

УДК 541.141.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. БОРОВКОВА, член-корреспондент АН СССР Х. С. БАГДАСАРЬЯН,
В. Ф. ПИКЕЛЬНИ, В. А. КОЛОСОВ, Ю. И. КИРЮХИН

**МИКРОСЕКУНДНЫЙ И НАНОСЕКУНДНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ
ФОТОЛИЗ КАРБАЗОЛОВ. ДВУХКВАНТОВАЯ РЕАКЦИЯ
В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

В то время как двухквантовые реакции в «жестких» средах со времени их открытия (^{1, 2}) были предметом многочисленных исследований, до сих пор очень мало известно о двухквантовых реакциях в жидкой среде, приводящих к образованию нейтральных радикалов (^{3, 4}). В настоящем исследовании были обнаружены двухквантовые реакции образования радикалов из карбазола и этилкарбазола в растворе гексана. Анализ полученных результатов позволяет установить характерные различия в протекании микросекундного и наносекундного фотолиза.

Микросекундный фотолиз (длительность импульса $2 \cdot 10^{-5}$ сек., энергия ~ 300 Дж, длина кюветы 20 см) проводился на установке, применявшейся ранее (⁵). Для наносекундного фотолиза использовалась четвертая гармоника лазера на гранате (266 нм). Энергия импульса, продолжительностью 20 псек., достигала 20 мДж. (Установка будет описана в другом месте.)

При микросекундном импульсном освещении 10^{-5} М дикарбазила (RNNR), карбазола (RNH) или этилкарбазола (RNEt) в гексане возникает спектр поглощения, представленный на рис. 1. Через 20 мсек. выявляется максимум поглощения при 420 нм, а через 50 мсек. — максимумы при 550 и 600 нм. Полосу при 420 нм следует приписать $T-T$ -поглощению, она совпадает со спектром, полученным для раствора RNH в этаноле при 77° К (⁶). Эта полоса поглощения исчезает с константой скорости первого порядка $4 \cdot 10^4$ сек⁻¹. В присутствии CCl₄, пиперилена или кислорода полоса при 420 нм отсутствует. Полосы поглощения при 550 и 600 нм следует приписать карбазильному радикалу (см. (⁷)). Поглощение исчезает по закону реакции второго порядка с константами $(1,5-2,5) \cdot 10^9$ л/моль·сек*. Оптическая плотность при 600 нм, измеренная через 50 мсек. после конца вспышки, пропорциональна интенсивности вспышки I в случае RNNR и пропорциональна I^2 в случаях RNH и RNEt. Во всех случаях добавление 0,1 М пиперилена полностью устраняет поглощение при 550 и 600 нм и сохраняет флуоресценцию карбазолов.

Из этих фактов следует, что фотодиссоциация дикарбазила происходит на низшем триплетном уровне, тогда как фотодиссоциация карбазола и этилкарбазола представляет собой двухквантовые реакции, происходящие в результате поглощения кванта света в триплетном состоянии. Заметим, что энергия разрыва связи в дикарбазиле, по-видимому, не больше 40 ккал/моль**, т. е. значительно меньше энергии триплетного уровня дикарбазила, равного 69,2 ккал/моль (определена нами из спектра флуоресценции). Энергия связи N—H в карбазоле или N—C в этилкарбазоле, по-видимому, не меньше 75 ккал/моль, т. е. близка или больше энергии

* При вычислении константы для коэффициента экстинкции карбазильного радикала принята величина $2,9 \cdot 10^3$ л/моль·см при 600 нм (⁷).

** Энергия диссоциации близкого соединения тетрафенилгидразина на дифенил-азотные радикалы равна 24 ккал/моль (⁸).

триплетного состояния карбазола 70,3 и этилкарбазола 69,2 ккал/моль (определена нами из спектра фосфоресценции).

Четыреххлористый углерод тушит флуоресценцию карбазола (константа тушения $9 \cdot 10^9$ л/моль·сек). Хотя полоса $T-T$ -поглощения в присутствии CCl_4 исчезает, полоса поглощения карбазильного радикала сохраняется и даже усиливается, причем оптическое поглощение возрастает пропорционально I , а не I^2 , как в отсутствие CCl_4 . То же самое наблюдается и в растворе гексана, насыщенном кислородом ($[O_2] = 0,016$ М^(*)).

