. V. Grosse, A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum. J. Am. Chem. Soc., *83*, 1005, 1961.
- [7] P. H. Kasai, A. D. Kirshenbaum. J. Am. Chem. Soc., *87*, 3069, 1965.
- [8] F. J. Adrian. J. Chem. Phys., *46*, 1543, 1967.
- [9] T. J. Malone, A. H. McGee. J. Phys. Chem., *69*, 4338, 1965.
- [10] A. G. Streng. Canad. J. Chem., *44*, 1467, 1966.
- [11] A. G. Streng, L. V. Streng. J. Phys. Chem., *69*, 1079, 1965.

Поступило в Редакцию 29 января 1975 г.