

5.1. Триplet-триpletный перенос энергий.

1. 9-Цианфенантрен-антрацен [1]. В начале работы приготовить раствор 9-цианфенантрена (C) и антрацена (A) с концентрациями около $4 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле. На длине волны лазерного излучения (308 нм) поглощает в основном 9-цианфенантрен. При импульсном возбуждении раствора происходит триplet-триpletный перенос энергии с 9-цианфенантрена (энергия триpletного уровня $E_T = 2.54$ эВ) на антрацен ($E_T = 1.82$ эВ). Раствор перед импульсными экспериментами необходимо продуть аргоном в течение 15 мин для удаления кислорода.

После приготовления растворов производится регистрация кинетики изменения промежуточного поглощения при 430 нм для Т-Т поглощения антрацена и 490 нм для Т-Т поглощения 9-цианантрацена.

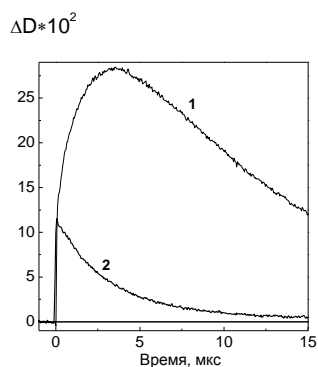
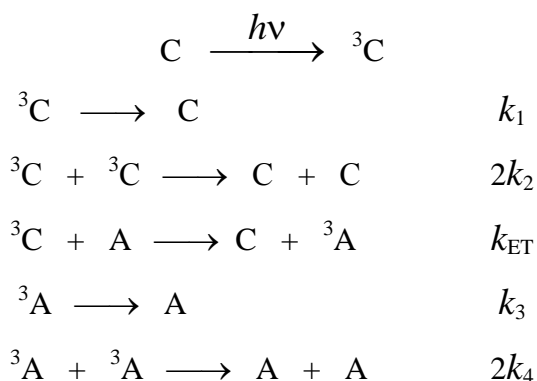


Рис.1. Кинетика гибели триpletных молекул антрацена (1) и 9-цианофенантрена (2) при переносе триpletной энергии.

На рис.13 показаны кинетические кривые гибели триpletных молекул 9-цианантрацена и антрацена в процессе переноса энергии. Обработка кинетических кривых и получение кинетических параметров (константы скорости переноса энергии) могут быть произведены решением дифференциальных уравнений для схемы реакций:



2. Нафталин-антрацен. При импульсном возбуждении нафталина в присутствии

антрацена наблюдается триплет-триплетный перенос энергии, поскольку энергия триплетного уровня нафталина (2.64 эВ) выше энергии триплетного уровня антрацена (1.82 эВ).

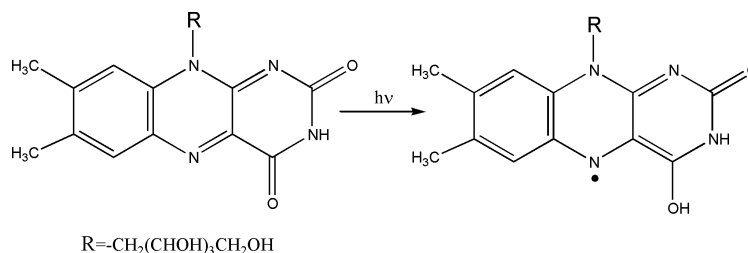
При использовании маловязких растворителей необходимо удалить кислород из раствора. При использовании растворов в глицерине или полиэтиленгликоле можно работать в присутствии воздуха. Практически задача выполняется следующим образом. Готовят раствор нафталина (0.01 М), который разбавляют растворителем в 40 раз с различным содержанием антрацена – 10^{-6} М – 10^{-4} М. Регистрируют кинетику триплет-триплетного поглощения на длине волн 430 нм (для антрацена) и 412 нм (для нафталина). Облучение растворов проводят через светофильтры, которые не пропускают свет с длиной волны, поглощаемой антраценом, например, Hg313 – светофильтр для выделения ртутной линии 313 нм. Определяют константу скорости триплет-триплетного переноса энергии.

