

УДК 541.141.4+535.34

## МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

*Дж. Портер*

Дан краткий обзор достижений в области исследования быстрых фотохимических реакций с помощью метода импульсного фотолиза (в основном по работам самого автора).

Метод является одним из самых чувствительных физических методов исследования фотореакций свободных радикалов в газовой и жидкой фазах, а также изучения триплетного состояния органических соединений.

Рассмотрен ряд фотохимических реакций с участием промежуточных короткоживущих соединений, возникающих при импульсном фотовозбуждении различных газовых смесей неорганических веществ и растворов ароматических молекул.

Отмечены перспективы развития наносекундного ( $10^{-8} \div 10^{-9}$  сек.) импульсного фотолиза с применением лазерной техники.

Библиография — 74 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	919
2. Фотореакции с участием свободных радикалов в газовой фазе . . . . .	921
3. Исследование ароматических свободных радикалов . . . . .	924
4. Изучение триплетного состояния . . . . .	927

## I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных видов деятельности человека как ученого, так и инженера всегда было развитие очень ограниченных органов чувств, которыми он одарен, чтобы иметь возможность наблюдать явления, значительно отличающиеся по масштабу от нормально им ощущаемых. В области очень малого, микроскопы и микровесы позволили ему наблюдать предметы, имеющие гораздо меньшие размеры и массы, чем те, которые он способен непосредственно видеть и чувствовать. В измерении времени без помощи специальных средств человек ограничен в своем восприятии временами между  $1/20$  сек. (время реакции глаза) и  $2 \cdot 10^9$  сек. (время его жизни). Однако большинство основных процессов и событий, особенно в том молекулярном мире, который мы называем химией, осуществляется за миллисекунды и меньше. Поэтому естественно, что химик должен искать методы для изучения «микровременных» событий.

Моя работа по «изучению сверхбыстрых химических реакций, вызванных нарушением равновесия при помощи очень коротких импульсов энергии», была начата в Кембридже 20 лет назад. В 1947 г. мне дове-

\* Автор является директором и профессором химии Королевского института в Лондоне. Статья представляет собой содержание лекции, прочитанной им в Стокгольме 11 декабря 1967 г. при получении Нобелевской премии по химии за 1967 г., которая была присуждена ему вместе с Р. Норришем и М. Эйгеном. Статья включена в сводный том «Lex prix Nobel en 1967» (Elsevier Publ C°, Amsterdam—New York), а также была опубликована в журнале Science, 160, 1299 (1968). Перевод с англ., примечания и дополнительная литература составлены Т. А. Шахвердовым под ред. П. А. Шахвердова.

лось присутствовать на обсуждении Фарадеевским обществом темы «Неустойчивая молекула». Хотя это совещание было целиком посвящено изучению короткоживущих химических соединений, 400 печатных страниц, содержащих результаты дискуссии, почти не содержат указаний на надвигающиеся изменения в экспериментальном подходе. Эти изменения были обусловлены введением в течение последующих нескольких лет импульсного метода и прямого спектроскопического наблюдения указанных соединений. Во вступительном слове к совещанию Мелвилл ссылаясь на низкие концентрации радикалов, с которыми обычно приходится встречаться, и сказал: «Прямыми физическими методами просто невозможно достичь таких величин концентраций, которые позволили бы более или менее точно выполнить измерения в ограниченный период времени, например  $10^{-3}$  сек.».

Как раз в это время и началась работа по технике импульсного фотоллиза; детали этого метода были опубликованы двумя годами позже<sup>1-2</sup>. Дальнейшее развитие метода шло в очень быстром темпе, и не только в Кембридже, но также во многих других лабораториях.

К 1954 г. Фарадеевское общество смогло уже провести обсуждение темы «Изучение быстрых реакций», почти полностью посвященное новым методам, введенным в течение предыдущих нескольких лет. Кроме импульсного фотоллиза, были включены и другие импульсные методы, такие, как метод ударных волн, остановленной струи, скачка давления, а также методы электрического и температурного импульса описанные Эйгеном.

Вместе с импульсным радиолизом, родственным методу импульсного фотоллиза и разработанным в 1960 г., эти методы сделали возможным прямое изучение почти всех быстрых реакций и короткоживущих соединений, представляющих интерес в химии и еще в большей степени в биологии.

Различные импульсные методы, которые были разработаны, дополняют друг друга; каждый имеет свои преимущества и ограничения. Особым достоинством метода импульсного фотоллиза является то, что производимое им чрезвычайно сильное возмущение делает возможным получение большого количества короткоживущих промежуточных соединений и их прямое наблюдение с помощью сравнительно малочувствительных физических методов.

Кроме того, метод применим к газам, жидкостям и твердым телам, к системам почти любой геометрии и размеров (от многих метров до микроскопических малых образцов).