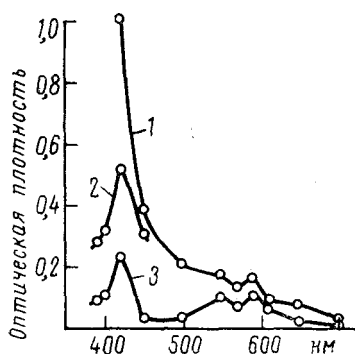


Рис. 1

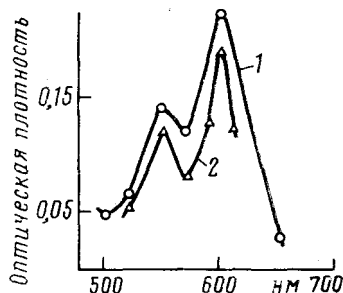
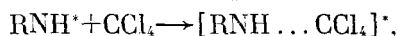


Рис. 2

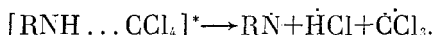
Рис. 1. Спектры промежуточных частиц, возникающие при микросекундном фотолизе раствора 10^{-5} М карбазола в гексане. 1 — через 12 мксек. после начала импульса, 2 — через 20 мксек., 3 — через 50 мксек.

Рис. 2. Спектры карбазильного радикала. 1 — микросекундный фотолиз раствора 10^{-5} М этилкарбазола в CCl_4 ; регистрация после конца импульса; 2 — наносекундный фотолиз раствора 10^{-4} М карбазола в гексане, содержащем 0,1 М CCl_4 ; регистрация после конца импульса

Одноквантовый механизм образования радикалов в присутствии CCl_4 или O_2 наблюдается как с карбазолом, так и с этилкарбазолом. Первичным процессом, по-видимому, является образование спиглетного эксиплекса



который с некоторой вероятностью распадается на радикалы



Возможно также образование неразделенной ионной пары $[RNH^+CCl_4^-]$. Нейтрализация зарядов приводит к разрыву связи N—H или N—C.

Лазерный фотолиз светом 226 нм растворов 10^{-4} М карбазола, этилкарбазола или дикарбазила приводит к возникновению спектра поглощения с максимумами при 420 нм и 620 нм. Максимум при 620 нм исчезает по закону первого порядка за время 25 нсек. и его следует отнести к поглощению $S_n \leftarrow S_1$ (4). Максимум при 420 нм соответствует $T-T$ -поглощению. Концентрация триплетных состояний в конце импульса составляет $2 \cdot 10^{-5}$ М*, поэтому гибель их происходит путем $T-T$ -аннигиляции (би-молекулярная константа $5 \cdot 10^{16}$ л/моль·сек). В отличие от микросекундного фотолиза, при лазерном фотолизе карбазолов и дикарбазила не было обнаружено образование карбазильного радикала, что согласуется с результатами работы (4). Однако в присутствии CCl_4 происходит образование карбазильного радикала.

Необходимо выяснить, почему результаты микросекундного и наносекундного фотолиза в одних случаях совпадают, а в других различаются.

* При вычислении концентрации триплетов для коэффициента экстинкции триплетного состояния карбазола принята величина $1,9 \cdot 10^4$ л/моль·см (6).

Очевидно, это различие связано как с различными условиями возбуждения, так и с различными условиями регистрации промежуточных частиц. Непосредственно сравнить условия возбуждения трудно. Приблизительно это сравнение может быть сделано следующим образом. Ради простоты будем считать, что за время импульса концентрация триплетных состояний n_T растет линейно

$$n_T = aIt, \quad (1)$$

где I — интенсивность падающего света, a — коэффициент пропорциональности. Определим оптическую плотность карбазильных радикалов в конце импульса τ для различных систем.

1. Дикарбазил в гексане. Радикалы возникают из триплетных состояний по одноквантовому механизму. Очевидно,

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 n_T, \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости превращения триплетов в радикалы. Подставим (1) в (2), произведем интегрирование и заменим aI через n_T'/τ , где n_T' — концентрация триплетов в конце импульса. Тогда

$$[R] = 1/2 k_1 n_T' \tau. \quad (3)$$

Перейдем от концентраций к оптическим плотностям радикалов D_R и триплетов D_T для наносекундного (индекс нс) и микросекундного (индекс мс) фотоллиза. Тогда

$$\frac{(D_R)_{\text{нс}}}{(D_R)_{\text{мс}}} = \frac{(D_T)_{\text{нс}}}{(D_T)_{\text{мс}}} \frac{\tau_{\text{нс}}}{\tau_{\text{мс}}}. \quad (4)$$

Так как $(D_T)_{\text{нс}} = 0,90$ и $(D_T)_{\text{мс}} = 0,75$ — величины одного порядка, а $\tau_{\text{нс}} = 10^{-9}$ с, то, очевидно, наблюдать радикалы при наносекундном фотоллизе в данной системе невозможно. Заметим, что из уравнения (3) можно сделать оценку: $k_1 = 2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$.

