

RENDEMENT QUANTIQUE DE LA PHOTOLYSE DU NITROMÉTHANE

M. JAROSIEWICZ, J. SZYCHLIŃSKI et L. PISZCZEK

Institut de Chimie, Université de Gdańsk, 80-952 Gdańsk, Sobieskiego 18 (Pologne)

(Reçu le 21 mars 1984; révisé le 6 août 1984)

Résumé

Les processus secondaires qui suivent les réactions primaires au cours de la photolyse du nitrométhane sont nombreux et variés, surtout en phase liquide et en solutions. Il en résulte une abondance de produits stables, chacun étant en très faible quantité. L'analyse quantitative d'un tel mélange est donc difficile. Nous avons dirigé nos recherches vers la valeur plus fondamentale — la diminution en concentration du nitrométhane pendant la photolyse de ce composé en solution étheréale — d'où on peut calculer le rendement quantique de ce processus.

Afin de comparer nos résultats avec les données de la littérature nous avons proposé le schéma simplifié de la photolyse du nitrométhane, contenant des processus primaires, photophysiques et photochimiques, déjà décrits et signalant des transformations secondaires sous la forme de la réaction des radicaux CH_3 et NO_2 vers des produits stables P.

Nous avons pu montrer ainsi la prépondérance d'un processus de la rupture de la liaison C—N sur les autres réactions primaires, aussi bien en phase gazeuse ($\phi = 0,6$) qu'en phase liquide et en solutions ($\phi \geq 0,6$). Le rôle, dans ce dernier cas, d'un processus de détachement de l'atome hydrogène de la molécule de solvant paraît tout à fait négligeable ($\phi \approx 10^{-2}$). Le solvant semble cependant influencer fortement le résultat final par sa polarité et polarisabilité se manifestant sous la forme de l'effet de cage, qui fait augmenter la vitesse de la recombinaison des radicaux CH_3 et NO_2 aux frais de la création des produits stables. En résultat, cette voie de la reproduction du nitrométhane fait diminuer le rendement quantique de sa disparition. L'influence de la température et la présence d'oxygène semblent s'exprimer en augmentation de la vitesse des processus secondaires, ce qui conduit à l'augmentation du rendement quantique de la disparition du nitrométhane aux températures plus élevées et en présence d'oxygène.

Le schéma proposé, quoique très simple, semble être utile pour les études futures de la photolyse du nitrométhane et peut-être pour celles des autres nitroalcanes, en permettant de tirer conclusions quant aux rendements des processus primaires basées sur des mesures relativement simples et précises.

Summary

Investigations on photochemical properties of nitromethane have been carried out for many years and have been mainly concerned with the photolysis of nitromethane in the gaseous and liquid phases, in frozen matrices and in solution. The diversity of the decomposition products of the compound suggests the complexity of secondary successive reactions and the difficulty of their analysis. We have thus attempted to obtain more information from measurements of nitromethane disappearance in the ethyl ether solutions and of its quantum yield.

The results obtained in this work taken together with the earlier studies of nitromethane continuous photolysis enable us to construct a consistent picture of the reaction mechanism on the basis of its simplified skeleton scheme. Such a scheme comprises all photophysical and photochemical processes known in nitromethane photochemistry, the secondary ones being symbolized by the reaction between the methyl radical and nitrogen dioxide which leads to the stable products.

We have shown that dissociation of the C—N bond into free CH_3 and NO_2 radicals is the most efficient primary process of nitromethane photolysis in the gas phase ($\phi = 0.6$) as well as in the liquid phase and in solution ($\phi \geq 0.6$). Another primary process — hydrogen abstraction from a solvent by an excited nitromethane molecule — can be considered as negligible ($\phi \approx 10^{-2}$). The solvent, however, seems to play an important role: its polarity and polarizability result in the cage effect, leading to a considerable increase in the rate of recombination of the CH_3 and NO_2 radicals into the nitromethane molecule; conceivable singlet-triplet split decrease should be considered as well. Temperature increase and the presence of oxygen seem to influence the nitromethane disappearance quantum yield via an acceleration of secondary processes.

The scheme proposed, though very simplified, seems to be useful with a view to further investigating the photolysis of nitromethane. It makes it possible to draw conclusions about the yields of primary processes on the basis of relatively simple measurements that can be carried out with high accuracy.