3. Бензофенон-нафталин. При импульсном облучении бензофенона в присутствии нафталина происходит триплет-триплетный перенос энергии с бензофенона на нафталин. Поскольку триплетное состояние бензофенона является очень реакционноспособным, его время жизни мало (~5 мкс). Триплетные молекулы бензофенона отрывают атом водорода от растворителя и дают кетильный радикал ($\lambda = 545$ нм). При добавлении нафталина уменьшается выход кетильных радикалов и появляется триплет-триплетное поглощение нафталина ($\lambda = 412$ нм). Используя величину ε_R для кетильных радикалов $3220 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, по уменьшению оптической плотности на длине волны 545 нм и по величине оптической плотности триплет-триплетного поглощения нафталина определяют коэффициент экстинкции для нафталина: $\varepsilon_H = \varepsilon_R(\Delta D_R/D_H)$, где D_H - оптическая плотность триплет-триплетного поглощения нафталина; ΔD_R - уменьшение оптической плотности поглощения кетильного радикала.

5.2. Импульсный фотолиз рибофлавина.

При импульсном фотолизе рибофлавина (РФ) в присутствии фенолов, аскорбиновой кислоты, индола и других доноров электрона наблюдается образование радикалов РФ (РФН[•]), поглощающих в области 500 – 600 нм. Доноры электрона взаимодействуют с триплетными молекулами РФ и в результате переноса электрона

образуется анион-радикал РФ, который в нейтральной среде превращается в радикал РФН[•], так как его рК равен 8.3.



Водный раствор РФ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М облучается через комбинацию светофильтров ЖС-4 и ФС-6. Свет спектральной лампы пропускается через светофильтр ЖС-17. Концентрация доноров электрона варьируется в пределах 10^{-6} - 10^{-3} М. Из кинетической кривой гибели РФН[•], снятой на длине волны 560 нм (рис.14), определяется оптическая плотность в начальный момент времени и строится ее зависимость от концентрации донора (Д).

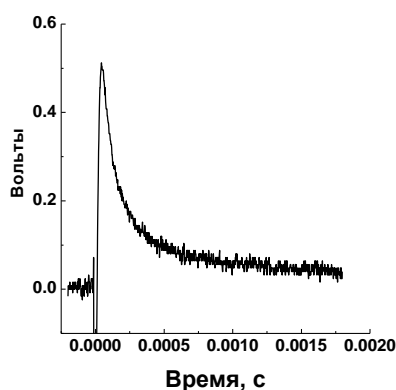


Рис.2. Кинетическая кривая гибели короткоживущего продукта при импульсном фотолизе рибофлавина в присутствии аскорбиновой кислоты.

При этом концентрация РФН[•] пропорциональна квантовому выходу тушения триплетных молекул РФ донорами электрона:

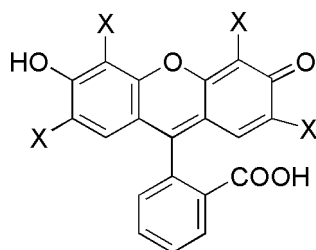
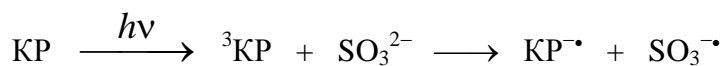
$$\Phi_q = k_q \tau_0 [D] / (1 + k_q \tau_0 [D]),$$

где τ_0 – время жизни триплетных молекул РФ равное $2 \cdot 10^{-5}$ с.

Определив величину концентрации донора $[D]_{0.5}$ при $D = D_{\infty}/2$ из гиперболической зависимости D от $[D]$, находим константу взаимодействия донора электрона с триплетными молекулами РФ $k_q = (1/\tau_0) \cdot [D]_{0.5}$.

5.3. Импульсный фотолиз красителей.

Красители при возбуждении восстанавливаются в присутствии доноров электрона. При импульсном фотолизе ксантеновых красителей (эозин, эритрозин) в водном растворе сульфита натрия наблюдается образование анион-радикала красителя ($KP^{\bullet-}$) в результате переноса электрона с сульфит иона на триплетную молекулу красителя:



X=Br - Эозин

X=I - Эритрозин

Для выполнения практической задачи готовится раствор эозина или эритрозина в 0,1 М растворе сульфита натрия. Концентрация красителя берется такой, чтобы оптическая плотность поглощения раствора в области 500 нм была 0.3 – 0.5 при длине оптического пути в 1 см. Облучение раствора проводится через светофильтр ЗС-1. Кинетика гибели $KP^{\bullet-}$ регистрируется на длине волны 405 нм (максимум поглощения $KP^{\bullet-}$) при двух временах развертки: 1 мс и 1 с.

