

УДК 541.515; 547.220

**РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ
И ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛАМИ****А. И. Богатырева и А. Л. Бучаченко**

Рассмотрены реакции электронно-возбужденных радикалов различных классов в жидкой и твердой фазе, обсуждена электронная структура возбужденных радикалов и их кинетические характеристики. Установлена связь между типом возбуждения и типом химической реакции возбужденных радикалов. Обсуждены кинетика и механизмы тушения возбужденных синглетных и триплетных состояний радикалами в твердой и жидкой фазе.

Библиография — 160 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2171
II. Фотохимические превращения радикалов в твердой фазе	2172
III. Фотохимические реакции радикалов в жидкой фазе	2190
IV. Тушение возбужденных состояний радикалами	2195
V. Заключение	2201

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к реакциям электронно-возбужденных радикалов и процессам тушения с участием радикалов вызван следующими причинами. Во-первых, при электронном возбуждении атомный каркас молекул и радикалов изменяется мало; сильные перестройки происходят лишь в электронной оболочке. Следствием этих электронных преобразований радикала является изменение его реакционной способности. Сравнение реакционной способности радикалов в основном и в возбужденном состоянии и установление связи между природой возбужденного состояния и направлением химических реакций имеет существенное значение для теории строения и реакционной способности. Во-вторых, возбужденные радикалы играют определенную роль в процессах деструкции полимеров и важно знать их место и роль при решении проблем создания фотостабильных и фоторазрушаемых полимеров. В-третьих, для радикалов характерны высокие (близкие к единице) квантовые выходы реакций, поэтому не исключено, что радикальные системы перспективны с точки зрения утилизации солнечной энергии и разработки эффективных способов ее фиксации и преобразования.

Основной путь исследования этих проблем — эмпирический, поскольку реакции электронно-возбужденных радикалов весьма многообразны и предсказать теоретически направление реакции и, тем более, дать ее количественные характеристики чрезвычайно трудно.

В этой работе дан обзор экспериментальных результатов по химическим реакциям электронно-возбужденных радикалов в твердой и жидкой фазе, сделана попытка их обобщения и установления некоторых закономерностей. Кроме того, в обзоре рассмотрено тушение возбужденных молекул радикалами и тушение возбужденных радикалов.

II. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

1. Аллильные радикалы

В спектрах поглощения аллильных радикалов зарегистрированы полосы поглощения в области 230—270 нм¹⁻³, 310 нм³, 408 нм⁴ и 500 нм⁵. Квантово-химические расчеты аллильных радикалов предсказывают наличие двух полос поглощения — в длинноволновой области при $\lambda_{\text{макс.}} \approx 450$ нм (запрещенный по симметрии электронный переход слабой интенсивности) и в коротковолновой области при $\lambda_{\text{макс.}} \approx 220$ нм ($\epsilon \approx 10^3$ — 10^4 л/моль·см)⁶⁻¹⁰. Обе полосы обусловлены π — π^* -переходом. Основным электронным состоянием аллильного радикала является состояние $(b_1)^2(a_2)$, где b_1 и a_2 — связывающая и несвязывающая орбитали (рис. 1). Переходы электрона с b_1 на a_2 и с a_2 на разрыхляющую орбиталь \bar{b}_1 дают возбужденные состояния радикала.

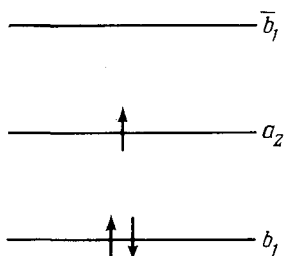
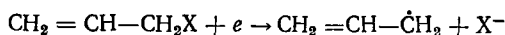


Рис. 1. Схема молекулярных орбиталей аллильного радикала

Фотопревращения аллильных радикалов, обусловленные π — π^* электронным переходом, могут протекать по следующим механизмам: 1) внутри- или межмолекулярный перенос атома водорода с превращением в алкильный радикал; 2) диссоциация алкильного радикала с выделением атома водорода.

Фотохимические превращения аллильных радикалов в γ -облученных олефинах были изучены в работах^{9,10}. В γ -облученном при 77 К 2-метилпентене-1 (2МП-1) зарегистрирован по спектру ЭПР аллильный радикал $\text{CH}_2=\text{CMe}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Me}$ (А), который под действием УФ-света ($\lambda = 2537$ Å) превращается в алкильный радикал $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\dot{\text{C}}\text{HMe}$ (В).

По мнению авторов, фотохимическое превращение аллильных радикалов в алкильные происходит либо внутримолекулярно, либо межмолекулярно. Эта альтернатива остается также для всех исследованных в работах^{11,12} радикалов. Для выяснения принципиальной возможности межмолекулярного переноса атома водорода изучалось действие света на радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, образующиеся при γ -облучении разбавленных растворов (замороженных стекол) аллилхлорида и аллилбромида в 3-метилпентане (3-МП)¹³ и в других матрицах. Аллильные радикалы при γ -облучении образуются в результате диссоциативного захвата медленных электронов по схеме:

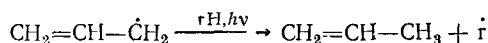


Под действием света с $\lambda \leq 410$ нм концентрация аллильных радикалов уменьшается до нуля, и появляются алкильные радикалы 3-МП; при этом суммарная концентрация радикалов не изменяется.

Такая же картина наблюдается и в других матрицах: уменьшение концентрации аллильных радикалов под действием света сопровождается симбатным возрастанием концентрации алкильных радикалов рас-

творителя. Эти результаты показывают, что превращение аллильных радикалов происходит без внутримолекулярной изомеризации.

Возможны, однако, два варианта такого превращения: межмолекулярный отрыв водорода возбужденным аллильным радикалом и диссоциация аллильного радикала с последующим взаимодействием образующегося при диссоциации атома Н с молекулой матрицы. В первом случае молекулярный водород при фотопревращении не образуется, во втором случае на каждый превратившийся аллильный радикал должна выделиться одна молекула H_2 . Газохроматографическое измерение выхода молекулярного водорода после фотопревращения аллильных радикалов показало, что диссоциации аллильных радикалов не происходит, т. е. превращение аллил — алкил происходит путем межмолекулярного переноса атома Н:



где rH — углеводород.

Фотохимическая конверсия аллильных радикалов изучалась также в олефинах (*n*-децен, *n*-октен-2, *n*-гептен, *n*-гексен, *n*-пентен)¹⁴. При радиоллизе этих олефинов образуются алкильные радикалы двух типов — концевые и серединные. При длительном выдерживании в жидком азоте они превращаются в аллильные радикалы, которые под действием света вновь переходят в алкильные радикалы. Предполагается, что превращение происходит в результате внутримолекулярного переноса атома водорода.

Для подтверждения механизма межмолекулярного переноса Н в работе¹⁵ исследовали действие света на радикалы аллильного типа $CH_2=CH-\dot{C}HR$ ($R=C_2H_5$, C_3H_7 , C_4H_9), стабилизированные в матрице 3-МП. Эти радикалы получались радиолизом растворов олефинов в 3-МП. При действии света происходит гибель аллильных радикалов и образование алкильных радикалов 3-МП. Молекулярный водород при фотоллизе радикалов не образуется. Таким образом, и в данном случае превращение аллил — алкил происходит в результате межмолекулярного переноса атома водорода. Аналогичные результаты получены в¹⁶, где изучалась фотохимическая конверсия радикалов в γ -облученной системе изобутен — 3-МП.

Рассмотрим теперь фотохимические превращения радикалов в полимерах. В γ -облученных полиэтилене (ПЭ) и полипропилене (ПП) стабилизируются алкильные, аллильные и полиеновые радикалы, которые можно определить и различить по их спектрам ЭПР^{14, 16–28}. При выдерживании γ -облученных образцов ПЭ при комнатной температуре алкильные радикалы превращаются в более устойчивые и долгоживущие аллильные. Под действием УФ-света ($\lambda = 254 \text{ нм}$) при 77 К аллильные радикалы снова превращаются в алкильные^{1, 17, 18}, но лишь до определенного предела¹. При этом общая концентрация радикалов во время облучения остается постоянной.

На рис. 2 приведены кинетические кривые фотохимической гибели аллильных и накопления алкильных радикалов при 77 К и 25°С¹. Предельное соотношение концентраций алкильных и аллильных радикалов

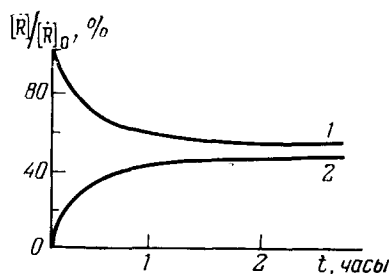
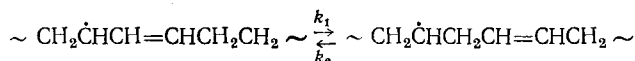


Рис. 2. Кинетические кривые фотохимической гибели аллильных и накопления алкильных радикалов: 1 — аллил; 2 — алкил

не зависит от интенсивности света и составляет 43:57. Скорость образования алкильных радикалов пропорциональна интенсивности света и не зависит от температуры. Квантовый выход превращения радикалов составляет $\sim 0,1$. По мнению авторов работы¹, механизм фотохимического превращения заключается в передаче атома Н по макромолекуле полимера (миграция валентности по цепи):



Однако, учитывая достаточно надежные результаты исследований фотопревращения низкомолекулярных аллильных радикалов, вероятно, и в этом случае следует принять механизм межмолекулярного переноса атома водорода.

Так как предельное соотношение концентраций алкильных и аллильных радикалов не зависит от интенсивности света, можно сделать вывод, что устанавливается фотохимическое равновесие $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$, в котором константы скорости прямой и обратной реакции зависят от интенсивности света, т. е. превращение алкил — аллил также является фотохимической реакцией. Этот результат противоречит данным по кинетике фотохимических превращений аллильных радикалов в полипропилене (ПП)²⁹. В ПП скорость фотопревращения аллильных радикалов в алкильные не зависит от температуры и линейно зависит от интенсивности света. Как и в ПЭ, аллильные радикалы в ПП неполностью превращаются в алкильные, предельная концентрация которых подчиняется соотношению

$$[\dot{\text{R}}_{\text{алк.}}]_{\text{пред}} = \frac{k_1 I [\dot{\text{R}}]_0}{k_1 I + k_2}$$

где $[\dot{\text{R}}]_0$ — начальная концентрация радикалов, I — интенсивность света. Константа k_2 не зависит от интенсивности света, т. е. обратная реакция $\dot{\text{R}}_{\text{алк.}} \rightarrow \dot{\text{R}}_{\text{алл.}}$ не является фотохимической (в противоречии с предыдущим результатом).

Однако, если принять, что реакция $\dot{\text{R}}_{\text{алк.}} \rightarrow \dot{\text{R}}_{\text{алл.}}$ является темновой, то нужно допустить, что темновая реакция протекает с большой скоростью, сравнимой со скоростью фотохимической реакции $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}} \rightarrow \dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$ (это следует из того, что предельные концентрации $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}}$ и $\dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$ близки по величине). Предположение о том, что в момент фотохимического превращения $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}} \rightarrow \dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$ алкильный радикал имеет избыток колебательной энергии и потому снова и обратимо реагирует с образованием исходного аллильного радикала, также не обосновано и не может объяснить «запределывание» по концентрациям $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}}$ и $\dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$.

Таким образом, кинетика и механизм фотохимических превращений $\dot{\text{R}}_{\text{алл.}} \rightleftharpoons \dot{\text{R}}_{\text{алк.}}$ исследованы недостаточно. Вероятно, и прямая, и обратная реакции включают фотохимические стадии. В пользу этого свидетельствует то, что при более высокой температуре (выше 170 К) под действием света происходит полная фоторекомбинация аллильных радикалов (по реакции второго порядка)²⁹. Очевидно, что рекомбинация происходит путем фотоиндуцированной эстафетной передачи валентности с участием алкильных радикалов.


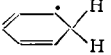
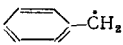
2. Полиеновые радикалы

В полиеновых радикалах энергия низшего возбужденного состояния ($\pi - \pi^*$ -переход) зависит от числа π -электронов в радикале³⁹:

$$h\nu = 4\beta \sin \frac{\pi}{2(N+1)}$$

где N — число π -электронов в радикале, β -резонансный интеграл. Очевидно, что с увеличением числа π -электронов в радикале полосы поглощения должны сдвигаться в длинноволновую область. Для некоторых сопряженных радикалов эти данные приведены в табл. 1.

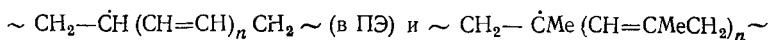
ТАБЛИЦА 1
Спектры поглощения некоторых сопряженных радикалов

Радикал	Матрица	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	Ссылки на литературу
$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	аллилхлорид в 3-МП, аллилбромид в циклогексане	232, 225, 220	3, 6, 13
Аллильный	ПП	255	2, 30, 31
	ПЭ	258	2, 30—32
Диенильный	ПП	310	2, 30—32
	ПЭ	285	2, 30—32
Триенильный	ПП	368	2, 30—32
	ПЭ	323	2, 30—32
Тетраенильный	ПЭ	359	2, 30—32
Пентаенильный	ПЭ	396	2, 30—32
	Циклогексан	338	33
	Бензол	315	5, 34, 35
	Толуол	310	34, 36—38

* Приведены $\lambda_{\text{макс.}}$ только сильных полос поглощения радикалов.

Положения электронных уровней мало чувствительны к σ -заместителям. Например, замещение атомов H в аллильном радикале смещает максимумы коротковолновой полосы на 10—12 нм⁵. Различные заместители (Cl, Br, OH, алкил и т. д.) мало изменяют положение электронных уровней бензильного и циклогексадиенильного радикалов^{34, 37—39}.

