

УДК 541.515

## ХИМИЯ ГОРЯЧИХ АТОМОВ ВОДОРОДА С ЭНЕРГИЕЙ 1—3 еВ И ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ

*A. П. Шведчиков*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	494
II. Образование горячих атомов водорода при фотолизе НІ и НВг и их реакции	495
III. Образование и реакции возбужденных радикалов, полученных при фотолизе галоидалкилов и других соединений	498
IV. Образование колебательно-возбужденных алкильных радикалов при присоединении атомарного водорода к олефинам	500
V. Реакции горячих атомов Н*, полученных при фотолизе НІ, с этиленом	502

### I. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования<sup>1—10</sup> по химии горячих атомов трития, получаемых в результате ядерных реакций<sup>6</sup>  $\text{Li}(n, a)\text{T}$  и  ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$  (энергия отдачи атомов Т составляет соответственно 2,7 и 0,2 MeV) показали, что такие атомы, замедляясь до энергий, сравнимых с энергией химического взаимодействия, эффективно вступают в химические реакции, в частности, в реакции отрыва и замещения, протекающие без энергии активации:



Для тепловых атомов Н энергия активации (1) составляет 9—12 ккал/моль; реакции (2) для тепловых атомов Н неизвестны.

Горячие атомы Т могут присоединяться по двойной связи к олефинам, давая возбужденные радикалы<sup>6, 10</sup>, а также замещать в сложной молекуле отдельные атомы и даже группы атомов<sup>1, 7</sup>; при этом промежуточные продукты могут находиться в возбужденном состоянии, пути распада будут определяться рядом факторов: степенью возбуждения, эффективностью передачи энергии возбуждения и т. д.<sup>7, 8</sup>.

Следует отметить, что образование быстрых атомов и возбужденных молекул и радикалов имеет место не только в процессах, сопровождающих ядерные превращения, но и при радиолизе, фотолизе, а также в тепловой химии при высоких температурах.

Для объяснения различных аномалий поведения атомов и радикалов многие авторы в ряде кинетических исследований привлекали представления о повышенной реакционной способности горячих атомов водорода и радикалов, получающихся при радиолизе углеводородов и фотолитическом распаде возбужденных молекул.

Большинство исследователей считает, что первичный акт при радиолизе углеводородов состоит в разрыве С—Н-связи.

Избыток энергии  $E_{\text{возб}} - D_{\text{C-H}}$  (где  $D$  — энергия диссоциации С—Н-связи), распределяется обратно пропорционально массам между R и H и уносится в основном в виде кинетической энергии Н-атомом<sup>11</sup>.

Горячие атомы  $H^*$ , обладающие кинетической энергией порядка несколько электронвольт, реакционноспособны не только при обычных, но и при низких температурах<sup>12-14</sup>. Армстронг<sup>14</sup>, исследуя низкотемпературный радиолиз  $HCl$  при  $-78$  и  $-196^\circ$ , экспериментально доказал существование горячих атомов водорода. Последние получаются в результате распада возбужденной молекулы  $HCl^*(HCl^+ + e \rightarrow H^* + Cl)$ . Определены радиационные выходы  $G$  образования горячих и тепловых  $H$ -атомов, равные соответственно 4,0 и 2,4.

Концепция горячих атомов  $H^*$  привлеклась в ряде работ по радиолизу углеводородов в жидкой и газовой фазах<sup>15-17</sup>. Реакции высоковозбужденных атомов  $H^*$  с молекулой  $C_2H_4$  были обнаружены также массспектрометрически<sup>18</sup>.

Однако количественная интерпретация схем с учетом реакций горячих атомов при радиолизе представляет существенные трудности из-за наличия ряда конкурирующих процессов, отсутствия знания энергетического спектра горячих атомов и т. д.

Наиболее удобным способом получения  $H^*$ -атомов являются фотохимические реакции, в частности, фотодиссоциация галоидоводородов —  $HI$  и  $HBr$ .

## II. ОБРАЗОВАНИЕ ГОРЯЧИХ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ $HI$ И $HBr$ И ИХ РЕАКЦИИ

Еще в 1934 г. Кондратьев с сотрудниками<sup>19</sup> показал, что реакционноспособность атомов  $H$ , получающихся при фотолизе  $HI$ , существенно зависит от их кинетической энергии.

Иодистый водород имеет непрерывный спектр поглощения в УФ области, начиная с  $3850 \text{ \AA}$ <sup>20, 21</sup>. Максимальный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  лежит в области  $2500 \text{ \AA}$  и равен  $\sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{молекул}$ <sup>20</sup>. Поскольку  $\epsilon$  в области  $2500 \text{ \AA}$  велик, и основная доля излучения с  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  поглощается при атмосферном давлении на первом сантиметре пути, опыты обычно проводят при малых давлениях  $HI$  ( $\sim 10-30 \text{ мм рт. ст.}$ ).

В качестве источников УФ излучения используются резонансные кадмийевые или ртутные лампы низкого давления типа Hanovia SC 2537 (отечественные лампы типа ПРК-2 или ПРК-4). При проведении опытов при  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$  такие лампы снабжают супразиловым окном<sup>22, 23</sup> и фильтром из облученного рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами фтористого лития, который  $\sim$  на 50% пропускает свет с  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$  и почти полностью задерживает с  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ .

Атомы  $H^*$ , образующиеся при фотолитическом распаде  $HI^*$ , обладают кинетической энергией, равной

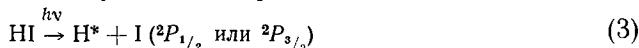
$$E_{H^*} = [E_{hv} - D_{HI} - E_{I^*}] \cdot \frac{127}{128} \quad (I)$$

где  $E_{hv}$  — энергия падающего кванта;  $D_{HI}$  — энергия диссоциации  $HI$ , равная 71 ккал/моль; и  $E_{I^*}$  — энергия электронного возбуждения атомов иода в состоянии  $I^2P_{1/2}$ , равная 21,8 ккал/моль<sup>24</sup>. Таким образом, если  $\lambda = 3130, 2537$  и  $1849 \text{ \AA}$ , энергия горячих атомов  $H^*$  составляет соответственно 20, 41 и 82 ккал/моль (0,9; 1,8 и 3,6 eV), если атом I находится в основном  $I^2P_{3/2}$  состоянии.

При фотолизе  $HBr$  спектр первоначально возникающих атомов  $H^*$  лежит в более узком интервале энергий, так как первое возбужденное состояние атома брома на 0,4 eV выше основного<sup>22, 24</sup>. При фотолизе  $HBr$  энергия атомов  $H^*$  ниже, чем при фотолизе  $HI$  (масса у Br меньше,

чем у I), зато спектр атомов H\* уже и лежит в интервале 2,5—2,9 eV при  $\lambda=1849$  Å. Применение HBr для получения горячих атомов H\* с энергией  $\sim 3$  eV имеет и ряд других преимуществ по сравнению с HI: 1) HBr слабо поглощает в области  $\lambda=2537$  Å, благодаря чему фотолиз HBr можно проводить без фильтра; 2) коэффициент экстинкции Br<sub>2</sub> при  $\lambda=1849$  Å значительно ниже, чем у I<sub>2</sub>; 3) химическая устойчивость HBr выше, чем HI.

Квантовый выход водорода,  $\Phi_{H^*}$ , при фотолизе HI в области  $\lambda \approx 2500$  Å равен единице и не зависит от температуры в интервале от  $-78^\circ$ <sup>23</sup> до  $190^\circ$ <sup>25</sup>. Отсутствие температурной зависимости  $\Phi_{H^*}$  можно объяснить, исходя из схемы с участием горячих атомов H\*:



Развитие цепи не происходит, так как реакция



экзотермична на 35 ккал/моль. Было показано<sup>26</sup>, что даже атомы I<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> почти не вступают в реакцию отрыва типа (7). Стационарная скорость образования H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> равна:

$$\frac{d(H_2)}{dt} = \frac{d(I_2)}{dt} = \frac{I_a}{1 + \frac{k_5}{k_4} \frac{(I_2)}{(HI)}} \quad (II)$$

где  $I_a$  — количество фотонов, поглощенных за 1 сек. При малых степенях превращения, когда отношение  $I_2/HI$  можно считать постоянным, квантовый выход водорода  $\Phi_{H^*}$  равен

$$\Phi_{H^*} = \frac{(H_2)_{\text{кон.}} - (H_2)_{\text{нат.}}}{\int_0^t I_a dt} \approx \frac{1}{1 + \frac{k_5}{k_4} \frac{(I_2)}{(HI)}} \quad (III)$$

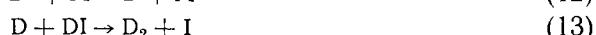
Из уравнения (III) видно, что  $I/\Phi_{H^*}$  есть линейная функция отношения  $I_2/HI$ ; тангенс угла наклона дает отношение  $k_5/k_4$ . Шварц и другие<sup>27</sup>, исследуя фотолиз HI при  $\lambda=2537$  Å, нашли, что отношение  $k_5/k_4$  равно 3,8 и не зависит от температуры. Добавки инертных замедлителей (Ne, Ar, He и др.) приводят к уменьшению  $k_4/k_5$  с 0,25 до 0,014<sup>25</sup>, при этом появляется энергия активаций  $E_4 - E_5 = 4,5 \pm 0,8$  ккал/моль<sup>27</sup>.