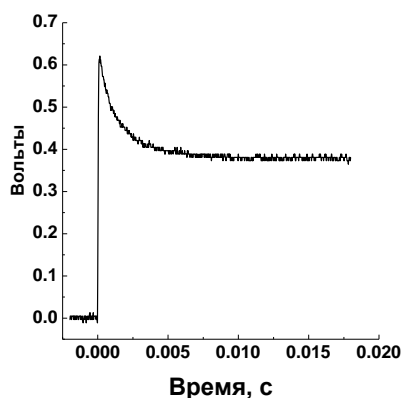
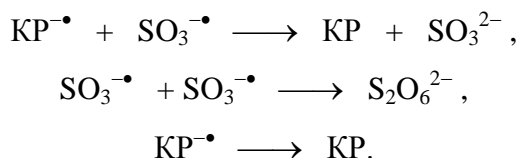


Рис.3. Кинетика образования и гибели анион-радикала эозина при импульсном фотолизе эозина в водном растворе сульфита натрия.

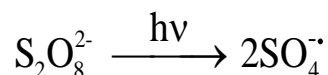
Кинетика гибели $KP^{\bullet-}$ является сложной (рис.15) и определяется следующей реакционной схемой:



Целью работы является определение константы скорости взаимодействия KP^{\bullet} с анион-радикалом сульфита. Константа скорости димеризации анион-радикалов сульфита равна $5.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; коэффициент экстинкции KP^{\bullet} для эозина при 405 нм равен $3.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Константа скорости взаимодействия KP^{\bullet} с $\text{SO}_3^{\bullet-}$ определяется либо численным решением системы дифференциальных уравнений, либо из анализа скорости гибели KP^{\bullet} в начальный момент времени.

5.4. Импульсный фотолиз персульфат-ионов.

Первичным процессом при поглощении света персульфат-ионом является диссоциация О-О связи и образование анион-радикала сульфата.



На рис.16 приведен спектр поглощения анион-радикала $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Оптическая плотность и кинетика гибели $\text{SO}_4^{\bullet-}$ не зависят от pH среды в интервале 1-9.

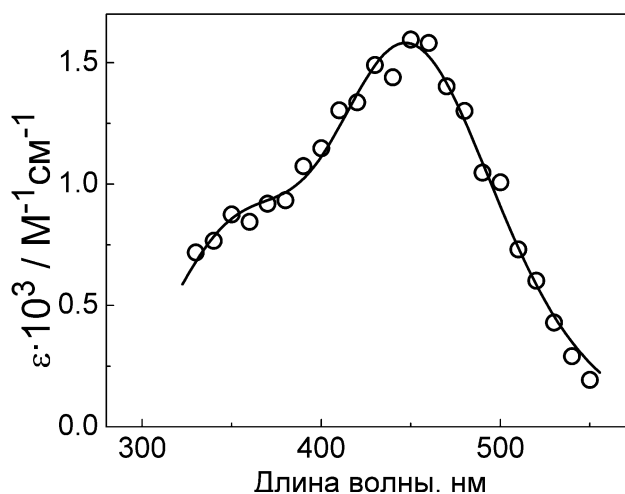
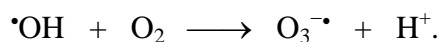
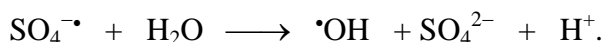


Рис.4. Спектр поглощения анион-радикала сульфата, полученный с помощью импульсного фотолиза

При дальнейшем увеличении pH наблюдается уменьшение оптической плотности $\text{SO}_4^{\bullet-}$. В нейтральном и кислом растворах анион-радикалы сульфата гибнут по второму порядку с константой скорости $3.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. В щелочной среде радикалы гибнут по первому порядку с константой $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$. В щелочном растворе в присутствии воздуха появляется поглощение с максимумом 430 нм, которое обусловлено озонид-

ионом, образующимся вследствие реакции гидроксильных радикалов с кислородом. Радикалы гидроксила образуются при гидролизе $\text{SO}_4^{\cdot-}$:



В присутствии бикарбонат-аниона образуется карбонат анион-радикал, имеющий максимум поглощения 600 нм.