Фотохимические превращения полиенильных радикалов более подробно изучены в ПЭ и ПП. Такие радикалы общей формулы



(в ПП) образуются при радиационной обработке полимеров большими дозами облучения ($\sim 100 \text{ Mrad}$ и больше), причем с увеличением дозы возрастает число полиеновых радикалов с большим значением n . Спектры ЭПР полиеновых радикалов представляют собой одиночную синглетную линию, которая сужается с увеличением цепи сопряжения.

В процессе фотохимического превращения уменьшается энергия сопряжения π -системы²⁹. С увеличением длины сопряженной цепи разность энергии сопряжения полиенового радикала и полиеновой молекулярной цепи растет по абсолютной величине. Вычисленная методом МО

Хюккеля, эта разность ΔG описывается уравнением

$$\Delta G = 2\pi \left[\sin^{-1} \frac{\pi}{2n} - \operatorname{ctg} \frac{\pi}{2(n+1)} \right].$$

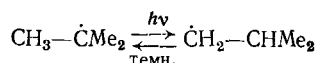
Из него следует, что существует некоторое критическое значение n в полиеновом радикале, при котором энергия поглощенного кванта света оказывается недостаточной, чтобы компенсировать разность энергии сопряжения полиенового радикала и полиеновой цепочки. Расчет показывает, что уже при $n > 5$ процесс фотопревращения полиеновых радикалов становится энергетически невыгодным, и полиеновые радикалы не должны превращаться в алкильные.

Для экспериментального определения длины волны света, начиная с которой происходит превращение полиеновых радикалов, γ -облученные образцы ПП облучали при 77 К через различные светофильтры. Заметное изменение спектра ЭПР было обнаружено при $\lambda \geq 380$ нм. Под действием более коротковолнового света спектр ЭПР становится лучше разрешенным. Длина волны 380 нм является, по-видимому, граничной; она соответствует поглощению полиенового радикала с $n=3$ ($\lambda_{\text{макс.}} = 385$ нм). С увеличением дозы облучения количество полиеновых радикалов с $n > 3$ растет; соответственно уменьшается доля радикалов с $n \leq 3$, которые способны превращаться в алкильные. При дозах облучения свыше 500 Мрад фотопревращения полиеновых радикалов не наблюдалось. По-видимому, это связано с тем, что при таких дозах в значительных концентрациях образуются полиеновые радикалы с $n \geq 5$.

3. Алкильные радикалы

Неспаренный электрон в алкильных радикалах занимает p -орбиталь атома углерода; его энергетический уровень расположен между уровнями σ и σ^* . Электронно-возбужденные состояния радикалов могут получаться при переходах $\pi - \sigma^*$ и $\sigma - \pi^*$, где σ и σ^* — связывающая и разрыхляющая орбитали σ -связей. Эти переходы являются запрещенными по симметрии, и соответствующие полосы поглощения слабые. Однако, для некоторых алкильных радикалов они были обнаружены. Так, при импульсном фотолизе HgMe_2 ^{40, 41} был получен спектр радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Самая длинноволновая полоса поглощения радикала расположена вблизи 216 нм. Предполагается, что в основном и в возбужденном состоянии радикал имеет плоскую конфигурацию (sp^2 -гибридизация). Слабые полосы поглощения были также обнаружены в других алкильных радикалах^{42–44}. Таким образом, алкильные радикалы поглощают свет в области 200–240 нм.

При фотовозбуждении алкильные радикалы могут диссоциировать, изомеризоваться, либо вступать в реакции замещения. Была изучена фотоиндуцированная изомеризация *трет*-бутильного радикала в изобутильный в γ -облученном изобутилбромиде. Спектр ЭПР *трет*-бутильного радикала состоит из 10 линий с константой расщепления 25 э и биномиальным распределением интенсивностей. При облучении УФ-светом при 77 К спектр превращается в пятилинейчатый, т. е. *трет*-бутильный радикал изомеризуется в изобутильный:



Обратная реакция является темновой.

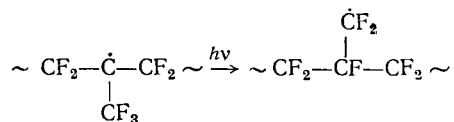
Известно⁴⁵, что *трет*-бутильный катион имеет сильную полосу поглощения при 290–295 нм. На основании свойств молекулярных орбита-

лей можно полагать, что *трет*-бутильный радикал также имеет УФ-поглощение при 290 нм, которое вызывает фотоиндуцированную изомеризацию.

В изобутилене⁴³ при γ -облучении обнаружен спектр ЭПР изобутильных радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—CHMe}_2$ и синглетная линия, которую авторы приписывают 2-метилаллильному радикалу $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—CMe=CH}_2$. Под действием света ($\lambda > 340$ нм) образуется *трет*-бутильный радикал, появление которого связано с реакцией электронно-возбужденного аллильного радикала с молекулами матрицы. При последующем облучении более коротковолновым светом ($\lambda \leq 340$ нм) *трет*-бутильный радикал изомеризуется в изобутильный.

При γ -облучении сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом⁴⁶ зарегистрирован спектр ЭПР из 8 линий СТС с расщеплением 29 э, принадлежащий радикалу $\sim\text{CF}_2\text{—}\dot{\text{C}}(\text{CF}_3)\text{—CF}_2\sim$. Этот радикал поглощает свет с $\lambda_{\text{макс.}} = 265$ нм, превращаясь в радикал

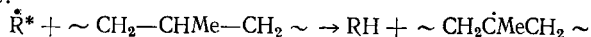
$\sim\text{CF}_2\text{—}\overset{\text{CF}_2}{\underset{|}{\dot{\text{C}}}}\text{—CF}_2\sim$, спектр которого состоит из трех линий (центрального синглета и двух крайних компонент, расщепление между которыми составляет ~ 450 э). Предполагается, что превращение происходит путем изомеризации возбужденного радикала по схеме:



Аналогичные превращения радикалов наблюдались в полипропилене⁴³ и объясняются также изомеризацией.

Серьезной трудностью обсуждавшихся выше работ является отсутствие надежной и однозначной интерпретации спектров ЭПР радикалов в твердых матрицах. В γ -облученных веществах наряду с алкильными радикалами образуются и аллильные, и не исключено, что их реакции маскируют результаты фотохимических превращений алкильных радикалов. Кроме того, фотопревращения алкильных радикалов, которые представляются как изомеризация, могут быть интерпретированы как межмолекулярная передача атома водорода. Поэтому, хотя существование фотохимической изомеризации в принципе возможно, оно нуждается в дополнительных обоснованиях.

Как уже указывалось выше, при $\pi\text{—}\sigma^*$ -возбуждении алкильных радикалов возможен фотохимический распад радикалов. Ряд работ^{47, 48} подтверждают это предположение. Так, при фотолизе ПП в присутствии азотокисных радикалов⁴⁸ наряду с кинетикой гибели азотокисных радикалов исследовали также состав и кинетику накопления газовых продуктов фотолиза. В газовых продуктах обнаружены углеводороды — метан, этан, пропан, пропилен, изобутилен. В присутствии азотокисных радикалов увеличивается (примерно в 250 раз) выход метана, тогда как выход других продуктов мало зависит от присутствия азотокисных радикалов. При этом фотохимический распад азотокисных радикалов не сопровождается образованием из них метильных радикалов. Очевидно, что интенсивное образование метана обусловлено фотохимическим распадом макрорадикалов полипропилена. Последние образуются по следующей схеме:



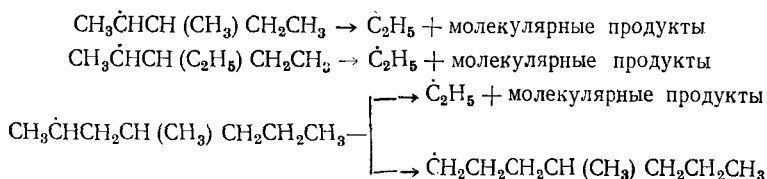
где $\dot{\text{R}}^*$ — электронно-возбужденный азотокисный радикал.

Распад серединных радикалов происходит при поглощении макро-радикалами кванта света. Такой электронно-возбужденный радикал может распадаться по любой из трех С—С-связей вблизи локализованной свободной валентности. Однако распад по двум из них приводит к образованию концевых макрорадикалов, тогда как распад по третьей связи дает CH_3 . Концевые радикалы с высокой вероятностью рекомбинируют в клетке, тогда как легкий радикал CH_3 диффундирует в объем, превращаясь в метан. Образующийся бирадикал $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$ в результате реакции с полимером превращается в радикал $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$; одновременно генерируется радикал $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{Me}-\text{CH}_2\sim$. Спектры поглощения алкильных радикалов в ПП не известны; можно полагать, что они поглощают в той же области, что и трет-бутильные радикалы. Аналогичный вывод о фотохимическом распаде алкильных радикалов в ПП сделан в работе⁴⁹.

При фотолизе изотактического ПП⁴⁷ при $260 < \lambda < 360$ нм в спектре ЭПР наблюдается серединный радикал $\sim\text{CHMe}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHMe}\sim$. Под действием света с $\lambda < 270$ нм этот радикал превращается в метильный. Подобная реакция наблюдается также в полиизобутилене.

По-видимому, в обоих случаях образование метильных радикалов происходит при распаде алкильных радикалов в возбужденном состоянии с занятыми разрыхляющими σ^* -орбиталями. При этом наряду с распадом связей С—Ме в радикале происходит распад и других связей С—С при α -атоме углерода с разрывом макромолекул. Однако, вследствие клеточных эффектов эти процессы менее существенны, тогда как метильный радикал сравнительно легко покидает первичную клетку и избегает рекомбинации.

Действие света с $240 < \lambda < 270$ нм при 77 К на радикалы в γ -облученных 3-метилпентане, 3-этилпентане, 3-метилгептане и 4-метилгептане также вызывает их распад и изомеризацию⁵⁰:

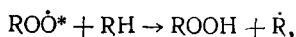


Среди газовых продуктов, образующихся при фотолизе радикалов, обнаружены значительные количества этана⁵⁰.

4. Перекисные радикалы

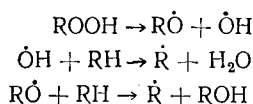
Перекисные радикалы поглощают свет в полосе 240—280 нм^{51, 52}. Такое поглощение обусловлено переходом электрона с n -орбитали атома кислорода на разрыхляющую π^* -орбиталь ($n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение).

В γ -облученном полипропилене при контакте аллильных и полиеновых радикалов с кислородом образуются перекисные радикалы^{53, 54}. Спектры ЭПР этих радикалов идентичны; они представляют собой асимметричную линию, обусловленную анизотропией g -фактора. Под действием света с $\lambda > 280$ нм перекисные радикалы превращаются в алкильные; при этом общая концентрация радикалов не изменяется. Кинетика исчезновения перекисных радикалов описывается кинетическим уравнением первого порядка



причем скорость этой реакции не зависит от температуры. Под действи-

ем коротковолнового света ($\lambda \leq 280$ нм) образующаяся гидроперекись диссоциирует с образованием свободных радикалов⁵⁵:



В результате экспериментально наблюдаемая общая концентрация радикалов увеличивается почти в три раза. В присутствии кислорода, когда алкильные радикалы непрерывно превращаются в перекисные, совокупность таких процессов приводит к цепному процессу с вырожденным фотохимическим разветвлением.

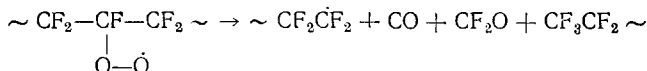
Следствием фотохимических реакций перекисных радикалов является резкое увеличение скорости привитой полимеризации; так, при интенсивности света 10^{15} квант/см²·сек ($\lambda < 300$ нм) константа скорости увеличивается на два порядка по сравнению с константой скорости темновой реакции.

При окислении политетрафторэтилена (ПТФЭ), предварительно облученного в вакууме при 300 К, образуются срединные перекисные радикалы

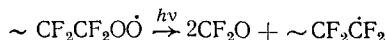


Под действием света ($\lambda < 280$ нм) эти

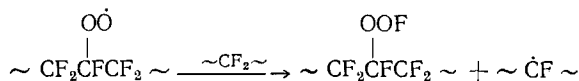
радикалы превращаются в концевые фторалкильные^{57, 58}. Скорость такого превращения подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, эффективная энергия активации составляет ~ 1 ккал/моль⁵⁷. Предполагается следующая схема превращения:



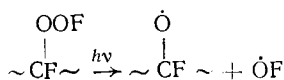
Этот процесс сопровождается деструкцией полимерной цепи; газообразные продукты фотолиза (CO, CF₂O) были идентифицированы масс-спектрометрически⁵⁹. В атмосфере кислорода концевой аллильный радикал ПТФЭ окисляется, превращаясь в перекисный концевой радикал $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O}\dot{\text{O}}$, спектр ЭПР которого при 77 К полностью совпадает со спектром срединного перекисного радикала⁶⁰⁻⁶². При освещении в вакууме этот радикал превращается в исходный концевой фторалкильный радикал. Скорость превращения описывается кинетическим уравнением первого порядка с эффективной энергией активации $\sim 2-3$ ккал/моль. Квантовый выход гибели перекисных радикалов близок к единице. Предполагается⁶², что концевые перекисные радикалы ПТФЭ превращаются в концевые алкильные следующим образом:



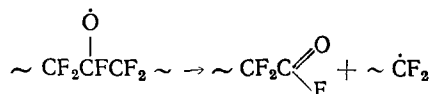
Детальный механизм фотопревращений перекисных радикалов в ПТФЭ неизвестен. Однако, можно полагать, что как и в ПП, первой стадией является превращение перекисного радикала в электронно-возбужденном $n - \pi^*$ -состоянии в перекись по схеме



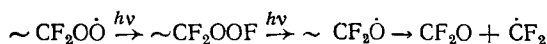
Фторсодержащая перекись, по-видимому, неустойчива и разлагается фотохимически более длинноволновым светом, чем гидроперекись ПП:



Дальнейший фотораспад оксирадикала приводит к образованию концевго радикала:



Аналогичным путем распадаются, по-видимому, и концевые перекисные радикалы:



В присутствии кислорода совокупность этих реакций приводит к цепному разветвленному процессу, который сопровождается перемещением свободной валентности по эстафетному механизму и рекомбинацией радикалов. Фотоиндуцированная рекомбинация перекисных радикалов в ПТФЭ действительно наблюдалась. На основании анализа ионов фтора, образующихся при гидролизе газообразных продуктов фотолиза перекисных радикалов, установлено, что на один исчезнувший перекисный радикал выделяется от 50 до 90 ионов фтора⁶². Этот результат подтверждает цепной механизм фотохимических превращений перекисных радикалов.

