

УДК 538.113.541.14

## МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ФОТОХИМИИ

*B. E. Холмогоров*

Метод электронного парамагнитного резонанта (ЭПР) в настоящее время является одним из чувствительнейших физических методов обнаружения, идентификации и изучения свободных радикалов, ион-радикалов и молекул в триплетном состоянии, появляющихся в ходе фотохимических реакций. В обзоре на примере оригинальных результатов отечественных и зарубежных исследователей рассматривается использование метода ЭПР для изучения реакций фотораспада и фотоионизации простых и сложных соединений. Автор приходит к выводу о том, что метод ЭПР становится мощным физическим методом исследования фотохимических систем только в сочетании с другими методами, в частности, с оптической спектроскопией.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1792
II. Исследование методом ЭПР реакций фотораспада . . . . .	1495
1. Фотолиз простых соединений . . . . .	1496
2. Вторичные реакции фотогенерированных простых свободных радикалов . . . . .	1498
3. Фотолиз сложных органических соединений . . . . .	1504
4. Фоторазложение адсорбированных органических соединений . . . . .	1512
5. Фотоотрыв электрона (фотоионизация) . . . . .	1513

### I. ВВЕДЕНИЕ.

В течение многих лет наиболее широко используемым методом изучения механизма фотохимических реакций являлся метод химического анализа конечных продуктов реакции. Зная продукты, можно предполагать, какие именно промежуточные образования привели к их возникновению. Методы разделения и анализа продуктов реакции достигли в настоящее время весьма высокого уровня. Для целей идентификации продуктов химики располагают такими методами, как хроматография, масс-спектральный анализ, методы меченых атомов. Хорошо известно, что определяющую роль в фотохимических превращениях играют возбужденные состояния, ионы и свободные радикалы. Если известен оптический спектр поглощения или люминесценции этих промежуточных состояний, то, в принципе, их можно идентифицировать непосредственно по ультрафиолетовым, видимым и инфракрасным полосам. Однако зачастую это невозможно сделать из-за чрезвычайно короткого времени жизни промежуточных продуктов фотохимической реакции. На помощь пришел предложенный в 1953 г. Норришем и Портером<sup>1</sup> метод импульсного фотовозбуждения фотоактивной системы в сочетании со скоростным спектрофотометрированием, так называемый метод флаш-спектроскопии или флаш-фотолиза. Кроме того, за последние двадцать лет расширились исследования первичных ступеней фотопреакций с помощью спектроскопии замороженных растворов и смесей, подверженных действию

света. Серия работ по спектральному исследованию химических процессов в органических системах при низких температурах была поставлена Терениным еще в 1940 г.<sup>2,3</sup>. Это были первые работы по стабилизации промежуточных продуктов фотохимических реакций в матрицах. Позже Льюис и Каша<sup>4</sup>, изучая механизм фосфоресценции органических соединений, обнаружили, что возникшие под освещением свободные радикалы и ион-радикалы могут быть стабилизированы в твердых стеклообразных растворах при низких температурах. Основная трудность, возникающая при этом, как отметили Франк и Рабинович<sup>5</sup>, заключалась в том, что первичные продукты фотопреакции из-за вязкости стеклообразного раствора зачастую не могут выйти из «клетки» и рекомбинируют. С другой стороны, стеклообразный раствор должен обладать достаточной жесткостью, чтобы возникшие активные продукты не могли дифундировать и вступать во вторичные темновые реакции. Применение углеводородных, спиртовых и эфирных смесей при низких температурах является идеальным методом для этих целей. Вязкость среды в этом случае может быть изменена либо посредством изменения состава смеси, либо изменением ее температуры.

Однако часто не удается выделить оптические полосы поглощения отдельных промежуточных продуктов фотохимической реакции, так как спектр фотохимической системы представляет собой наложение полос поглощения нескольких соединений, присутствующих в исследуемой системе. Если же оптический спектр иона или свободного радикала не известен, то идентификацию их вообще провести невозможно.

К счастью, такие промежуточные продукты фотохимических реакций, как свободные радикалы, ион-радикалы и молекулы, возбужденные в триплетное состояние, обладают важным физическим свойством — они парамагнитны из-за присутствия в них непарных электронов<sup>6</sup>. Это позволяет их обнаруживать и идентифицировать с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (метод ЭПР), открытого в 1944 г. в Советском Союзе Завойским<sup>7</sup>. К настоящему времени опубликовано несколько прекрасных обзоров и монографий, посвященных теоретическим и методическим основам ЭПР<sup>8-11</sup>, так что нет необходимости подробно рассматривать этот метод. Отметим лишь, что в настоящее время это один из чувствительнейших физических методов обнаружения, идентификации и изучения свободных радикалов, ион-радикалов и молекул в триплетном фосфоресцентном состоянии.

За прошедшее десятилетие вышли из печати сотни работ, посвященных изучению элементарных фотопроцессов методом ЭПР. Для иллюстрации возможностей метода ЭПР в фотохимии мы остановимся лишь на некоторых оригинальных работах.

Автор настоящего обзора неставил своей целью сделать подробный анализ полученных в цитируемых работах результатов и не стремился к изложению проблем, интересующих физиков. Главное внимание обращено на систематику фотохимических работ, выполненных с помощью метода ЭПР. При этом автор стремился сохранить хронологическую последовательность цитируемых работ.

Теренин<sup>12</sup> дал прекрасное изложение физических процессов преобразования энергии света в фотохимических системах и диаграмму важнейших фотохимических реакций. Следя этому, сгруппируем опубликованные к настоящему времени (1966 г.) фотохимические работы, выполненные с помощью метода ЭПР, по следующим главнейшим фотохимическим реакциям: 1) фотораспад (фотолиз на радикалы, фотолиз на ионы — фотоионизация); 2) фотоперенос электрона (фотоокисление, фотовосстановление, фотодиссоциативное присоединение электрона);

3) фотосенсибилизация (фотосенсибилизированное окисление, фотосенсибилизированное восстановление, фотосенсибилизированный распад).

В обзор не включен интереснейший раздел по обнаружению и исследованию методом ЭПР триплетных (фосфоресцентных) состояний органических соединений. Это сделано сознательно, чтобы не перегружать обзор материалом, представляющим, главным образом, интерес для физиков.

В настоящей части обзора рассмотрены фотопреакции распада молекул на свободные радикалы и процессы фотоионизации, изученные методом ЭПР.

Предварительный этап всякой фотохимической реакции состоит в поглощении света одним или несколькими компонентами изучаемой фоточувствительной системы. Необходимо различать четыре типа полос поглощения.

1. Интенсивные ( $\lg \epsilon = 3 \div 4$ ) полосы  $\pi$ ,  $\pi^*$ -поглощения ароматических соединений, обычно расположенные выше 250 нм, а у сопряженных, ароматических соединений (красители) — в видимом участке спектра. Эти полосы довольно резки и обусловлены переходом одного электрона с верхней заполненной молекулярной орбиты  $\pi$  основного состояния на энергетически более высокую свободную несвязывающую орбиту  $\pi^*$ .

2. Менее интенсивные ( $\lg \epsilon = 2$ ), обычно расположенные в длинноволновой части спектра поглощения, полосы  $n$ ,  $\pi^*$ -поглощения гетероциклических соединений, обвязанные переходу одного из неподеленных  $n$ -электронов гетероатомов N, O, S с локализованной у этих атомов несвязывающей 2  $p$ -орбиты на несвязывающую молекулярную орбиту  $\pi^*$ .

3. Интенсивные ( $\lg \epsilon = 3 \div 4$ ) диффузные полосы  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ -поглощения насыщенных углеводородов, расположенные в УФ области ниже 200 нм, обвязанные переходу электрона с атомной связывающей орбиты  $\sigma$  на возбужденную, несвязывающую орбиту  $\sigma^*$  (состояние распада).

4. Диффузные длинноволновые ( $\lambda < 260$  нм) полосы поглощения алифатических спиртов, эфиров, аминов, галогекалкилов и т. д., обвязанные переходу  $n$ -электрона на возбужденную атомную орбиту  $\sigma^*$ .

Реакционная способность молекул определяется природой электронного состояния, определяемой мультиплетностью состояния<sup>12</sup> и характером электронного перехода, приведшего к этому состоянию<sup>13-17</sup>.

Известно<sup>12</sup>, что молекулы могут находиться в синглетном невозбужденном (основном) состоянии  $S_0$ , в синглетном возбужденном  $S_i^*$ , в нижнем (основном) триплетном состоянии  $T_0$  и в триплетном возбужденном состоянии  $T^*$ . Возбужденные электронные состояния  $S_i^*$ ,  $T_0$  и  $T^*$  могут возникать в результате  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $n$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  и  $n$ ,  $\sigma^*$ -электронных переходов, происходящих под действием света. Энергетическое расположение этих состояний в значительной мере определяет спектральные характеристики (спектры поглощения и люминесценции) и фотохимические свойства молекул<sup>13-17</sup>. В фотохимические реакции вступают, как правило, молекулы не в синглетном состоянии  $S_i^*$ , а в длительно живущем  $T_0$ -состоянии, в которое молекулы переходят путем интерконверсии<sup>12</sup>.

Относительно фотохимического действия короткого УФ света, возбуждающей  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  и  $n$ ,  $\sigma^*$ -переходы в молекулах, сведения пока ограничены реакциями фотораспада и фотоионизации простых молекул в газовой фазе, исследованными по свечению вылетающих радикалов<sup>18, 19</sup> и в последнее время флеш-фотолизом<sup>20</sup> и масс-спектрометрически<sup>21</sup>.

Однако поглощение света молекулой — необходимое, но недостаточное условие для протекания фотохимической реакции. Поглощая свет,

соединение не всегда претерпевает химические превращения, так как существуют физические процессы дезактивации фотовозбужденной молекулы без какого-либо ее химического изменения<sup>12</sup>. В зависимости от спектрального состава возбуждающего света, температуры среды и межмолекулярных взаимодействий в фоточувствительной реакционной системе могут осуществляться различные фотопроцессы.

Наличие энергии поглощенного фотона в молекуле может проявиться несколькими путями. Она может: 1) быть запасена в виде потенциальной энергии электронного возбужденного состояния и, либо быть передана другой молекуле путем столкновения, или путем обменно- или индуктивно-резонансных межмолекулярных взаимодействий, либо высветиться в виде люминесценции; 2) диссилировать в тепло в цепи столкновений и 3) конвертироваться во внутримолекулярную энергию молекулы.

Третий путь представляет несомненный интерес для фотохимиков, так как он при подходящих условиях приводит к диссоциации молекулы на свободные радикалы и ион-радикалы. Разрыв химических связей вещества под действием света — реакция фотораспада — представляет один из наиболее прямых методов получения свободных радикалов.

Так как возникающие в большинстве фотохимических реакций свободные радикалы весьма активны и вступают во вторичные химические взаимодействия, то для их изучения методом ЭПР необходимо использовать различные методы их стабилизации. В первых работах, опубликованных в 1954 г.<sup>22, 23</sup> по применению метода ЭПР при изучении элементарных фотопроцессов была использована стабилизация промежуточных фотопродуктов в вязких средах: в полимерной пленке при комнатной температуре и в замороженных растворах. В дальнейшем преимущественно использовалась методика низкотемпературной стабилизации активных продуктов в твердых растворах.

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ ФОТОРАСПАДА

Благодаря работам Теренина<sup>18, 19</sup>, Льюиса<sup>24</sup> и Портера<sup>25, 26</sup>, накоплен довольно обширный материал по спектральному изучению фоторазложения различных веществ, определивший успех использования для тех же целей метода ЭПР. В первых опытах с использованием метода ЭПР изучались, главным образом, фотoreакции, механизм которых был ясен из предыдущих исследований, так что идентификация промежуточных продуктов не вызывала затруднений и служила ярким доказательством правильности ранее сделанных выводов.

Первые спектры ЭПР свободных радикалов, образовавшихся при УФ освещении и стабилизованных в замороженных растворах при 77 и 96° К, были получены Ингрэмом с сотр.<sup>23</sup>, повторившими опыты Нормана и Портера<sup>25</sup> по фоторазложению различных соединений под действием УФ света. Было обнаружено образование свободных радикалов при облучении твердых растворов иодистого этила, толуола, бензиламина, хлористого бензила и бензола светом с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ . Свободные радикалы появлялись и при облучении 40% раствора перекиси водорода в воде и хлоридов щавелевокислых комплексов с трехвалентным железом в эфиро-водно-спиртовых смесях. Измерения были сделаны на несовершенной аппаратуре ЭПР и не позволили точно идентифицировать парамагнитные продукты ввиду отсутствия разрешенной сверхтонкой структуры спектров ЭПР. Факт фотохимического образования из одной молекулы двух разных свободных радикалов еще более затруднял идентификацию полученных спектров ЭПР. Казалось, что наиболее опре-

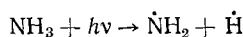
деленные результаты можно было получить в опытах по фоторазложению перекиси водорода, осуществлявшемуся по схеме:  $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \cdot\text{OH}$ . Однако, как было показано в более поздних исследованиях<sup>27-32</sup>, в концентрированных водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $c > 10^{-2} M$ ) наблюдаемый спектр ЭПР обязан не свободным гидроксилам  $\cdot\text{OH}$ , а радикалам  $\cdot\text{HO}_2$ , образовавшимся по темновой реакции  $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Дублетный спектр ЭПР радикала  $\cdot\text{OH}$  удалось наблюдать только при фотооблучении разбавленных водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-2} M$  и менее)<sup>33, 34</sup>. Стабилизация радикала  $\cdot\text{OH}$  была вызвана уменьшением скорости темновой реакции в разбавленном растворе.