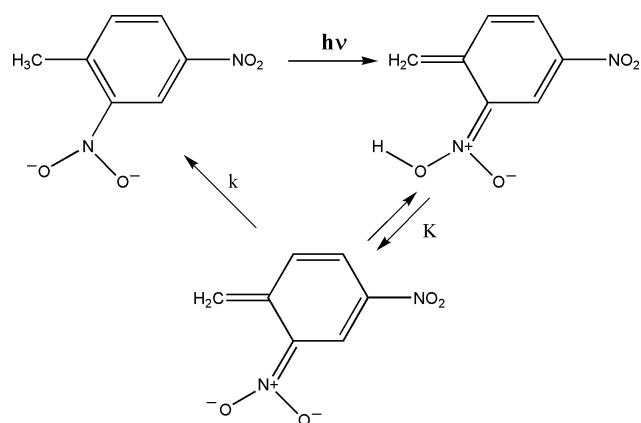


Коэффициент экстинкции для $\text{CO}_3^{\cdot-}$ известен и равен $1830 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 600 нм. По уменьшению оптической плотности $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и появлению поглощения $\text{CO}_3^{\cdot-}$ в зависимости от концентрации HCO_3^- определяют коэффициент экстинкции $\text{SO}_4^{\cdot-}$, константы скорости гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\text{CO}_3^{\cdot-}$ и их спектры поглощения.

Для изучения анион-радикала сульфата готовят исходный 0.1 М раствор персульфата калия, натрия или аммония в воде. Рабочие растворы готовят разбавлением исходного раствора в 10 раз. Облучение растворов проводится через светофильтр УФС-1 или УФС-2. Кинетику гибели $\text{SO}_4^{\cdot-}$ исследуют на длине волны 455 нм. Сравнение оптических плотностей на длине волны 455 нм и 600 нм позволяет найти для $\text{SO}_4^{\cdot-}$ $\varepsilon(455) \approx 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. В экспериментах с добавками HCO_3^- необходима высокая концентрация бикарбонат-иона, чтобы реакция с ним успешно конкурировала с рекомбинацией $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($2k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

5.5. Фотоизомеризация орто-нитротолуолов.

1. o-Нитротолуол. При импульсном возбуждении *o*-нитротолуола происходит перенос водорода от метильной группы на нитрогруппу и образуется окрашенный изомер, который быстро переходит обратно в исходную форму. На рис.9 приведены спектры фотоизомерных форм *o*-нитротолуола, полученных с помощью импульсного фотолиза. Перегранный в вакууме *o*-нитротолуол растворяют в спирте. Исходная концентрация – $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Для приготовления рабочих растворов исходный раствор разбавляют в 20 раз 0.1 н NaOH или 1 н HCl. Затем измеряют кинетику затухания короткоживущей формы при различных длинах волн. Определяют константы скорости гибели и строят спектры поглощения изомерных короткоживущих форм.
2. 2,4-Динитротолуол. При импульсном облучении 2,4-динитротолуола аналогично *o*-нитротолуолу наблюдается образование короткоживущих изомерных форм:



В интервале pH 2-13 наблюдается только анионная форма, которая превращается в исходную форму. Кинетика превращения анионной формы в исходную зависит от pH среды и присутствия кислот, осуществляющих общий кислотный катализ. Константа скорости может быть записана в общем виде следующим образом:

$$k_0 = k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}]$$

где $k_{\text{H}_2\text{O}}$ - константа скорости гибели изомерной анионной формы в щелочном растворе; k_{H^+} - константа скорости гибели, катализируемая протонами; k_{HA} - константа скорости общего кислотного катализа.

Для определения этих констант проводят измерения кинетики гибели изомерной анионной формы в зависимости от pH среды и от концентрации, например, уксусной кислоты, которая является общим кислотным катализатором данного процесса. На рис.17а приведена зависимость константы скорости превращения анионной формы от pH (HClO_4), из которой можно определить константу k_{H^+} . Из зависимости константы скорости гибели анионной формы от концентрации ацетатного буфера (рис.17б), то есть уксусной кислоты, при одном значении pH находят величину k_{HA} . Для проведения измерений готовят $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор 2,4-динитротолуола в спирте. Спиртовой раствор добавляют в рабочий раствор для облучения в количестве 1 % (по объему). Кинетические измерения проводят на длине волны 530 нм с фильтром УФС-1. Готовят следующие исходные растворы: 1 н. раствор NaOH, 0.1 н. раствор HClO_4 и 0.1 н. буферный раствор: уксусная кислота + ацетат натрия (1:1). Исходный раствор хлорной кислоты разбавляется последовательно в 3 раза до 10^{-4} М. Буферный раствор разбавляется до концентраций в интервале $10^{-3} - 10^{-2}$ М.