Однако реакция $\dot{\text{R}}\text{O}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \dot{\text{R}}$, по-видимому, не является единственно возможным путем гибели возбужденных перекисных радикалов. Не исключен также распад радикалов, например, по схеме $\dot{\text{R}}\text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{O}_2$ или по другим механизмам⁶³; определенности и ясности здесь пока нет.

5. Радикалы спиртов, эфиров и карбонильных соединений

В спиртовых и эфирных радикалах $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OR}_3$ (где R_1 , R_2 и R_3 — атомы H или алкильные группы) электроны неподеленной пары атома кислорода участвуют в сопряжении с неспаренным π -электроном атома углерода, поэтому спектры поглощения этих радикалов сдвинуты в красную область по сравнению со спектрами алкильных радикалов и молекул спиртов и эфиров. Ниже приведены максимумы полос поглощения некоторых спиртовых радикалов.

Радикал	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ н.м.}$	Ссылки на литературу
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	223	64,65
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$	231	65,66
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HON}$	250	65
$\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{HON}$	244	65
$\text{C}_4\text{H}_9\dot{\text{C}}\text{HON}$	263	65
$\text{C}_6\text{H}_{11}\dot{\text{C}}\text{HON}$	322	65
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}$	250—400	67

Красная граница поглощения спиртовых и эфирных радикалов лежит вблизи 340 нм. Коэффициенты экстинкции сравнительно малы и составляют $\sim 700\text{—}900 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ ^{65, 66}. Сходство спектров оптического поглощения этих радикалов позволяет предположить, что при поглощении ими света возникают возбужденные состояния одинакового типа. Основываясь на результатах расчета методом CNDO радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ⁶⁸, электронную конфигурацию его основного состояния можно записать в виде следующей последовательности молекулярных орбита-

лей: $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^2 (5\sigma)^2 (2\pi)^4$; неспаренный электрон находится на π -орбитали (80% на атоме углерода и 20% — на атоме кислорода). За наблюдаемое оптическое поглощение радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в области с $\lambda < 340$ нм ответственен переход неспаренного электрона с орбитали (2π) на нижнюю вакантную орбиталь (6σ) . Переход $2\pi \rightarrow 6\sigma$ является запрещенным по симметрии, что согласуется с низким коэффициентом экстинкции радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в области 200—350 нм. Очевидно, подобные электронные переходы имеют место и в других радикалах спиртов и эфиров. Основными фотохимическими реакциями этих радикалов является их фотодиссоциация, механизм которой будет рассмотрен ниже.

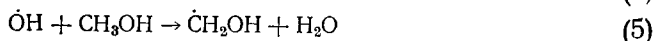
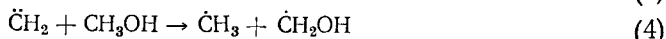
Фотохимические реакции радикалов спиртов и эфиров являются предметом многочисленных исследований⁶⁹⁻⁹⁸. Первичные радикалы в спиртах и эфирах образуются либо при γ -облучении, либо при фотолизе в присутствии различных добавок (перекиси, ароматические соединения, стабильные радикалы и т. д.). Наряду с радикалами, во всех спиртах и эфирах после γ -облучения стабилизируются электроны, имеющие синглетный спектр ЭПР ($g \approx 2,0015$); им принадлежит сильное оптическое поглощение в области 500—600 нм⁶⁵. Под действием видимого света ($\lambda > 500$ нм) они легко уничтожаются, и остаются только спиртовые радикалы.

Свет с $\lambda < 320$ —350 нм индуцирует превращения первичных спиртовых радикалов во вторичные. Рассмотрим их на примере фотолиза радикалов метанола. Наиболее детально фотолиз радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ изучался в работе⁷⁶. При действии полного света ртутной лампы на растворы H_2O_2 и C_6H_6 в метаноле при 77 К в спектре ЭПР были зарегистрированы радикалы $\dot{\text{HCO}}$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. В темноте концентрация $\dot{\text{HCO}}$ не изменялась, а радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ погибали по реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$. При повторном включении света в спектре ЭПР вновь наблюдались радикалы $\dot{\text{HCO}}$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Радикал $\dot{\text{HCO}}$ погибает под действием света с $\lambda > 320$ нм по реакции диссоциации:

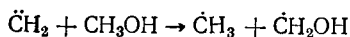
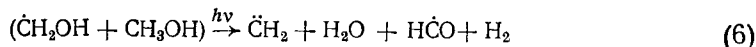


В результате второй реакции наблюдается небольшое увеличение концентрации $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$.

Масс-спектрометрический анализ газовых продуктов фотолиза показал наличие H_2 (57%), CO (26%), CH_4 (17%), причем состав продуктов не зависел от времени облучения. Авторами⁷⁶ предложены два механизма фотолиза $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$. Первый связан с разрывом связи $\text{C}-\text{O}$ в радикале и предполагает следующую последовательность реакций:



По второму механизму предполагается, что свет поглощает комплекс радикала с молекулой:



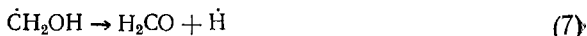
Оба механизма описывают цепной процесс с фотохимическим развет-

влением: из одной погибшей парамагнитной частицы получаются три. Оба механизма предполагают диссоциацию с образованием карбена $\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

С выводом о разветвленном цепном механизме фотолиза $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ не согласуются результаты работ^{64, 79}, в которых эти радикалы получали радиоллизом замороженного метанола. В этих случаях при действии УФ-света происходило уменьшение концентрации $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ и образование радикалов $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$, но общее количество радикалов не изменялось.

При фотолизе радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ⁶⁸ наблюдали уменьшение общей концентрации парамагнитных частиц, откуда авторы заключили, что реакции (3) и (6) не являются ответственными за образование $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, поскольку их результатом должно быть увеличение общего количества радикалов.

Основным фотохимическим процессом при фотолизе $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, по мнению авторов работы⁹⁴, является диссоциация радикалов по связи $\text{O}-\text{H}$:

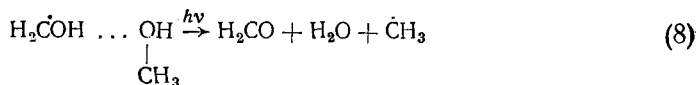


В пользу этого механизма свидетельствует наибольший выход H_2 в продуктах фотолиза радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ по сравнению с другими продуктами, а также тот факт, что при фотолизе $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в присутствии этилена — акцептора атомов H — наблюдаются в большом количестве радикалы присоединения $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, а скорость гибели $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ сильно увеличивается за счет подавления конкурирующей реакции (2).

Энергетически диссоциация связи $\text{O}-\text{H}$ в радикале $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ выгодна: ее энергия составляет менее 1,5 эв. Расчет радикала по методу CNDO⁶⁸ также показывает, что при возбуждении π -электрона на низшую вакантную σ -орбиталь порядок связи $\text{O}-\text{H}$ уменьшается, т. е. связь ослабляется, так как эта σ -орбиталь является разрыхляющей по отношению к связи $\text{O}-\text{H}$.

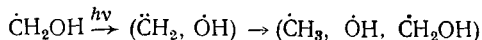
Итак, диссоциация связи $\text{O}-\text{H}$ при $\pi-\sigma^*$ -возбуждении радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ является одним из главных механизмов превращения радикала. Другие пути превращения радикала, ведущие к образованию $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, гораздо менее определены и однозначны.

В настоящее время предложены два механизма образования метила при возбуждении $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$. Первый — диссоциация радикала по связи $\text{C}-\text{O}$ — был рассмотрен выше, второй был предложен в работе⁶⁸ и предполагает распад по схеме:



Важная роль в этом механизме отводится водородной связи радикала с соседней молекулой спирта.

Первый путь должен приводить к «размножению» радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, так как фотолиз $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ является цепным процессом с вырожденным фотохимическим разветвлением. Тот факт, что при фотолизе $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ такое «размножение» часто не наблюдается, на первый взгляд противоречит первому механизму. Однако надо иметь в виду, что согласно схеме фотолиза



образуется три радикала в одной «клетке» и потому вероятность ре-

комбинации любой пары радикалов велика, так что вероятность вырожденного разветвления (т. е. фактор «размножения» радикалов) мала. Если она меньше вероятности гибели радикалов за счет рекомбинации в объеме, то будет наблюдаться уменьшение концентрации радикалов при фотолизе. Поэтому отсутствие «размножения» радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ при фотолизе еще не является аргументом против первого механизма.

Энергия связи C—O в основном состоянии радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ составляет 3,6 эв. Однако, как показывает расчет по методу CNDO⁶⁸, при $\pi-\sigma^*$ -возбуждении радикала эта связь упрочняется, порядок ее увеличивается от 0,40 (в основном состоянии) до 0,80. Упрочнение связи C—O происходит также при депротонизации радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, т. е. когда он превращается в $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}^-$ (в щелочных средах). В согласии с этим выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ при фотолизе $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в щелочных средах уменьшается. Эти наблюдения не согласуются с первым механизмом.

Второй механизм не противоречит приведенным фактам и формально вполне удовлетворительно объясняет состав продуктов фотолиза. Трудность осуществления этого механизма состоит на наш взгляд в том, что области возбуждения и реализации энергии возбуждения весьма удалены в молекулярной системе $\text{CH}_2\text{OH}\dots\text{OH}$.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

трудно представить, как возбуждение фрагмента $\text{CH}_2\text{—O}$ в радикале приведет к диссоциации связи C—O в молекуле спирта. Мало вероятно, чтобы весь этот процесс происходил в один элементарный акт. Возможно, правда, что энергия возбуждения с радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ передается на триплетный уровень молекулы спирта с последующей диссоциацией ее, но вероятность такого запрещенного по спине процесса трудно оценить. Таким образом, вопрос о механизме образования радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ при фотолизе $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ остается пока открытым.

При фотолизе радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ в этиловом спирте образуются радикалы $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ ^{79, 80, 82, 88} и $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$ (они дают интенсивный асимметричный синглет в спектре ЭПР). В продуктах фотолиза обнаружены H_2 , CH_4 , CO , C_2H_6 , H_2O и ацетальдегид^{80, 94}. Основной путь фотохимического превращения радикалов $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HON}$ состоит в распаде по связи O—H с образованием ацетальдегида и атома водорода:



Водород является главным продуктом фотолиза спиртовых радикалов и образуется он в основном по реакции (9). Этот вывод подтверждается фотолизом $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HON}$ при различных рН среды: в щелочных средах, где радикал находится в форме аниона CH_3CHO^- , выход водорода намного меньше, чем в кислых средах. По начальным скоростям накопления H_2 был оценен квантовый выход реакции (9), равный $0,3 \pm 0,2$ ⁶⁸.

Скорость образования H_2 в этаноле гораздо больше скорости гибели $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HON}$, т. е. фотолиз радикалов является цепным процессом, в котором чередуются фотохимические стадии продолжения цепи (реакция (9)) и темновые стадии регенерации исходного радикала:



Обрыв цепей происходит в основном путем рекомбинации радикалов.

В реакции (9) образуется ацетальдегид, при фотодиссоциации которого появляются ацильные радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$. Помимо $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$, при

фотолизе спиртовых радикалов наблюдаются также метильные радикалы. Они образуются при фотодиссоциации радикала $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$, а не путем разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ в спиртовом радикале по схеме



которая обсуждалась в ряде работ^{73, 82}. Действительно, метан в продуктах реакции был обнаружен только после разрушения видимым светом радикалов $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$ ⁶⁸.

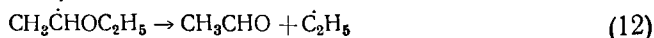
Образование радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ при фотолизе спиртовых радикалов может происходить по двум механизмам (реакции (3), (4) и (8)), которые обсуждались выше. Квантовый выход образования $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ равен $0,03 \pm 0,02$, т. е. на порядок меньше квантового выхода основной реакции (9).

При фотолизе спиртовых радикалов в дейтерозамещенных этанолах⁷⁸ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$, $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$ образуются радикалы $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{D}_2$, $\text{CD}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{CD}_3\dot{\text{C}}\text{D}_2$, соответственно. Однако, эти результаты не позволяют сделать однозначный выбор механизма их образования.

При фотолизе первичных радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}$ в изопропиловом спирте образуется $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ ^{67, 79, 99}; радикалы RCO не появляются. Основные продукты фотолиза — H_2 , C_3H_8 и ацетон^{68, 98}. Фотолиз первичных радикалов происходит по такому же механизму, как и в случае других спиртов. В отличие от спиртов нормального строения, здесь образуется ацетон, а не альдегид. Поскольку альдегиды являются предшественниками радикалов RCO , то вполне естественно их отсутствие при фотолизе $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}$ в изопропанолe.

При длительном фотолизе радикалов $(\text{CH}_3)_2(\dot{\text{C}}\text{H}_2)\text{CON}$ в *трет*-бутаноле^{68, 73, 84, 98} новые радикалы не образуются, газовые продукты также не были обнаружены. Устойчивость этих радикалов к УФ-свету ($\lambda = 310 \text{ нм}$) объясняется отсутствием оптического поглощения этих парамагнитных частиц в области $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ ¹⁰⁰.