Желание получить для исследований образец, содержащий активные свободные радикалы в достаточной для измерений концентрации, привело исследователей к использованию метода матричного изолирования этих радикалов<sup>35</sup>. Подходящими инертными матрицами, стабилизирующими простые свободные радикалы, полученные фотохимическим путем, оказались матрицы из твердого  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Kr}$  и  $\text{CH}_4$ .

### 1. Фотолиз простых соединений

Фонером и Кокреном<sup>36-38</sup> выполнена серия исследований по получению и стабилизации простых свободных радикалов в этих матрицах при  $4,2^\circ\text{K}$  при УФ облучении различных низкомолекулярных соединений. В качестве источника УФ света использовался радиочастотный разряд в трубке с газообразным водородом, имеющей окно, пропускающее УФ свет (фтористый литий — до  $100 \text{ nm}$ , сапфир — до  $145 \text{ nm}$ , кварц — до  $180 \text{ nm}$ , викор — до  $240 \text{ nm}$ ). Исследуемая смесь, состоящая из фоточувствительного вещества и матричного газа, осаждалась на сапфировый стержень при  $4,2^\circ\text{K}$  и освещалась УФ во время осаждения или после него, а затем исследовалась методом ЭПР. Фонеру Кокрену<sup>38</sup> удалось обнаружить спектр ЭПР свободных радикалов  $\text{NH}_2$  (триплет триплетов) и  $\text{ND}_2$  (триплет квинкетов), возникающих при фоторазложении УФ светом  $0,5\%$   $\text{NH}_3$  или  $\text{ND}_3$  в матрице из  $\text{Ag}$  при  $4,2^\circ\text{K}$ , и тем самым подтвердить схему фотораспада аммиака, впервые установленную Терениным и Неуминым<sup>18</sup>:



В спектре ЭПР радикалов  $\cdot\text{NH}_2$  и  $\cdot\text{ND}_2$  замечены интересные аномалии: в то время как отношение констант сверхтонкого взаимодействия ( $a_{\text{H}}$ ,  $a_{\text{D}}$ ) для  $\cdot\text{H}$  и  $\cdot\text{D}$  точно равно отношению  $g$ -факторов их ядер (6,514), соответствующая константа ( $a_{\text{N}}$ ) для азота возрастает лишь на 15% при переходе от  $\cdot\text{NH}_2$  к  $\cdot\text{ND}_2$ . Это, по всей вероятности, связано с различием нулевых колебаний этих молекул.

Те же авторы<sup>36</sup> наблюдали спектры ЭПР атомов водорода после УФ облучения 1% иодистоводородной кислоты в матрице из  $\text{Ag}$  при  $4,2^\circ\text{K}$ . Вместо одного дублета ( $I_{\text{H}}=1/2$ ) с расщеплением 508 э, известного как спектр ЭПР атомов водорода, они обнаружили три дублета, один из которых точно совпадал с известным спектром.

Интересно отметить, что спектр ЭПР атомов водорода, полученных при фоторазложении воды ( $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$ ) в твердом аргоне при  $4,2^\circ\text{K}$  состоит из двух дублетов<sup>39</sup>. Между внутренними дублетами расщепление равнялось 507,9 э, что обычно и наблюдается для осажденных атомов  $\cdot\text{H}$  и соответствует константе сверхтонкого расщепления  $a_{\text{H}}$ , меньшей на 0,46% значения для свободного атома водорода. Для наружных

дублетов расщепление равнялось 516,1 э, что соответствует  $a_{\text{H}}$  на 1,5% большей, чем для свободного атома Н. Так же, как и в предыдущем случае эти результаты были объяснены теоретически<sup>40</sup> как доказательство внедрения атомов Н в замещаемые октаэдрические участки гранецентрированной кубической решетки кристаллического аргона. Явления, обусловленные захватом атомов Н в различных местах решетки, наблюдались также в криптоне и ксеноне при 4,2° К.

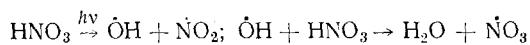
Образование радикала CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub> удалось наблюдать Кокрену с сотр.<sup>37</sup> при УФ облучении соответственно CH<sub>3</sub>I и CD<sub>4</sub> в Ar при 4,2° К. Спектр ЭПР свободного радикала CH<sub>3</sub> представлял квартет линий с расщеплением 22,9 э,  $g=2,0024$  и распределением интенсивностей отдельных компонент 1 : 3 : 3 : 1, что свидетельствует о взаимодействии непарного электрона с протонами трех эквивалентных атомов водорода. Радикал CD<sub>3</sub> имел семикомпонентный спектр ЭПР ( $I_D=1$ ) с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1. Как и следовало ожидать, расстояния между компонентами спектра ЭПР радикала CD<sub>3</sub> уменьшены по сравнению с CH<sub>3</sub> в соответствии с отношением ядерных  $g$ -фактов D и H.

При захвате аргоновой матрицей более сложных радикалов уже нельзя усреднить все анизотропные взаимодействия, допуская свободное вращение в твердой матрице при 4,2° К. В случае этильного радикала CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, полученного Кокреном и Боуэрсом<sup>36</sup> при УФ облучении твердого 1%-ного раствора иодистого этила (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) в аргоне при 4,2° К, спектр ЭПР состоит из квартета ( $a_{\beta}=26,3$  э) относительно резких линий, каждая из которых расщеплена на триплет ( $a_{\beta}=18,5$  э) с относительно широкими внешними компонентами. Резкость линий свидетельствует о том, что группа C<sub>a</sub>H<sub>2</sub> свободно вращается около связи C<sub>b</sub> — C<sub>a</sub>. Внешние линии каждого триплета соответствуют параллельной ориентации спинов  $\alpha$ -водородов, которая создает дополнительную магнитную анизотропию. Она не усредняется при внутреннем вращении, а поэтому линии уширены.

При фоторазложении 1% *n*-пропилиодида в твердом Ar при 4,2° К был получен трехкомпонентный спектр ЭПР *n*-пропильного радикала C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Для того, чтобы определить, какие протоны ответственны за сверхтонкое расщепление было осуществлено фоторазложение дейтерированного по  $\alpha$  и  $\beta$ -положениям *n*-пропилиодида (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>I и CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I). Авторы<sup>36</sup> пришли к заключению, что полученный ими спектр ЭПР *n*-пропильного радикала объясняется в предположении, что основной вклад в сверхтонкое расщепление вносят протоны двух эквивалентных  $\beta$ -водородов.

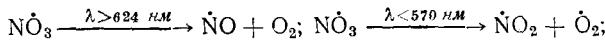
Кокрен с сотр.<sup>39</sup> при фоторазложении УФ светом SiH<sub>4</sub> в Ar при 4,2° К получили спектр ЭПР стабилизованных в этих условиях радикалов SiH<sub>3</sub>, представляющий квартет линий, как и у радикала CH<sub>3</sub>, но с несколько большим расщеплением между компонентами.

Фоторазложение HNO<sub>3</sub> в дегазированных замороженных водных растворах (77° К) исследовали методом ЭПР Хейнен и Сайто<sup>41</sup>. Предлагаемая схема фотопреакции следующая<sup>42</sup>:



При облучении образцов 0,1, 1,0 и 6,0 M HNO<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>O светом с  $\lambda=254$  нм твердый раствор при 77° К окрашивается в голубой цвет. Спектр ЭПР таких окрашенных образцов состоял из хорошо известного<sup>43–48</sup> трехкомпонентного сигнала радикала ·NO<sub>2</sub> ( $g_{\perp}=2,0055$ ;  $g_{\parallel}=$

$1,9927; A/h = 160 \text{ МГц}; B/h = -8 \text{ МГц}$ ), синглетной линии с  $\tilde{g} = 2,018 \pm 0,001$  и  $\Delta H = 10 \text{ э}$  радикала  $\cdot\text{NO}_3$  и еще одной синглетной линии с  $g = 2,003$ . Интересно отметить, что желтый свет ( $\lambda > 480 \text{ нм}$ ) обесцвечивает образцы и приводит к исчезновению сигнала с  $g = 2,018$ . Известно<sup>49-52</sup>, что радикал  $\cdot\text{NO}_3$  имеет три полосы поглощения в области 500—700 нм ( $\epsilon = 3000 \pm 1000 \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$  у  $\lambda = 662 \text{ нм}$ ). Из энергетических соображений следует ожидать фоторазложения  $\cdot\text{NO}_3$  двумя путями:

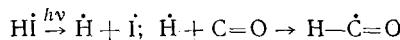


Действительно, после облучения окрашенных образцов желтым светом в спектре ЭПР росли сигналы радикала  $\cdot\text{NO}_2$  и синглетная линия с  $g = 2,003$ , которая предположительно была приписана радикалу  $\cdot\text{NO}$ .

## 2. Вторичные реакции фотогенерированных простых свободных радикалов

Фотохимическое образование простых свободных радикалов в твердых матрицах при низких температурах является, как указывалось выше, одним из общепринятых методов изучения первичных фотопроцессов. Вопрос о вторичных реакциях и о дальнейших фотопревращениях свободных радикалов при низких температурах принципиально важен как для проблемы накопления их путем стабилизации, так и для осуществления низкотемпературных реакций с их участием.

Пиментел с сотр.<sup>53</sup> при изучении фоторазложения HI в твердой CO при 20°К обнаружили ИК спектр формильного радикала  $\cdot\text{HCO}$ , образовавшегося, по-видимому, в результате химической реакции атомарного водорода с молекулами твердой матрицы в соответствии со схемой:



Кокрен с сотр.<sup>54</sup> показали методом ЭПР, что радикал  $\cdot\text{HCO}$  в данной системе возникает и при 4,2°К.

Однако это не единственная реакция, идущая при столь низких температурах. Известно, что при освещении вакуумным УФ светом 1% HCN в твердом аргоне в дополнение к радикалу CN обнаруживается слабый сигнал ЭПР радикала  $\cdot\text{H}_2\text{CN}$  (триплет триплетов), возникшего в результате темновой, вторичной реакции атомарного водорода  $\cdot\text{H} + \text{H} - \text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\dot{\text{N}}$ . Активность атомарного водорода при 4,2°К подтверждена также экспериментом, в котором производилось фоторазложение HI в смеси с 10% HCN в аргоне при 4,2% под действием света с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ . Был обнаружен спектр ЭПР свободного радикала  $\cdot\text{H}_2\text{CN}$ , образовавшегося по вышеприведенной схеме.

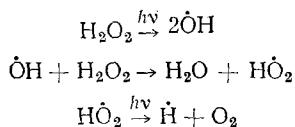
Спектр ЭПР свободного радикала амида  $\cdot\text{NH}_2$  обнаружен Купом, Фармером с сотр.<sup>55</sup> в продуктах фоторазложения азотистоводородной кислоты  $\text{HN}_3$  в матрице из криптона при 4,2°К. Исследование оптических спектров поглощения продуктов фоторазложения азотистоводородной кислоты показало<sup>56-58</sup>, что первым продуктом фотопреакции является имин-радикал  $\cdot\text{NH}$ . Радикал  $\cdot\text{NH}_2$  может образоваться во вторичной реакции  $\cdot\text{NH} + \text{HN}_3 \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \text{N}_3$ . Действительно, продукты фоторазложения азотисто-водородной кислоты показали интенсивную широкую синглетную линию с  $g \approx 2$ , идентифицированную как спектр ЭПР

имиин-радикала, на которую был наложен слабый девятикомпонентный спектр радикала  $\dot{\text{NH}}_2^{38}$ .