Полученные данные по влиянию температуры и добавок инертных замедлителей трудно объяснить, оставаясь в рамках классической кинетики, если не принять во внимание концепцию горячих атомов. Действительно, если повышенная реакционная способность горячих H\*-атомов связана с их избыточной кинетической энергией, которая выше или равна пороговой энергии, необходимой для протекания какой-нибудь реакции, например отрыва, то легко объяснить отсутствие влияния температуры на  $\Phi_{H^*}$ . При введении в систему инертных замедлителей происходит термализация горячих атомов H\*. Если принять, что замедление идет по механизму упругих соударений, средняя потеря энергии на соударение,  $\frac{\Delta \bar{E}}{E}$  равна

$$\frac{\Delta \bar{E}}{E} = \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (IV)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы соударяющихся атомов.  $\Delta\bar{E}/\bar{E}$  достигает максимального значения при  $m_1=m_2$ , поэтому Не является более эффективным замедлителем, чем Аг. Замедление  $H^*$  на молекулах HI протекает медленно. Если же ввести Не, происходит быстрое замедление  $H^*$ -атомов, вероятность протекания реакции (4) падает, и отношение  $k_4/k_5$  также уменьшается. Дальнейшее экспериментальное подтверждение протекания реакций горячих атомов  $H^*$ , образующихся при фотолизе HI и HBr, было дано в работах Мартина и Вилларда<sup>22, 23</sup>, Картера и других<sup>28</sup> по фотолизу смесей HI—RH и HBr—RH и их дейтеропроизводных при  $\lambda=2537$  и  $1849$  Å, где RH=H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>.

В этом случае наряду с реакциями (3—6) протекают реакции:



где  $D^*$  — горячий, а  $D$  — замедлившийся атом дейтерия. Поскольку энергия активации (14) велика ( $\sim 7$ — $12$  ккал/моль для тепловых атомов водорода), можно считать, что при больших концентрациях RH образование HD происходит в основном в результате реакции (9). Тогда

$$\frac{D_2}{HD} = \frac{k_8}{k_9} \frac{[DI]}{[RH]} + \frac{k_{11}}{k_9} + \frac{k_{12}}{k_8} \frac{[M]}{[RH]} \quad (V)$$

и в отсутствие замедлителя M имеем линейную зависимость

$$\frac{D_2}{HD} = \frac{k_8}{k_9} \frac{[DI]}{[RH]} + \frac{k_{11}}{k_9} \quad (VI)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат на графике зависимости  $\frac{D_2}{HD}$  от  $\frac{DI}{RH}$ , соответствует  $k_{11}/k_9$ , а тангенс угла наклона —  $\frac{k_8}{k_9}$ .

Из наклона и пересечения можно при соответствующих допущениях оценить среднюю вероятность реакции на столкновение в горячей области и среднюю потерю энергии на столкновение с углеводородом при замедлении. В табл. 1 приведены данные Картера и других<sup>28</sup>, Мартина и Вилларда<sup>22</sup> по величинам  $k_8/k_9$  и  $k_{11}/k_9$  при фотолизе смесей DI—RH и HBr(DBr)—RH(DH), а также величины средней вероятности реакции на столкновение и средней потери энергии на столкновение.

Увеличение отношения  $D_2/HD$  с увеличением длины волн  $\lambda$ , или введением инертного замедлителя, а также отсутствие температурной зависимости служит доказательством протекания реакций горячих атомов  $H^*$  при фотолизе HI.

С увеличением кинетической энергии атома  $H^*$  роль «горячих» реакций возрастает. Так, для случая CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> доля «горячих» реакций атомов водорода возрастает с 6 до 17 и с 19 до 31% с увеличением энергии  $H^*$ -атомов от 0,9—1,8 eV ( $\lambda=2437$  Å) до 2,5—2,9 eV ( $\lambda=1849$  Å).

ТАБЛИЦА I

Эффективность замедления и вероятность протекания горячих реакций  
в системах DI—RH и HBr (DBr)—RH (RD) по данным<sup>22,27</sup>

$\lambda\text{A}$	Система	Доля замедлившихся атомов	Доля атомов, прореагировавших горячими	$k_8/k_9$	$k_{11}/k_9$	Средняя вероятность реакции на столкновение		Средняя потеря энергии на столкновение		Ссылки на литературу
						$\vartheta$	$P_\vartheta$	$f_{\text{общ.}}$	$f_{\text{упр.}}$	
2537	DI—H <sub>2</sub>	0,58	0,42	5,64	1,40					27
	DI—C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,81	0,19	6,40	4,33					
	DI—CH <sub>4</sub>	0,94	0,057	24,3	16,7					
	DI—C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	—	4,65	4,80					
	HBr—D <sub>2</sub>	0,39	0,61	2,04	0,65	0,26	0,17	0,32	0,32	22
	HBr—CD <sub>4</sub>	0,94	0,062	81	15		0,0031	0,07	0,091	
	HBr—C <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	0,86	0,14	11,8	6,1		0,018	0,49	0,052	
	DBr—H <sub>2</sub>	0,38	0,62	1,54	0,60	0,41	0,35	0,50	0,50	
1849	DBr—CH <sub>4</sub>	0,83	0,17	6,40	5,0		0,002	0,42	0,20	22
	DBr—C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,69	0,31	2,25	2,2		0,14	0,51	0,12	

Отношение  $k_1/k_2$  для горячих атомов  $T^*$  с энергией  $\sim 3 \text{ eV}$  составляет 3,5—4, как было показано на примере фотолиза ( $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ ) ТВГ в смесях с CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>9</sup>. В случае атомов отдачи трития, имеющих начальную энергию 0,2 MeV, доля «горячих» реакций (1) и (2) составляет 50—70% от общего количества рождающихся атомов трития<sup>1—10</sup>.

Горячие атомы H\*, получаемые при фотолитическом распаде HI, обладают повышенной реакционной способностью, вступая в реакцию отрыва не только при комнатной температуре в газовой<sup>19, 23, 28</sup> и жидкой<sup>29, 31</sup>, но и в твердой фазе при температурах  $-78^{\circ}\text{22, 31}$  и  $-196^{\circ}\text{30}$ , как было показано на примере низкотемпературного фотолиза HI (0,01—0,1 мол. %) в матрице 3-метилпентана. Квантовый выход  $\Phi_{\text{H}^*}$  в жидкой фазе при  $298^{\circ}\text{K}$  и твердой фазе при  $123^{\circ}\text{K}$  составляет 0,2;  $\Phi_{\text{H}_{\text{тепл.}}} = 0,8$  при  $298^{\circ}\text{K}$  и падает до 0,2 при  $77^{\circ}\text{K}$ .

Для тепловых атомов H реакции отрыва при низких температурах практически не идут из-за большой энергии активации.

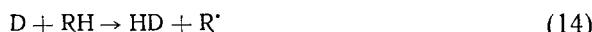
### III. ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ГАЛОИДАЛКИЛОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

В процессах радиолиза и фотолиза могут получаться не только горячие атомы водорода, имеющие избыток кинетической энергии, но и «горячие» колебательно-возбужденные радикалы, реакционноспособность которых существенно возрастает с увеличением энергии возбуждения.

Наиболее хорошо изучены реакции «горячих» радикалов, получающихся при фотолизе алкилиодидов. Алкилиодиды имеют непрерывный спектр поглощения в области 2500—2600 Å. При распаде возбужденной молекулы алкилиодида избытков энергии, равный  $E_{hv} - D_{R-I}$ , распределяется между осколками в соотношении, обратно пропорциональном их массам. Например, при фотолизе CH<sub>3</sub>I при  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  ( $E_{hv} = 112 \text{ ккал/моль}$ ),  $E_{hv} - D_{\text{CH}_3-\text{I}}$  равно 57 ккал/моль, если I находится в I<sup>2</sup> P<sub>1/2</sub>, и 35 ккал/моль, если I находится в I<sup>2</sup> P<sub>3/2</sub>-состоянии. Поскольку массы CH<sub>3</sub> и I существенно различаются,  $\sim 7/8$  от этой величины должно передаваться CH<sub>3</sub>-радикалу, в результате чего последний становится колебательно-возбужденным.