Фотолиз первичных радикалов $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$ диэтилового эфира приводит к образованию радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$ ^{68, 82}. Основным продуктом фотолиза является этан; молекулярный водород не образуется. Это означает, что основным механизмом фотолиза радикалов является их распад по связи $\text{C}-\text{O}$ в β -положении:



Таким образом, и природа возбужденного состояния радикала, и механизм его распада сохраняются такими же, как и в случае спиртовых радикалов. Одинаковы даже квантовые выходы реакции (12) и (9); они составляют $0,3 \pm 0,2$ ⁶⁸. Как и в этиловом спирте, при диссоциации ацетальдегида образуются ацильные радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$, из которых образуется $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Метан появляется (как и в этаноле) после действия видимого света на радикал $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{O}$.

Скорости изменения спектров ЭПР при действии света на радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$ в щелочных и кислых растворах эфира такие же, как и в самом эфире. Этот факт показывает, что радикал $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$ не участвует в реакциях протонизации и депротонизации (в отличие от спиртовых радикалов, см. выше).

При действии света на радикалы $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HOC}_3\text{H}_7$ дипропилового эфира наблюдались радикалы $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ⁶⁸; последние под действи-

ем видимого света разрушаются с образованием радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$. В газовых продуктах фотолиза обнаружены H_2 , C_2H_6 и C_3H_8 . Очевидно, что и в этом случае фотолиз радикалов протекает по механизму распада связи в β -положении по отношению к атому с неспаренным электроном.

В диизопропиловом эфире при фотолизе первичных радикалов $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OCHMe}_2$ образуются радикалы $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ ⁶⁸. При выдерживании в темноте при 77 К происходит регенерация исходных радикалов. Как и в других эфирах, H_2 не образуется. В отличие от эфиров нормального строения здесь, как и в изопропиловом спирте, образуется ацетон, а не альдегид. Поэтому радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ при фотолизе $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OCHMe}_2$ отсутствуют.

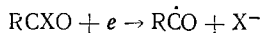
При фотолизе спиртов и эфиров нормального строения наряду с алкильными радикалами $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ в спектре ЭПР появляется также одиночная асимметричная линия, интенсивность которой под действием света с $\lambda > 500$ нм уменьшается; при этом появляются алкильные радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

Интерпретация синглетной линии весьма противоречива. Многие авторы^{75, 79, 80, 86, 88, 93} приписывают ее алкоксильным радикалам $\text{R}\dot{\text{O}}$, которые образуются либо при изомеризации радикалов $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HON}$, либо при отрыве гидроксильного атома водорода от RON . Оба эти процесса маловероятны. Более вероятно считать^{68, 82, 92, 94}, что одиночная линия принадлежит ацильным радикалам $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$, которые являются производными формильного радикала $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$.

Имеется много общего в фотохимическом поведении частиц, ответственных за синглетную линию, и радикала $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$. Ацильные радикалы, подобно радикалу $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$, поглощают свет в области 400—650 нм. Ниже приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах поглощения некоторых ацильных радикалов в γ -облученных ацилхлоридах в метилтетрагидрофуране при 77 К⁹⁰:

Радикал	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	340, 500, 540
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$	330, 480, 540
$\text{PhCH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$	320, 510, 550
$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$	320, 450
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$	400, 500, 550

В радикале $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ угол между связями равен $\sim 120^\circ$, их основное состояние является сильно изогнутым, а неспаренный электрон локализован на sp^2 -гибридной орбите атома углерода^{101, 102}; g -фактор их равен 2,0008. Ацильные радикалы были получены в результате диссоциативного присоединения электронов к молекулам хлоранидридов кислот при γ -облучении⁹⁰:



их g -фактор равен 2,0010; $a_{\alpha-\text{H}} = 5,1$ э. Ацильные радикалы — σ -электронные радикалы; как и в $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$, неспаренный электрон локализован на sp^2 -гибридной орбитали атома углерода; плотность неспаренного электрона на нем составляет 52%¹⁰³. Вероятно, для ацильных радикалов $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ слабое поглощение в области 400—650 нм обусловлено переходом из состояния, в котором угол CCO близок к 120° , в состояние, в котором он равен 180° . В случае $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ это соответствует возбуждению электро-

на с однократно заполненной σ -орбитали на нижнюю вакантную π -орбиталь⁶⁸.

При $\sigma \rightarrow \pi^*$ -возбуждении ацильные радикалы, как и радикалы $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$, диссоциируют с образованием окиси углерода и радикалов $\dot{\text{R}}$. Энергия диссоциации

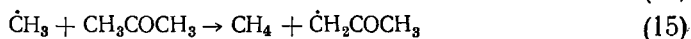
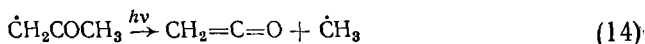


равна $\sim 0,5 \text{ эв}$ ¹⁰⁴. Окись углерода обратимо присоединяется в темноте к первичным спиртовым и эфирным радикалам с образованием соответствующих ацильных радикалов $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{RCHON} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{RCHOR} \end{array}$ ^{68,92}. Под дей-

ствием видимого света последние вновь распадаются с образованием исходных радикалов.

При 77 К в γ -облученном ацетоне стабилизируются радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COMe}$ ¹⁰⁵. Действие света с $\lambda < 340 \text{ нм}$ вызывает снижение их концентрации и появление линий метильного радикала^{105–107}. При малых степенях превращения общая концентрация радикалов почти не уменьшается. Одновременно с метильным радикалом наблюдалась одиночная линия ЭПР, интенсивность которой линейно возрастала со временем.

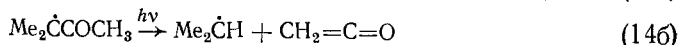
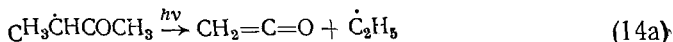
Был предложен следующий механизм фотопревращений¹⁰⁷:



Одиночная линия не была идентифицирована, она не чувствительна ни к видимому, ни к УФ-свету.

На основании изучения зависимости скорости накопления метильных радикалов от длины волны возбуждающего света получен спектр действия света на ацетонильный радикал¹⁰⁶, который практически совпадает со спектром поглощения ацетона (280–340 нм). Однако, трудно заключить, сам ли ацетонильный радикал поглощает свет в этой области, либо происходит передача энергии от возбужденной молекулы ацетона к радикалу; при этом может возбуждаться более высокое электронное состояние радикала, в котором он диссоциирует. Эти предположения нуждаются в доказательствах.

Для радикалов, полученных из метилэтилкетона и изопропилкетона, фотопревращения аналогичны, т. е. как и в случае ацетона, при фотолизе ($\lambda \leq 340 \text{ нм}$) образуются метильные радикалы, а также алкильные¹⁰⁸:



Однако, если в реакции (14) можно допустить, что $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ образуется путем распада связи $\text{C}-\text{S}$ в β -положении, то в реакциях (14a) и (14б) этого предположить нельзя. Механизм их остается неясным; вряд ли они происходят в один элементарный акт.

Наряду с алкильными радикалами, при фотолизе радикалов метилэтилкетона и метилизопропилкетона в спектрах ЭПР появляется синглетная линия; авторы¹⁰⁸ справедливо приписывают ее ацильным радикалам $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$, которые при действии видимого света ($\lambda > 400 \text{ нм}$) разлагаются с образованием алкильных радикалов и окиси углерода (как и при фотолизе спиртов). Среди газовых продуктов фотолиза обнаружены H_2 , углеводороды и CO .

Радикалы монокарбоновых кислот и ангидридов поглощают свет в области $\lambda \leq 350$ нм. Максимумы полос поглощения и коэффициенты экстинкции приведены в табл. 2¹⁰⁹.

ТАБЛИЦА 2

Спектры поглощения радикалов монокарбоновых кислот

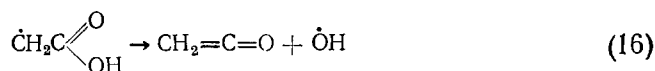
Кислота	pH	Радикал	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	$\epsilon, \text{ л/моль}\cdot\text{см}$
Уксусная	3	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$	320	650
	10	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$	350	800
Пропионовая	3	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$	300	700
	10	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOO}^-$	335	900
Масляная	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$	280	—
	9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOO}^-$	335	900
Триметилуксусная	3	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Me}_2\text{CCOOH}$	240	—
	9	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Me}_2\text{CCOO}^-$	240	1800

Радикалы $\dot{\text{C}}-\text{COOH}$ поглощают в более длинноволновой области, чем соответствующие кислоты. Этот эффект является следствием взаимодействия неспаренного электрона α -атома углерода с электронами соседней группы COOH . Радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Me}_2\text{CCOOH}$, в которых неспаренный электрон находится на β -атоме углерода, не поглощают свет с $\lambda > 300$ нм.

Из расчетов электронного состояния радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ методом CNDO^{68, 110} следует, что его возбужденное состояние получается при переходе электрона с дважды заполненной σ -орбитали на однократно заполненную π -орбиталь. При этом σ -связи в радикалах кислот и ангидридов ослабляются и легко диссоциируют. Действительно, как будет показано далее, такая диссоциация является основным механизмом фотопревращения радикалов.

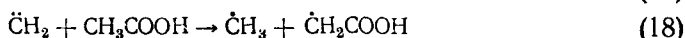
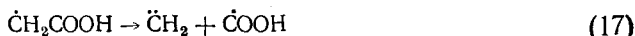
При действии света $300 < \lambda < 400$ нм на радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ в уксусной кислоте наблюдалась гибель этого радикала с одновременным возрастанием концентрации $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ^{109–111} и появлением в спектре ЭПР асимметричной синглетной линии. Парамагнитные частицы, ответственные за эту линию, погибают под действием света с $\lambda \geq 500$ нм, переходя количественно в радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$; несомненно, что этими частицами являются ацильные радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CO})\text{COOH}$. Основными газовыми продуктами фотолиза радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ являются CH_4 и CO_2 ¹¹⁰, которые получаются в равных количествах.

Основным фотохимическим процессом при фотолизе радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$, по мнению авторов¹¹⁰ является диссоциация радикалов по связи $\text{C}-\text{OH}$:



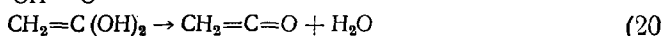
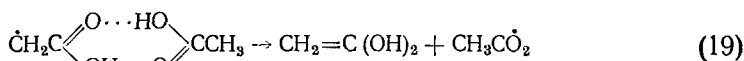
Энергетически диссоциация связи $\text{C}-\text{OH}$ в радикале $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ выгодна: ее энергия составляет $\sim 2,5$ эв. Расчет радикала по методу CNDO⁶⁸ также показывает, что при $\sigma-\pi^*$ -возбуждении порядок связи $\text{C}-\text{OH}$ уменьшается.

Можно полагать, что метил образуется по реакциям



Однако наиболее вероятным механизмом является, по-видимому, фотолиз кетена. Расчет по методу CNDO также показывает, что при $\sigma \rightarrow \pi^*$ -возбуждении происходит упрочнение связи С—С в радикале, порядок ее увеличивается от 0,45 (в основном состоянии) до 0,63, т. е. реакция (17) маловероятна.

Другой механизм образования метила предложен в работах ^{65, 68} и предполагает распад радикала по схеме:

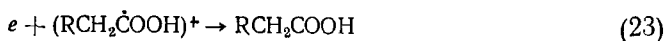
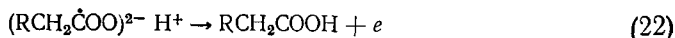


Важная роль в этом механизме отводится водородной связи радикала с соседней молекулой кислоты. Этот механизм подобен тому, который предлагался для фотолиза спиртовых радикалов; трудности его осуществления обсуждались выше.

В пропионовой кислоте радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ под действием света с $300 \leq \lambda < 400$ нм погибают и накапливаются радикалы $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ ¹¹⁰. Синглетной линии в спектрах ЭПР не наблюдается. Фотолиз заканчивается после полного перехода радикалов $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ в $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$; основные газовые продукты фотолиза — этан и CO_2 .

Образование радикала $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и накопление в газовых продуктах C_2H_6 и CO_2 находится в соответствии с механизмами, обсуждавшимися при фотолизе радикалов $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{OOH}$ уксусной кислоты. Отсутствие радикалов $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{COOH}$, по-видимому, можно объяснить жесткостью матрицы пропионовой кислоты, в которой практически не происходит образования CO из-за большой вероятности обратной реакции между продуктами диссоциации кетенов. Фотохимическое поведение радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ масляной кислоты¹¹⁰ аналогично поведению радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ в уксусной кислоте. Под действием света $300 < \lambda < 400$ нм концентрация первичных радикалов уменьшалась, появлялись радикалы $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7$. Как и в других кислотах, в продуктах фотолиза обнаружены C_3H_8 и CO_2 . Механизмы образования радикалов $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}(\dot{\text{C}}\text{O})\text{COOH}$, а также продуктов фотолиза, аналогичны обсуждавшимся ранее. Такие же превращения происходят с первичными радикалами $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ валерьяновой кислоты¹¹⁰.

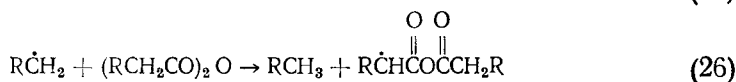
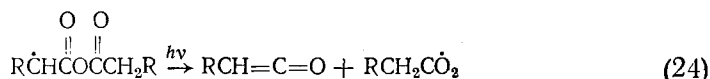
Несколько необычно фотохимическое поведение протонированных анион-радикалов кислот $(\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{OO})^{2-}$, которые получают при γ -облучении монокарбоновых кислот при 77 К¹¹². Эти радикалы под действием света с $\lambda \geq 380$ нм исчезают необратимо без образования других парамагнитных частиц. Механизм фотолиза заключается, по-видимому, в ионизации анион-радикалов с последующим захватом электронов положительными ионами:



При фотолизе не образуется других радикалов, следовательно, радикалы $(RCH_2\dot{C}OO)^{2-}H^+$ не диссоциируют, а рекомбинация $(R\dot{C}OO)^+$ и e объясняет уменьшение концентрации парамагнитных частиц при фотолизе.

