

В. Н. ТРЕМБОВЛЕР, Б. М. ЯВОРСКИЙ, В. Н. СЕТКИНА,
Н. В. ФОК, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ, Г. Б. ЗАСЛАВСКАЯ

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРА
БЕНЗОЛХРОМТРИКАРБОНИЛА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ
СВЕТОМ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 VI 1974)

Ранее мы отмечали (¹, ²), что растворы $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{X}$ [$\text{X}=\text{CO}$, PPh_3] под действием облучения видимым светом разлагаются, причем скорость реакции разложения подчиняется кинетическому уравнению 1-го порядка. Константа скорости реакции разложения k рассчитывалась из электронных спектров поглощения по уравнению

$$\ln D_0/D = kt.$$

В настоящей работе была изучена зависимость скорости реакции разложения от времени при прерывистом облучении комплекса лампой накаливания мощностью 500 вт*. Из рис. 1 видно, что разложение идет в основном при облучении. В периоды темнового режима скорость реакции разложения резко уменьшается. Такая закономерность свидетельствует о том, что реакция разложения бензолхромтрикарбонила является процессом фотораспада. Было показано, что раствор $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ в циклогексане в темноте практически не разлагается (рис. 2) даже при 70°С в течение нескольких суток.

Мы изучили зависимость константы скорости реакции разложения описываемых комплексов от интенсивности падающего на них света. Раствор $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ в циклогексане (концентрация $\approx 10^{-5}$ мол/л) облучался лампой накаливания мощностью 500 вт через комбинацию светофильтров УФС-1+БС-7 (λ 360—400 нм). Интенсивность падающего на раствор света менялась нейтральными светофильтрами и измерялась системой фотодиод—гальванометр. Гальванометр проградуирован в люксах. На рис. 3 приведена зависимость квантового выхода от интенсивности падающего света

$$k/I = p\varphi, \quad (1)$$

φ — квантовый выход реакции разложения, k — константа скорости реакции разложения, I — интенсивность падающего света, p — коэффициент пропорциональности, учитывающий концентрацию раствора и величину квантов света, падающих на него в выбранном диапазоне частот $\Delta\nu$. Зависимость φ от I (рис. 3) показывает, что в нашем случае реакция фотораспада является сложным процессом. Можно предположить, что в системе имеют место три параллельно протекающих процесса, различным образом зависящие от интенсивности I . Общую скорость реакции разложения W и ее квантовый выход можно представить уравнениями

$$W = k' A \sqrt{I} + k'' AI + k''' AI^2, \quad (2)$$
$$\varphi = \frac{1}{p} \left[\frac{k'}{\sqrt{I^{n-1}}} + k'' + k''' I \right],$$

* Методика проведения эксперимента описана в (¹).