1. Introduction

La photochimie des nitroalcanes, surtout de leur composé maternel, du nitrométhane, a été abondamment suivie depuis plusieurs années. On trouve des publications concernant le nitrométhane en phases gazeuse [1 - 3], liquide [4, 5], solide [6], en solutions [7 - 9], soumis à l'action du rayonnement ultra-violet continu [1, 4, 5, 7 - 9] et d'impulsion [2], de lasers IR [10, 11], etc. La plupart d'entre eux sont consacrées à l'analyse qualitative et quantitative des produits, stables ou intermédiaires, de la réaction

photochimique, d'où on déduit des conclusions quant au mécanisme de leur formation. En résultat, trois processus primaires sont proposés:



Quoique la prépondérance du processus (a), c'est-à-dire de la rupture de la liaison C—N, semble être incontestable, sa concurrence avec les autres reste encore indéterminée et le résultat final dépend fortement, de manière imprévisible, des conditions expérimentales.

L'incertitude a été agrandie par l'étude du spectre UV du nitrométhane [12, 13]. Il a été prouvé que la bande d'absorption dans le domaine de 280 nm en contient en réalité deux, 270 nm et 320 nm environ, cette dernière étant cachée dans la "queue" de la première. Les considérations théoriques [12 - 15] ne fournissent pas d'explication précise sur la nature des transitions en question: on propose aussi bien l'excitation du type n, π^* que π, π^* ou même σ, π^* . En outre, d'après l'étude de Flicker *et al.* [16] la bande de 320 nm peut être attribuée à la transition (ou à plusieurs transitions) interdite singlet \rightarrow triplet (S \rightarrow T). Il est donc bien visible que le domaine le plus souvent utilisé dans la photochimie du nitrométhane demeure en même temps le plus problématique.

A la profusion de processus secondaires causés par l'irradiation UV du nitrométhane correspond toute une variété de produits stables, chacun étant en très faible quantité. L'analyse quantitative complète d'un mélange réactionnel reste une tâche extrêmement compliquée et difficile.

Nous avons donc décidé de chercher l'explication dans l'étude de la valeur la plus fondamentale — le rendement quantique de la diminution en concentration du nitrométhane dans des solutions irradiées.

2. Description de l'expérience

Le nitrométhane et l'éther éthylique ont été purifiés comme au préalable [17, 18] et contrôlés par la chromatographie en phase gazeuse (Pye Unicam 104; colonnes, Porapak Q et Chromosorb 103 [19]).

Les solutions du nitrométhane en éther éthylique (concentration, 5×10^{-2} mol dm⁻³) furent irradiées pendant 8 h dans la cellule en quartz. Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de moyenne pression (Q-400 Original Hanau; conditions de travail: $U = 86$ V, $I = 2$ A). La partie optique de l'appareillage, les filtres et l'actinomètre ont déjà été décrits [20].

Les conditions expérimentales assurent l'absorption entière du rayonnement par l'échantillon irradié.

Afin de déterminer la diminution en concentration du nitrométhane en résultat de l'irradiation on a employé la spectrophotométrie IR (Specord 71 IR) et la polarographie (Polarograf OH-104) simultanément. La surface de la bande 1590 - 1540 cm^{-1} du groupe NO_2 et la hauteur de la vague de réduction du nitrométhane ($E_{1/2} = -0,8$ V) furent mesurées avant et après chaque irradiation. Les échantillons pour l'analyse polarographique ont été préparés de la façon suivante: à 2 cm^3 de la solution éthéreuse du nitrométhane on a ajouté 4 cm^3 de la solution du NaOH dans l'eau (concentration, 1 mol dm^{-3}); le mélange a été agité pendant 15 min, puis chauffé jusqu'à la disparition de l'éther. Après refroidissement on a ajouté 6 cm^3 de la solution aqueuse du H_2SO_4 (concentration, 1 mol dm^{-3}) et agité la solution pendant 2 min.

3. Résultats et discussion

La relation entre la surface de la bande 1590 - 1540 cm^{-1} ou la hauteur de la vague polarographique et la concentration du nitrométhane était, dans la gamme de concentrations étudiées (5,5 - 4,5 $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3}), linéaire.