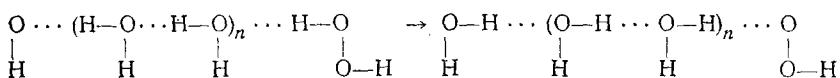
Как указывалось в начале обзора, при фоторазложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве промежуточных продуктов появляются химически активные при  $77^\circ\text{K}$  радикалы  $\dot{\text{OH}}$ , способные отрывать лабильный атом водорода от соседних молекул среды, приводя к образованию перекисных радикалов  $\dot{\text{HO}}_2$ . В работах Сергеева с сотр.<sup>32, 59-62</sup> была вскрыта особая роль фазовых переходов матриц в осуществлении химических реакций радикалов  $\dot{\text{OH}}$  и  $\dot{\text{HO}}_2$  при низких температурах. В зависимости от скорости замораживания 25% растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде при  $77^\circ\text{K}$  можно получать кристаллическую или стеклообразную фазу. При освещении таких образцов УФ светом возникают радикалы  $\dot{\text{HO}}_2$ . Гибель этих радикалов в стеклообразных растворах начинается лишь при  $143^\circ\text{K}$  и полностью заканчивается при  $158^\circ\text{K}$ . Эта температура для водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  является точкой фазового перехода стекло — кристалл. Гибель радикалов  $\dot{\text{HO}}_2$  вызвана, вероятно, увеличением подвижности молекул в момент фазовых переходов. В кристаллических образцах гибель радикалов при  $158^\circ\text{K}$  не имеет места. При повышении температуры от 163 до  $183^\circ\text{K}$  был обнаружен ступенчатый характер гибели радикалов, свидетельствующий о гибели определенной части радикалов при каждой конкретной температуре. Полная гибель радикалов наступает лишь при  $220^\circ\text{K}$  в момент плавления эвтектической смеси.

Аналогичный процесс гибели радикалов в момент фазового перехода при  $103^\circ\text{K}$  был обнаружен этими авторами и при фотолизе замороженного при  $77^\circ\text{K}$   $\text{H}_2\text{S}$ .

В последнее время ряд интересных особенностей обнаружен при фотолизе разбавленных водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Так, при концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$ , меньших,  $10^{-3}\text{M}$  спектр ЭПР представляет собой наложение сигналов от  $\dot{\text{OH}}$  и  $\dot{\text{HO}}_2$  радикалов<sup>33, 34</sup>. С ростом времени освещения сигнал ЭПР от  $\dot{\text{HO}}_2$  уменьшается. Отмеченное изменение в концентрациях радикалов можно объяснить протеканием следующих процессов:



Принято считать, что появление перекисных радикалов  $\dot{\text{HO}}_2$  обязательно диффузии  $\dot{\text{OH}}$  при  $77^\circ\text{K}$  в темновом периоде. Однако Сергеев с сотр.<sup>61</sup> считают, что диффузия  $\dot{\text{OH}}$  во льду при  $77^\circ\text{K}$  маловероятна и для объяснения образования  $\dot{\text{HO}}_2$  в разбавленных водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  высказали предположение о возможной миграции свободной валентности по системе водородных связей:

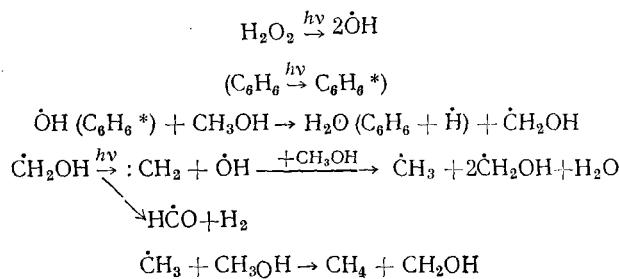


В соответствии с этой схемой, всякое нарушение структуры водородных связей должно привести к стабилизации радикала  $\dot{\text{OH}}$ . Можно полагать, что радикал  $\dot{\text{OH}}$  будет стабилизироваться и в растворах с большей концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это предположение было проверено<sup>62</sup>, но не в чистом водном растворе, а в присутствии перхлората натрия (8 M раствор), добавляемого для нарушения структуры водородных связей.

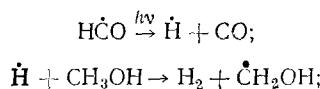
воды. При УФ освещении такого раствора регистрировались сигналы ЭПР радикала  $\text{OH}$ . В отсутствие перхлората натрия фоторазложение водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводило к возникновению только радикалов  $\text{HO}_2$ . По-видимому, это является подтверждением выдвинутого предположения о миграции свободной валентности по системе водородных связей.

Химическая активность гидроксильных радикалов, возникших при фоторазложении перекиси водорода при  $77^\circ\text{K}$  или при  $96^\circ\text{K}$ , успешно была использована Ингромом и Саймонсом с сотр.<sup>63-69</sup> для получения свободных радикалов различных алифатических спиртов и насыщенных углеводородов. Спектры ЭПР, полученные при УФ облучении ( $\lambda=365$  или  $254\text{ nm}$ ) замороженных растворов перекиси водорода ( $10^{-1}-10^{-6}\text{ M}$ ) в различных легко окисляющихся растворителях, были обязаны свободным радикалам дегидрированных свободным гидроксидом молекул растворителя. Например<sup>65</sup>, реакция  $\text{OH}$  с метанолом при  $96^\circ\text{K}$  приводит к возникновению спектра ЭПР, состоящего из трех компонент с соотношением интенсивностей  $1:2:1$ , что показывает, что сверхтонкая структура спектра ЭПР обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с протонами двух эквивалентных атомов водорода и вызвана радикалом  $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$ . Таким путем было получено несколько характерных спектров ЭПР для различных спиртов, начиная с метанола и кончая *n*-тексанолом (включая некоторые вторичные и третичные спирты). С помощью дейтерированных спиртов было показано, что радикал  $\text{OH}$  отрывает  $\alpha$ -водород алкильной группы и что протон гидроксильной группы спирта не взаимодействует с непарным электроном радикала.

Кинетику накопления, исчезновения и превращения радикалов, образующихся при облучении УФ светом разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $77^\circ\text{K}$  изучали методом ЭПР Шелимов, Фок и Воеводский<sup>70, 71</sup>. При облучении растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $77^\circ\text{K}$  светом ртутной лампы СВДШ-250 ( $\lambda < 320$ ) уже через несколько минут возникает сигнал ЭПР, представляющий наложение спектров двух свободных радикалов, а именно:  $\dot{\text{CH}}_3$  и  $\dot{\text{HCO}}$ <sup>70</sup>. При продолжительном облучении концентрации этих радикалов достигают предела. После выключения света вид спектра ЭПР изменяется: интенсивность линий радикала  $\dot{\text{CH}}_3$  падает и одновременно в спектре появляется и растет трехлинейчатый сигнал ЭПР радикала  $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$ . После повторного включения света концентрация  $\dot{\text{CH}}_2\text{OH}$  быстро падает, что сопровождается ростом концентрации радикала  $\dot{\text{CH}}_3$ . Концентрация  $\dot{\text{HCO}}$  остается при этом почти неизменной. Следует заметить, что при облучении раствора  $\text{C}_6\text{H}_6$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $77^\circ\text{K}$  наблюдалась кинетическая картина, подобная описанной выше. Photoхимическое поведение описанных систем можно представить следующей схемой



Известно, что формильный радикал  $\text{H}\cdot\text{CO}$  имеет полосы поглощения в видимой части оптического спектра<sup>72</sup>. Если при повторном облучении использовать также свет с  $\lambda > 320 \text{ нм}$ , то наблюдается очень быстрое уменьшение концентрации радикала  $\text{H}\cdot\text{CO}$  в результате его фоторазложения и появление радикала  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  по схеме



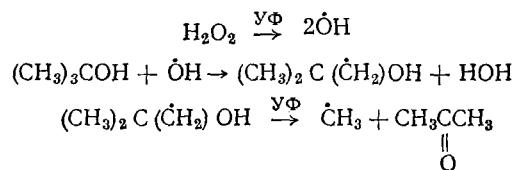
После того, как концентрация радикалов  $\text{H}\cdot\text{CO}$  падает до нуля, рост концентрации  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  прекращается. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов фоторазложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  показал, что в реакции образуются  $\text{H}_2$  (57%),  $\text{CO}$  (26%) и  $\text{CH}_4$  (17%).

Из приведенной последовательности экспериментально установленных элементарных стадий следует, что в фотохимической системе при облучении суммарным светом ртутной лампы СВДШ-250 будет иметь место своеобразная цепная реакция разложения метилового спирта, протекающая при 77° К с фотохимическими актами инициирования, разветвления и некоторыми стадиями продолжения цепи.

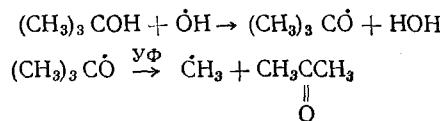
Шелимов с сотр.<sup>71</sup> также провели исследование методом ЭПР кинетики накопления, исчезновения и взаимного превращения радикалов при освещении УФ светом ( $\lambda = 240 \text{ нм}$ ) растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$  в этаноле при 77° К. Фоторазложению подвергались тщательно дегазированные растворы. Вид спектров ЭПР и все кинетические характеристики, как и для выше описанных метанольных растворов, полностью совпадают для обоих добавок. Было зарегистрировано образование радикалов  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ ,  $\dot{\text{CH}}_3$ ,  $\dot{\text{CH}}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  и  $\text{CH}_3\dot{\text{CH}}_2\text{O}$ . Показано, что при действии УФ света определенных длин волн ( $\lambda > 360 \text{ нм}$ ) спиртовые радикалы  $\dot{\text{CH}}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  распадаются с образованием алкильных радикалов  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$  и  $\dot{\text{CH}}_3$ . После выключения света наблюдается при 77° К постепенное исчезновение алкильных радикалов и появление радикалов  $\dot{\text{CH}}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  и  $\text{CH}_3\dot{\text{CH}}_2\dot{\text{O}}$  (синглетная линия ЭПР,  $\Delta H = 14 \text{ э}$ ). Обнаружено, что под действием света с  $\lambda > 360 \text{ нм}$  радикалы  $\text{CH}_3\dot{\text{CH}}_2\dot{\text{O}}$  изомеризуются в радикалы  $\dot{\text{CH}}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ . Согласно масс-спектрометрическим данным, основными газовыми продуктами фоторазложения растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  являются  $\text{CO}$  (23%),  $\text{CH}_4$  (19%) и  $\text{H}_2$  (58%). По-видимому, весьма существенным моментом в их образовании является процесс распада спиртовых радикалов под действием света с образованием активных алкильных радикалов.

Мальцев и Петров<sup>73, 74</sup> показали, что спектры ЭПР продуктов фоторазложения перекиси водорода в третичных спиртах с общей формулой  $R(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ , где  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ , представляют собой наложение компонент, принадлежащих спиртовому радикалу  $R(\text{CH}_3)\text{C}(\dot{\text{CH}}_2\text{O})\text{H}$  и радикалу  $\dot{\text{CH}}_3$ . Ранее об образовании радикалов трет.-бутилола при фоторазложении в нем перекиси водорода сообщали Ингрэм с сотр.<sup>63</sup> и Саймонс с сотр.<sup>68</sup>. В работах Мальцева<sup>74</sup> изучен механизм фотопроцессов в твердых растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  в третичных спиртах на примере trimетилкарбинола. Спектр ЭПР, полученный после облучения суммарным светом ртутной лампы ДРШ-500, содержит 7 линий, которые принадлежат триплету спиртового радикала и квартету метильного радикала. Выдерживание образца после облучения при 77° К в темноте в течение 60–70 час. приводит к постепенному исчезновению компонент квартета и усилению триплета. При облучении замороженного

раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  в триметилкарбиноле светом с длиной волны 340—390 нм сигнал ЭПР состоит только из триплета. Однако квартетный спектр  $\text{CH}_3$ -радикала возникает при дополнительном облучении светом  $\lambda < 320$  нм раствора, в котором концентрация спиртовых радикалов (триплетный спектр ЭПР) не достигала предела. Можно представить следующую схему реакций в этой системе:



Но авторы<sup>74</sup> предлагают следующий механизм

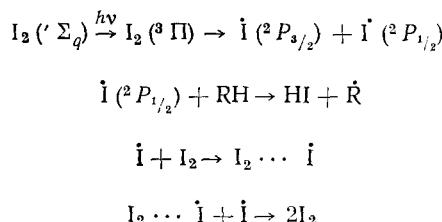


на том основании, что существенные концентрации метильных радикалов появляются только в образцах, которые после засветки и выдерживания в темноте при 77° К показывали в центре спектра синглетную линию ЭПР, предположительно принадлежащую радикалу  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$ <sup>75</sup>. Авторы полагают, что предпоследняя реакция осуществляется «горячими»  $\text{OH}$ -радикалами, возникающими только под действием УФ света с  $\lambda < 340$  нм.