В ангидридах монокарбоновых кислот после γ -облучения при 77 К стабилизируются радикалы
$$\begin{array}{c} R\dot{C}H-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array} \\ RCH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array} \end{array}$$
. Эти радикалы под дейст-

вием света с $300 < \lambda < 400$ нм диссоциируют аналогично радикалам кислот, т. е. с разрывом связи в β -положении:



Квантовый выход реакции (24) в уксусном ангидриде составляет $0,8 \pm \pm 0,2$ ¹¹³. В газовых продуктах фотолиза обнаружены углеводороды, CO_2 и CO . Образование углеводородов и CO_2 объясняется предложенной схемой, обнаружение в продуктах значительных количеств CO является доказательством образования кетенов, которые под действием света с $\lambda \geq 300$ нм эффективно разлагаются с образованием CO .

6. Радикалы аминов и амидов

При γ -облучении аминов образуются радикалы с отрывом атома Н у углерода в α -положении к гетероатому^{114, 115}. Сверхтонкая структура таких радикалов хорошо разрешена в матрице адамантана¹¹⁶.

В радикалах аминов, как и в радикалах спиртов, существует взаимодействие неспаренного электрона с электронами неподеленной пары на атоме азота. Оно приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения радикалов по сравнению с исходными молекулами¹¹⁷. В спектре поглощения радикалов аминов имеется интенсивная широкая полоса, длинноволновая граница которой лежит при $\lambda \leq 400$ нм. Ниже показана структура радикалов, полученных при γ -облучении аминов и последующем действии УФ-света, а также приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ полос поглощения радикалов.

Амин	Радикал после γ -облучения	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Радикалы, образующиеся при УФ-облучении
CH_3NH_2	$\dot{C}H_2NH_2$	230	$CH_2\dot{N}$
Me_2NH	$\dot{C}H_2NHCH_3$	—	$Me_2\dot{N}$
Me_3N	$\dot{C}H_2NMe_2$	260	$Me_2\dot{N}$, $\dot{C}H_3$
$C_2H_5NH_2$	$CH_3\dot{C}HNH_2$	240	\dot{C}_2H_5 , $CH_3CH=\dot{N}$
$(C_2H_5)_3N$	$CH_3\dot{C}HN(C_2H_5)_2$	250	\dot{C}_2H_5
$(C_2H_5)_2NH$	$CH_3\dot{C}HNHC_2H_5$	—	\dot{C}_2H_5

Наиболее вероятным фотохимическим процессом при возбуждении радикалов аминов является (как и в спиртовых радикалах) их фотодиссоциация с образованием различных продуктов.

Механизмы фотохимических превращений радикалов аминов слабо обоснованы. В ряде работ^{114, 115, 118} высказываются некоторые предпо-

ложения относительно фотохимической диссоциации связи N—R в радикалах $\text{>}\dot{\text{C}}\text{—NH—R}$ (где R=H, Me, C₂H₅ и т. д.). Разрыв связи N—R, по-видимому, является основной фотохимической реакцией радикалов аминов. Помимо этого, возможна также диссоциация связи C—N в радикале. Но вероятность такой реакции намного ниже, чем диссоциация N—R-связи в β-положении (по аналогии с радикалами спиртов, эфиров и других карбонильных соединений, рассмотренных в предыдущем разделе).

В аминах, как и в спиртах и эфирах, образующиеся при действии света активные радикалы (C $\dot{\text{H}}_3$, C $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, Me $\dot{\text{C}}_2\text{N}$, H) в темноте отрывают водород у молекул матрицы, при этом регенерируются исходные фотоактивные радикалы.

При γ-облучении солей аминов, в которых отсутствует неподеленная пара электронов (к ней присоединен протон), образуются радикалы

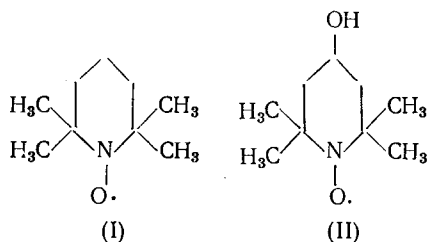
$\text{>}\dot{\text{C}}\text{NH}^+\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ при отрыве атома H от α-углеродного атома¹¹⁹. Под дей-

ствием света ($\lambda > 260 \text{ нм}$) не происходит фотодиссоциации радикалов, форма спектров ЭПР радикалов не изменяется, газовыделения не наблюдается. Это связано с тем фактом, что поглощение радикалов солей аминов, в которых отсутствует n—π-сопряжение, сдвинуто в коротковолновую область ($\lambda < 260 \text{ нм}$) по сравнению с поглощением соответствующих радикалов с неподеленной парой электронов. Поэтому радикалы типа $\text{>}\dot{\text{C}}\text{NH}^+\text{R}_1\text{R}_2$ ведут себя подобно алкильным радикалам.

III. Фотохимические реакции радикалов в жидкой фазе

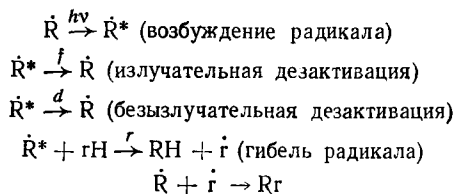
1. Азотокисные радикалы

Алифатические азотокисные радикалы типа



в основном состоянии не реагируют с углеводородами вплоть до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$, однако при возбуждении их в π—π*-полосе поглощения группы N—O ($\lambda_{\text{макс.}} = 240 \text{ нм}$, $\epsilon = 1500$) наблюдается гибель радикалов даже при сравнительно низкой температуре ($\sim 10^\circ\text{C}$)^{121, 122}. Основными продуктами фотолиза являются гидроксиламин и эфир — продукт рекомбинации азотокисных радикалов с алкильными¹²³. Выходы каждого из этих продуктов равны и составляют около 50%.

Кинетическую схему гибели радикала можно представить в следующем виде:



Скорость гибели радикалов при $\bar{\epsilon} [\dot{R}] l \ll 1$ определяется уравнением

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = \frac{2r [\text{rH}] n_0 \bar{\epsilon} l}{f + d + r [\text{rH}]} [\dot{R}]$$

или

$$\lg \frac{[\dot{R}]_0}{[\dot{R}]} = \frac{0,87r [\text{rH}] n_0 \bar{\epsilon} l}{f + d + r [\text{rH}]}$$

где n_0 — число падающих от источника фотохимически активных квантов, $\bar{\epsilon}$ — эффективный коэффициент экстинкции.

По уравнению были найдены¹²² значения квантовых выходов реакции $\gamma = \frac{r [\text{rH}]}{f + d + r [\text{rH}]}$, а из температурной зависимости $(f+d)/r$ (при условии, что $f+d$ слабо зависит от температуры) были определены энергии активации отрыва атома водорода от растворителей электронно-возбужденным радикалом (I). Эти данные приведены в табл. 3.

Высокие значения квантовых выходов и низкие значения энергий активации (энергия активации реакции радикала (I) в основном электронном состоянии равна 34 ккал/моль¹²⁴) показывают, что радикал (I) в электронно-возбужденном состоянии обладает высокой реакционной способностью.

ТАБЛИЦА 3

Значения квантовых выходов и энергии активации E в реакциях отрыва атома водорода электронно-возбужденным радикалом (I)¹²²

Растворитель	10° С	18° С	25° С	E , ккал/моль
Гептан	0,32	0,37	0,42	2,3
Толуол	0,51	0,61	0,68	2,5
Циклогексан	0,30	0,37	0,42	3,0
Вода	0,16	0,31	0,42	9,1

Тушение электронно-возбужденного состояния радикала (I) кислородом в гептане и воде и окисью азота в гептане¹²² подчиняется уравнению Штерна — Фольмера, из которого были найдены значения $k_q \tau$, где k_q — константа скорости тушения, τ — время жизни радикала. Константа k_q принималась равной константе скорости диффузионных встреч радикалов и определялась по уширению спектров ЭПР радикалов в присутствии кислорода и окиси азота¹²⁵. Найденные значения k_q и вычисленные значения τ приведены в табл. 4.

В спектре поглощения азотокисного радикала (I) имеется две полосы, соответствующие $\pi - \pi^*$ - и $n - \pi^*$ -возбуждениям¹²⁶. Из спектроскопии молекул известно, что наиболее устойчивым и долгоживущим является наинизшее возбужденное состояние и что безызлучательные переходы с верхних электронных и колебательных уровней на низший возбужденный происходят с высокой скоростью¹²⁷. В радикале (I) наинизшим возбужденным состоянием является $n - \pi^*$ -состояние. В работе¹²³ был определен дипольный момент радикала (I) в возбужденном состоянии по спектральным сдвигам $n - \pi^*$ -полосы поглощения в различных растворителях. Оказалось, что при возбуждении радикала происходит уменьшение его дипольного момента от 3,14 D в основном состоянии¹²⁸ до $1,0 \pm 0,8$ D в возбужденном состоянии. По-видимому, при $n - \pi^*$ -возбуждении происходит частичный перенос заряда с атома кислорода (из неподеленной пары электронов) на делокализованную π^* -

орбиталь. В результате на реакционном центре получается дефицит заряда, что должно явиться причиной высокой реакционной способности радикала (I) в электронно-возбужденном состоянии.

Кроме того, это состояние должно быть сравнительно долгоживущим, поскольку для реакции возбужденного радикала необходима энергия активации. Эти соображения согласуются с экспериментальными

ТАБЛИЦА 4

Значения k_q и τ для радикала I

Система	k_q , л/моль·сек	τ , сек
Гептан + O ₂	$1,6 \cdot 10^{10}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Вода + O ₂	$8,7 \cdot 10^{10}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Гептан + NO	—	$4,6 \cdot 10^{-8}$

ТАБЛИЦА 5

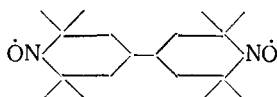
Квантовые выходы фотохимической гибели ДФПГ¹³⁰

Растворитель	$(f + d)/r$	Φ
Гексан	4,71	0,18
Толуол	3,16	0,24
Циклогексан	2,70	0,27
Метилциклогексан	1,77	0,36
Кумол	0,66	0,59

результатами. Очевидно, реакции отрыва атома водорода возбужденными азотокисными радикалами происходят в $n - \pi^*$ -состоянии.

Фотолиз радикалов (I) в твердой фазе протекает в соответствии с механизмом, рассмотренным для фотолиза этих радикалов в жидкой фазе⁴⁹.

Фотохимическое поведение бирадикала



(III)

представляет интерес в связи с тем, что в этом бирадикале имеется два реакционных центра, неспаренные электроны которых участвуют в обменных взаимодействиях при внутримолекулярных столкновениях. Оказалось, что квантовый выход реакции бирадикала не отличается от квантовых выходов реакции монорадикалов¹²¹, т. е. тушение, обусловленное внутримолекулярными столкновениями радикальных центров, несущественно. Это означает, что период τ_0 между этими столкновениями больше времени жизни возбужденного радикала τ , т. е. $\tau_0 > 10^{-8}$ сек.

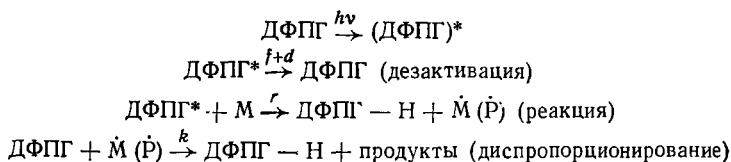
При фотолизе радикала (I) в плотном газе (этан под давлением 50 атм) оказалось, что время жизни электронно-возбужденного радикала возрастает по сравнению с жидкой фазой. Этот факт, по-видимому, обусловлен уменьшением скорости дезактивации $(f + d)$ радикала в газовой фазе по сравнению с жидкой.

2. Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ)

В электронном спектре ДФПГ имеется две полосы, соответствующие $\pi - \pi^*$ - и $n - \pi^*$ -переходам с $\lambda_{\text{макс.}}$ 330 и 528 нм¹²⁵. Как и в азотокисных радикалах, за фотохимическую активность ДФПГ вероятно ответственно $n - \pi^*$ -состояние.

Можно ожидать, что при $n - \pi^*$ -возбуждении возможным механизмом фотохимической гибели ДФПГ является реакция отрыва водорода от молекул растворителя. Это предположение подтверждается в целом ряде работ. Так, при фотолизе ДФПГ в метилметакрилате (ММА) и в растворах ММА в бензоле в отсутствие кислорода радикал количественно переходит в соответствующий гидразин¹²⁹. Кинетика реакции подчи-

няется уравнению первого порядка по радикалу и по ММА и описывается схемой:



Здесь $\dot{\text{Р}}$ — макрорадикал, который получается путем присоединения радикала $\dot{\text{М}}$ к мономеру. При 25°С $(f+d)/r = 2,3 \pm 1,1$ моль/л, т. е. квантовый выход реакции и реакционная способность возбужденного радикала высоки.

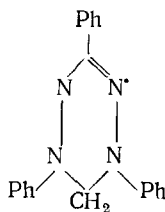
В присутствии O_2 кинетика реакции осложняется: гибель ДФПГ происходит по реакции нулевого порядка, гидразин образуется лишь в небольших количествах, найдены продукты окисления и распада радикала. Очевидно, в присутствии кислорода существенную роль играют реакции ДФПГ с участием перекисных радикалов ММА¹²⁹.