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы соударяющихся атомов.  $\Delta\bar{E}/\bar{E}$  достигает максимального значения при  $m_1=m_2$ , поэтому Не является более эффективным замедлителем, чем Аг. Замедление Н\* на молекулах НІ протекает медленно. Если же ввести Не, происходит быстрое замедление Н\*-атомов, вероятность протекания реакции (4) падает, и отношение  $k_4/k_5$  также уменьшается. Дальнейшее экспериментальное подтверждение протекания реакций горячих атомов Н\*, образующихся при фотолизе НІ и НВг, было дано в работах Мартина и Вилларда<sup>22, 23</sup>, Картера и других<sup>28</sup> по фотолизу смесей НІ—RH и НВг—RH и их дейтеропроизводных при  $\lambda=2537$  и  $1849$  Å, где RH=H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

В этом случае наряду с реакциями (3—6) протекают реакции:



где D\* — горячий, а D — замедлившийся атом дейтерия. Поскольку энергия активации (14) велика ( $\sim 7$ — $12$  ккал/моль для тепловых атомов водорода), можно считать, что при больших концентрациях RH образование HD происходит в основном в результате реакции (9). Тогда

$$\frac{D_2}{HD} = \frac{k_8}{k_9} \frac{[DI]}{[RH]} + \frac{k_{11}}{k_9} + \frac{k_{12}}{k_8} \frac{[M]}{[RH]} \quad (V)$$

и в отсутствие замедлителя M имеем линейную зависимость

$$\frac{D_2}{HD} = \frac{k_8}{k_9} \frac{[DI]}{[RH]} + \frac{k_{11}}{k_9} \quad (VI)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат на графике зависимости  $\frac{D_2}{HD}$  от  $\frac{DI}{RH}$ , соответствует  $k_{11}/k_9$ , а тангенс угла наклона —  $\frac{k_8}{k_9}$ .

Из наклона и пересечения можно при соответствующих допущениях оценить среднюю вероятность реакции на столкновение в горячей области и среднюю потерю энергии на столкновение с углеводородом при замедлении. В табл. 1 приведены данные Картера и других<sup>28</sup>, Мартина и Вилларда<sup>22</sup> по величинам  $k_8/k_9$  и  $k_{11}/k_9$  при фотолизе смесей DI—RH и НВг(DBr)—RH(DH), а также величины средней вероятности реакции на столкновение и средней потери энергии на столкновение.

Увеличение отношения  $D_2/HD$  с увеличением длины волн  $\lambda$ , или введением инертного замедлителя, а также отсутствие температурной зависимости служит доказательством протекания реакций горячих атомов Н\* при фотолизе НІ.

С увеличением кинетической энергии атома Н\* роль «горячих» реакций возрастает. Так, для случая CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> доля «горячих» реакций атомов водорода возрастает с 6 до 17 и с 19 до 31% с увеличением энергии Н\*-атомов от 0,9—1,8 eV ( $\lambda=2437$  Å) до 2,5—2,9 eV ( $\lambda=1849$  Å).

ТАБЛИЦА 1

Эффективность замедления и вероятность протекания горячих реакций  
в системах DI—RH и HBr (DBr)—RH (RD) по данным<sup>22, 27</sup>

$\lambda \text{Å}$	Система	Доля замедлившихся атомов	Доля атомов, пропеагировавших горячими	$k_s/k_g$	$k_{11}/k_g$	Средняя вероятность реакции на столкновение		Средняя потеря энергии на столкновение		Ссылки на литературу
						$s$	$P_g$	$f_{\text{общ.}}$	$f_{\text{упруг.}}$	
2537	DI—H <sub>2</sub>	0,58	0,42	5,64	1,40					27
	DI—C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,81	0,19	6,40	4,33					
	DI—CH <sub>4</sub>	0,94	0,057	24,3	16,7					
	DI—C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	—	4,65	4,80					
	HBr—D <sub>2</sub>	0,39	0,61	2,04	0,65	0,26	0,17	0,32	0,32	
	HBr—CD <sub>4</sub>	0,94	0,062	81	15		0,0031	0,07	0,091	
	HBr—C <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	0,86	0,14	11,8	6,1		0,018	0,19	0,052	
	DBr—H <sub>2</sub>	0,38	0,62	1,54	0,60	0,41	0,35	0,50	0,50	
1849	DBr—CH <sub>4</sub>	0,83	0,17	6,40	5,0		0,002	0,42	0,20	22
	DBr—C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,69	0,31	2,25	2,2		0,14	0,51	0,12	

Отношение  $k_1/k_2$  для горячих атомов  $T^*$  с энергией  $\sim 3 \text{ eV}$  составляет 3,5—4, как было показано на примере фотолиза ( $\lambda = 1849 \text{ Å}$ ) ТВГ в смесях с CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>9</sup>. В случае атомов отдачи трития, имеющих начальную энергию 0,2 MeV, доля «горячих» реакций (1) и (2) составляет 50—70% от общего количества рождающихся атомов трития<sup>1—10</sup>.

Горячие атомы H\*, получаемые при фотолитическом распаде HI, обладают повышенной реакционной способностью, вступая в реакцию отрыва не только при комнатной температуре в газовой<sup>19, 23, 28</sup> и жидкой<sup>29, 31</sup>, но и в твердой фазе при температурах  $-78^{\circ}\text{C}$ <sup>22, 31</sup> и  $-196^{\circ}\text{C}$ <sup>30</sup>, как было показано на примере низкотемпературного фотолиза HI (0,01—0,1 мол. %) в матрице 3-метилпентана. Квантовый выход  $\Phi_{\text{H}^*}$  в жидкой фазе при  $298^{\circ}\text{K}$  и твердой фазе при  $123^{\circ}\text{K}$  составляет 0,2;  $\Phi_{\text{H}_{\text{тепл.}}} = 0,8$  при  $298^{\circ}\text{K}$  и падает до 0,2 при  $77^{\circ}\text{K}$ .

Для тепловых атомов H реакции отрыва при низких температурах практически не идут из-за большой энергии активации.

### III. ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ГАЛОИДАЛКИЛОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

В процессах радиолиза и фотолиза могут получаться не только горячие атомы водорода, имеющие избыток кинетической энергии, но и «горячие» колебательно-возбужденные радикалы, реакционноспособность которых существенно возрастает с увеличением энергии возбуждения.

Наиболее хорошо изучены реакции «горячих» радикалов, получающихся при фотолизе алкилиодидов. Алкилиодиды имеют непрерывный спектр поглощения в области 2500—2600 Å. При распаде возбужденной молекулы алкилиодида избытков энергии, равный  $E_{hv} - D_{R-I}$ , распределяется между осколками в соотношении, обратно пропорциональном их массам. Например, при фотолизе CH<sub>3</sub>I при  $\lambda = 2537 \text{ Å}$  ( $E_{hv} = 112 \text{ ккал/моль}$ ),  $E_{hv} - D_{\text{CH}_3-\text{I}}$  равно 57 ккал/моль, если I находится в  $I^2 P_{1/2}$ -состоянии. Поскольку массы CH<sub>3</sub> и I существенно различаются,  $\sim 7/8$  от этой величины должно передаваться CH<sub>3</sub>-радикалу, в результате чего последний становится колебательно-возбужденным.

В ряде работ<sup>32–40</sup> приведены экспериментальные доказательства повышенной реакционной способности колебательно-возбужденных  $\text{CH}_3^*$  радикалов по сравнению с тепловыми  $\text{CH}_3$ -радикалами.

Обычно рассматривают следующую схему при фотолизе  $\text{CH}_3\text{I}$ :



а также реакции рекомбинации тепловых  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_3\text{I}$ -радикалов и реакции присоединения к  $\text{I}_2$ . Показано, что основными реакциями  $\text{CH}_3^*$ -радикала являются реакции отрыва (17) и (18), причем на скорость образования  $\text{CH}_4$  не влияют температура в интервале от  $-78$  до  $300^{\circ}$ , добавки ингибиторов ( $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ), а добавки инертных замедлителей (благородные газы,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) приводят к уменьшению скорости образования  $\text{CH}_4$ <sup>38,39</sup>.

Реакции (17) и (18) наблюдаются не только в газовой и жидкой, но и в твердой фазе при низкой температуре. Образование  $\text{CH}_4$  наблюдали в чистом  $\text{CH}_3\text{I}$ <sup>39</sup> при температуре  $4^{\circ}\text{K}$ , в углеводородных матрицах при  $77^{\circ}\text{K}$ <sup>40,41</sup> и в твердых инертных матрицах  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  и  $\text{N}_2$ , содержащих  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ , при температуре  $20^{\circ}\text{K}$ <sup>42</sup>. При переходе от жидкой фазы к твердой  $\Phi_{\text{CH}_4}$  падает  $\sim$  в 5–7 раз, причем падение осуществляется скачком в точке фазового перехода<sup>40</sup>.