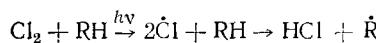
Совсем недавно Ливингстон и Зелдес<sup>76</sup> изучили методом ЭПР реакцию фотогенерированных радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  со спиртами в интервале температур  $-70 \div +60$ °. Они облучали в резонаторе радиоспектрометра концентрированным пучком УФ света поток, состоящий из спирта с примесью 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это позволило им получить достаточные для изучения стационарные концентрации короткоживущих радикалов. В отсутствие растворенного кислорода основными продуктами реакции являлись радикалы, возникшие в результате отрыва гидроксильным радикалом  $\alpha$ -водорода от молекулы спирта. Радикалы  $\text{RCH}_2\dot{\text{O}}\text{H}$ , где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ , имели константу сверхтонкого расщепления  $a_a$  в пределах  $14,7 \div 17,4$  э и  $g = 2,00298 \div 2,00334$ . Для спиртовых радикалов с  $\beta$ -водородами  $a_b = 20,0 \div 22,2$  э. Кольцевые протоны свободного радикала бензилового спирта оказались неэквивалентными. При отрыве свободным гидроксилом  $\alpha$ -водорода аллилового спирта образуются два геометрически изомерных свободных радикала спирта.

Норман и Портер<sup>77</sup> обнаружили, что растворы иода в ЭПА при 77° К обесцвечиваются в результате действия видимого света. При разогревании облученных растворов иодный цвет растворов восстанавливается, что свидетельствовало о стабилизации атомов иода при 77° К. Для выяснения процессов обесцвечивания этих растворов и возможных химических реакций иода с насыщенными молекулами растворителя Файлсет и Уиллард<sup>78</sup> методами оптической спектроскопии и ЭПР провели исследование растворов иода в ЭПА (смесь — эфир изопентан, этанол), а также в этаноле, эфире и изопропаноле при 90 и 77° К до и после освещения (АН-6-1000 Вт), а также после размораживания до комнатной температуры. Спектрофотометрирование освещенных при 90° К растворов показало сильное поглощение у 291 и 358 нм, обусловленное трио-

дидом, которое исчезало при комнатной температуре, одновременно сопровождаясь восстановлением полос поглощения молекулярного иода. Исследование спектров ЭПР растворов иода, облученных при 77° К, свидетельствует о том, что атомы иода, возникшие в процессе фоторазложения молекулярного иода, способны оторвать α-водород от молекулы растворителя, приводя к появлению спиртовых радикалов. Отрыв водорода атомом иода в основном состоянии маловероятен при 77° К, так как этот процесс эндотермичен и для его протекания необходима энергия порядка 20—30 ккал. Наиболее вероятен следующий механизм реакции



В целях получения более полных представлений о низкотемпературных реакциях типа  $\dot{G} + RH \rightarrow \dot{R} + HG$  ( $G$  — атом галоида) и выяснения особенностей фоторазложения смесей галоид — алифатическое органическое соединение методом ЭПР Сергеев с сотр.<sup>62</sup> исследовали образование свободных радикалов при освещении УФ светом смесей брома и хлора с некоторыми углеводородами и спиртами при 77° К. Были исследованы смеси хлора и брома с изооктаном, изопентаном, пентаном и циклогексаном. Радикалы возникали только в смесях с хлором при освещении УФ светом с  $\lambda > 280$  нм. По числу компонент сверхтонкой структуры и расщеплению между ними спектры ЭПР можно приписать радикалам типа  $(CH_3)_2 - \dot{C} - CH_2 - CH_3$  и  $C_6H_{11}$ , образовавшимся по реакции



Отсутствие радикалов в смесях с  $Br_2$  можно объяснить сильной эндотермичностью этих реакций, что затрудняет их протекание при 77° К.

При УФ освещении ( $\lambda > 280$  нм) смесей хлора или брома с метанолом, этиалом и изопропанолом возникали сложные сигналы ЭПР, представляющие наложение спектров нескольких свободных радикалов, появившихся из-за вторичного фоторазложения первично образованных радикалов. В основных чертах в таких системах осуществляются процессы, наблюдаемые при фоторазложении  $H_2O_2$  в спиртах. Однако, энергия активации реакции  $Br + RH_aOH \rightarrow HBr + ROH$  в случае метанола  $\sim 9$  ккал/моль<sup>79</sup>, что делает при 77° К маловероятной реакцию отрыва α-водорода атомом брома от молекулы спирта. По мнению Сергеева<sup>62, 80</sup>, в системе спирт — галоид образование органических свободных радикалов идет за счет возникающих в процессе конденсации молекулярных комплексов с переносом заряда (галоид — кислород спирта), изменяющих спектр поглощения системы. Предлагается следующий механизм образования радикалов: при поглощении света происходит возбуждение комплекса и перенос электрона от кислорода спирта к брому, что влечет за собой образование радикала  $RO\cdot$ , изомеризующегося под действием света в  $\dot{R}OH$ .

### 3. Фотолиз сложных органических соединений

Пьетт с сотр.<sup>75</sup> успешно использовали метод ЭПР для изучения фоторазложения первичных, вторичных и третичных бутилгидроперекисей, имеющих строение  $R-O-O-H$ , где  $R=CH_3CH_2CH_2CH_2$  — (первичная),  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  (вторичная), —  $C(CH_3)_3$  (третичная). В качестве источника УФ света использовалась ртутная лампа среднего давления ( $Hg5C3$ ). Исходя из энергетических соображений, следовало ожидать, что под действием света будет происходить разрыв связи  $O-O$  с образованием алcoxи- и гидроксильных радикалов. В случае образования алcoxирадикалов  $RO$  следовало бы ожидать, что плотность неспаренного электрона будет иметь сниженное значение на  $\alpha$ -протонах и пре-небрежимо малое значение на  $\beta$ -протонах за счет влияния атома кислорода. Вследствие этого спектр ЭПР радикалов должен представлять триплет для первичной, дублет — для вторичной и синглэт — для третичной бутилгидроперекиси. В каждом случае значение константы сверхтонкого расщепления  $a_H$  должно было лежать в пределах от 2 до 3 э. Пьетт с сотр. нашли, что при фотооблучении первичной бутилгидроперекиси возникает триплетный, при облучении вторичной — дублетный, а в случае третичной — синглэтный радикал ЭПР с расщеплением 3,5 и 2,8 э соответственно. Таким образом, было показано, что фоторазложение бутилгидроперекисей идет с образованием алcoxирадикалов. Спектр ЭПР гидроксильных радикалов  $OH$  обнаружен не был, вероятно, из-за их малого времени жизни.

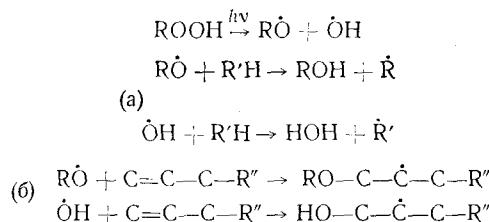
Пьетт<sup>81</sup> изучал фоторазложение простых алифатических спиртов при освещении нефильтрованным УФ светом. При облучении метанола при 77° К возникал сигнал ЭПР, представляющий наложение двух спектров: квартета линий метильного радикала  $CH_3$  и дублета линий с расщеплением около 120 э от радикала  $HCO$ . При освещении метанола, дейтерированного по гидроксилу ( $CD_3OD$ ) возникал такой же сигнал ЭПР, как и в случае обычного метанола. Освещение  $CD_3OH$  привело к появлению семилинейчатого спектра радикала  $CD_3$  и неразрешенного мультиплета. Дублет с расщеплением 120 э в этом случае получен не был. При облучении этанола возникал сложный спектр ЭПР. Как установили Салливэн, Кошки<sup>82-84</sup> и Шелимов с сотр.<sup>70, 71</sup>, эти стабилизированные при 77° К свободные радикалы являются результатом взаимосвязанных сложных фотохимических превращений спиртов, так что о первичных фотопроцессах в них можно судить на основании только спектральных и кинетических исследований при разных температурах.

Маас и Волман<sup>85</sup> изучали действие УФ света на различные чистые аллиловые спирты (аллиловый спирт, 2-бутен-1-ол, 1-бутен-3-ол) при 77° К и нашли, что первичный фотохимический акт для этих соединений состоит в разрыве связи  $C-O$  с появлением соответствующих углеводородных аллильных радикалов. Эти радикалы стабильны при 77° К. Однако при более высоких температурах (100—130° К) наряду с углеводородными аллильными радикалами возникают также гидроксиаллильные радикалы образовавшиеся в результате отрыва  $\alpha$ -водорода спирта активным гидроксильным радикалом, появившимся в первичном фотохимическом акте (фотодиссоциация связи  $C-O$ ).

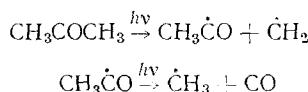
При УФ облучении 2-гидрокси-2-метил-1-бутина, который не содержит  $\alpha$ -водородов, возникают спектры ЭПР радикалов  $CH_3$  и  $RC_2H_2$ , образовавшихся, вероятно, в первичном процессе.

Пул и Андерсон<sup>86</sup> сообщили о наблюдении ЭПР спектров стабильных при 77° К радикалов, образующихся при УФ освещении нормальных и

разветвленных ненасыщенных углеводородов (алкенов). Источником света в их опытах служила ртутная лампа высокого давления (GE-B-N6), создающая в фотохимически активной области длины волн (250—380 нм) поток 16,9 в/стерад. УФ облучению были подвергнуты метил-ацетилен (пропин), 2-пентен(2-амилен), 1- и 2-гексены, 2-гептен, 1- и 2-октены, а также 3-этил-2-пентен, 3-метил-2-бутил, 2,4,4- trimethyl-2-пентен, 4-метил-2-пентен и 2,6-диметил-3-гептен. Модель, которую они использовали при интерпретации полученных спектров ЭПР, предполагала поглощение фотохимически активного фотона хромофорной группой молекулы с последующей ее диссоциацией на два фрагмента. Легкий фрагмент (атом водорода, метильный радикал), дифундируя при 77°К, реагирует с соседями. Тяжелый фрагмент стабилизируется при 77°К и в каждом конкретном случае ответственен за сигнал ЭПР. Сверхтонкая структура сигнала ЭПР обусловлена взаимодействием непарного электрона с протонами атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях. Однако в более поздней статье Андерсон и Бислей<sup>87</sup> показали, что появление свободных радикалов в УФ облученных алкенах инициируется фоторазложением органических перекисей<sup>88</sup>, присутствующих в виде примеси в исследованных алкенах, по схемам:



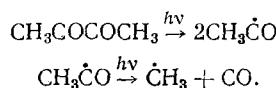
Изучение методом ЭПР фоторазложения органических кетонов, а именно: ацетона и бензофенона — предприняли Кувата и Хирота<sup>89</sup>. При фоторазложении ацетона можно было ожидать появления нескольких типов свободных радикалов, а именно<sup>90</sup>:



Однако многочасовое облучение УФ светом чистого ацетона при 77°К не привело к появлению обнаруживаемого количества свободных радикалов. Одиночную линию ЭПР с  $\Delta H = 30$  э и  $g = 2,003$  они обнаружили при облучении растворов ацетона в спирте или в смеси ЭПА (эфир, изопентан, спирт), но определить, какой именно радикал ответственен за нее, не удалось. Синглетный спектр ЭПР ( $\Delta H = 23 \div 24$  э,  $g = 2,003$ ) был получен при УФ облучении чистого бензофенона и его растворе в этаноле или ЭПА при 77°К. Так же, как и в случае с ацетоном, идентификацию свободных радикалов провести не удалось.