2. Карбазол в растворе CCl_4 . Все возбужденные молекулы в состоянии S_1 дезактивируются молекулами CCl_4 . Некоторая доля α актов тушения приводит к образованию радикалов. Следовательно, $[R] = \alpha aIt$. После замены aI на n_T'/τ согласно уравнению (1), где n_T' — концентрация триплетных состояний, возникающая в тех же условиях освещения в отсутствие CCl_4 , получим

$$\frac{(D_R)_{\text{нс}}}{(D_R)_{\text{мс}}} = \frac{(D_T)_{\text{нс}}}{(D_T)_{\text{мс}}}. \quad (5)$$

В приблизительно одинаковых условиях возбуждения были получены следующие значения оптических плотностей: $(D_R)_{\text{нс}} = 0,19$, $(D_R)_{\text{мс}} = 0,34$, $(D_T)_{\text{нс}} = 0,31$, $(D_T)_{\text{мс}} = 0,99$. Эти величины находятся в согласии с приближенным равенством (5).

3. Карбазол в гексане. Двухквантовая реакция через триплетное состояние. Для скорости образования радикалов получим

$$\frac{dR}{dt} = bIn_T. \quad (6)$$

В обоих случаях фотоллиз проводился в условиях приблизительно слабого поглощения возбуждающего света. Слабое поглощение при микросекундном фотоллизе обеспечивалось малой концентрацией исходных молекул, а при наносекундном фотоллизе — тонким слоем (0,2 см), в котором реги-

стрировалась реакция. Повторив указанную выше процедуру вычислений с учетом слабого поглощения возбуждающего света, получим следующее выражение:

$$\frac{(D_R)_{\text{нс}}}{(D_R)_{\text{мс}}} = Q \frac{(n_0)_{\text{мс}}}{(n_0)_{\text{нс}}} \frac{(D_T^2)_{\text{нс}}}{(D_T^2)_{\text{мс}}} \frac{l_{\text{мс}}}{l_{\text{нс}}}, \quad (7)$$

где $(n_0)_{\text{мс}}$ и $(n_0)_{\text{нс}}$ — концентрации исходных молекул, $l_{\text{мс}}$ и $l_{\text{нс}}$ — пути, проходимые зондирующим лучом, соответственно 20 и 0,8 см, Q — константа порядка единицы, характеризующая условия данных экспериментов. В условиях этих опытов: $(n_0)_{\text{мс}}/(n_0)_{\text{нс}} = 0.1$. $(D_T^2)_{\text{нс}}/(D_T^2)_{\text{мс}} = (0,31/0,99)^2 \approx 0,1$. Если $Q \approx 1$, то $(D_R)_{\text{нс}}/(D_R)_{\text{мс}} = 0,25$. Так как $(D_R)_{\text{мс}} = 0,1$, то $(D_R)_{\text{нс}} = 0,02$. Эту величину оптической плотности трудно заметить, так как она перекрывается хвостом T — T -поглощения. Несмотря на приближенность этого расчета, видно, что условия для наблюдения двухквантовых реакций при наносекундном фотолизе менее благоприятны, чем при микросекундном фотолизе. Увеличение интенсивности лазерного излучения должно благоприятствовать наблюдению двухквантовых реакций.

В заключение заметим, что константы гибели карбазильных радикалов во всех случаях оказались в 10 раз меньшими, чем рассчитанные для диффузионной кинетики с поправками, предложенными в статье ⁽¹⁰⁾.

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

Поступило
17 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ X. C. Багдасарьян, В. И. Муромцев, З. А. Синицына, ДАН, т. 153, 343 (1973).
- ² X. C. Багдасарьян, З. А. Синицына, В. М. Муромцев, ДАН, т. 153, 374 (1973).
- ³ D. Gerson, J. R. Huber, K. Weiss, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 5058 (1970).
- ⁴ Y. Nishina, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 46, 1646 (1973).
- ⁵ X. C. Багдасарьян, В. А. Боровкова, В. Ф. Пикельни, ДАН, т. 200, 1126 (1971).
- ⁶ Kh. S. Bagdasaryan, Yu. I. Kirjukhin, Z. A. Sinitsina, J. Photochem., v. 1, 225 (1972–1973).
- ⁷ I. Shida, A. Kira, J. Phys. Chem., v. 73, 4315 (1969).
- ⁸ V. Franzen, Lieb. Ann. Chem., v. 604, 251 (1957).
- ⁹ М. Резниковский, З. Тарасова, Б. Догадкин, ЖОХ, т. 33, 63 (1959).
- ¹⁰ A. H. Alwatter, M. D. Lumb, J. B. Birks, Organic Molecular Photophysics, v. 1, 1973, p. 403.