Фотолиз ДФПГ в различных углеводородах был исследован в работе¹³⁰. Гибель радикала в отсутствие кислорода подчиняется уравнению первого порядка, фотохимически активным является лишь свет в полосе 330 нм. Отношения констант $(f+d)/r$ и квантовые выходы реакции (ϕ) при 25°С приведены в табл. 5. Видно, что квантовые выходы реакции довольно высокие; имеется также корреляция квантового выхода с энергией разрываемой связи С—Н в углеводородах. Лимитирующей стадией реакции является отрыв атома водорода возбужденным радикалом.

Образование ДФПГ—Н происходит также при облучении ДФПГ в длинноволновой полосе поглощения в уксусной кислоте, в смеси этанола и ацетона¹³¹, в CCl_4 и бензоле¹³².

3. Трифенилвердазил

Радикал трифенилвердазила (ТФВ)



возбужда-

ется в полосах поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 400$ и 710 нм. Обе полосы интенсивны ($\epsilon \approx 10^4$ л/моль·см), в полярных растворителях они сдвигаются в красную область и соответствуют, по-видимому, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам¹³³. За фотохимическую активность ТФВ отвечает, вероятно, низшее $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояние. Дипольный момент ТФВ в возбужденном состоянии, определенный по спектральным сдвигам полосы 400 нм в различных растворителях, равен 9 D, т. е. при фотовозбуждении происходит увеличение дипольного момента радикала на $\sim 6 D$ ^{133, 134}.

Основными путями фотохимической гибели ТФВ являются отрыв атома водорода от растворителей с образованием соответствующего лейкооснования, а также разрыв N—N-связи с образованием пятичленного цикла 1,3-дифенил-1,2,4-триазола и анилина.

Было установлено, что имеет место концентрационное тушение радикалов, т. е. чем больше концентрация радикала, тем медленнее происходит фотохимическая реакция. Из кинетических кривых гибели ради-

кала при различной его концентрации определено значение $k_q\tau$, которое оказалось равным $\sim 5 \cdot 10^3$ л/моль. Константу скорости диффузионных встреч радикалов можно определить из концентрационного уширения линий ЭПР. Оно обусловлено обменным взаимодействием электронов встречающихся радикалов¹²⁵. Найденная из обменного уширения линий ЭПР константа скорости встреч равна $1 \cdot 10^9$ л/моль·сек, т. е. близка к константе скорости диффузионных встреч. Если принять, что эта константа совпадает с константой тушения k_q , то для времени жизни возбужденного состояния радикала получается слишком большая величина $\tau = 5 \cdot 10^{-6}$ сек. Если же предположить, что время жизни электронно-возбужденного радикала составляет 10^{-7} — 10^{-8} сек, то значение k_q оказывается равным 10^{10} — 10^{11} л/моль·сек, т. е. на два—три порядка превышает константу, соответствующую диффузионно-контролируемому процессу. Возможно, что концентрационное тушение не связано с диффузией радикалов, а происходит по индуктивно-резонансному механизму. Однако, однозначный выбор из этих двух ситуаций на основании приведенных данных сделать невозможно.

4. Перхлортрифенилметильный радикал (ТФМ)

Стабильный радикал $(C_6Cl_5)_3\dot{C}$ имеет спектр поглощения, состоящий из четырех полос (максимумы 220 нм, $\epsilon = 1 \cdot 10^5$; 293 нм, $\epsilon = 7 \cdot 10^3$; 382 нм, $\epsilon = 7 \cdot 10^4$; 510 и 562 нм, $\epsilon = 10^3$ л/моль·см). Каждая из этих полос является фотохимически активной¹³⁵.

Основным путем фотохимической гибели радикала является отрыв атома водорода от молекул растворителей с образованием соответствующего трифенилметана. Эффективные константы скорости гибели радикала в различных растворителях отличаются; существует приблизительная корреляция между энергиями разрываемых связей C—H в растворителях и константами скорости гибели радикала.

При фотоллизе ТФМ в присутствии ароматических добавок наблюдается тушение электронно-возбужденного состояния радикала этими добавками. Оно может происходить по двум механизмам: во-первых, в комплексе с переносом заряда (поскольку все добавки являются хорошими донорами электронов) и, во-вторых, путем переноса энергии.

5. π -комплексы и водородные связи с электронно-возбужденными радикалами

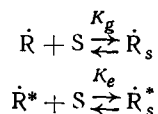
В работе¹³⁶ получены данные о π -комплексах возбужденных радикалов и комплексах с водородной связью.

Из термодинамического цикла с участием возбужденного радикала можно получить разность теплот образования основного (ΔH_g) и возбужденного (ΔH_e) состояний¹³⁷:

$$\Delta H_g - \Delta H_e = h(\nu_0 - \nu_s),$$

где ν_0 и ν_s — частоты максимумов электронных полос радикала в инертном и сольватирующем растворителях.

Схема сольватации имеет вид:



где K_g и K_e — константы равновесия сольватации радикала в основном и возбужденном состояниях.

Тогда

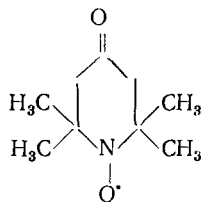
$$\ln K_e/K_g = \frac{\Delta H_e - \Delta H_g}{RT} = \frac{h(\nu_0 - \nu_s)}{RT} \quad (27)$$

при условии, что энтропия сольватации основного и возбужденного состояний одинаковы. Из уравнения (27) по сдвигам спектров можно определить отношение констант равновесия сольватации основного и возбужденного состояний и разность энергий активации распада сольватов этих состояний.

Было найдено, что π -комплексобразование радикала дианизил-азотокси с бензолом вызывает красный сдвиг полосы поглощения в электронном спектре радикала ($\lambda_{\text{макс.}}$ в гептане 329 нм, $\lambda_{\text{макс.}}$ в бензоле 336 нм). Из сдвига по (27) можно найти $\Delta H_e - \Delta H_g = 1,3$ ккал/моль. Таким образом, π -комплекс возбужденного радикала (эксимер) на 1,3 ккал/моль прочнее π -комплекса радикала в основном состоянии¹³⁶.

Анализ голубых сдвигов $n-\pi^*$ -полосы поглощения алифатических азотокисных радикалов позволяет вычислить по уравнению (27) константы равновесия ассоциации водородными связями возбужденного $n-\pi^*$ -состояния радикала.

Было найдено, что для радикала



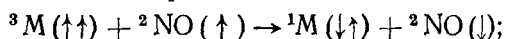
в метаноле $K_e/K_g = 2,9 \cdot 10^{-3}$, в уксусной кислоте $K_e/K_g = 2,5 \cdot 10^{-4}$ (при 22° С). Таким образом, константа равновесия сольватации возбужденного $n-\pi^*$ -состояния радикала намного меньше, чем в основном состоянии; соответственно сольват основного состояния гораздо прочнее сольвата возбужденного состояния.

Итак, перенос электрона с n -орбитали кислорода на возбужденную π^* -молекулярную орбиталь ослабляет донорно-акцепторное взаимодействие в комплексе с водородной связью и смещает равновесие сольватации в сторону свободных радикалов. Поскольку время жизни возбужденного состояния много больше, чем период колебания ядер в водородном мостике, то при возбуждении радикал может участвовать в дальнейших реакциях как свободная неассоциированная частица. Этот результат имеет существенное значение для кинетики реакций радикалов в электронно-возбужденном состоянии.

IV. ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛАМИ

Явление дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул парамагнитными частицами вызывает большой интерес спектроскопистов и фотохимиков. Он обусловлен тем, что в присутствии парамагнитных тушителей реализуются механизмы тушения, отличающиеся от механизмов тушения диамагнитными молекулами; это вызвано снятием запрета по спине при электронных переходах в возбужденной молекуле в присутствии парамагнитных частиц. Известно, например, что кислород является отличным тушителем возбужденных синглетных и триплетных состояний. Такими же свойствами обладает окись азота. Так как для большинства органических молекул перенос энергии на NO невозможен, очевидно, что эффективное тушение этой молекулы связано

с переориентацией электронного спина в возбужденной молекуле; при этом полный спин системы сохраняется:

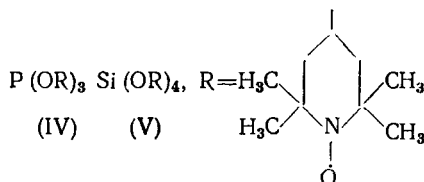


здесь 3M обозначает триплетное состояние молекулы, 1M — основное синглетное, стрелки указывают ориентации электронных спинов. Впервые этот механизм был предложен Портером и Райтом¹³⁸.

Однако кислород и окись азота не всегда удобны как тушители, так как они часто активно участвуют в химических реакциях и изменяют их механизмы. Поэтому естественен интерес к другим парамагнитным тушителям (ионы и комплексы металлов и органические, особенно стабильные, радикалы). В этом разделе будет рассмотрено тушение возбужденных состояний органическими радикалами.

1. Тушение возбужденных состояний в жидкости

Тушение флуоресценции 2,5-дифенилоксазола, антрацена, 1-2-бенз-антрацена и нафтацена в циклогексане радикалом (I) и полирадикалами (IV) и (V)



было обнаружено в работе¹³⁹. Кинетика тушения подчинялась уравнению Штерна — Фольмера, отношение констант тушения радикалом (I) k_q и кислородом k_{O_2} составляло для указанных доноров 0,53; 0,57; 0,53 и 0,73, соответственно. Очевидно, что скорость тушения возбужденных синглетных состояний лимитируется диффузией частиц. Флуоресценция рубрена и родамина В, в которых положение синглетного возбужденного уровня совпадает с положением уровня радикалов, не тушилась. Отсюда был сделан вывод, что тушение синглетного возбужденного состояния доноров происходит лишь при условии, если это состояние лежит выше нижнего возбужденного уровня радикала-тушителя, т. е., другими словами, тушение радикалами происходит путем переноса энергии по обменно-резонансному механизму.

Однако в более поздней работе¹⁴⁰ было изучено тушение флуоресценции ди-трет-бутилазотокистью (*трет*-C₄H₉)₂NO (VI) в метилциклогексане и измерены времена жизни возбужденных синглетных состояний и константы скорости тушения; было показано, что и рубрен, и родамин В тушатся почти также эффективно, как и другие доноры с высоколежащими синглетными уровнями. Энергии возбужденных синглетных состояний и константы скорости тушения даны в табл. 6.

Ясно, что скорость тушения лимитируется диффузией, а между положением синглетного уровня (E_s) и величиной константы тушения k_q нет однозначной связи. Отсюда следует, что перенос энергии не является основным механизмом тушения, т. е. вывод работы¹³⁹ некорректен. (В работе¹³⁹ времена жизни синглетных состояний τ_s не измерялись; возможно, что тушение флуоресценции рубрена и родамина В не удалось наблюдать из-за коротких времен жизни возбужденных доноров.) Следует исключить также механизм тушения, обусловленный переносом энергии по индуктивно-резонансному механизму, так как эффектив-

ТАБЛИЦА 6

Энергии возбужденных синглетных уровней
и константы скорости тушения радикалом (V)
и кислородом

Доноры	$E_S \cdot 10^3$, см ⁻¹	$k_q \cdot 10^{-9}$, л/моль·сек	k_q/k_{O_2}
Нафталин	32,2	8,2	—
Хризен	27,7	8,5	3,9
Пирен	26,9	7,8	3,2
Антрацен	26,7	12,9	2,4
1,2-бензантрацен	26,0	8,0	3,5
9,10-Дифенилан- трацен	25,5	9,2	3,5
Перилен	23,0	12,0	2,4
Нафтацен	21,2	6,4	3,8
Рубрен	18,5	2,1	5,6
Родамин В	17,5	4,7	—

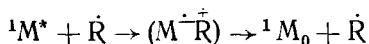
ТАБЛИЦА 7

Константы скорости тушения
и энергии триплетных уровней
доноров

Доноры	$10^{-8} k_q$, л/моль·сек	E_T , ккал/моль
Стильбен	50	48
Биацетил	37	55
Бензофенон	26	69
Флуоренон	15	53
Дифенил	7	69
Фенантрен	6,4	62
Нафталин	6,3	61
3-Ацетилфенан- трен	6,0	59
1-Бромнафталин	5,2	59
Нафталин-D ₈	3,7	60

ность тушения не зависит от перекрывания полос поглощения донора и акцептора.

Возможен механизм тушения возбужденных синглетных состояний $^1M^*$ за счет химической реакции переноса электрона с образованием ионных пар:



По такому механизму обычно происходит тушение аминами, причем эффективность тушения сильно зависит от полярности растворителя. В работе ¹⁴⁰ наблюдалась зависимость тушения только от вязкости растворителя, т. е. тушение радикалами (VI) происходит не по механизму переноса заряда.

Наиболее вероятным механизмом тушения является снятие запрета по спине в контактном комплексе ($^1M^* \dots ^2R$), в результате которого индуцируются $S-T$ -переходы в возбужденной молекуле и происходит релаксация избыточной энергии по колебательным степеням свободы (более детально этот механизм будет обсужден чуть позже).

Тушение синглетных состояний флуоренона радикалом (VI) с диффузионной константой скорости было обнаружено при исследовании реакции фотоциклоприсоединения флуоренона к кетенимину ¹⁴¹.

Радикал (VI) тушит также флуоресценцию мономеров и эксимеров пирена в растворе бензола с константами, близкими к диффузионным: $8,4 \cdot 10^9$ и $4,1 \cdot 10^9$ л/моль·сек для мономера и эксимера, соответственно ¹⁴². Константы скорости тушения возбужденных синглетов замещенных бензола окисью азота также совпадают с константами скорости столкновений и почти не отличаются от констант тушения кислородом ¹⁴³.