В недавней работе Пухальской, Котова и Пшежецкого<sup>91</sup>, посвященной исследованию фотопревращений радикалов в  $\gamma$ -облученном замороженном ацетоне, в контрольных опытах также исследовалось фоторазложение замороженного при 77°К чистого ацетона и его 50%-ного водного раствора. Источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления ДРИШ-500. Полученный ими сигнал ЭПР представлял собой наложение двух спектров, а именно: радикала  $\dot{\text{CH}}_3$  — квартет линий с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, и ацетильного радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  — синглетная линия. Авторы отмечают, что скорость появления

радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , оцененная по начальному участку кинетической кривой накопления этих радикалов в ходе облучения, в 2 раза превышает скорость появления ацетильного радикала, что, как нам кажется, является подтверждением общепринятой схемы фоторазложения ацетона. Сомнение вызывает правильность интерпретации синглетного спектра ЭПР как обязанного ацетильному радикалу. Непарный электрон радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  может взаимодействовать с тремя протонами метильных водородов, приводя к спектру ЭПР, состоящему из четырех эквидистантных компонент с биноминальным соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Действительно, такой спектр был получен Мортоном и Фальконе<sup>92</sup> при фоторазложении диацетила  $(\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O})_2$  при 77°К в вакууме с помощью ртутной лампы низкого давления. После 90 мин. освещения возник спектр, представляющий наложение двух квартетов, один из которых имел сверхтонкое расщепление  $66 \pm 5$  МГц и  $g = 2,0027 \pm 0,0008$ , и принадлежал метильному радикалу, а второй —  $47 \pm 5$  МГц и  $g = 2,0055 \pm 0,0008$ , и принадлежал, как полагают авторы, ацетильному радикалу. Сигнал от метильного радикала падал по интенсивности в 2 раза через 15 мин. после прекращения освещения, тогда как сигнал ацетильного радикала существенно не менялся в темноте при 77°К, но при повышении температуры до 140°К он быстро исчезал, не изменяя формы. Авторы отмечают, что первоначальная концентрация метильных радикалов в 5 раз выше концентрации ацетильных радикалов, что можно объяснить последовательным осуществлением двух фотопроявлений:



Образование метана при фоторазложении иодистого метила и азометана в углеводородном растворителе при 77°К<sup>50</sup> также свидетельствовало о том, что при низких температурах идет с заметной скоростью реакция отрыва метильным радикалом атома водорода от молекул растворителя по схеме  $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{R}}$ . Для подтверждения предположения об этом типе реакции Варбанская с сотр.<sup>93</sup> провела исследование методом ЭПР фоторазложения азометана и иодистого метила, а также ацетона и ацетальдегида в метилциклогексане при 77°К под действием УФ света различных длин волн. В первых двух случаях спектр ЭПР представлял собой метилциклогексильный радикал ( $\dot{\text{R}}$ ), полученный отрывом свободным радикалом  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  атома водорода от молекулы метилциклогексана. В спектре ЭПР можно выделить более или менее интенсивные четыре узкие компоненты с расщеплением  $\sim 23$  э и соотношением интенсивностей 1:3:3:1, что указывает на образование и стабилизацию при этих условиях метильных радикалов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что метильные радикалы, безусловно, образуются при фотолизе  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  в твердой фазе при 77°К и, в зависимости от длины волны действующего света, могут либо рекомбинировать сразу после их образования в «клетке», либо вступать в реакцию замещения с молекулами среды, либо стабилизироваться с выходом из клетки. Оказалось, что метильные радикалы, возникшие в результате фоторазложения иодистого метила, при 77°К сохраняют свою активность и по отношению к ненасыщенным соединениям типа олефинов. Эти радикалы могут либо присоединяться по двойной связи к олефину, либо оторвать водород метиленовой группы, приводя к образованию соответственно либо алкильных, либо аллильных радикалов, что также обнаружено с помощью метода ЭПР<sup>94</sup>.

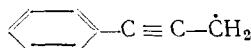
Фоторазложение алифатических нитросоединений (нитрометан, метилнитрит и тетранитрометан) при 77°К исследовали Биельский и Таймонс<sup>95</sup>. Непродолжительное (от 5 сек. до нескольких минут) облучение растворов этих соединений УФ светом ртутной лампы высокого давления типа GEB-H6 или ртутной лампой низкого давления приводило к появлению сложных сигналов ЭПР, представляющих собой наложение нескольких спектров ЭПР различных радикалов. В частности, при фотоблужении раствора нитрометана в воде или в  $\text{CCl}_4$ , в соответствии со

схемой фотореакции  $\text{CH}_3\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{N}}\text{O}_2$ , наблюдаемый сигнал ЭПР можно объяснить наложением квартета узких линий радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и триплета асимметричных линий радикала  $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ . При повышении температуры раствора от 77 до 193°К спектр метильных радикалов исчезает, а остается только спектр радикалов  $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ . Плохо разрешенный сигнал ЭПР получен при фоторазложении метилнитрита ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ). В соответствии со схемой фоторазложения, предложенной Греем и Стилом<sup>96</sup>:

$\text{CH}_3\text{ONO} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{N}}\text{O}$  — следовало ожидать появления спектра ЭПР метоксильных радикалов и  $\dot{\text{N}}\text{O}$ . Действительно, центральная синглетная линия может быть отнесена к метоксильному радикалу<sup>82</sup>. Однако при повышении температуры образца до 193°К снова остается только спектр ЭПР, характерный для радикала  $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ , появление которого трудно объяснить. Фоторазложение тетранитрометана при 77°К, независимо от матрицы, в которой оно осуществлялось (вода, метанол), неизменно приводило к появлению одного и того же спектра ЭПР, а именно — радикала  $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ , образование которого можно представить следующей схемой

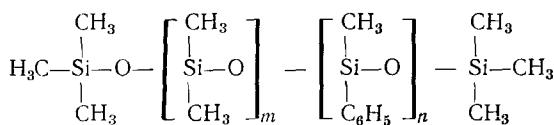
$\text{C}(\text{NO}_2)_4 \xrightarrow{h\nu} \dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3 + \dot{\text{N}}\text{O}_2$ . Спектра радикала  $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$  получено не было, вероятно, из-за сильного взаимодействия его с матрицей.

При действии УФ света (СВДШ-1000) на алкилфенилацетилены (метилфенилацетилен, дейтерометилфенилацетилен, этилфенилацетилен) возникает интенсивный спектр ЭПР, показывающий локализацию неспаренного электрона на дегидрированной алкильной группе<sup>97</sup>:



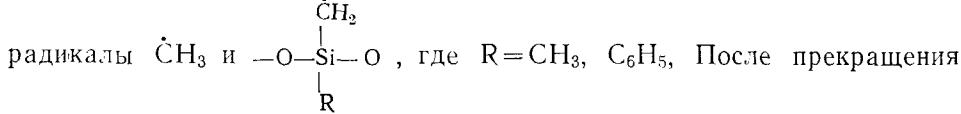
При освещении диалкилацетиленов  $R-\text{C}\equiv\text{C}-R$  возникают сложные спектры ЭПР, обязанные, вероятно, взаимодействию неспаренного электрона со всеми протонами алкильных групп в результате делокализации его по всей молекуле. Таким образом, в соединениях типа  $R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}$  и  $R-\text{C}\equiv\text{C}-R$  ( $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) возникновение свободных радикалов происходит в результате фотоотрыва атома водорода от алкильной группы замещенных ацетиленов.

Для установления характера элементарных процессов образования и реакций свободных радикалов в облученных кремнийогранических соединений (полифенилметилсиликсан, силазаны) Воеводский и Бубнов с сотр.<sup>98, 99</sup> успешно применили метод ЭПР. Исследованный полифенилметилсиликсан имел следующий состав<sup>98</sup>:

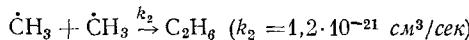
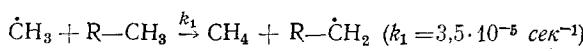


где  $m=18 \div 20$ ;  $n=5 \div 7$ .

При его УФ облучении (конденсированный свет ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-500) при  $77^{\circ}\text{K}$  возникает хорошо разрешенный спектр ЭПР, в котором можно выделить две группы линий сверхтонкой структуры: 1) квадруплет с расщеплением  $24 \pm 0,5$  э и соотношением интенсивностей  $1:3:3:1$ ; 2) триплет с расщеплением  $21 \pm 0,5$  э и соотношением интенсивностей  $1:2:1$ . Это дало авторам основание полагать, что при УФ облучении полифенилметилсилоxана возникают

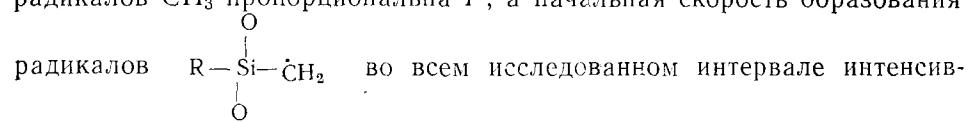


освещения спектр метильного радикала постепенно исчезает, что сопровождается одновременным увеличением интенсивности спектра второго радикала в соответствии со схемой:

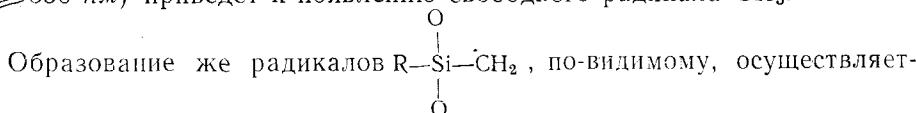


При освещении одновременно с метильными радикалами должны возникать радикалы с непарным электроном на атоме кремния  $\text{R}-\dot{\text{S}}\text{i}-$ .

Поскольку в спектре ЭПР они не проявляются, то можно полагать, что их отсутствие связано с протеканием в данных условиях быстрого процесса их рекомбинации, механизм которой пока не выяснен. Были проведены опыты по изучению кинетики накопления свободных радикалов в зависимости от интенсивности ( $I$ ) падающего света. Найдено, что при малых интенсивностях падающего света начальная скорость накопления радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  пропорциональна  $I^2$ , а начальная скорость образования



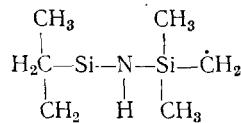
ностей УФ света пропорциональна  $I$ . Это позволило предположить, что для образования одного метильного радикала необходимо последовательное (двухстадийное) поглощение двух фотонов. При поглощении первого фотона ( $\lambda \leq 300 \text{ нм}$ ) связь  $\text{Si}-\text{CH}_3$  разрывается, но радикал остается внутри «клетки». Только поглощение второго фотона ( $\lambda \geq 350 \text{ нм}$ ) приведет к появлению свободного радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ .



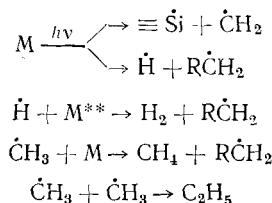
Проведенный масс-спектральный анализ конечных газообразных продуктов фоторазложения полифенилметилсилоxана в соответствии с результатами, полученными методом ЭПР, обнаружил 70% метана, 5% этана и 25% водорода.

Методом ЭПР в сочетании с масс-спектральным анализом конечных газообразных продуктов также проведено изучение фотопроцессов в следующих силазанах: 1) гексаметилдисилазан  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ; 2) гексаметилциклотрисилазан  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ ; 3) октаметилциклотетрасилазан  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$ ; 4) trimetilциклотриметилсилоxан

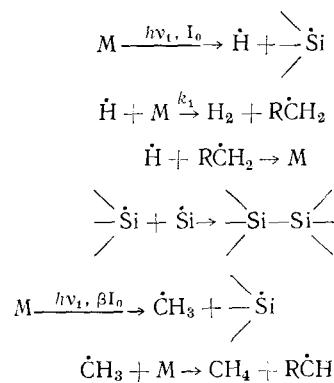
$[(\text{CH}_3)_2\text{HSiNCH}_3]_3$  и 5) тетраметилциклотетраметилсилазан  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiN} \cdot \text{CH}_3]_4$ . Эти соединения обладают заметным поглощением в области длин волн с  $\lambda < 300 \text{ нм}$ . При освещении УФ светом соединения (1) при  $77^\circ \text{K}$  возникает хорошо разрешенный сигнал ЭПР, состоящий из семи линий сверхтонкой структуры, представляющий наложение двух спектров ЭПР: квадруплета линий с расщеплением  $24 \pm 0,5 \text{ э}$  ( $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ) и триплета линий с расщеплением  $21 \pm 0,5 \text{ э}$  от радикала



Данные ЭПР позволяют утверждать, что фотолиз соединения (1) при  $77^\circ \text{K}$  идет в общем теми же путями, что и фотолиз полифенилметилсилоксана, т. е. по схеме:



При облучении УФ светом соединений (2) и (3) при  $77^\circ \text{K}$  в спектрах ЭПР можно также обнаружить компоненты радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  и  $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Однако спектр ЭПР искажен наличием широкой асимметричной линии перекисного радикала, появившегося в результате реакций связанного в структуре этих соединений молекулярного кислорода с образовавшимися радикалами. При УФ облучении соединения (4) возникает сигнал ЭПР, представляющий собой наложение широкой симметричной линии и триплета с расщеплением  $21 \pm 0,5 \text{ э}$  от радикала  $\text{R}—\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Синглетная линия, по-видимому, обусловлена образованием под действием УФ света радикала с неспаренным электроном на атоме кремния  $^{100}\text{Si}$ . На основании полученных данных о типе фотогенерированных свободных радикалов и составе газообразных продуктов фотолиза предложена следующая схема радикальных процессов в соединении (4):



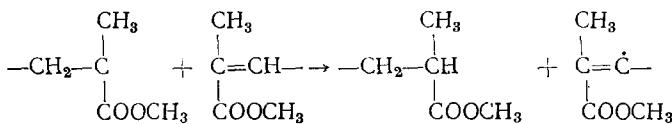
При освещении УФ светом соединения (5) возникал спектр ЭПР, аналогичный рассмотренному в предыдущем случае, отмечавшийся лишь тем, что синглетный сигнал в (5) был значительно больше, чем в (4). На основании изучения кинетики накопления свободных радикалов и со-

ства газообразных продуктов фоторазложения (5) сделан вывод о том, что в (5) под действием УФ света происходят такие же процессы, как и в (3), но разрыв связей  $\text{—Si—C}$  и  $\text{—Si—H}$  эффективнее и скорость взаимодействия  $\text{H}$  с силазаном (5) больше. Это обстоятельство находится в соответствии с химическими представлениями о меньшей устойчивости циклосилазанов с большей длиной молекулярной цепочки.