Уменьшение  $\Phi_{\text{CH}_4}$  при переходе к твердой фазе может быть связано с большей эффективностью процессов дезактивации  $\text{CH}_3^*$ -радикалов в твердой фазе.

Существенно отметить, что при фотолизе  $\text{CH}_3\text{I}$  и растворов  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CD}_3\text{I}$  в метилциклогексане в твердой фазе ( $77^{\circ}\text{K}$ ) стабилизация  $\text{CH}_3^*$ -радикалов не происходит в сколько-нибудь заметной степени<sup>40,42</sup> и методом ЭПР были обнаружены только радикалы  $\text{R}^{\cdot}$ , образующиеся в результате реакций (17–18).

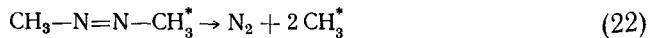
С другой стороны, при фотолизе азометана происходит частичная стабилизация метильных радикалов, так как в этом случае доля горячих  $\text{CH}_3^*$ -радикалов, получающихся при распаде возбужденной молекулы  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{NCH}_3^*$ , невелика.

С увеличением энергии возбуждения реакционная способность  $\text{CH}_3^*$  возрастает. Так, при фотолизе  $\text{CH}_3\text{I}$   $\Phi_{\text{CH}_4}$  составлял соответственно  $0,15 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,2 \cdot 10^{-3}$  и  $30 \cdot 10^{-3}$  при облучении светом с  $\lambda = 3130$ ;  $2537$  и  $1849 \text{ \AA}$ <sup>38</sup>.

Найдено также, что с увеличением энергии возбуждения возрастает вероятность протекания «горячей» реакции (19), что было доказано опытами по влиянию добавок ингибиторов и инертных замедлителей на выход  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Образование «горячих»  $\text{C}_2\text{H}_5^*$ -радикалов при фотолизе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) в жидкой и твердой фазах была установлена Люббе и Виллардом<sup>43</sup>, хотя энергия возбуждения  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  существенно ниже, чем у  $\text{CH}_3^*$  (из-за большей массы  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикала).

«Горячие» радикалы возникают и в ряде других фотохимических процессов. Так, при флеш-фотолизе ( $\lambda = 3000\text{--}4000\text{ \AA}$ ) азометана возможно образование  $\text{CH}_3^*$ -радикалов в первичном акте:



с последующим отрывом водорода от неопентана, присутствующего в системе в качестве второго компонента:



Доля  $\text{CH}_3^*$  в этом случае невелика и составляет  $\sim 1\%$  от всех образующихся  $\text{CH}_3^*$ -радикалов, о чем говорит малое отношение  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , равное  $\sim 0,03^{40,43}$ . С увеличением  $\lambda$  от 3000 до 4000  $\text{\AA}$  это отношение падает еще в 3—4 раза<sup>43</sup>. Уменьшение выхода  $\text{CH}_3^*$ -радикалов в азометане по сравнению с  $\text{CH}_3\text{I}$  связано с тем, что при распаде  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3^*$  происходит разрыв двух связей, и избыточная энергия распределяется по крайней мере между тремя частицами.

С повышением энергии кванта падающего света возможно образование нескольких горячих частиц. Так, при фотолизе ацетона в вакуумной УФ области ( $\lambda = 1236$  и  $1470\text{ \AA}$ ) могут получаться одновременно  $\text{CH}_3^*$ -радикалы и горячие атомы водорода<sup>44</sup>. Опубликованы данные об образовании горячих ацетильных радикалов при фотолизе кетонов при  $\lambda = 2537\text{ \AA}^{45}$ .

В ряде работ<sup>46,47</sup> было показано, что при фотолизе диэтилкетона ( $\lambda = 2200\text{--}3100\text{ \AA}$ ) образуются «горячие» пропионильные радикалы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^*$ , которые распадаются в дальнейшем на  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}$ . Повышенной реакционной способностью в отношении реакций отрыва обладают также горячие галоидметильные радикалы, получаемые при фотолизе галоидметанов<sup>48</sup>.

Возможность образования колебательно-возбужденных радикалов показана на примере фотолиза азоэтана  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2$  при переходе от 3600 к  $2300\text{ \AA}^{49}$ .

#### IV. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ПРИСОЕДИНЕНИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА К ОЛЕФИНАМ

«Горячие» радикалы могут получаться не только в фотохимических процессах и радиолизе, но и при обычных химических реакциях. Известно, что тепловой эффект реакции присоединения атомов  $\text{H}$  по  $\text{C}=\text{C}$ -связи составляет  $\sim 40\text{ ккал/моль}$ . В результате реакции образуются колебательно-возбужденные алкильные радикалы, которые могут распадаться в отсутствие стабилизирующих соударений или отрывать водород от  $\text{RH}$ , как это было показано на примере «горячих»  $\text{C}_3\text{H}_7^*$  радикалов<sup>50—52</sup>:



Скорость распада  $\text{C}_3\text{H}_7^*$  зависит от строения радикала: для  $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$  скорость распада в 100—1000 раз выше, чем для  $i\text{-C}_3\text{H}_7^*$ . При присоединении атомов  $\text{H}$  к олефинам с большим молекулярным весом число возможных

путей распада «горячих» радикалов возрастает. Так, для  $C_4H_9^*$ -радикалов<sup>53</sup> имеется два пути распада:



Константа распада  $C_4H_9^*$ -радикала при 305°К не зависит от давления в интервале 0,036—115 atm<sup>54</sup>.

Большое число работ посвящено исследованию реакционной способности колебательно-возбужденных  $C_2H_5^*$ -радикалов, получаемых по реакции:



Из химической кинетики известно, что основными реакциями тепловых этильных радикалов, получающихся при фотолизе диэтилкетона<sup>55—57</sup>, ацетальдегида<sup>58,59</sup>, азоэтана<sup>49,60</sup> и т. д. являются реакции рекомбинации и диспропорционирования:



причем  $k_{32}/k_{31} = 0,1—0,2$ , а  $E_{32} - E_{31} = 0,8 \pm 0,2$  ккал/моль<sup>61</sup>. Если же этильные радикалы получаются колебательно-возбужденными в результате присоединения H-атомов к  $C_2H_4$  (фотосенсибилизированное ртутью  $Hg\ 6(^3P_1)$  разложение  $C_2H_4$  и т. д.), отношение  $k_{32}/k_{31}$  возрастает, причем разброс экспериментальных данных довольно велик (в пределах от 0,1 до 0,8) и зависит от ряда факторов: давления в системе, интенсивности излучения, количества ртути, наличия инертных добавок и т. д.<sup>62—66</sup>.

Увеличение выхода  $C_2H_6$  объясняют рядом причин. Считают, что колебательно-возбужденные  $C_2H_5^*$ -радикалы легче вступают в реакции диспропорционирования, чем тепловые  $C_2H_5^*$ -радикалы<sup>65</sup>, могут отрывать водород<sup>64</sup>, однако единой точки зрения по этому вопросу нет.  $C_2H_5^*$ -радикалы являются сравнительно долгоживущими и могут испытывать до  $10^4—10^6$  соударений, прежде чем термализуются, причем эффективность замедления  $C_2H_5^*$  на  $C_2H_4$ ,  $H_2$ , He, Ne и т. д. существенно отличается.

Каррент, Цветанович, Рабинович и другие<sup>67—70</sup> провели подробные исследования по стабилизации и разложению колебательно-возбужденных этильных радикалов, получаемых путем присоединения атомов H и D к  $C_2D_4$  и  $C_2H_4$ . Постулировались реакции:



Исследовано влияние давления (0,05—3 мм рт. ст.) и температуры в интервале от —78 до 160° на отношение  $k_{35}/k_{34}$  и проведена теоретическая обработка экспериментальных данных с привлечением теории Касселя. Было показано, что  $k_{34}$  сравнительно мало меняется с температурой, составляя, например, для  $C_2H_2D_3$ -радикала  $2,5 \cdot 10^7$  и  $6,5 \cdot 10^7$  сек.<sup>-1</sup> соответственно при 195 и 300°К; отношение  $k_{35}/k_{34}$  также мало меняется с температурой, составляя 3,0 и 2,0 при 195 и 300°К для  $C_2H_2D_3$ . В то же время обнаружен значительный изотопный эффект в реакции (34) и (35), например, для  $C_2H_3D_2^*$ -радикала в тех же условиях  $k_{35}/k_{34}$  состав-

ляет 18 и 6,3 при 195 и 300° К, что значительно выше, чем для  $C_2H_2D^*$  радикала<sup>67</sup>.