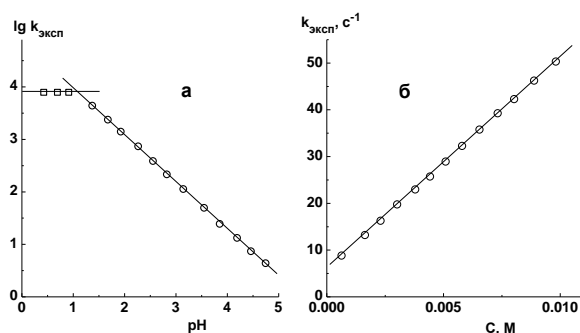


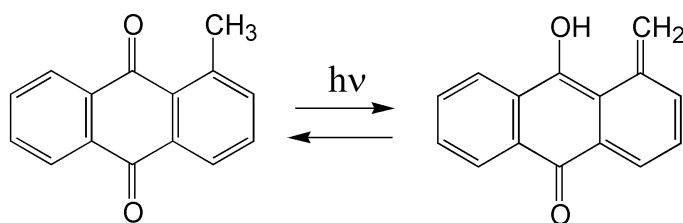
Рис.5. Зависимость константы скорости превращения анионной формы 2,4-динитротолуола от pH среды(а) и от концентрации ацетатного буфера(б).

После проведения измерений проводят кинетическую обработку кинетики изомерной анионной формы, строят зависимости величин констант скорости от pH и концентрации CH_3COOH и определяют константы k_{H^+} и k_{HA} .

В качестве общего кислотного катализатора можно также использовать глицин $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. В этом случае исходный раствор готовят из смеси хлорной кислоты и глицина (1:2) с концентрацией 0.1 М; pH такого раствора равен 2.5.

5.6. Фотохромные превращения производных антрахинона.

Фотохромные превращения производных антрахинона (обратную реакцию переноса атома водорода) можно исследовать нано- или микросекундным импульсным фотолизом. Для 1-метил-9,10-антрахинона фотохромные превращения обусловлены переносом атома водорода от CH_3 -группы к атому кислорода:

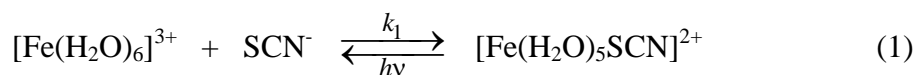


Неокрашенная начальная форма имеет длинноволновую полосу поглощения с максимумом при 376 нм и коэффициентом экстинкции $5750 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$. Для окрашенной формы характерна полоса поглощения в желтой части спектра на 580 нм ($\epsilon = 9300 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$). Квантовый выход фотохромного превращения при облучении в области 300 – 350 нм составляет примерно 0.2.

В начале работы необходимо приготовить раствор 1-метил-9,10-антрахинона в этаноле с концентрацией, которая создаст оптическую плотность порядка единицы на длине волны импульсного облучения. Затем производится регистрация кинетики промежуточного поглощения и по ним строится оптический спектр окрашенной формы. Кинетика ее превращения подчиняется первому порядку. Для 1-метил-9,10-антрахинона в этаноле при комнатной температуре обратная реакция протекает примерно за 160 мкс. Измерения при различных температурах позволят определить энергию активации обратной реакции ($E_{\text{акт}} \sim 45$ кДж/моль).

5.7. Фотолиз комплекса иона железа с роданидом.

Ионы трехвалентного железа образуют комплекс с ионами роданида:



Образующийся комплекс поглощает свет в видимой области спектра и может диссоциировать обратно на свободные ионы под действием видимого света. Цель работы заключается в наблюдении распада комплекса под действием света с последующим его образованием (рис.19).