Les courbes d'étalonnage obtenus ainsi s'expriment par les équations

$$Hw_{1/2} = 595,9c_{\text{NM}} - 11,79 \quad r = 0,9906$$

$$h = 430,3c_{\text{NM}} - 8,08 \quad r = 0,9880$$

où H est la hauteur maximum de la bande 1590 - 1540 cm^{-1} ; $w_{1/2}$, la largeur de cette bande sur la moitié de sa hauteur; h , la hauteur de la vague polarographique; c_{NM} , la concentration du nitrométhane et r , le coefficient de corrélation. On dispose ainsi d'un moyen de déterminer le rendement quantique en question par ces deux méthodes de façon indépendante.

Nous avons pu constater que nos résultats ne diffèrent pas entre eux de façon significative (sur le niveau 0,05) en égard à la méthode analytique. Alors il était possible d'en prendre la moyenne.

Les valeurs du rendement quantique de la disparition du nitrométhane, ϕ_{NM} , sont présentées dans le Tableau 1 pour deux longueurs d'onde, 254 et 313 nm, et pour deux températures, 288 et 298 K. On observe une augmentation du rendement quantique ϕ_{NM} avec l'énergie du rayonnement et avec

TABLEAU 1

Le rendement quantique de la disparition du nitrométhane en solution éthéreuse

	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 313 \text{ nm}$
$T = 298 \text{ K}$	0,57 (1,27%)	0,32 (1,48%)
$T = 288 \text{ K}$	0,44 (0,06%)	0,28 (0,35%)

Entre parenthèses sont donnés les coefficients de variation.

la température. Pour $\lambda = 254$ nm l'énergie d'activation de la perte du nitrométhane prend la valeur $18,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, tandis que, pour $\lambda = 313$ nm, elle est égale à $10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ces résultats, peu élevés d'ailleurs, ne sont pas étonnants compte tenu du caractère radicalaire des réactions secondaires.

Une décroissance en concentration du nitrométhane, mesurée immédiatement après coupure de l'irradiation et 24 h plus tard, reste constante. Il faut remarquer que le même phénomène a été constaté [4, 21, 22] au cours de la photolyse du nitrométhane en phase liquide: malgré le changement en rendement quantique de la formation de chaque produit au bout de 24 h après l'irradiation, l'effet global demeure invariable. Ce résultat laisse présumer que, lorsque l'irradiation cesse, toutes les transformations, conduisant tant à la disparition qu'à la reproduction du nitrométhane, s'arrêtent. La somme des rendements quantiques de tous les produits de la photolyse du nitrométhane peut être considérée comme équivalente au rendement quantique de sa perte durant l'irradiation. Alors il est possible de confronter nos résultats avec ceux obtenus par les autres chercheurs dans des conditions expérimentales diverses.

Une comparaison des Tableaux 1 et 2 place nos résultats entre ceux concernant la phase gazeuse et le nitrométhane liquide, les données visant toutes les solutions étudiées jusqu'à présent étant bien inférieures. Toutefois, dans ce dernier cas, les auteurs des réfs. 7 - 9 bornent en principe ses recherches à des produits contenant des fragments de molécule du solvant; il n'est donc pas justifié de les traiter comme déterminative en ce qui concerne la perte sommaire du nitrométhane dans les solutions étudiées.

L'analyse détaillée de données présentées ci-dessus pourrait être menée sur la base d'un schéma cinétique complet du processus de la photolyse du nitrométhane. Un tel schéma consiste pourtant de 80 étapes dans le cas de la pyrolyse du nitrométhane en phase gazeuse [22, 23] et son extension dans le cas de la photolyse semble bien probable. Dans cette situation, étant donné le manque de valeurs comparables cinétiques et thermodynamiques dans la littérature, une telle solution paraît peu réalisable. Il est cependant

TABLEAU 2

Le rendement quantique sommaire de la formation des produits de la photolyse du nitrométhane en phases gazeuse et liquide et en solutions

	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 313 \text{ nm}$
Phase gazeuse [1]	—	0,72
Phase liquide [4, 5]	0,24	$0,9 \times 10^{-2}$
Solutions:		
en cyclohexane [8]	0,032	0,007
en benzène [7]	—	0,0015
		0,00204 ^a
en isopropanole [9]	0,0013	—

^a Solution saturée en oxygène.

possible d'examiner le schéma simplifié ("skeleton scheme") en tenant compte des processus primaires, photophysiques et photochimiques, décrits dans la littérature [1, 13, 24] et en signalant seulement des transformations secondaires sous la forme d'une réaction entre les radicaux CH_3 et NO_2 , qui soit mène vers les produits stables, soit reproduit le nitrométhane.



où NM^{S_0} , NM^{S} et NM^{T} sont les molécules du nitrométhane dans les états fondamental (S_0) et excités singlet S et triplet T; Q est une molécule d'intercepteur des triplets; M, un intercepteur des singlets et P, les produits stables de la photolyse.