Рассмотрим теперь тушение радикалами триплетных состояний. Янг и Муров ¹⁴⁴ обнаружили, что кетильные радикалы, образующиеся в растворах при фотовосстановлении бензофенона, выступают как тушители триплетных состояний. При исследовании фотоциклоприсоединения флуоренона и ароматических альдегидов к олефинам и кетенимину ^{145, 146} было найдено, что радикал (VI) тушит и синглетное, и триплетное состояние флуоренона с диффузионной константой скорости. Тушение триплетных эксиплексов радикалом (VI) наблюдалось в работе ¹⁴⁷ при исследовании реакции фотоприсоединения 2-циклогексе-

нов к 1,1-диметоксиэтилену. При радиолизе смесей бензола и бутена-2 в присутствии стабильного феноксильного радикала гальвиноксила происходит тушение возбужденных триплетных молекул бензола¹⁴⁸. Величина k_{qt} равна $4,8 \cdot 10^2$, где k_q — константа скорости тушения, близкая к диффузионной ($\sim 5 \cdot 10^9$ л/моль·сек), а τ — время жизни триплетной молекулы бензола. В работе¹⁴⁹ показано, что катион-радикал тетраметилпарафенилендиамина (катион Вюрстера) является эффективным тушителем триплетных состояний молекул антрацена. Так, в растворе хлористого метилена в присутствии $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л катиона время жизни триплетного состояния антрацена равно $2,8 \cdot 10^{-6}$ сек, а в отсутствии катиона — $6,4 \cdot 10^{-6}$ сек.

Интересно, что в магнитном поле (до 7000 э) скорость тушения уменьшается, т. е. магнитное поле ингибирует процесс тушения триплетных состояний молекул радикалами. Этим ингибированием объясняется также увеличение интенсивности флуоресценции триплетных молекул ароматических углеводородов, получающихся при электрохимических реакциях¹⁵⁰. В этом случае электрохимически генерируемые анион-радикалы углеводородов окисляются катион-радикалом Вюрстера с образованием триплетных состояний ароматических молекул. С увеличением напряженности магнитного поля интенсивность электролюминесценции возрастает; этот эффект объясняется тем, что магнитное поле ингибирует процесс тушения триплетов катионом Вюрстера.

Кстати, влияние магнитного поля на эффективность тушения триплетов свидетельствует о том, что тушение происходит не при каждой встрече возбужденной молекулы и тушителя, т. е. скорость тушения меньше скорости диффузионных встреч. Это заключение получило количественное подтверждение в работах^{151, 152}. Тушение триплетов бензофенона и стильбена радикалом (VI) происходит с константой скорости, близкой к диффузионной ($\sim 3 \cdot 10^9$ л/моль·сек), а триплетное состояние нафталина тушится гораздо медленнее ($6 \cdot 10^8$ л/моль·сек). Триплет пердейтэронафталина тушится еще медленнее ($3,7 \cdot 10^8$ л/моль·сек)¹⁵¹. Таким образом, вероятность тушения при встрече с парамагнитной частицей существенно зависит еще и от вероятности внутримолекулярной безызлучательной деградации энергии возбуждения (ср. нафталин и дейтеронафталин).

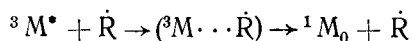
Интересная зависимость констант скоростей тушения триплетов ароматических молекул радикалом (VI) и окисью азота от энергии триплетных уровней получена в работе¹⁵². С повышением энергии триплетного уровня константы скорости сначала падают, а затем сильно возрастают; минимум константы приходится на энергию $\sim 14 \cdot 10^3$ см⁻¹. Оба тушителя ведут себя совершенно одинаково, хотя энергии их низших возбужденных уровней сильно отличаются. Полученные зависимости объясняются гипотезой о тушении в комплексах столкновения с переносом заряда; однако эта гипотеза встречает трудности, так как она не объясняет одинаковую эффективность обоих тушителей и не согласуется с влиянием диэлектрической постоянной на эффективность тушения.

Тушение триплетов радикалами (VI) было подробно изучено в работе¹⁵³. В табл. 7 приведены константы скорости тушения и энергии триплетных уровней.

Очевидно, что нет однозначной связи между константами k_q и положением триплетного уровня. Есть, однако, определенная тенденция в эффективности тушения: стильбен тушится наиболее сильно, $n-\pi^*$ -возбужденные триплеты кетонов тушатся слабее, и наименее эффективно тушатся $\pi-\pi^*$ -триплеты ароматических углеводородов. Эта тенденция

и отсутствие корреляции между k_q и E_T являются сильным аргументом против механизма тушения путем передачи энергии.

Наиболее вероятным является механизм обменно-индуцированного тушения. Он состоит в том, что в контактном комплексе возбужденной молекулы и радикала ${}^3M \cdots R$ за счет обменного взаимодействия электронов снимается запрет по спину и индуцируется переориентация электронного спина в возбужденном триплете:



Этот процесс можно назвать не обменом энергии, а обменно-индуцированной колебательной релаксацией, так как энергия остается на той же, исходной молекуле и затем деградирует по ее колебательным уровням¹⁵⁴. Очевидно, что вероятность такой колебательной релаксации зависит от обменных взаимодействий в контактном комплексе (${}^3M \cdots R$), и должна быть чувствительной к деталям электронных взаимодействий в комплексе и к природе электронных орбиталей, участвующих в комплексообразовании.

Физическая обоснованность такого механизма тушения недавно была подтверждена с совершенно других позиций. Путем исследования ЯМР различных органических молекул в присутствии стабильных радикалов было обнаружено, что даже в основном состоянии все молекулы участвуют в комплексообразовании с радикалами¹⁵⁵. В таких короткоживущих комплексах происходит перенос неспаренного электрона радикала на орбитали комплексуемых молекул, т. е. происходит частичное обобществление электронных оболочек и образование общих молекулярных орбиталей. Природа комплексов весьма разнообразна, но их можно классифицировать по типу орбиталей, принимающих участие в комплексообразовании ($n-\sigma$, $\pi-\sigma$, $\pi-\pi$, $\pi-n$ и т. д.); здесь n , σ и π — орбитали неподеленных пар, σ -связей и π -орбитали.

Несомненно, что такого же типа комплексы радикалов образуются с возбужденными молекулами, и электронные взаимодействия в этих комплексах определяют эффективность тушения радикалами возбужденных состояний (как синглетных, так и триплетных).

2. Тушение возбужденных состояний в твердой фазе

Эрн и Меррифилд¹⁵⁶ показали, что триплетные экситоны антрацена тушатся радикалами, которые образуются при рентгеновском облучении кристаллического антрацена. Тушение фосфоресценции тетрагидрокарбазола и бензофенона радикалом (I) в замороженных при 77° К смесях спирта и эфира наблюдалось в работе¹⁵⁷. В присутствии радикала уменьшалась лишь интенсивность фосфоресценции, но кинетика спада фосфоресценции после выключения возбуждающего света не изменялась, т. е. время жизни триплетного состояния не зависело от присутствия радикала-тушителя и его концентрации. Это показывает, что тушение происходит по механизму Перрена¹⁵⁸, который предполагает, что молекула тушителя создает вокруг себя сферу действия определенного объема, так что возбужденная молекула мгновенно тушится, если она оказывается внутри этой сферы; если же молекула находится вне сферы действия тушителя, она люминесцирует как невозмущенная молекула, т. е. как и в отсутствии тушителя.

Такая модель дает следующее выражение для зависимости интенсивности (или квантового выхода) фосфоресценции от концентрации тушителя c .

$$I/I_0 = \exp(-vNc) = \exp(-ac),$$

где I_0 — интенсивность фосфоресценции при $c=0$, $N=6 \cdot 10^{20}$ молекул/см³ (если v выражается в см³ и концентрация в моль/л). Из этого уравнения, экспериментально определив зависимость I от c , можно найти объем сферы тушения v .

Для тетрагидрокарбазола в смесях спирта с эфиром определенный таким образом радиус сферы тушения радикалом равен 10 ± 1 Å, для бензофенона $12,9 \pm 0,8$ Å. Таким образом, перреновские радиусы тушения триплетных состояний доноров азотокисными радикалами близки к радиусам тушения обычными молекулами¹⁵⁷.

В работе¹⁵⁹ исследован радиолиз стабильного азотокисного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидиназотокиси — в чистом виде (без примеси посторонних молекул) и в твердых растворах радикала в изопропиловом спирте.

При облучении индивидуальных радикалов в интервале температуры 100—300° К они погибают по реакции первого порядка с константой скорости k , пропорциональной мощности дозы $\dot{\gamma}$:

$$N = N_0 e^{-kt} = N_0 e^{-k_1 \dot{\gamma} t} = N_0 e^{-k_1 D},$$

где D — доза облучения. Константа k_1 подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации $\sim 0,4$ ккал/моль; величины k_1 составляют $4 \cdot 10^{-4}$ Мрад⁻¹ (при 100 К) и $1,4 \cdot 10^{-3}$ Мрад⁻¹ (при 300° К).

При радиолизе радикалов в твердых растворах в изопропиловом спирте (концентрация $2,4 \cdot 10^{19}$ — $2,5 \cdot 10^{20}$ радикалов/г) константа k_1 сильно возрастает и составляет $4 \cdot 10^{-2}$ Мрад⁻¹. Таким образом, в твердых растворах радикалы уничтожаются излучением с высоким радиационным выходом — около 240 погибших радикалов на 100 эв поглощенной радикалами энергии; радиационный выход гибели радикалов изопропилового спирта гораздо меньше: 2—3 радикала на 100 эв. Высокая эффективность радиолитической гибели стабильных радикалов указывает на то, что в твердом теле радикалы являются сильными акцепторами энергии возбуждения состояний, возникающих при γ -облучении. Однако физические причины такого тушения остаются неизвестными.

Влияние радикалов на тушение возбужденных синглетных и триплетных состояний ароматических аминов (дифениламин, трифениламин, карбазол) в замороженных при 77° К твердых растворах исследовано в работе¹⁶⁰. Если радикалы в матрице получали фотохимическим способом, то с ростом концентрации радикалов симбатно уменьшалась интенсивность и флуоресценции, и фосфоресценции аминов. Отсюда был сделан вывод, что радикалы тушат синглетные возбужденные состояния. Если радикалы получали радиолизом твердых растворов, то эффективность тушения была на порядок ниже. Другими словами, для того, чтобы потушить фосфоресценцию аминов в одинаковой степени, концентрация радиационно генерированных радикалов должна была на порядок превосходить концентрацию фотохимически генерированных радикалов.

Этот интересный эффект авторы работы¹⁶⁰ объяснили особенностями распределения радикалов: при фотолизе радикалы рождаются и находятся вблизи молекул аминов, т. е. имеется высокая локальная концентрация тушителя вблизи возбуждающихся молекул, тогда как при радиолизе распределение радикалов гораздо более равномерное. Тем не менее, даже при радиолизе оно не является идеально равномерным. Действительно, если определять по Перрену радиусы тушения «радиационными» радикалами, то величины их оказываются около 30—35 Å. Они физически нереальны, так как перекрывание полос поглощения

донора и тушителя слабее и индуктивно-резонансный механизм не может обеспечить такого эффективного тушения. По-видимому, при радиолизе пространственное распределение радикалов также неоднородно¹⁶⁰.

Таким образом, радикалы являются эффективными тушителями возбужденных синглетных и триплетных состояний и в твердой фазе. Механизм тушения, по-видимому, такой же, как и в жидкости, и состоит в обменно-индуцированном снятии запрета по спине и последующей колебательной релаксации энергии возбужденной молекулы.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на ряд трудностей и неоднозначностей в интерпретации результатов экспериментальных работ по реакциям возбужденных радикалов, имеются определенные успехи в развитии этой области.

Так, намечается определенная связь между природой, типом возбуждения радикала и направлением его реакции; ее можно обнаружить при анализе сводной таблицы 8.

Нетрудно видеть, что радикалы с $\pi-\sigma^*$ - или $\sigma-\pi^*$ -возбуждением претерпевают главным образом распад (алкильные радикалы, радикалы спиртов, эфиров, кетонов, карбоновых кислот, их ангидридов, амидов, ацильные радикалы и др.). Во всех этих случаях при возбуждении затрагиваются σ -орбитали радикалов; при этом наиболее характерными являются распады по β -связи (например, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$) или по α -связи (например, распад ацильных радикалов и, вероятно, алкильных).

ТАБЛИЦА 8

Типы возбуждений и химических превращений радикалов

Возбуждение	Радикалы	Тип реакции	Возбуждение	Радикалы	Тип реакции
$\pi-\sigma^*$	алкил	распад	$\sigma-\pi^*$	$\text{RC}\dot{\text{O}}$	распад
$\pi-\pi^*$ (?)	алкил	замещение (?), изомеризация	$\pi-\pi^*$	аллил	замещение
$\pi-\sigma^*$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	распад		полиенил	»
	$\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOMe}$	»		трифенилвердазил	»
	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COMe}$	»		перхлортрифенил-метил	»
	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	»	$n-\pi^*$	нитроксил	»
	$\begin{smallmatrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{C} & \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	»		дифенилпикрилгидразил	»
	$\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HN} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	»	$n-\pi^*$	$\text{R}\dot{\text{O}}_2$	замещение, распад (?)
			$\pi-\pi^*$	перхлортрифенил-метил	перенос электрона
			$\pi-\pi^*$	катион Вюрстера	»

Радикалы с $\pi-\pi^*$ - или $n-\pi^*$ -возбуждением, в основном, участвуют в реакциях переноса атома водорода (аллильные, полиенильные, перекисные, азотокисные радикалы, ДФПГ и др.). Наконец, радикалы с низким потенциалом ионизации (перхлортрифенилметил) при возбуждении участвуют в переносе электрона.

Правда, отмеченные закономерности являются лишь приближенными, качественными, тем не менее они показывают, что превращения

возбужденных радикалов не слишком разнообразны и что в поведении их имеется определенная система.