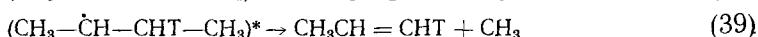
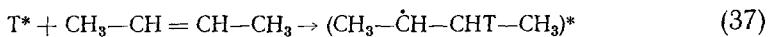
Следует отметить, что колебательно-возбужденные радикалы могут получаться не только в реакциях присоединения Н-атомов к олефинам, но и в ряде других реакций, например, при полимеризации<sup>71</sup>, при присоединении атомов кислорода и галоидов по С=С-связи<sup>72</sup>. Исследование реакционноспособности таких радикалов представляет существенный интерес для понимания ряда важных процессов, таких как окисление углеводородов, галоидирование и т. д.

#### V. РЕАКЦИИ ГОРЯЧИХ АТОМОВ Н\*, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ НІ, С ЭТИЛЕНОМ

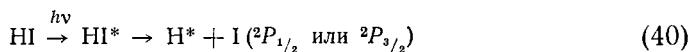
Исследованию реакционной способности горячих атомов Н\*, получаемых при фотолитическом распаде НІ, с алканами посвящено много работ, однако сведения о взаимодействии горячих атомов водорода с олефинами почти отсутствуют. Вместе с тем, указанный вопрос представляет несомненный интерес с точки зрения выяснения влияния кинетической энергии Н\*-атомов на степень возбуждения и реакционную способность образующегося алкильного радикала. Исследования реакций атомов отдачи трития показали, что в случае олефинов могут протекать не только реакции отрыва и замещения, как это имеет место в случае парафинов, но и присоединение горячего атома водорода по двойной связи с образованием возбужденных радикалов<sup>73</sup> с последующим распадом:



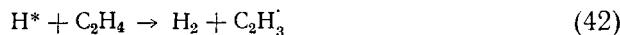
Разложение возбужденных радикалов представляет собой мономолекулярный процесс, аналогичный тому, который идет при распаде колебательно-возбужденных радикалов, получающихся при присоединении тепловых атомов водорода к олефинам<sup>53</sup>. Ли и Роуланд<sup>6</sup>, показали, что вероятность стабилизации возбужденных радикалов в конденсированной фазе при низких температурах выше, чем в газовой фазе:



Данные о взаимодействии горячих атомов Н\*, получаемых при фотолизе НІ, с олефинами почти отсутствуют. Систематическое исследование реакций горячих атомов Н\* с энергией 0,9—1,8 eV с этиленом было проведено в лаборатории ядерной и радиационной химии Института химической физики АН СССР. Полученные данные частично опубликованы в ряде работ<sup>74—76</sup>. Было найдено, что при фотолизе ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) смесей НІ— $C_2H_4$  основными продуктами оказываются  $C_2H_6$  и  $H_2$ ; бутана и других углеводородов не обнаружено. Скорость образования этана  $W_{C_2H_6}$  не зависит от температуры в широком интервале (от 0 до 250°). Добавки инертных замедлителей (гелия и аргона) по-разному влияют на  $W_{C_2H_6}$ . При добавках Ar  $W_{C_2H_6}$  не меняется, а при добавках He — падает. Полученные данные трудно объяснить с точки зрения обычной кинетики. Рассмотрим схему реакций, которые могут протекать в системе  $C_2H_4$ —НІ. Поскольку  $C_2H_4$  не поглощает в области 2500 Å, то единственным первичным процессом при гоглощении фотона будет распад НІ с образованием горячего атома Н\* и атома I;



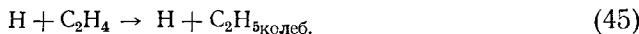
Горячие атомы  $\text{H}^*$  с энергией 0,9—1,8 eV могут вступать в реакции отрыва:



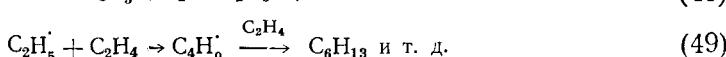
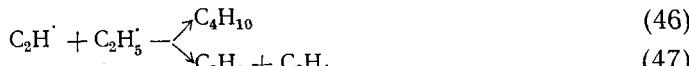
или термализоваться:



Тепловые атомы  $\text{H}$  будут, в основном, присоединяться по  $\text{C}=\text{C}$ -связи, так как отрыв от  $\text{RH}$  требует большой энергии активации ( $\sim 7-12$  ккал/моль):



Колебательно-возбужденные  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалы распадаются на  $\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  или термализуются. Тепловые  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалы могут рекомбинировать, диспропорционировать, захватываться  $\text{I}_2$  или присоединяться по  $\text{C}=\text{C}$ -связи, ведя цепь полимеризации:



Отсутствие в продуктах фотолиза бутана и углеводородов с большим молекулярным весом при наличии  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  указывает на несоответствие опытных данных с вышеприведенной схемой. Образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  нельзя объяснить как результат диспропорционирования  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалов, так как известно, что для тепловых  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалов  $k_{47}/k_{46}=0,1-0,2$ .

Отсутствие  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  может быть связано с ингибицией  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикала иодом. Вместе с тем, согласно данным Бенсона и других, энергия активации отрыва водорода от  $\text{HI}$  тепловыми алкильными радикалами составляет 1—2 ккал/моль<sup>77</sup>. Поэтому образование этана в системе при отсутствии бутана можно объяснить как результат протекания реакции:



Однако, если  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалы — тепловые, то непонятно различие в действии добавок инертных замедлителей  $\text{He}$  и  $\text{Ar}$  на скорость образования этана.

Кинетический анализ с учетом реакций только тепловых частиц также не приводит к согласию с опытными данными.

Нами была предложена гипотеза, согласно которой при фотолизе образуются горячие  $\text{C}_2\text{H}_5^*$ -радикалы при присоединении  $\text{H}^*$  к  $\text{C}_2\text{H}_4$ , причем реакционная способность  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  определяется кинетической энергией горячего атома водорода:



Горячие  $\text{C}_2\text{H}_5^*$ -радикалы с  $E_{\text{C}_2\text{H}_5^*} = Q + E_{\text{H}^*}$  ( $Q$  — тепловой эффект присоедине-

ния H по C=C-связи, равный 40 ккал/моль) отрывают водород от RH:



где RH=HI или  $\text{C}_2\text{H}_4$ , причем реакция (52) протекает или без энергии активации, как это происходит в случае HI, или возможно, с малой энергией активации при отрыве от углеводородов.

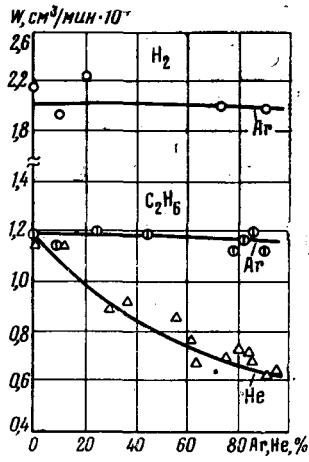


Рис. 1. Влияние добавок He и Ar на  $W_{H_2}$  и  $W_{C_2H_6}$  в системе  $(\text{C}_2\text{H}_4 : \text{HI} = 6 : 4)$  — Ar (He)

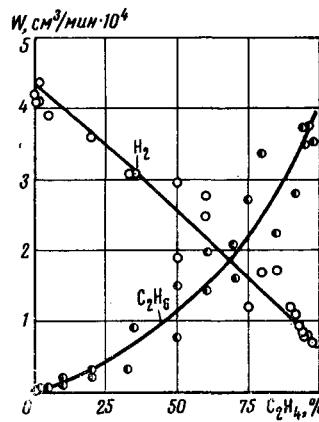
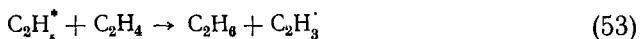


Рис. 2. Влияние состава на  $W_{H_2}$  и  $W_{C_2H_6}$  в системе HI— $\text{C}_2\text{H}_4$  при  $25^\circ$  ( $P_{HI} = 30$  мм рт. ст.)

Предложенная гипотеза дает возможность объяснить полученные экспериментальные данные. Действительно, если  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  — горячий, то он не будет захватываться иодом, а будет в основном давать  $\text{C}_2\text{H}_6$  по (52). Если же он не успеет прореагировать по (52) и термализуется, в этом случае  $\text{C}_2\text{H}_5$  захватывается иодом с образованием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Добавки He снижают  $W_{C_2H_6}$  вследствие того, что H\* быстро теряет энергию при соударениях с He (из-за близости масс H и He), поэтому вероятность реакции (51), а, следовательно, и (52) падает. Добавки Ar (рис. 1) не влияют на  $W_{C_2H_6}$ , поскольку термализация H\*-атомов на аргоне протекает значительно медленнее, чем на гелии. Об этом говорит и отсутствие влияния добавок Ar на  $W_{H_2}$ , что еще раз подтверждает «горячий» характер реакций (41, 42).