Le schéma proposé omet le phénomène de la désactivation lumineuse des états S et T du nitrométhane, parce que, pour la longueur d'onde employée, les processus de ce type n'ont pas été enregistrés expérimentalement jusqu'à présent. Leurs rendements quantiques ont été évalués théoriquement [13] comme $\phi < 4 \times 10^{-6}$ pour la fluorescence et $\phi < 10^{-4}$ pour la phosphorescence.

Le mécanisme ionique de la dissociation du nitrométhane excité, à cause de son rendement quantique faible ($\phi \approx 10^{-5}$) [18], n'a pas non plus été pris en considération.

Conformément au schéma proposé, les relations entre le rendement quantique de la diminution en concentration du nitrométhane ϕ_{NM} et ceux concernant les autres réactions doivent suivre les équations ci-après.

$$\phi_{\text{NM}} = 1 - (\phi_{\text{ISC}} + \phi_2) + \frac{k_9}{k_8 + k_9} \phi_5 + \phi_6 \quad (\text{I})$$

$$1 - (\phi_{\text{ISC}} + \phi_2) - \phi_3 = 0 \quad (\text{II})$$

$$\phi_{\text{ISC}} - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 = 0 \quad (\text{III})$$

$$\phi_5 - \phi_8 - \phi_9 = 0 \quad (\text{IV})$$

L'irradiation ($\lambda = 313$ nm) du nitrométhane en phase gazeuse sous faible pression [1] aboutit aux résultats suivants: $\phi_2 = 0,2$, $\phi_3 = 0,2$, $\phi_{ISC} = 0,6$, $\phi_5 = 0,6$ et $\phi_6 = \phi_7 = 0$. Le rapport des constantes de vitesse k_8/k_9 a été évalué comme 0,46. Substitution de ces valeurs aux relations (I) - (IV) donne $\phi_{NM} = 0,6$, tandis que la somme des rendements quantiques de produits (Tableau 2) est égale à 0,72. L'accord semble donc être bon, compte tenu du caractère "symbolique" de la réaction (9) et de la simplicité de notre schéma.

Pour la même longueur d'onde le rendement quantique sommaire de la formation des produits de la photolyse du nitrométhane liquide est de l'ordre de grandeur 10^{-2} (Tableau 2). En admettant, comme au préalable, $\phi_6 = \phi_7 = 0$, $\phi_{NM} = 10^{-2}$ et $\phi_{ISC} < 1$ on obtient $\phi_3 < 10^{-2}$ et $k_8 \gg k_9$ ($k_8/k_9 > 99$), ce qui indique l'augmentation considérable en vitesse de la recombinaison des radicaux CH_3 et NO_2 et la diminution d'un rôle du processus (3) comme une source du formaldéhyde dont la création dans le liquide a lieu par une autre voie [24].

La somme ($\phi_{ISC} + \phi_2$) croît aussi par rapport à sa valeur pour la phase gazeuse et devient proche à l'unité, mais sur la base d'informations disponibles il est impossible d'évaluer quantitativement une contribution de chaque terme dans ce changement.