Фоторазложение гидроперекиси атактического полипропилена методом ЭПР изучено в работе Ершова<sup>101</sup>. Им сделана попытка количественной оценки скорости фоторазложения гидроперекиси, полученной путем термического окисления полипропилена (концентрация гидроперекисных групп составляла 0,5—1 М/кг). Образец гидроперекиси полипропилена ( $\sim 0,05$  г) в вакууме ( $10^{-2}$  тор.) облучался непосредственно в резонаторе радиоспектрометра при  $77^\circ\text{K}$  фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Сразу же после начала облучения начинается образование свободных радикалов. Сигнал ЭПР асимметричен ( $g = 2,0047$ ,  $\Delta H \sim 60$ , э) и представляет собой наложение спектров ЭПР углеводородных радикалов, образующихся в результате изомеризации аллоксильных, и перекисных радикалов<sup>102</sup>. Скорость накопления радикалов, определенная по линейной части кинетической кривой, при освещении  $\lambda < 300$  нм в 4 раза выше, чем при освещении  $\lambda > 300$  нм и составляет  $6 \cdot 10^{14}$  радикалов в минуту. Таким образом, гидроперекись атактического полипропилена со значительной скоростью разлагается под действием не только коротковолнового излучения, но и под действием длинноволнового. Предполагается, что высокая скорость разложения гидроперекиси и накопления радикалов при облучении светом с  $\lambda > 300$  нм, в области, где гидроперекись очень слабо поглощает, обусловлена большим квантовым выходом указанной фотопреакции.

Как уже указывалось, концентрации свободных радикалов при фотопреакциях в жидкой фазе крайне низки и их обнаружение находится на пределе возможностей современных радиоспектрометров ЭПР. Однако при фотопреакциях в среде с высокой вязкостью при обычных температурах, например при фотополимеризации на последних ее стадиях, метод ЭПР нашел успешное применение<sup>103—106</sup>. Как иллюстрацию этого, рассмотрим результаты, полученным Бреслером с сотр.<sup>106</sup>, изучавшими методом ЭПР фотоинициированную полимеризацию метилметакрилата (ММА), винилацетата (ВА) и метакриловой кислоты (МАК). Фотополимеризацию проводили как непосредственно внутри резонатора, так и вне его при использовании в качестве источника света лампы ПРК-4. При фотополимеризации, проводившейся вне резонатора радиоспектрометра, ампулу с образцом помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали поток воды от ультратермостата. Попытки обнаружить макрорадикалы ПММА на ранних стадиях фотополимеризации, проводившейся внутри резонатора, оказались неудачными из-за низкой чувствительности аппаратуры. Начиная примерно с 50% конверсии при фотополимеризации MMA и ВА, проводившейся при  $300^\circ\text{K}$ , наблюдается появление значительного количества макрорадикалов с пятилинейчатым спектром ЭПР (отношение интенсивностей отдельных компонент 1:4:6:4:1, расщепление 26 э). Если же прекратить фотоинициирование полимеризации при 60—80% конверсии, то полимеризация практически прекращается. Большая часть макрорадикалов при этом остается стабильной и не способной при комнатной температуре ни к рекомбинации, ни к присоединению мономера. Спектр ЭПР макрорадикалов ПМАК ничем не отличается от соответствующего спектра макрорадика-

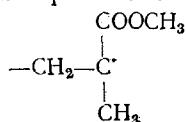
лов ПММА. Так как при полимеризации МАК образующийся полимер осаждается, то накопление макрорадикалов, захватываемых выпадающим гелем, не удивительно<sup>103, 104</sup>. Обнаруженные спектры ЭПР относятся, в основном, к «уловленным» радикалам, концентрация которых лишь косвенно связана с кинетикой процесса фотополимеризации. Накопление «уловленных» радикалов в гомогенных системах на сравнительно ранних стадиях полимеризации свидетельствует о недостаточности обычных представлений о кинетике роста и гибели макрорадикалов. Очевидно, заметная их часть оказывается относительно стабильной благодаря трудной доступности реакционного центра, находящегося в глубине клубка, образуемого макромолекулой. Для такого «улавливания» макрорадикалов существенно: хорошим или плохим растворителем служит мономер по отношению к полимеру. Поэтому не все полимеры в равной мере «улавливают» макрорадикалы. Кроме того, чем больше молекулярный вес, тем более вероятно, что реакционный центр окажется в глубине полимерного клубка. Была сделана попытка проследить судьбу уловленных в ПММА радикалов после окончания полимеризации. Оказалось, что уже при 330° К спектр ЭПР в низкомолекулярном полимере с заметной скоростью изменяется: вместо первоначального пятикомпонентного спектра появляется четырехкомпонентный с соотношением интенсивностей компонент 1 : 3 : 3 : 1. Такой спектр указывает на появление нового радикала, в котором неспаренный электрон взаимодействует не с четырьмя как в исходном, а с тремя эквивалентными протонами. Перестройка спектра ЭПР, как предполагают авторы<sup>105</sup>, связана с тем, что макрорадикалы способны при 330° К отрывать лабильный атом водорода по схеме



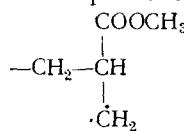
Спектры ЭПР в ПМАК и ПВА исчезали мгновенно после перехода через температуру стеклования.

Однако следует учитывать и тот факт, что первоначальные спектры ЭПР могут быть обязаны не радикалам, возникающим в процессе фотополимеризации, а при фоторазложении образовавшегося полимера.

В работе Сорина и Цареградского<sup>107</sup> приведены результаты исследования методом ЭПР и оптической спектроскопии фотодеструкции ПММА при 77 и 300° К. Методами молекулярного спектрального анализа было найдено<sup>108, 109</sup>, что при УФ облучении ПММА образуются CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, метилмуравьиный эфир и др. Указывалось также, что фотодеструкция ПММА сопровождается снижением его молекулярного веса, образованием мономеров, снижением показателя прочности. Несомненно, что фотодеструкция сопровождается появлением промежуточных свободнорадикальных продуктов. Действительно, при облучении ПММА светом ртутной лампы ДРШ-500 или фильтрованным (фильтры типа БС) светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 возникают свободные радикалы, сигнал ЭПР которых представляет наложение квинкета и квартета линий с относительными интенсивностями компонент 1 : 4 : 6 : 4 : 1 и 1 : 3 : 3 : 1. Радикалы стабильны и сохраняются в течение нескольких месяцев. Как установлено, за первый спектр ответственны радикалы



Для этого типа радикалов авторами предложена структура



возникающая из первой посредством захвата протона метильной группы свободной валентностью углерода полимерной цепи. Как показывает эксперимент, соотношение интенсивностей квинкета и квартета является функцией температуры и спектрального состава действующего света: с повышением температуры интенсивность квартета падает так, что при 290° К остается только квинкет; квартет не возникает при облучении светом с  $\lambda \geq 340 \text{ нм}$ , но при последующем облучении суммарным светом он появляется. Таким образом можно также предполагать, что за второй, квартетный сигнал ЭПР, ответственны радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , появляющиеся в первичном акте действия коротковолнового УФ света.

#### 4. Фоторазложение адсорбированных органических соединений

В гетерогенном катализе огромное значение имеет вопрос об образовании и стабилизации активных промежуточных продуктов на поверхности. Такими активными продуктами могут быть свободные радикалы и ион-радикалы. Терениным было впервые начато систематическое исследование адсорбции спектральными методами<sup>110–113</sup>. Под его руководством разработана методика исследования адсорбированных молекул, а также поверхностных и каталитических свойств адсорбентов по видимым, УФ и ИК спектрам поглощения. Для изучения свойств адсорбированных свободных радикалов и характера их взаимодействия с поверхностью в последнее время успешно применен метод ЭПР. В частности, показана возможность стабилизации на поверхности силикагеля при низких температурах таких активных радикалов, как атомарный водород и алкильные радикалы.

Казанский с сотр.<sup>114, 115</sup> описал фотохимическую методику получения и стабилизации метильных радикалов при 77° К из иодистого метила, адсорбированного в вакууме из паров на поверхности силикагеля. После 4–6 час. освещения этой системы при 77° К УФ светом (лампа ПРК-7) был обнаружен спектр ЭПР адсорбированных метильных радикалов  $\text{CH}_3$ , состоящий из четырех компонент сверхтонкой структуры с полушириной 1–2 э, с расщеплением 23,3 э и с необычным распределением интенсивностей отдельных компонент (1 : 8, 5 : 13 : 2,5 вместо 1 : 3 : 3 : 1). Это объясняется тем, что при адсорбции метильного радикала на поверхности силикагеля происходит потеря двух вращательных степеней свободы за счет затягивания неспаренного электрона в адсорбент. Остается лишь одна ось вращения вокруг облака неспаренного *p*-электрона. Такое вращение приводит к неполному усреднению анизотропных сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействия, в результате чего спектр ЭПР принимает асимметричный вид с отличным от биноминального распределения интенсивностей компонент<sup>114</sup>. Интенсивность сигнала не меняется при хранении образцов в течение нескольких часов при температуре жидкого азота. Уменьшение интенсивности спектра становится заметным через 5 мин. после нагревания до –130°. Спектр не пропадает полностью за 30 мин. выдерживания образца при –40°. Из изложенного видно, что адсорбированные на поверхности силикагеля метильные радикалы обладают весьма высокой стабильностью, значительно превосходящей стабильность алкильных радикалов в замороженных растворах.

Эти результаты показывают, что на поверхности твердых тел могут быть стабилизированы довольно активные радикалы, получающиеся при фоторазложении веществ, адсорбированных на поверхности. Кроме того, эти результаты показывают, что метод ЭПР может дать весьма детальные сведения о геометрии связи адсорбированных радикалов с поверхностью и о характере их движений.

Толкачев с сотр.<sup>116</sup> использовали предложенную Казанским и Парижским методику фоторазложения адсорбированных на поверхности силикагеля молекул для стабилизации и обнаружения при 77°К бензильных радикалов  $C_6H_5\dot{C}H_2$ , возникающих при освещении УФ светом бензилхлорида<sup>98, 104</sup>. В литературе были приведены теоретические расчеты распределения плотности непарного электрона в бензильном радикале<sup>117, 118</sup>. Первые экспериментальные попытки наблюдать сверхтонкую структуру спектра ЭПР этого радикала в твердых углеводородных стеклах оказались безуспешными<sup>23</sup>. В работе<sup>116</sup> бензилхлорид адсорбировался из паров в вакууме на силикагель (уд. поверхность 300  $m^2/g$ ) при комнатной температуре, а затем освещался УФ светом ртутной лампы высокого давления ПРК-7 в течение 2—4 час. при 77°К. Полученный спектр ЭПР представлял собой триплет с расщеплением между компонентами  $16,5 \pm 1$  э. Каждая компонента была дополнительно расщеплена на квадруплет с одинаковыми расстояниями между компонентами в  $5,5 \pm 0,5$  э. Триплет в этом спектре был обусловлен взаимодействием непарного электрона с протонами группы  $-\dot{C}H_2$ . Заниженное расщепление на протонах метиленовой группы (16,5 вместо 23 э) указывает на делокализацию неспаренного электрона в  $\pi$ -системе кольца, о чем свидетельствует расщепление каждой компоненты триплета на квадруплет из-за взаимодействия неспаренного электрона с тремя протонами эквивалентных атомов водорода кольца. Совпадение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами подтверждает правильность интерпретации полученного спектра. Спектра ЭПР атомов галоида ( $\dot{C}l$ ) так же, как и в предыдущем случае, получено не было.

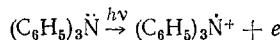
## 5. Фотоотрыв электрона (фотоионизация)

Фотоионизация — отрыв под действием света электрона от фотовозбужденной молекулы в вакуум или в среду, сопровождаемый освобождением или улавливанием фотоотщепленного электрона в среде (захват ловушкой, сольватация и т. п.). Теренин<sup>12</sup> рассматривает фотоионизацию органических молекул как разновидность реакции фотораспада — фотодиссоциацию соединения на противоположно заряженные ионы: на молекулярный катион и электрон. Однако часто реакция фотоионизации рассматривается<sup>119, 120</sup> как первичный, элементарный акт процесса окисления-восстановления<sup>121</sup>. Под элементарным фотоокислением обычно понимается отрыв электрона от фотовозбужденной молекулы (окисляемый агент) другой молекулой (окислитель — акцептор электрона), имеющей положительное средство к электрону. Процесс фотоокисления одного соединения всегда сопровождается восстановлением другого соединения (окислителя). Механизм и энергетика процессов фотоионизации и элементарного фотоокисления существенно различны, что определяет их индивидуальность и позволяет нам рассматривать фотоотрыв электрона обособленно от фотoreакций окисления-восстановления.