С целью выяснения влияния состава на  $W_{H_2}$  и  $W_{C_2H_6}$  был исследован фотолиз смесей HI— $\text{C}_2\text{H}_4$  в широком интервале концентраций обоих компонентов. Опыты проводили в стационарных условиях при постоянном давлении HI (30 мм рт. ст.), поэтому начальная скорость образования атомов H\* оставалась постоянной. Если проводить фотолиз в смесях, содержащих избыток HI, то основной реакцией атомов H\* будет (41), и лишь небольшая часть H\*, не успевшая прореагировать по (41), будет вступать в реакции (42) и (51). С увеличением концентрации  $\text{C}_2\text{H}_4$  в смеси роль реакций (42) и особенно (51) возрастет. Образующиеся  $\text{C}_2\text{H}_5^*$ -радикалы могут распадаться, термализоваться или вступать в реакции отрыва и присоединения:





На рис. 2 представлены кривые зависимости  $W_{\text{H}_2}$  и  $W_{\text{C}_2\text{H}_6}$  от состава. Как видно из рис. 2, с ростом  $\text{C}_2\text{H}_4$   $W_{\text{H}_2}$  падает почти линейно, а рост  $W_{\text{C}_2\text{H}_6}$  — заметно отличается от линейного.

Существенно отметить, что сумма  $W_{\text{H}_2} + W_{\text{C}_2\text{H}_6}$  во всем интервале концентраций с точностью до  $\pm 20\%$  равна начальной скорости образования водоро-

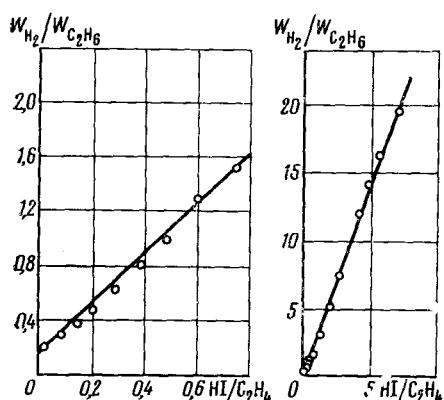


Рис. 3. Кинетическая кривая (к у автению VIII)

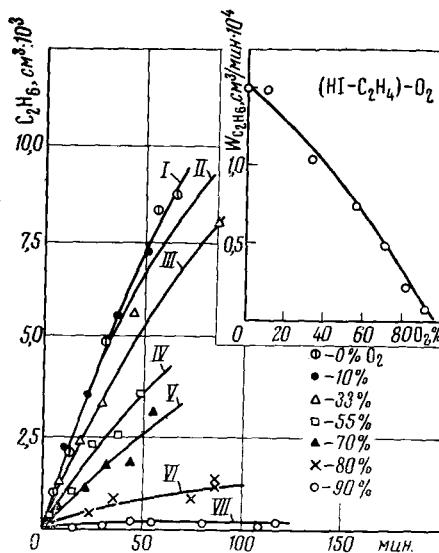


Рис. 4. Влияние добавок  $\text{O}_2$  на выход  $\text{C}_2\text{H}_6$  в системе  $(\text{C}_2\text{H}_4 : \text{HI} = 6 : 4) - \text{O}_2$ : кинетика образования  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $W_{\text{C}_2\text{H}_6}$ , как функция добавок  $\text{O}_2$ : I — 0%  $\text{O}_2$ ; II — 10%  $\text{O}_2$ ; III — 33%  $\text{O}_2$ ; IV — 55%  $\text{O}_2$ ; V — 70%  $\text{O}_2$ ; VI — 80%  $\text{O}_2$ ; VII — 90%  $\text{O}_2$ .

да в чистом НI. Это означает, что основная доля  $\text{H}^*$ -атомов расходуется на реакции (41, 42 и 51), причем  $\text{C}_2\text{H}_5^*$  преимущественно вступают в реакции отрыва (52, 53), а не присоединения (54), как это имеет место для тепловых  $\text{C}_2\text{H}_5^*$ -радикалов.

Принимая во внимание условие

$$(W_{\text{H}_2})_0 \approx (W_{\text{H}_2})_i + (W_{\text{C}_2\text{H}_6})_i \quad (\text{VII})$$

и рассматривая реакции (41—55), можно прийти к кинетическому уравнению вида:

$$\frac{W_{\text{H}_2}}{W_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{k_{42}}{k_{51}} + \frac{k_{41}}{k_{51}} \frac{[\text{HI}]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} \quad (\text{VIII})$$

На рис. 3 представлен график зависимости  $W_{\text{H}_2}/W_{\text{C}_2\text{H}_6}$  от  $[\text{HI}]/[\text{C}_2\text{H}_4]$ . Как видно из рис. 3, мы имеем прямую линию; по пересечению с осью ординат и тангенсу угла наклона можно найти  $k_{42}/k_{51}$  и  $k_{41}/k_{51}$ , а, следовательно, и  $k_{42}/k_{41}$ . Оказалось, что  $k_{42}/k_{41}$  составляет  $\sim 0,1$ , что близко к зна-

чениям, полученным ранее для реакций отрыва водорода от алканов<sup>22,28</sup>. Таким образом, при фотолизе смеси HI—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> основными реакциями являются соответственно (41) или (51) при избытке в системе HI или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Пользуясь методом последовательных приближений, можно оценить величину  $k_{53}/k_{52}$ , которая также близка к 0,1.

Таким образом, основные реакции горячих атомов H\* с E = 0,9—1,8 eV состоят в отрыве и присоединении по π-связи с образованием возбужденного радикала. Возбужденный C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-радикал живет, по-видимому, достаточно долго и успевает прореагировать химически с отрывом водорода от RH до того, как он распадается.

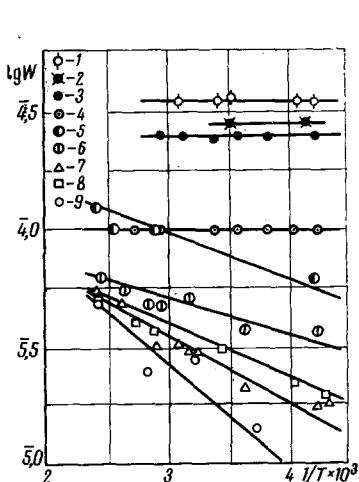


Рис. 5. Влияние температуры на  $W_{C_2H_4}$  при фотолизе смесей HI—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и (HI—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)—He: 1 — HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 2 : 98; 2 — HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 5 : 95; 3 — HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1 : 9; 4 — HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6; 5 — (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1 : 9) + 85% He; 6 — (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6) + 50% He; 7 — (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6) + 85% He; 8 — (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6) + 92% He; 9 — (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6) + 98% He

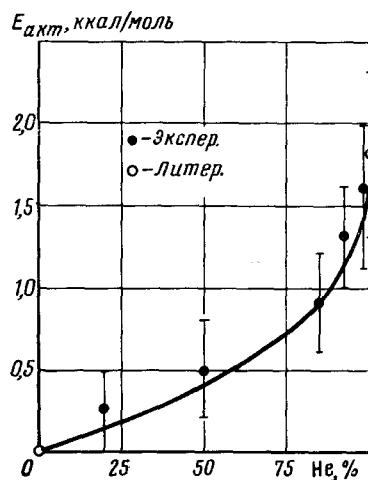


Рис. 6. Зависимость энергии активации отрыва водорода этильными радикалами от добавок гелия при фотолизе тройной смеси (HI : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 6)—He. Белый кружок — данные по  $E_{\text{акт}}$  отрыва водорода от HI тепловыми алкильными радикалами<sup>17</sup>.

Полученные оценки  $k_{53}/k_{52}$  и  $k_{42}/k_{41}$  показывают, что сечения этих реакций в какой-то мере зависят от прочности связи, хотя и в значительно меньшей степени (до нескольких порядков), чем это имеет место для тепловых атомов H и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-радикалов.

Существенно отметить, что реакции возбужденных радикалов мало чувствительны к небольшим добавкам кислорода (рис. 4), являющегося эффективным акцептором тепловых этильных радикалов.