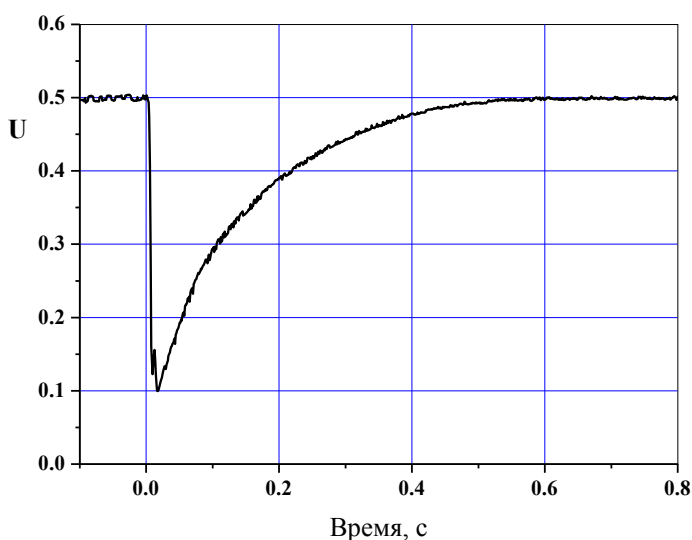
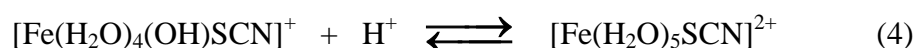
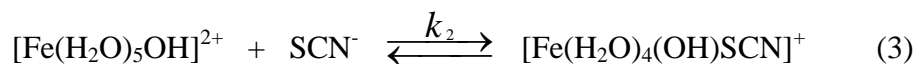


Рис.6. Осциллограмма распада и восстановления комплекса иона железа с ионом роданида при его импульсном фотолизе.

Для проведения эксперимента готовятся следующие растворы: 0.02 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0.1 М H_2SO_4 , 0.02 М KSCN, 0.1 М H_2SO_4 , 1 М Na_2SO_4 . Раствор для проведения эксперимента готовится с концентрацией $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{H}^+] = 0.01$ М и $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.2$ М. Приготовленный раствор необходимо держать в темноте. Облучение

раствора осуществляется через светофильтр ЖС-17 или ЖС-18. Изменение поглощения комплекса регистрируется на длине волны 460 нм, при этом свет спектральной лампы пропускается либо через интерференционный фильтр, либо через комбинацию фильтров, например, ЖС-16 + ФС-6.

Реакция образования комплекса зависит от концентрации ионов водорода и определяется следующими уравнениями:



Равновесие реакций (2) и (4) устанавливается быстро, поэтому скорость образования комплекса после его фотохимического распада будет зависеть в основном от констант скорости k_1 k_2 . Скорость образования комплекса можно записать следующим образом:

$$d[\text{FeSCN}]/dt = k_1[\text{Fe}][\text{SCN}] + k_2[\text{FeOH}][\text{SCN}] \quad (5)$$

Для простоты из уравнения (5) исключены внутрисферные молекулы воды. Концентрация $[\text{FeOH}]$ связана с концентрацией $[\text{Fe}]$ уравнением: $K_{\text{OH}} = [\text{FeOH}][\text{H}^+]/[\text{Fe}]$, где $K_{\text{OH}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. Можно показать, что наблюдаемая экспериментально константа скорости образования комплекса k_{exp} после его фотохимического распада будет определяться уравнением:

$$k_{\text{exp}} = (k_1 + \frac{k_2 K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]}) ([\text{Fe}_e] + [\text{SCN}_e] + \frac{1}{K_c}) , \quad (6)$$

Где $[\text{Fe}_e]$ и $[\text{SCN}_e]$ – равновесные концентрации с константой равновесия:

$$K_c = [\text{FeSCN}_e] / [\text{Fe}_e][\text{SCN}_e].$$

Из зависимости величины экспериментальной константы скорости образования комплекса от концентрации ионов водорода можно определить константы k_1 и k_2 . При этом величины K_c , $[\text{Fe}_e]$ и $[\text{SCN}_e]$ определяются из спектра поглощения комплекса с учетом величины коэффициента экстинкции в максимуме его поглощения равной $5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Рекомендуемая литература

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т.2. М.: Мир, 1985.
2. Бенсассон Р., Лэнд Э., Траскот Т. Флэш-фотолиз и импульсный радиолиз.
Применение в биохимии и медицинской химии. М.: Мир, 1987.
3. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: МГУ, 2009.