Факт отрыва электрона под действием света, т. е. фотоэлектрического эффекта для ароматических молекул в твердом и растворенном состоянии установлен давно. Отщепление электрона светом от органических соединений в конденсированной фазе впервые четко показал

спектроскопическим методом Льюис с сотр. в серии работ<sup>119, 120</sup>. Также давно показано, что пары антрацена, дифенилметана, анилина, дифениламина и  $\alpha$ -нафтиламина под действием короткого УФ света обнаруживают проводимость<sup>122–124</sup>. Терениным и Вилесовым<sup>125, 126</sup> в последнее время развит эффективный масс-спектрометрический метод изучения фотоионизации паров ароматических соединений, включая и красители, давший возможность с большой точностью измерять граничную энергию фотоотрыва электрона от молекул в вакууме.

В спектральных исследованиях Льюиса с сотр.<sup>119, 120</sup> и в более поздних исследованиях Линшитца с сотр.<sup>127</sup> было обнаружено возникновение окрашенных продуктов действием близкого УФ света на замороженные в ЭПА (смесь спирт — изопентан — эфир в объемном соотношении 2:5:5) при 90° К растворы ряда бесцветных ароматических соединений: аминов, фенолов, лейко-форм красителей. Окраска облученных растворов была обязана фотоотрыву электрона от бесцветного ароматического соединения и возникновению положительно заряженного молекулярного ион-радикала, например:



Аналогичный процесс имеет место при фотоотрыве электрона от ароматических соединений, содержащих атомы N, O и S, имеющие неподеленную пару электронов. Отщепленный светом электрон остается при температуре 90° К захваченным в твердом растворе. Однако достаточно небольшого повышения температуры, чтобы среда потеряла жесткость и уловленный электрон рекомбинировал с ионом. Фотоионизация молекул может быть осуществлена и при обычных температурах, если в качестве достаточно жесткой среды, способной на длительное время улавливать фотоотщепленные электроны, использовать стеклообразную борную кислоту или полимеры\*. Так как одним из продуктов реакции фотоотрыва электрона является нестабильный молекулярный ион с непарным электроном, т. е. парамагнитный продукт, то, в принципе, в конденсированной фазе его можно обнаружить методом ЭПР.

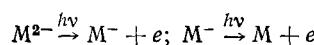
Бийл и Роз-Иннес<sup>22</sup> были одними из первых исследователей, применивших метод ЭПР к изучению фотопроцессов в органических соединениях, в частности к изучению фотоионизации. В качестве объекта исследования они взяли легко фотоокисляющиеся ароматические диамины: тетраметил-*p*-фенилендиамин (основание Вурстера) и *p*-фенилендиамин. Для стабилизации возникающих ион-радикалов вместо низкотемпературного углеводородного стекла была использована полимерная среда (полиметилметакрилат), имеющая стеклообразное состояние при обычной температуре. После 5 мин. облучения пленки УФ светом от ртутной лампы высокого давления пленка окрашивалась в коричневый и серо-зеленый цвет, что сопровождалось возникновением сигнала ЭПР, представлявшего одиночную линию с  $g = 2,001 \pm 0,002$ . Парамагнитный продукт, стабилизированный таким способом, сохранялся при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. Известно<sup>119</sup>, что катион-радикал тетраметил-*p*-фенилендиамина (синий Вурстера) имеет полосы поглощения у 630, 580, 520 и 500 нм и, соответственно, окрашен в синий цвет. Так как полученный в этих опытах парамагнитный продукт имеет коричневую окраску, то можно полагать, что он не является катион-ра-

\* В последнее время фотоотщепление электрона наблюдалось при импульсном освещении жидкого раствора трифениламина в гексане<sup>128</sup> и дифениламина и трифениламина в электроноакцепторных растворителях ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) при 300° K<sup>129</sup> по кратковременному ( $10^{-4}$  сек.) появлению оптического спектра поглощения соответствующего катион-радикала.

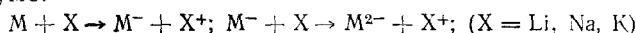
дикалом диамина, а представляет собой свободный радикал, появившийся при взаимодействии катион-радикала со средой.

Детальное исследование образования окрашенных фотопродуктов при облучении УФ светом различных ароматических углеводородов в стеклах борной кислоты провели Биннема и Хойтинг с сотр.<sup>130</sup>. Облучению были подвергнуты твердые стеклообразные растворы следующих углеводородов в борной кислоте: дифенила, фенантрена, трифенилена, тетрацена, пирена, перилена и коронена. Во всех случаях наблюдалось образование окрашенных продуктов, оптические спектры поглощения которых и спектры ЭПР свидетельствовали об образовании однозаряженных положительных молекулярных ионов соответствующих углеводородов, возникших в результате их фотоионизации. При нагревании окрашенных стекол цвет исчезал, что сопровождалось появлением рекомбинационной фосфоресценции, характерной для соответствующей углеводородной молекулы.

Облучая УФ светом растворы отрицательных ионов ароматических углеводородов в метилтетрагидрофуране в вакууме при 77° К, Хойтинг и Зандстра<sup>131</sup> спектрально обнаружили их фотоионизацию



В первых опытах они не получили доказательств захвата эжектированных электронов катионом щелочного металла ( $Na^+$ ) или матрицей растворителя. Однако при возобновлении опытов с помощью метода ЭПР, видимых и и. к. спектров облученных растворов Ван Вурст и Хойтинг<sup>132</sup> получили вполне определенные доказательства о захвате эжектированных электронов в полостях замороженной матрицы. Как и в предыдущих опытах, отрицательные ионы были получены путем контакта раствора соответствующего ароматического углеводорода (тетрацен, перилен, пирен) в 3-метилтетрагидрофуране с щелочным металлом в вакууме:

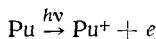


После облучения замороженных при 77° К растворов одно- или двузарядных ионов светом, соответствующим их полосам поглощения, оптический спектр поглощения раствора менялся переходя в спектр незаряженных и однозарядных ионов соответственно. Одновременно в ИК области (у 1300 нм) возникала полоса поглощения ( $\epsilon = 3 \div 4 \cdot 10^4$ ), сопровождавшаяся появлением синглетной линии ЭПР с  $g = 2,002$  и  $\Delta H = 4,5$  э, которые росли по мере протекания процесса фотоионизации. При размораживании стеклообразного раствора или под действием видимого света ( $330 < \lambda < 600$  нм) ИК полоса исчезает, что сопровождается восстановлением исходных спектров отрицательных ионов. Эти результаты приводят к выводу об обратимости процесса фотопереноса электрона в твердом растворе. Минимальная энергия кванта, необходимая для ингибирования ИК полосы, равная 2 еВ, может быть принята за глубину ловушки, в которую захватывается эжектированный электрон. Независимость формы и положения ИК полосы и сигнала ЭПР от природы ароматического углеводорода и иона щелочного металла приводит авторов к заключению, что они обусловлены непарными электронами, захваченными в полостях матрицы при 77° К.

Фотоионизацию аминокислот и белков при низкой температуре впервые исследовали методом ЭПР Аллен и Инграм<sup>133</sup>. Ими была предпринята попытка получить непарные электроны путем УФ облучения ( $\lambda = 365, 254$  нм) четырех аминокислот (тироzin, метионин, цистин и

лейцин) и четырех белков (инсулин, инсулин с протамином, бычий и яичный альбумины). Все препараты исследовались в виде водных растворов или в виде суспензий при 96° К. На основании полученных экспериментальных данных авторы приходят к выводу, что при УФ освещении в белках и аминокислотах образуются свободные радикалы, причем в первичном процессе происходит фотоионизация исходных соединений. Исследование свободнорадикальных состояний в аминокислотах и белках посвящено небольшое число работ. Первые работы Гроссвайнера<sup>134, 135</sup>, посвященные этому вопросу, появились после развития техники импульсного фотовозбуждения и скоростной спектроскопии, позволившей изучать промежуточные короткоживущие ион-радикалы в растворах ароматических аминокислот. Исследования низкотемпературной термoluminesценции в облученных УФ светом водных растворах ароматических аминокислот и белков при нагревании их от 77 до 110° К позволили Владимирову и Рощупкину<sup>136</sup> объяснить ее как результат рекомбинации двух промежуточных продуктов первичной ступени фотохимической реакции.

Применение метода ЭПР для изучения первичных фотохимических процессов в аминокислотах и белках позволило Азизовой<sup>137—140</sup> исследовать образующиеся под действием УФ освещения парамагнитные образования и убедительно проиллюстрировать процесс фотоионизации исходных биологически важных соединений. Под действием УФ света на ароматические аминокислоты в кристаллическом состоянии при 77° К возникает синглетный сигнал ЭПР с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона и  $\Delta H = 16$  э (тироzin, триптофан) или 20 э (фенилаланин). Синглетный спектр ЭПР с  $\Delta H = 13$  э возникает в УФ облученном глицилтирозине и глицилтриптофане. Последующее облучение аминокислот светом с  $\lambda = 320 \div 700$  нм или повышение температуры облученного УФ светом образца до 300° К приводит к уменьшению интенсивности синглетного сигнала ЭПР в 1,5—2 раза. Облучение УФ светом водных растворов ароматических аминокислот (триптофан, тирозин) при 77° К приводит к их фотоионизации, сопровождающейся появлением положительных ион-радикалов аминокислот и захваченных средой электронов. Об этом свидетельствует появление синглетного сигнала ЭПР с  $\Delta H = 20$  э и *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона, уменьшающегося под действием света с  $\lambda = 320 \div 700$  нм или при нагревании образца. Парамагнитными центрами, поглощающими свет в этой области и исчезающими при нагревании, являются гидратированные электроны. При облучении УФ светом водных растворов белков при 77° К также наблюдается фотоионизация ароматических аминокислотных остатков и разрушение серусодержащих аминокислотных остатков. Элен с сотр.<sup>141</sup> обнаружили в водных растворах пурина, аденоzина и гуанозина при 77° К возникновение под УФ облучением синглетного сигнала ЭПР, появляющегося в результате фотоионизации



Синглетный сигнал ЭПР состоит, собственно, из сигнала катионрадикала  $\text{Pu}^+$  и сигнала, гидратированного электрона. Последние из «ловушек» в решетке льда могут быть освобождены под действием видимого света ( $\lambda > 450$  нм), что и обнаруживается, как в предыдущих исследованиях Азизовой с сотр., по уменьшению амплитуды сигнала ЭПР. При этом освобожденные светом электроны могут быть захвачены ионами  $\text{Pu}^+$  или нейтральными молекулами Pu, обладающими высоким сродством к электрону<sup>142</sup>. Для оснований нукleinовых кислот те-

ретический подсчет энергии ионизации  $\pi$ -электронов дает величину порядка 8 eV<sup>143</sup>. Квант энергии действующего фотона ( $\lambda=254 \text{ нм}$ ) соответствует 5 eV и не может осуществить фотоионизацию этих молекул. Энергия триплетного состояния пурина, аденоцина и гуанозина близка к 3,4 eV. Если предполагать двухфотонный характер механизма фотоионизации оснований нуклеиновых кислот, как это делают авторы цитируемой работы<sup>141</sup>, то потенциал ионизации в 8 eV может быть достигнут при поглощении второго фотона ( $\lambda=254 \text{ нм}$ ) триплетной молекулой основания ( $3,4+5=8,5 \text{ eV}$ ).

Предположение о возможности такого двухквантового процесса ионизации ароматических соединений в твердых растворах при 77°К было высказано в 1963 г. Терениным и автором данного обзора<sup>144, 145</sup>. В последующее время было опубликовано несколько работ<sup>146–154</sup>, в которых был убедительно доказан двухфотонный механизм фотоионизации некоторых ароматических соединений.

\* \* \*

Задачей настоящего обзора автор ставил систематизацию и последовательное изложение многочисленных фотохимических работ, выполненных методом ЭПР по выяснению путей протекания реакций фотораспада. Большинство фотопроцессов изучалось ранее спектрофотометрическим методом. Метод же ЭПР был привлечен для подтверждения того или иного механизма фотораспада. В ряде случаев с помощью метода ЭПР были получены новые оригинальные результаты. Необходимо отметить, что только ясное представление о спектральных свойствах фотохимически активных сред, четкое представление возможных фотопроцессов в этих средах, в том числе и вторичных, умелая постановка эксперимента (выбор среды, температуры, источника света и т. п.) определяют успех применения метода ЭПР в фотохимических исследованиях. Метод ЭПР становится мощным физическим методом исследования только в сочетании с другими методами, в частности, с оптической спектроскопией и масс-спектральным анализом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. W. Norrish, G. Porter, Nature, **164**, 658 (1948).
2. A. N. Теренин, Acta Phys. Chim. URSS, **12**, 1 (1940).
3. A. N. Теренин, Там же, **13**, 1 (1940).
4. G. N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
5. J. Frank, E. Robinovitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
6. G. N. Lewis, Chem. Rev., **1**, 231 (1924).
7. Е. К. Завойский, Диссертация, ФИАН СССР (1944).
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Новосибирск, 1962.
9. Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, М., 1959.
10. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
11. J. E. Wertz, Chem. Rev., **55**, 829 (1955).
12. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
13. M. Kasha, в кн. Light and Life. J. Hopkins Press, Baltimore, 1961, стр. 31.
14. M. Kasha, в кн. Comparative Effects of Radiation, J. Wiley & Sons, Inc. Publ., N. Y.—L., 1961.
15. G. Porter, 13-e Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1965; Interscience, L.—N. Y., 1966.
16. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, В. К. Потапов, ЖФХ, **40**, 192 (1966).
17. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, ЖФХ, **40**, 295 (1966).
18. Г. Г. Неуймин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, отд. мат. и естеств. наук, 1936, 529.
19. A. Теренин, N. Prileinaeva, Acta physicochim. URSS, **1**, 759 (1935).