Так как энергия активации реакции (50) невелика и составляет  $\sim 1,5$ —2 ккал/моль, то при повышенных температурах реакция (50) будет конкурировать с «горячей» реакцией (52). В связи с этим представляют интерес исследование влияния температуры на  $W_{C_2H_4}$  в широком интервале концентраций смесей HI—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. На рис. 5 приведены зависимости  $W_{C_2H_4}$  от температуры соответственно для 60, 90, 95 и 98% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в смеси. Как видно из рис. 5, даже при 98% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, когда горячей реакцией (41) можно прак-

тически пренебречь,  $W_{C_2H_6}$  не зависит от температуры, что указывает на высокую эффективность реакции (53). Добавки гелия приводят к появлению энергии активации (рис. 5, 6), причем максимальное значение  $E_{акт.}$  при полной термализации горячих атомов  $H^*$  составляет  $\sim 1,5 - 2$  ккал/моль, что соответствует энергии активации отрыва водорода от HI тепловыми алкильными радикалами. Существенно отметить, что при полном замедлении  $H^*$ -атомов  $W_{C_2H_6}$  уменьшается всего в 2—3 раза при комнатной температуре. С понижением температуры ( $<0^\circ$ ) вклад реакции (50) уменьшается, и  $W_{C_2H_6}$  падает более резко.

Интересно рассмотреть поведение возбужденных радикалов при низких температурах, когда тепловые радикалы обычно находятся в стабилизированном состоянии. Ранее указывалось<sup>40,42</sup>, что при фотолизе  $CH_3I$  методом ЭПР не удалось обнаружить  $CH_3^*$ , хотя  $CH_4$  обнаруживается даже при очень низких температурах. При фотолизе HI в матрице 3-метилпентана<sup>30</sup>, содержащего добавки олефинов ( $C_2H_4$  и др.), методом ЭПР обнаружены этильные, бутильные и другие радикалы, однако авторы считают, что последние получаются путем присоединения термализовавшихся атомов водорода к олефинам. Имеются также данные<sup>32</sup> по фотолизу HI при  $77^\circ K$  в матрицах олефинов ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ , см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2  
Фотолиз смесей HI— $C_2H_4$  и HI— $C_3H_6$  при  $77^\circ K$  (по данным<sup>32</sup>)

Матрица	Время облучения, мин	Продукты фотолиза	Количество, мол. %
HI—150 мкмоль $C_2H_4$ —15 мкмоль	65	$C_2H_6$ $n-C_4H_{10}$ $C_2H_5I$ $C_2H_2$ , $C_4H_9I$ , $C_4H_6$ , $C_6H_{14}$ , $C_2H_3I$ , $C_1^-$ и $C_3^-$ -иодиды	29 1 70 <1
HI—125 мкмоль $C_3H_6$ —25 мкмоль	40	$C_3H_8$ 2,3-диметильтубан $n-C_3H_7I$ $i-C_3H_7I$ аллен, диаллил, циклопропан, $C_3H_5I$ , метилацетилен	28 2 3 67 следы

Интересно отметить, что как и в наших опытах по фотолизу смесей HI— $C_2H_4$  в газовой фазе, основным углеводородным продуктом является  $C_2H_6$  при малом содержании  $C_4H_{10}$ . Имеется значительное количество  $C_2H_5I$ , что может быть связано с захватом этильных радикалов  $I_2$ . Авторы выдвигают гипотезу образования реакционноспособного комплекса в матрице при поглощении фотона с последующим протеканием реакций в клетке. Вместе с тем, полученные данные можно интерпретировать и с точки зрения образования «горячих»  $C_2H_5$ -радикалов, получающихся по (51), которые, будучи высокореакционноспособными даже при температуре жидкого азота, могут отрывать водород от RH.

Данные, рассмотренные выше, показывают, что горячие атомы  $H^*$  с энергией 1—3 eV обладают некоторыми особенностями по сравнению с тепловыми и очень быстрыми (атомы отдачи трития) атомами водорода, в частности, вблизи порога химической реакции возможна слабая температурная зависимость скорости реакции отрыва. С увеличением энергии в пределах от 1 до 3 eV и выше реакционноспособность  $H^*$ -атомов возрастает. Исследование реакционной способности горячих атомов

$H^*$  в интервале энергий примерно нескольких электронвольт представляет значительный интерес, так как такие атомы могут образовываться в ряде фотолитических реакций и при радиолизе. В частности, реагируя с олефинами, такие атомы могут давать в качестве промежуточных реакционноспособных продуктов возбужденные радикалы, влияющие на конечный спектр продуктов.

Возможность образования горячих  $C_2H_5^*$ -радикалов при радиолизе  $C_2H_4$  и  $NH_3$  была показана нами в работе<sup>17</sup>. В этом случае горячие атомы  $H^*$  получаются при радиолитическом распаде возбужденных молекул  $RH$ :



где  $RH = C_2H_4$ ,  $NH_3$  и т. д.

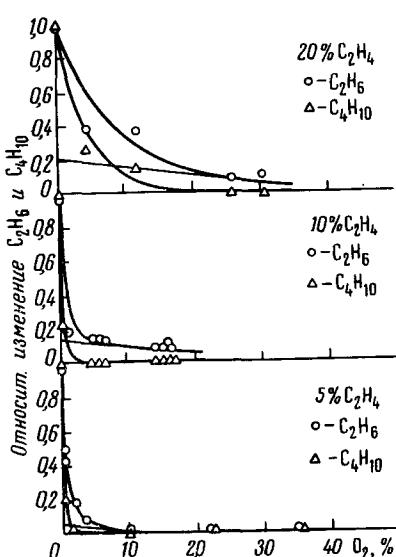
Мерой энергии радикалов  $C_2H_5^*$  служит отношение  $C_2H_6 : C_4H_{10}$ . Указанное отношение существенно превышает величину 0,1—0,2  $k_{\text{дисп.}}/k_{\text{рек}}$  для тепловых  $C_2H_5$ -радикалов и близко к единице<sup>17, 75, 78–81</sup> при радиолизе  $C_2H_4$  или больше единицы при радиолизе смесей  $C_2H_4$ — $NH_3$ <sup>17, 75</sup>. Это отношение не зависит от давления в системе, температуры (в интервале от +50 до —78°) и падает с введением добавок Не к  $C_2H_4$  или к смеси  $C_2H_4$ — $NH_3$ <sup>17, 75</sup>. Таким образом, как и в случае фотолиза смесей  $HI$ — $C_2H_4$ , увеличение выхода  $C_2H_6$  при радиолизе как чистого этилена, так и этилена с добавками  $RH$ , можно объяснить, исходя из гипотезы образования высокореакционноспособного промежуточного продукта — возбужденного этильного радикала. Существенно, что при радиолизе смесей  $NH_3$ — $C_2H_4$  малые добавки  $O_2$  значительно сильнее влияют (рис. 7)

Рис. 7. Влияние добавок  $O_2$  на относительное изменение выходов  $C_2H_6$  и  $C_4H_{10}$  при радиолизе смесей ( $NH_3$ — $C_2H_4$ )— $O_2$  (мощность дозы —  $1,2 \cdot 10^{14}$  еВ/ $cm^3$ сек, время облучения — 40 час)

на выход  $C_4H_{10}$ , чем  $C_2H_6$ , что трудно понять, если предположить, что образование этих продуктов идет только в результате реакций (46) и (47). Интересно, что при радиолизе  $C_2H_4$  при —196° отношение  $C_2H_6 : C_4H_{10}$  не только не падало, но и было  $>1$ , что указывает на возможность образования реакционноспособного  $C_2H_5^*$  даже при низких температурах<sup>80</sup>.

Образование реакционноспособных  $C_2H_5^*$ -радикалов, по-видимому, не следует считать специфичным для этилена. Полученные закономерности в той или иной мере должны проявляться при присоединении к олефинам горячих атомов водорода, получаемых как при распаде возбужденных молекул в процессах радиолиза и фотолиза, так и в химических процессах, сопровождающих ядерные превращения.

В отличие от возбужденных радикалов, получающихся при распаде молекулы, существенно новым является то, что возбужденный  $C_2H_5^*$ -радикал получается при соударении молекулы этилена с быстрым атомом водорода. Образуется ли при этом радикал колебательно-возбужденным или возможно электронное возбуждение — пока окончательно не выяснено, так как неизвестны электронные уровни  $C_2H_5^*$ .