Во многих случаях найдены также количественные характеристики: определены квантовые выходы реакций, измерены времена жизни возбужденных радикалов, константы тушения; в ряде радикалов определены изменения дипольных моментов при возбуждении, которые обусловлены перестройкой электронной оболочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ohnishi, S. Sugimoto, J. Nitta, J. Chem. Phys., 39, 2647 (1963).
2. D. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1428 (1966).
3. A. Callear, H. Lee, Trans. Faraday Soc., 64, 308 (1968).
4. C. Currie, D. Ramsay, J. Chem. Phys., 45, 488 (1966).
5. T. Shida, W. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 88, 3689 (1966).
6. H. C. Longuet-Higgins, J. Popple, Proc. Phys. Soc., 68A, 591 (1955).
7. P. Carsky, R. Zahradnik, J. Phys. Chem., 74, 1249 (1970).
8. J. Linnett, O. Sovers, Disc. Faraday Soc., 35, 58 (1963).
9. D. Smith, F. Okenda, J. Pieroni, Canad. J. Chem., 45, 833 (1965).
10. D. Smith, J. Pieroni, J. Phys. Chem., 70, 2379 (1966).
11. В. А. Рогинский, Химия выс. энергий, 3, 473 (1969).
12. W. Hamill, J. Junarino, M. Ronayne, J. Ward, Disc. Faraday Soc., 36, 169 (1963).
13. В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Химия выс. энергий, 3, 140 (1969).
14. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, ДАН, 122, 1053 (1958).
15. В. И. Туников, С. Я. Пшежецкий, Там же, 156, 114 (1964).
16. O. Ohnishi, I. Ikeda, M. Kashiwagi, J. Nitta, Polymer, 2, 119 (1961).
17. U. Deffner, Kolloid. Zt., 201, 65 (1965).
18. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия выс. энергий, 5, 16 (1971).
19. D. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1433 (1966).
20. O. Ihnishi, I. Ikeda, J. Polym. Sci., 47, 503 (1960).
21. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, Ж. структ. химии, 2, 607 (1961).
22. H. Fischer, K.-H. Hellwege, J. Polym. Sci., 56, 33 (1962).
23. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, ДАН, 152, 665 (1963).
24. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. И. Туников, Высокомогл. соедин., 5, 71 (1963).
25. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Там же, 6, 666 (1964).
26. В. К. Милинчук, С. Я., Пшежецкий, В сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., 1964, стр. 70.
27. M. Iwasaki, T. Ishikawa, K. Torijama, J. Polym. Sci., B5, 425 (1967).
28. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия выс. энергий, 4, 84 (1970).
29. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия выс. энергий, 3, 74 (1969).
30. М. Доуль, Г. Бем, Тезисы VIII междунар. симпозиума по свободным радикалам, Новосибирск, 1967.
31. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия выс. энергий, 3, 81 (1969).
32. D. Waterman, M. Dole, J. Phys. Chem., 74, 1906 (1970).
33. G. Porter, B. Ward, Proc. Roy. Soc., A303, 139 (1968).
34. K. Tsuji, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2827 (1969).
35. T. Shida, J. Hanazaki, J. Chem. Phys., 74, 213 (1970).
36. G. Porter, M. Savadati, Spectrochim. Acta, 22, 803 (1966).
37. P. Johnson, A. Albrecht, J. Chem. Phys., 48, 851 (1968).
38. B. Brocklerhurst, G. Porter, M. Savadati, Trans. Faraday. Soc., 60, 2017 (1964).
39. E. Burrell, P. Bhattacharya, J. Phys. Chem., 71, 774 (1967).
40. G. Herzberg, J. Shoosmith, Can. J. Phys., 34, 523 (1956).
41. Г. Герцберг, Электронные спектры поглощения многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
42. M. Iwasaki, K. Torijama, J. Chem. Phys., 47, 559 (1967).
43. Н. Ф. Шамолина, А. Г. Котов, Химия выс. энергий, 6, 478 (1972).
44. M. Sauer, I. Mani, J. Phys. Chem., 72, 3856 (1968).
45. I. Rosenbaum, M. Symons, Mol. Phys., 3, 205 (1960).
46. M. Iwasaki, T. Ishikawa, K. Torijama, J. Polym. Sci., B5, 423 (1967).
47. Л. М. Байдер, М. В. Воеводская, Н. В. Фок, Химия выс. энергий, 5, 5 (1971).
48. А. И. Богатырева, А. Г. Склярова, А. Л. Бучаченко, Химия выс. энергий, 5, 37 (1971).
49. В. С. Пудов, А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомогл. соедин., 10, 3856 (1968).
50. М. Я. Мельников, В. И. Скляренко, Н. В. Фок, ДАН, 218, 875 (1974).

51. D. Parker, D. Paul, C. Quinn, R. Robson, Chem. Phys. Letters, 23, 425 (1973).
52. Н. А. Бах, Г. М. Зими́на, Химия выс. энергий, 3, 92 (1969).
53. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, ДАН, 152, 665 (1963).
54. Э. Р. Клинишонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., 12Б, 88 (1970).
55. Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, А. А. Батурина, Кинетика и катализ, 7, 601 (1966).
56. M. Iwasaki, Y. Sakai, J. Polym. Sci., A2, 265 (1968).
57. Э. Р. Клинишонт, В. К. Милинчук, Я. С. Пшежецкий, Высокомол. соед., 7, 1505 (1970).
58. P. Hedvig, J. Polym. Sci., A1, 1145 (1969).
59. S. Siegel, H. Hedgpeth, J. Chem. Phys., 46, 3904 (1967).
60. N. Torijama, Там же, 34, 479 (1962).
61. В. И. Муромцев, Н. Г. Ахведиани, Р. А. Асатуриян, М. А. Брук, Н. А. Словохова, ДАН, 171, 389 (1966).
62. Э. Р. Клинишонт, В. К. Милинчук, Химия выс. энергий, 1, 242 (1967); Высокомол. соед., 14В, 332 (1973).
63. Л. М. Байдер, Фотохимические реакции в полипропилене. Кандид. диссерт., МГУ, 1971.
64. F. Dainton, G. Salenon, J. Tepley, Proc. Roy. Soc., A286, 27 (1965).
65. A. Habersbergerova, L. Joshimovic, J. Tepley, Trans. Faraday Soc., 66, 656, 669 (1970).
66. C. Chachaty, A. Forievioni, J. Desalos. C. R., C270, 449 (1970).
67. Ф. Куш, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ., 40, 1339 (1966).
68. В. С. Червоненко, Кандид. диссерт. М., Физико-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1973.
69. M. Symons, M. Townsend, J. Chem. Soc., 1959, 263.
70. R. Johnsen, J. Phys. Chem., 63, 2088 (1959).
71. R. Alger, T. Andersen, L. Webb, J. Chem. Phys., 35, 49 (1961).
72. В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 45 (1960).
73. R. Johnsen, J. Phys. Chem., 65, 2144 (1961).
74. J. Brivati, N. Keen, M. Symons, J. Chem. Soc., 1962, 237.
75. C. Chachaty, E. Hayon, Nature, 200, 59 (1963).
76. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ 4, 539 (1963).
77. P. Sullivan, W. Koski, J. Am. Chem. Soc., 85, 384 (1963).
78. P. Sullivan, W. Koski, Там же, 86, 159 (1964).
79. C. Chachaty, E. Hayon, J. Chim. Physique, 61, 1115 (1964).
80. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 5, 1008 (1964).
81. В. И. Мальцев, А. А. Петров, ЖОрХ, 1, 2140 (1965).
82. H. Judeikis, S. Siegel, J. Chem. Phys., 43, 3625 (1965).
83. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Кинетика и катализ, 7, 732 (1966).
84. В. И. Мальцев, А. А. Петров, ЖОрХ, 2, 1182 (1966).
85. K. Shimokashi, Y. Mori, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 302 (1967).
86. А. К. Пискунов, Д. Н. Шигорин, Теор. эксп. хим., 3, 266 (1967).
87. S. Mulliken, R. Johnsen, J. Phys. Chem., 71, 2116 (1—67).
88. А. К. Пискунов, Н. В. Вере́йн, Г. А. Озеров, ЖФХ, 41, 1524 (1967).
89. В. И. Мальцев, Б. Н. Шелимов, А. А. Петров, ЖОрХ, 4, 2073 (1968).
90. S. Noda, K. Fueki, Z. Kuri, J. Chem. Phys., 49, 3287 (1968).
91. J. Bennet, B. Mile, B. Ward, Chem. Commun., 1969, 13.
92. C. Chachaty, A. Forchioni, J. Chem. Phys., 46, 929 (1969).
93. F. Dainton, G. Salmon, P. Wardman, Proc. Roy. Soc., A313, 1 (1969).
94. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Химия выс. энергий, 4, 450 (1970).
95. S. Fujii, J. Willard, J. Phys. Chem., 74, 4313 (1970).
96. F. Lenci, H. Neubacher, Chem. Phys. Letters, 16, 28 (1972).
97. T. Ohmac, S. Ohnishi, J. Chem. Phys., 42, 4053 (1965).
98. R. Johnsen, D. Becker, J. Phys. Chem., 67, 871 (1963).
99. M. Fuymoto, J. Ingram, Trans. Faraday Soc., 54, 1304 (1958).
100. M. Simic, D. Neta, E. Hayon, J. Phys. Chem., 73, 3794 (1969).
101. E. Cochran, F. Adrian, V. Bowers, J. Chem. Phys., 36, 1661 (1962).
102. I. Johns, S. Priddle, D. Ramsay, Disc. Faraday Soc., 35, 90 (1963).
103. J. Bennett, B. Mile, Trans. Faraday Soc., 67, 1587 (1971).
104. E. Hurad, J. Ingram, J. Chem. Phys., 41, 404 (1964).
105. Г. В. Пухальская, ЖФХ., 40, 714 (1966).
106. В. И. Мальцев, ЖОрХ, 3, 486 (1967).
107. H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys., 45, 1946 (1966).
108. М. Я. Мельников, Н. В. Фок, ДАН, 206, 1391 (1972).
109. P. Neta, M. Simic, E. Hayon, J. Phys. Chem., 73, 4207 (1969).
110. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Химия выс. энергий, 7, 53 (1973).

111. В. И. Спицин, Г. П. Чернова, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 777.
112. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Химия выс. энергий, 7, 176 (1973).
113. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Там же, 6, 95 (1972).
114. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, Я. С. Пшежецкий, ДАН, 171, 1380 (1966).
115. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Химия выс. энергий, 1, 536 (1967).
116. D. Wood, R. Lloyd, J. Chem. Phys., 52, 3840 (1970).
117. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, «Химия», Л., 1973.
118. D. Wood, R. Lloyd, J. Am. Chem. Soc., 92, 4115 (1970).
119. А. Г. Котов, Г. В. Пухальская, С. Я. Пшежецкий, Химия выс. энергий, 4, 93 (1970).
120. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Там же, 3, 340 (1969).
121. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопьянкина, Кинетика и катализ, 8, 736 (1967).
122. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Там же, 12, 1380 (1971).
123. J. Keava, R. Dinerstein, F. Baitis, J. Org. Chem., 36, 209 (1971).
124. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1947.
125. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
126. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопьянкина, С. Н. Добряков, Опт. и спектр., 22, 554 (1967).
127. А. Н. Теренин, Фотоника молекул, «Наука», Л., 1967.
128. Э. Г. Розанцев, Е. Н. Гурьянова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 979.
129. J. Osugi, M. Sasaki, Rev. Phys. Chem. Japan, 34, 65 (1964).
130. J. Pitts, E. Schuck, J. Am. Chem. Soc., 86, 296 (1964).
131. K. Schiller, K.-H. Ruff, Z. Wiss. Photogr., 61, 53 (1967).
132. A. Suzuki, M. Takahasi, K. Shiomi, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 644 (1963).
133. А. И. Богатырева, О. М. Полумбрик, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2204.
134. R. Kuhn, H. Trischman, Monatscheft, 95, 457 (1964).
135. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 15, 1152 (1974).
136. Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, ЖФХ, 42, 1144 (1968).
137. A. Weller, in Progress in Reaction Rinetics, ed. G. Porter, 1, 187 (1961).
138. G. Porter, F. Wright, Disc. Faraday Soc., 1959, 18.
139. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопьянкина, С. Н. Добряков, Опт. и спектр., 22, 556 (1967).
140. J. Green, L. Singer, J. Chem. Phys., 58, 269 (1973).
141. L. Singer, G. Davis, J. Am. Chem. Soc., 89, 158 (1967).
142. T. Green, L. Singer, Там же, 96, 2730 (1974).
143. R. Brown, D. Phillips, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1974, 1435.
144. N. Yang, S. Murov, J. Am. Chem. Soc., 88, 2852 (1966).
145. L. Stinger, G. Davis, V. Muralidharan, Там же, 89, 5465 (1967).
146. L. Singer, G. Davis, V. Muralidharan, Там же, 91, 897 (1969).
147. O. Chapman, T. Roch, F. Klein, P. Nelson, E. Brown, Там же, 90, 1657 (1968).
148. G. Cundall, P. Griffiths, J. Phys. Chem., 69, 1866 (1965).
149. L. Faulkner, A. Bard, J. Am. Chem. Soc., 91, 6497 (1969).
150. L. Faulkner, H. Tachikawa, A. Bard, Там же, 94, 691 (1972).
151. R. Caldwell, R. Schwerzel, Там же, 94, 1035 (1972).
152. O. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, 727.
153. R. Schwerzel, R. Caldwell, J. Am. Chem. Soc., 95, 1382 (1973).
154. C. Hoytink, Acc. Chem. Res., 2, 114 (1969).
155. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973, гл. IX.
156. V. Ern, R. Merrifield, Phys. Rev. Letters., 21, 609 (1968).
157. А. И. Богатырева, А. Г. Склярова, А. Л. Бучаченко, Химия выс. энергий, 5, 37 (1971).
158. F. Perren, C. R., 178, 1978 (1924).
159. Л. А. Тихомиров, Н. Я. Бубен, ДАН, 163, 414 (1965).
160. Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, Химия выс. энергий, 3, 179 (1969).

Институт химической физики АН СССР, Москва