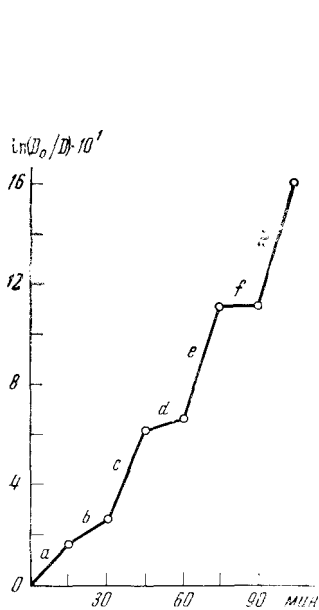


Рис. 1

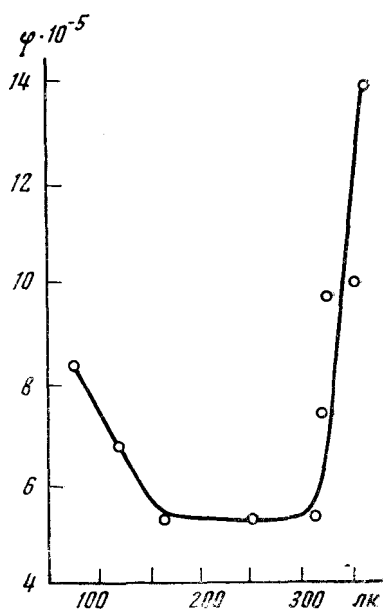


Рис. 3

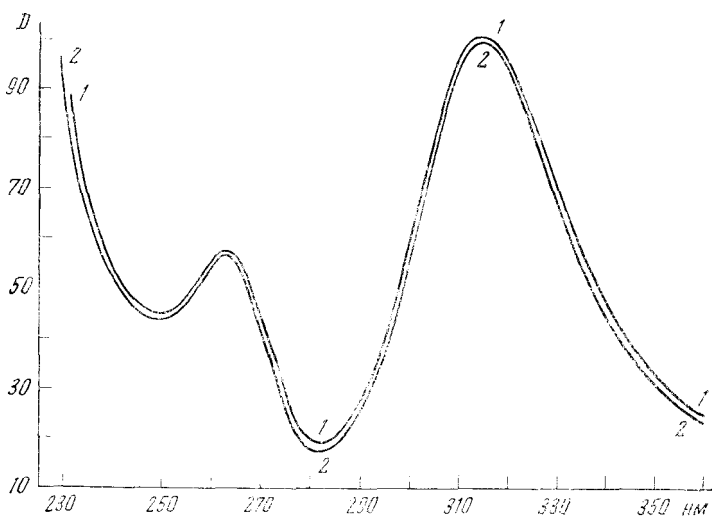


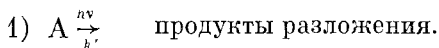
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\ln D_0/D$ от времени при прерывистом облучении раствора $C_6H_6Cr(CO)_3$ в циклогексане лампой накаливания; *a, c, e, k* — периоды облучения образца, *b, d, f* — периоды темного режима

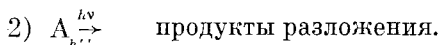
Рис. 2. Электронные спектры поглощения раствора $C_6H_6Cr(CO)_3$ в циклогексане при $70^\circ C$: *1* — спектр раствора до нагревания, *2* — после нагревания в течение 3 суток

Рис. 3. Зависимость квантового выхода $\varphi = \frac{j}{p} \frac{k}{I}$ от интенсивности падающего света *I* (люксы)

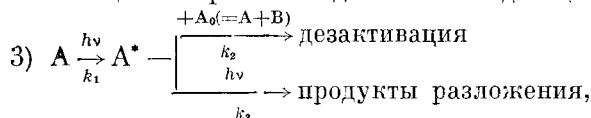
где A — начальная концентрация исходного продукта, n — параметр, обеспечивающий слабую зависимость φ от I в области малой интенсивности падающего света. Возможны следующие кинетические схемы каждого из трех процессов:



Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют пока сделать вывод о механизме данной реакции.



В этом случае имеет место процесс, связанный с непосредственным разложением вещества при взаимодействии с падающим светом.



где B — один из продуктов разложения.

Полагая скорость накопления возбужденных частиц в ходе реакции

$$dA^*/dt = k_1IA - k_2A^*A_0 - k_3IA^* = 0,$$

получаем

$$A^* = k_1IA / (k_2A_0 + k_3I);$$

и скорость реакции

$$W_3 = k'''I_2A = k_1IA^* = k_1kI^2A / (k_2A_0 + k_3I).$$

При условии, что $k_3I < k_2A_0$, уравнение (3) описывает экспериментальную зависимость $\varphi = f(I)$. Отсюда следует, что при малых интенсивностях наиболее вероятен процесс, при котором разложение чрезвычайно мало зависит от интенсивности падающего света. При больших интенсивностях разложение исходного вещества определяется реакцией, в которой имеют место дезактивации возбужденной молекулы A^* и двухфотонный фотораспад (участок «срыва» на рис. 3). В случае средних интенсивностей падающего света наиболее вероятен процесс однофотонного разложения комплекса A .

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
30 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. М. Яворский, В. П. Трёмбовлер и др. ДАН, т. 207, 5, 1147 (1972). ² В. Н. Трёмбовлер, Б. М. Яворский и др., ЖФХ, т. 48, № 8 (1974).