Les résultats s'expliquent en supposant, dans le liquide, l'existence d'un effet de cage, qui fait augmenter le rendement de la recombinaison des radicaux (réaction (8)) par rapport à leur transformation vers des produits (réaction (9)). Un autre facteur qui différencie effectivement le comportement du nitrométhane liquide de celui en phase gazeuse pourrait être le changement en rendement de la transition interdite $S \rightarrow T$. La valeur, déjà élevée, de ce rendement en phase gazeuse résulte de l'énergie peu élevée (0,3 - 0,5 eV) de l'écart $S-T$ en nitrométhane [12, 16] et de constantes de couplage spin-orbite élevées (approximativement 30 cm^{-1}) [12]. Les considérations théoriques prévoient la diminution d'un moment dipolaire μ du nitrométhane dans ses états excités (μ_S , μ_T) par rapport à celui de l'état fondamental (μ_{S_0}). Le calcul de Słowiecki et collègues [25, 26] donne les valeurs $\mu_{S_0} = 3,71$ ou 3,72 et $\mu_{T_1} = 3,37$ ou 2,91. Marciniak *et al.* [12] obtiennent, par la méthode de la négligence intermédiaire du recouvrement différentiel/paramétrisation spectrale, $\mu_{S_0} = 4,57$, $\mu_{T_1} = 3,04$, $\mu_{T_2} = 3,76$, $\mu_{S_1} = 3,49$ et $\mu_{S_2} = 3,80$. Selon nos calculs (méthode négligence complète du recouvrement différentiel/paramétrisation spectrale-interaction de configurations) encore non publiés, $\mu_{S_0} = 4,27$, $\mu_{S_1} = 3,04$ et $\mu_{T_1} = 2,77$. Dans un milieu ayant $\mu > 0$ ou même bien polarisable, la différence entre μ_{S_0} , μ_{S_1} et μ_{T_1} entraîne d'un côté un déplacement des bandes d'absorption vers la région plus élevée en énergie [12], d'autre côté, étant donné son influence diverse sur S et T , l'approche réciproque de ces niveaux, et, en suite, une augmentation de la probabilité de la transition d'intercombinaison, et, alors, de son rendement quantique.

Pour le nitrométhane liquide et $\lambda = 254$ nm, en admettant $\phi_{NM} = 0,24$ (Tableau 2) et $\phi_3 < 0,01$ on obtient, par la même voie, $k_8/k_9 < 3,2$, c'est-à-

dire une croissance notable en vitesse de la réaction (9), ce qui s'explique compte tenu d'un excès d'énergie attendu, dont disposent, pour cette longueur d'onde, les radicaux CH_3 et NO_2 .

Le problème de la participation de ϕ_{ISC} et ϕ_2 dans l'augmentation de leur somme reste inextricable. Il est néanmoins justifié d'attendre plutôt une croissance en ϕ_{ISC} qu'en ϕ_2 compte tenu de l'influence d'un milieu polaire décrite ci-dessus.

Dans des solutions on devrait observer, comme dans le liquide, l'effet de cage et la diminution de l'écart $\text{S} \rightarrow \text{T}$, en particulier dans des solvants polaires. Les informations accessibles concernent cependant soit des solvants nonpolaires (benzène [7], cyclohexane [8]), soit des solvants peu polaires comme l'alcool isopropylique [9] ($\mu = 1,66$) ou l'éther éthylique ($\mu = 1,15$). On peut donc attendre, dans telles conditions, les rendements des processus (2), (3) et (4) proches à ceux caractéristiques pour la phase gazeuse plutôt que pour la phase liquide.

La présence d'un solvant donne naissance, en plus, à un processus supplémentaire — le processus (6). Compte tenu des rendements peu élevés de produits de ce type (Tableau 2), la relation k_8/k_9 devrait ressembler à celle en phase liquide, c'est-à-dire $k_8/k_9 > 99$ pour $\lambda = 313$ nm et $k_8/k_9 < 3,2$ pour $\lambda = 254$ nm. Par conséquent, on obtient enfin $\phi_{\text{NM}} < 0,2$ pour $\lambda = 313$ nm et $\phi_{\text{NM}} < 0,4$ pour $\lambda = 254$ nm.

Pour les solutions du nitrométhane en alcool isopropylique on peut attendre la valeur de ϕ_{NM} moindre que 0,24, si $\phi_{\text{ISC}} = 1$, ou moins élevée que 0,35, si $\phi_{\text{ISC}} = 0,6$, compte tenu de la présence, dans ce solvant, des liaisons hydrogènes et, en conséquence, l'effet de cage plus efficace. D'après les données de Paszyc *et al.* [7] (Tableau 2) le rendement de produits de la réaction (6) augmente en présence d'oxygène 1,4 fois environ. Nos résultats sont aussi plus élevés que ceux prévus pour les solutions désoxygénées déjà discutées. Il semble donc justifié de supposer que ce n'est pas la réaction (7) qui explique le rôle de l'oxygène. C'est en effet sa participation dans des processus secondaires et la diminution de la relation k_8/k_9 qui est responsable de l'augmentation du ϕ_{NM} en sa présence.