20. R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc., **1965**, 4215.
21. Ф. И. Вилесов, ДАН, **132**, 632 (1960).
22. D. Bijl, A. C. Rose-Innes, Nature, **175**, 82 (1955).
23. D. J. E. Ingram, W. G. Hodgson, C. A. Parker, W. T. Rees, Там же, **176**, 1227 (1955).
24. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942).
25. I. Norman, G. Porter, Nature, **174**, 508 (1954).
26. G. Porter, E. Strachan, Trans. Faraday Soc., **54**, 1595 (1958).
27. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, в сб. Паремагнитный резонанс, изд. Казанского ун-та, 1960, стр. 37.
28. B. Smaller, J. McMillan, в сб. Preprints of papers read at the 5-th Internat. Symposium on Free radicals, Uppsala, Sweden, 1961, 66—1.
29. R. C. Smith, S. J. Wyard, Nature, **186**, 226 (1960).
30. R. C. Smith, S. J. Wyard, см.<sup>28</sup>, 66—1.
31. S. J. Wyard, R. C. Smith, Arch. Sci., **13**, fasc. spec., 224 (1960).
32. Г. В. Сергеев, В. С. Гурман, В. И. Паписова, Е. И. Яковенко, см.<sup>28</sup>, 63—1.
33. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, ЖЭТФ, **5**, 347 (1963).
34. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2201 (1961).
35. А. Басс, Г. Брайда, Образование и стабилизация свободных радикалов, ИЛ, М., 1962.
36. E. L. Cochran, V. A. Bowers, S. N. Foner, C. K. Jen, Phys. Rev. Letters, **2**, 43 (1959).
37. E. L. Cochran, 4-th Internat. Symp. on Free Radical Stabilisation, 1959.
38. S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, Phys. Rev. Letters, **1**, 91 (1958).
39. S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, J. Chem. Phys., **32**, 963 (1960).
40. F. J. Adrian, Там же, **32**, 972 (1960).
41. E. Hayop, E. Saito, Там же, **43**, 4315 (1965).
42. D. Husain, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A273**, 165 (1963).
43. S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers, C. K. Jen, Phys. Rev., **112**, 1169 (1959).
44. J. B. Farmer, D. A. Hutchison, C. A. McDowell, 5-th Internat. Symp. on Free Radicals, Uppsala (1961).
45. H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys., **35**, 563 (1961).
46. F. J. Adrian, Там же, **36**, 1692 (1962).
47. F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, Adv. Chem. Soc., **36**, 50 (1962).
48. P. W. Atkins, N. Keen, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1962**, 2873.
49. E. L. Jones, O. R. Wulf, J. Chem. Phys., **5**, 873 (1937).
50. G. Schott, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1841 (1958).
51. T. W. Martin, A. Henshall, R. C. Cross, Там же, **85**, 113 (1963).
52. T. W. Martin, R. E. Rummel, F. C. Cross, Там же, **86**, 2595 (1964).
53. G. E. Ewing, W. E. Thompson, G. E. Pimentel, J. Chem. Phys., **32**, 927 (1960).
54. E. L. Cochran, F. J. Adrian, см.<sup>28</sup>, 12—1.
55. J. B. Coopre, J. B. Farmer, C. L. Gardner, C. A. McDowell, J. Chem. Phys., **42**, 2628 (1965).
56. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc., **A235**, 143 (1956).
57. E. D. Becker, G. C. Pimentel, M. van Thiel, J. Chem. Phys., **26**, 145 (1957); **32**, 133 (1960).
58. L. E. Kayser, G. W. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5245 (1960).
59. В. С. Гурман, Е. И. Яковенко, В. И. Паписова, ЖФХ, **34**, 2372 (1960).
60. В. С. Гурман, В. И. Паписова, Г. Б. Сергеев, Е. И. Яковенко, Химия перекисных соединений, «Наука», М., 1964, стр. 46.
61. В. С. Гурман, Г. Сергеев, Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», М., 1965, стр. 240.
62. Г. Б. Сергеев, Чень Юй-кунь, ДАН, **169**, 1354 (1966).
63. M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, Trans. Faraday Soc., **54**, 1304 (1958).
64. M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, M. C. Saxena, J. chim. phys. et phys. chim. Biol., **56**, 779 (1959).
65. J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., **53**, 914 (1957).
66. D. J. E. Ingram, J. F. Gibson, Arch. Sci. (Geneva), **10**, Spec. No. 81 (1957).
67. D. J. E. Ingram, M. Fujimoto, J. F. Gibson, Arch. Sci. (Geneva), **11**, Spec. No. 170 (1958).
68. M. C. R. Symons, M. G. Townsend, J. F. Gibson, J. Chem. Soc., **1959**, 263, 269, 277.

69. M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, *Mol. Phys.*, **2**, 341 (1959).
70. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **4**, 539 (1963).
71. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Там же, **5**, 1008 (1964).
72. G. Herzberg, D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.*, **A233**, 34 (1955).
73. В. И. Мальцев, А. А. Петров, *ЖХ*, **35**, 2140 (1965).
74. В. И. Мальцев, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **2**, 1182 (1966).
75. L. H. Piette, W. C. Landgraf, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1106 (1960).
76. R. Livingston, H. Zeldes, Там же, **44**, 1245 (1966).
77. I. Norman, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 399 (1955).
78. S. V. Filseth, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3806 (1962).
79. E. Buckley, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 529 (1962).
80. Г. Б. Сергеев, Усп. химии, **35**, 747 (1966).
81. L. H. Piette, в кн. NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon Press, 1960.
82. P. J. Sullivan, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1 (1962).
83. P. J. Sullivan, W. S. Koski, Там же, **85**, 384 (1963).
84. P. J. Sullivan, W. S. Koski, Там же, **86**, 159 (1964).
85. K. A. Maas, D. H. Volman, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1202 (1964).
86. C. P. Poole, R. S. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **31**, 346 (1959).
87. E. E. Beasley, R. S. Anderson, Там же, **40**, 2565 (1964).
88. A. G. Davies, Organic Peroxides, Butterworth's Scientific Publ. Ltd., London, 1961.
89. K. Kuwata, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 458 (1961).
90. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical reactions, N. Y., 1954.
91. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, *ЖФХ*, **40**, 714 (1966).
92. J. R. Morton, W. F. Falconer, *Nature*, **197**, 1103 (1963).
93. Р. А. Варбанская, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, ДАН, **140**, 818 (1961).
94. P. B. Ayscough, N. E. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 801 (1964).
95. B. H. J. Bielski, R. B. Timmons, *J. Phys. Chem.*, **68**, 347 (1964).
96. J. A. Gray, D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1137 (1952).
97. В. И. Смирнова, Т. С. Журавлева, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, М. Ф. Шостаковский, *ЖФХ*, **38**, 469 (1964).
98. Э. Л. Жужгов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **6**, 56 (1965).
99. Э. Л. Жужгов, Н. Н. Бубнов, Е. А. Семенова, Д. Я. Жинкин, В. В. Воеводский, Там же, **6**, 229 (1965).
100. M. G. Ogle, A. Charlesby, *Polimer*, **4**, 459 (1963).
101. Ю. А. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2212.
102. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, ДАН, **152**, 665 (1963).
103. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, *Nature*, **175**, 894 (1955).
104. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 409 (1958).
105. N. M. Atherton, H. W. Melville, D. H. Whiggen, Там же, **54**, 1300 (1958).
106. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомол. соед., **1**, 139 (1959).
107. Е. Л. Сорин, В. Б. Цареградский, Тр. по хим. и хим. технол. 1965, № 2 (13), 74.
108. М. И. Фролова, А. В. Рябов, Там же, **1959**, № 1, 161.
109. R. B. Fox, Z. I. Graes, S. Stones, *J. Polymer Sci.*, **1**, 1079 (1963).
110. А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, **1946**, № 1, 13.
111. А. Н. Теренин, Там же, **1953**, № 11, 143.
112. A. Terekhin, *Adv. Catalysis*, **15**, 227 (1964).
113. A. Terekhin, V. Bagachevsky, E. Kotov, V. Kholmogorov, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1797 (1963).
114. В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, И. В. Александров, Г. М. Жидомиров, ФТТ, **5**, 649 (1963).
115. Г. Б. Парийский, Г. М. Жидомиров, В. Б. Казанский, Ж. струкг. химии, **4**, 364 (1963).
116. В. А. Толкачев, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, ДАН, **147**, 643 (1962).
117. H. H. Dearman, H. M. McCollie, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1877 (1960).
118. McLachlan, *Mol. Phys.*, **3**, 233 (1960).
119. G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801 (1942).
120. G. N. Lewis, J. Bigeleisen, Там же, **65**, 2424 (1943).
121. L. Michaelis, Schubert, *Chem. Rev.*, **22**, 437 (1938).
122. Schmidt, *Ann. Phys.*, **64**, 708 (1896).
123. Hughes, *Phil. Mag.*, **24**, 380 (1912).
124. Серков, ЖРФХО, сер. физ., **44**, 293 (1912).
125. Ф. И. Вилесов, ДАН, **132**, 632 (1960).
126. A. Terekhin, Ph. Vilessov, *Adv Photochem.*, **2**, 419 (1964).

127. H. Linschitz, M. G. Berry, D. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5833 (1954).
128. H. Rüppel, U. Krog, H. T. Witt, J. Electrochem. Soc., **107**, 966 (1960).
129. О. Д. Дмитриевский, Оптика и спектр., **19**, 828 (1965).
130. P. Venpema, G. J. Hoijtink, J. H. Lupinski, L. J. Oosterhoff, P. Selier, J. D. W. van Voorst, Mol. Phys., **2**, 4311 (1959).
131. G. J. Hoijtink, P. J. Zandstra, Там же, **3**, 371 (1960).
132. J. D. W. van Voorst, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., **42**, 3995 (1965).
133. B. Allen, D. J. E. Ingram, в кн. Free Radicals in Biological Systems, Acad. Press, N. Y.—L., 1961.
134. L. Grossweiner, J. Chem. Phys., **24**, 1253 (1956).
135. L. Grossweiner, Rad. Res., **10**, 515 (1959).
136. Д. И. Рощупкин, Ю. А. Владимиров, в сб. Свободнорадикальные процессы в биологических системах, «Наука», М., 1966, стр. 232.
137. М. К. Пулатова, О. А. Азизова, Биофизика, **9**, 33 (1964).
138. О. А. Азизова, Там же, **9**, 6 (1964).
139. О. А. Азизова, Ю. С. Малинин, см.<sup>136</sup>, стр. 247.
140. O. Azizova, в кн. Elektrochemische Methoden und Prinzipien in der Molekular-Biologie, III, Jenaer Symposium, Akademie — Verlag, Berlin, 1966, стр. 385.
141. C. Hélène, R. Sautus, P. Douzou, Photochem. Photobiol., **5**, 127 (1966).
142. E. J. Hart, S. Gordon, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **68**, 1271 (1964).
143. A. Pullman, M. Roassi, Biochem. Biophys. Acta, **88**, 211 (1964).
144. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, ДАН, **152**, 1399 (1963).
145. А. Теренин, в кн. Recent Progress in Photobiology (The Proceedings of an International Congress held at Oxford, July, 1964), Blackwell Sci. Publ., Oxford, 1965, стр. 3.
146. J. Jousset-Dubien, R. Lesclaux, C. r., **258**, 4260 (1964).
147. J. Jousset-Dubien, R. Lesclaux, J. chim. phys., **61**, 1631 (1964).
148. J. Ray, T. Hamilton, Nature, **206**, 1040 (1965).
149. W. A. Gibbons, G. Porter, M. I. Savadatti, Там же, **206**, 1355 (1965).
150. Х. С. Багдасарьян, В. А. Кондратьев, Кинетика и катализ, **6**, 777 (1965).
151. K. D. Cadogan, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **212**, 499 (1966).
152. H. S. Pillai, A. C. Albrecht, Nature, **212**, 499 (1966).
153. F. Pitts, G. C. Tegg, F. W. Willets, Trans. Faraday Soc., **62**, 2861 (1966).
154. М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов, Кинетика и катализ, **7**, 766 (1966).