Известно, что молекула  $C_2H_4$  имеет низколежащие электронные уровни: 1,7; 4,4; 7,7 и 9,2 eV<sup>82</sup>. Поскольку уровни  $C_2H_5^*$ -радикала лежат, по-видимому, ниже, чем у молекулы  $C_2H_4$ , не исключена возможность возбуждения электронных уровней  $C_2H_5^*$  ( $E_{C_2H_5^*} \approx Q + E_{(H^*)} \approx 3,8$  eV). При рассмотрении кинетических схем необходимо учитывать возможность образования возбужденных частиц, обладающих повышенной реакционной способностью. Это особенно важно при рассмотрении процессов, протекающих при фотолизе в вакуумной УФ области ( $\lambda = 1236, 1440 \text{ \AA}$ ) и при радиолизе, где возможно образование горячих атомов и радикалов, обладающих избытком энергии в несколько электронвольт. «Горячие» промежуточные продукты — молекулы, атомы, радикалы — должны возникать и при реакциях атомов отдачи, в частности трития, не только с олефинами<sup>10</sup>, но и с алканами<sup>2,9</sup>.

Исследование реакций горячих атомов и радикалов, обладающих энергией около нескольких электронвольт, позволяет заполнить пробел в одной из наиболее интересных областей химической кинетики — области промежуточных энергий, сравнимых с энергией химической связи, которая в отличие от области высоких и тепловых энергий еще сравнительно мало изучена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. El-Sayed, P. I. Estrup, R. Wolfgang, J. Phys. Chem., **62**, 1356 (1958).
2. E. K. C. Lee, F. S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3085 (1962).
3. M. Henchman, D. Urch, R. Wolfgang, Can. J. Chem., **38**, 1722 (1960).
4. M. Henchman, D. Urch, R. Wolfgang, Chem. Effects Nucl. Transformations, v. 83, Vienna, 1961.
5. P. I. Estrup, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2661 (1960).
6. E. K. C. Lee, F. S. Rowland, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 133 (1963).
7. В. В. Поздеев, Б. Г. Дзантиев, А. Н. Несмеянов, Радиохимия, **5**, 395 (1963).
8. В. В. Поздеев, А. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев, Там же, **4**, 404 (1962).
9. С. С. Chou, F. S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2612 (1966).
10. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Радиохимия, **6**, 371 (1964).
11. V. V. Voevodsky, Yu. N. Molin, Radiation Research, **17**, 366 (1962).
12. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Тр. I Всес. совещ. по радиац. химии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 269.
13. Ю. Н. Молин, И. И. Чхидзе, Е. П. Каплан, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **3**, 674 (1962).
14. D. A. Armstrong, Can. J. Chem., **40**, 1385 (1962).
15. T. I. Hardwick, J. Phys. Chem., **66**, 1611 (1962).
16. C. M. Wodetzky, R. A. McCusker, D. B. Peterson, J. Phys. Chem., **69**, 1045 (1965).
17. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, ЖФХ, **38**, 2739 (1964).
18. С. Е. Куприянов, ДАН, **162**, 865 (1965).
19. В. Н. Кондратьев, Е. Кондратьева, А. Ларис, ЖФХ, **5**, 1411 (1934).
20. C. F. Goodreve, A. W. C. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London), **154**, 181 (1936).
21. I. Romand, C. r., **227**, 117 (1948).
22. R. M. Martin, J. E. Willard, J. Chem. Phys., **40**, 3007 (1964).
23. R. M. Martin, J. E. Willard, Там же, **40**, 2999 (1964).
24. H. H. Landolt, R. Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer Verlag, Berlin, 1950, т. I, ч. I, стр. 176.
25. R. R. Williams, R. A. Ogg, J. Chem. Phys., **15**, 691 (1947).
26. Sukumar Aditya, J. E. Willard, Там же, **44**, 418 (1966).
27. H. A. Schwarz, R. R. Williams, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6007 (1962).
28. R. I. Carter, W. H. Hamill, R. R. Williams, Там же, **77**, 645 (1955).
29. D. Perner, R. H. Schuler, J. Phys. Chem., **70**, 317 (1966).
30. Sukumar Aditya, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **88**, 229 (1966).
31. I. R. Nash, R. R. Williams, W. H. Hamill, Там же, **82**, 5974 (1960).
32. A. N. Hughes, I. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., **62**, 156 (1966).
33. R. D. Schultz, H. A. Taylor, J. Chem. Phys., **18**, 194 (1950).
34. R. B. Martin, W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4183 (1953).

35. R. D. Souffie, R. R. Williams, W. H. Hamill, Там же, **78**, 917 (1956).  
 36. E. P. Hudson, R. R. Williams, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., **21**, 1894 (1953).  
 37. G. M. Harris, I. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4678 (1954).  
 38. R. D. Doepker, P. Ausloos, J. Chem. Phys., **41**, 1865 (1964).  
 39. I. L. Mador, Там же, **22**, 1617 (1954).  
 40. Б. М. Шелимов, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, 1964.  
 41. C. D. Bass, G. G. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3754 (1961).  
 42. I. M. Flory, Intern. Symposium on Free Radicals, Cambridge, England, 25 July, 1963.  
 43. R. H. Luebbe, I. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **81**, 761 (1959).  
 44. A. G. Leigia, H. A. Taylor, J. Chem. Phys., **41**, 1247 (1964).  
 45. W. A. Noyes, G. B. Porter, I. E. Jolley, Chem. Revs., **56**, 49 (1956).  
 46. I. E. Jolley, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1537 (1957).  
 47. D. S. Weir, Там же, **83**, 2629 (1961).  
 48. P. C. Adaman, J. P. Simons, Trans. Faraday Soc., **62**, 631 (1966).  
 49. D. P. Dingley, I. G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., **85**, 856 (1964).  
 50. B. S. Rabinovitch, S. G. Davies, C. A. Winkler, Can. J. Research, **B**, **21**, 251 (1943).  
 51. P. I. Boddy, I. C. Robb, Proc. Roy. Soc. (London), **A249**, 518 (1959).  
 52. P. I. Boddy, I. C. Robb, Там же, **A249**, 532 (1959).  
 53. R. F. Kubin, B. S. Rabinovitch, R. E. Harrington, J. Chem. Phys., **37**, 937 (1962).  
 54. D. W. Plazek, B. S. Rabinovitch, F. H. Dorer, Там же, **44**, 279 (1966).  
 55. K. O. Kutschke, M. H. I. Wijnen, E. W. R. Steacie, J. Am. Chem. Soc., **74**, 714 (1952).  
 56. R. K. Brinton, E. W. R. Steacie, Can. J. Chem., **33**, 821 (1955).  
 57. D. G. L. James, E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. (London), **A244**, 289 (1958).  
 58. F. E. Blacet, I. N. Pitts, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3382 (1952).  
 59. I. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1960**, 1611.  
 60. P. Ausloos, E. W. R. Steacie, Bull. Soc. chim. Belges, **63**, 87 (1954).  
 61. K. I. Ivin, E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. (London), **208**, 25 (1951).  
 62. A. B. Callear, W. P. D. Pereira, Trans. Faraday Soc., **59**, 2758 (1963).  
 63. Arai Shigeyoshi, Shida Shoji, J. Chem. Phys., **38**, 694 (1963).  
 64. A. B. Callear, W. P. D. Pereira, Trans. Faraday Soc., **59**, 2774 (1963).  
 65. I. N. Baddeley, H. W. Melville, I. C. Robb, Proc. Roy. Soc. (London), **A236**, 316 (1956).  
 66. M. I. Smith, P. M. Beatty, I. A. Pinder, D. I. LeRoy, Can. J. Chem., **33**, 821 (1955).  
 67. I. H. Current, B. S. Rabinovitch, J. Chem. Phys., **38**, 783 (1963).  
 68. B. S. Rabinovitch, D. H. Dills, W. H. MacLain, I. H. Current, Там же, **32**, 493 (1960).  
 69. A. H. Turner, R. I. Cvetanovich, Can. J. Chem., **37**, 1075 (1959).  
 70. B. S. Rabinovitch, D. W. Setser, F. W. Schneider, Там же, **39**, 2609 (1961).  
 71. Ф. Тюдёш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», М., 1966.  
 72. Advances in Photochemistry, N. Y.—London, 1963, т. I.  
 73. D. Urch, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2025 (1959).  
 74. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Б. В. Борщаговский, ДАН, **157**, 653 (1964).  
 75. B. G. Dzantiev, A. P. Shvedchikov, Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vienna, 1965, т. 1, 87.  
 76. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Химия высоких энергий, **1967**, № 1, 14; № 2, 107.  
 77. E. O'Neal, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **36**, 2196 (1962).  
 78. K. Yang, P. Mappo, J. Phys. Chem., **63**, 752 (1959).  
 79. M. C. Sauer, L. M. Dorgman, Там же, **66**, 322 (1962).  
 80. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Радиохимия, **7**, 370 (1965).  
 81. R. A. Holtood, R. M. Fessenden, J. Phys. Chem., **67**, 2743 (1963).  
 82. C. R. Bowman, W. D. Miller, J. Chem. Phys., **42**, 681 (1965).

Институт химической физики АН СССР  
Москва