La croissance de la température produit l'effet analogue, c'est-à-dire l'augmentation de la vitesse de la réaction (9), ce qui aboutit enfin à l'agrandissement de la valeur ϕ_{NM} .

En conclusion, le rendement quantique de la diminution en concentration du nitrométhane, ϕ_{NM} , en phase liquide et en solutions doit être moins élevé qu'en phase gazeuse. La cause en est, d'une part, l'augmentation de la valeur ϕ_{ISC} , au moins dans la phase liquide et probablement dans chaque milieu polaire; d'autre part, de l'effet de cage d'un solvant favorisant la recombinaison des radicaux (réaction (8)) par rapport à la formation des produits (réaction (9)).

Il reste à étudier, surtout pour $\lambda = 313$ nm, l'hypothèse de Flicker *et al.* [16] d'excitation interdite $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}$ ce qui peut se manifester par la diminution de ϕ_{NM} dans des solvants désoxygénés vers la valeur 10^{-2} .

Le schéma proposé, quoique très simplifié, semble être utile en permettant d'un côté de montrer les corrélations entre des résultats expéri-

mentaux très divergents en apparence et, de l'autre côté, d'analyser le mécanisme de la réaction en question sur la base des valeurs mesurables facilement et précisément.

Références

- 1 K. Honda, H. Mikuni et M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45** (1972) 3534.
- 2 G. R. Haugen et L. L. Steinmetz, *Mol. Photochem.*, **9** (1982) 477.
- 3 B. B. Craig, W. L. Faust, L. S. Goldberg, J. M. Schnur, P. E. Schoen et R. G. Weiss, *Springer Ser. Chem. Phys.*, **14** (1980) 253.
- 4 Tran-Dinh-Son et J. Sutton, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **5** (1973) 149.
- 5 R. B. Cundall, W. A. Locke et G. C. Street, *Chemistry of Ionisation and Excitation*, Taylor and Francis, London, 1967.
- 6 W. L. Faust, L. S. Goldberg, T. R. Royt, J. N. Bradford, R. T. Williams, J. M. Schnur, P. G. Stone et R. G. Weiss, *Springer Ser. Chem. Phys.*, **4** (1978) 43.
- 7 S. Paszyc, H. Kozubek et B. Marciniak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **25** (1977) 951.
- 8 B. Marciniak et S. Paszyc, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **28** (1980) 473.
- 9 H. Kozubek et S. Paszyc, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **28** (1980) 481.
- 10 Ph. Avouris, I. Y. Chan et M. M. T. Loy, *J. Photochem.*, **13** (1980) 13.
- 11 Ph. Avouris, I. Y. Chan et M. M. T. Loy, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 5315.
- 12 B. Marciniak, J. Koput et S. Paszyc, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **27** (1979) 843.
- 13 B. Marciniak, J. Koput et S. Paszyc, *Wiad. Chem.*, **36** (1982) 291.
- 14 L. E. Harris, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 5615.
- 15 J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 960.
- 16 W. M. Flicker, O. A. Mosher et A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 2788.
- 17 J. Szychliński, *Rocz. Chem.*, **43** (1973) 1467.
- 18 M. Jarosiewicz et J. Szychliński, *Rocz. Chem.*, **48** (1974) 1545.
- 19 M. Jarosiewicz et J. Szychliński, *Chromatographia*, **1** (1980) 35.
- 20 J. Szychliński, M. Jarosiewicz et M. Doroszkiewicz, *J. Photochem.*, **22** (1983) 345.
- 21 Tran-Dinh-Son et J. Sutton, *J. Phys. Chem.*, **75** (1975) 851.
- 22 C. Dechaux et A. Perche, *Oxid. Commun.*, **3** (1983) 77.
- 23 J. C. Tricot, A. Perche et M. Lucquin, *Combust. Flame*, **40** (1981) 269.
- 24 H. Kozubek, B. Marciniak et S. Paszyc, *Wiad. Chem.*, **33** (1979) 583.
- 25 W. I. Słowiecki, T. A. Czernik et I. A. Abronin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **2** (1977) 289.
- 26 K. J. Burstein et W. I. Słowiecki, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **7** (1978) 1487.