Моя исходная идея метода импульсного фотоллиза была следующей: промежуточные короткоживущие частицы (первоначально газообразные свободные радикалы) возникают в результате яркой вспышки видимого и ультрафиолетового света, создаваемой разрядом большой батареи конденсаторов через инертный газ. Вспышка должна обладать достаточной энергией, чтобы произвести измеримое изменение в системе, и, в то же время, малой длительностью, сравнимой с временем жизни промежуточных частиц. Расчеты показали, что энергии в 10 000 дж, рассеиваемой за миллисекунду или менее в лампах, выпускаемых в то время промышленностью, для большинства систем должно быть достаточно. Батарею конденсаторов мне дали друзья из Военно-Морского флота. Однако она состояла из такого разнообразного набора конденсаторов, что они из-за их высокой индуктивности дали вспышку гораздо большей длительности, чем было желательно. Приемная система должна была состоять из скоростного спектрометра. Прошло много времени, прежде чем я понял, что требовать за время в несколько миллисекунд

одновременно высокого спектрального и временного разрешения, а также большой чувствительности — значит вступить в противоречие с принципами теории информации \*. В последующих применениях импульсного фотолиза, за немногими исключениями, регистрировали либо весь спектр в определенный момент времени после вспышки, либо узкую область длин волн в течение некоторого времени.

Необходимость использования второй вспышки, включающейся после некоторой временной задержки, чтобы записать спектр поглощения короткоживущего продукта, сейчас кажется очевидной, но прошло много месяцев, прежде чем это стало ясно для меня. Способ «двойной вспышки» был значительным шагом вперед и до сих пор по существу является самым подходящим методом для быстрой регистрации спектров поглощения.

В первых конструкциях задержка между двумя вспышками осуществлялась вращающимся диском с двумя спусковыми контактами на окружности. Такой системе, а не электронной задержке, было отдано предпочтение ввиду ожидаемых трудностей борьбы с рассеянным светом от фотолитической вспышки, от которого можно было освободиться при помощи затвора, осуществляемого этим же вращающимся диском. После того, как длительность вспышки была уменьшена, пришлось обратиться к чисто электронным методам. Однако установка работала довольно хорошо в течение нескольких лет, и позволила впервые получить спектры поглощения многих короткоживущих соединений, а также исследовать кинетику их превращений.

Существует много обзоров <sup>3-5</sup> по методу импульсного фотолиза \*\*: в этой лекции мне бы хотелось изложить наши работы, касающиеся четырех различных проблем. Исследования двух простых газофазных реакций — первые детально исследованные реакции, которые хорошо иллюстрируют два основных варианта метода. Вторые два примера относятся к изучению основных типов короткоживущих соединений, появляющихся в ходе фотохимических реакций, а именно — радикалов и триплетных состояний ароматических молекул.

## 2. Фотореакции с участием свободных радикалов в газовой фазе

Первым свободным радикалом, детально изученным методами импульсного фотолиза (спектрально и кинетически) был двухатомный радикал  $\text{ClO}\cdot$ ; это исследование явилось пробой метода. Его спектр был обнаружен до некоторой степени случайно в ходе изучения системы  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и дал нам первый из многих уроков ограниченности предсказаний, основанных на традиционных исследованиях. Спектр появлялся при импульсном фотолизе смеси кислорода и хлора, в которой раньше никакой фотохимической реакции не предполагалось. Действительно, реакция не происходит, если говорить о временных промежутках обычных экспериментов, так как система возвращается к первоначальному состоянию за несколько миллисекунд.

Когда обнаруживаются новые короткоживущие частицы, мы получаем информацию двух типов. Во-первых, анализ самого спектра погло-

---

\* В советском Союзе, в частности, в лаборатории покойного А. Н. Теренина, Дмитриевским такие задачи успешно решены путем создания ряда сверхскоростных спектрометров <sup>52-54</sup>. См. также обзор Пиментела <sup>55</sup> и следующие статьи этого же номера журнала, специально посвященного скоростной спектроскопии (*Прим. перев.*).

\*\* В качестве дополнительных общих обзоров, а также посвященных определенным вопросам, решаемым с помощью импульсного фотолиза, можно указать <sup>56-65</sup> (*Прим. перев.*).

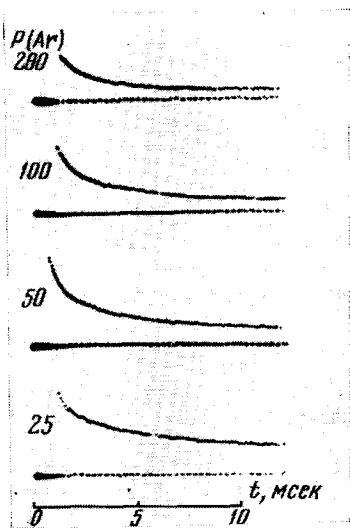
щения дает структурные и энергетические характеристики частицы<sup>6</sup>; во-вторых, изменение интенсивности спектра во времени, зависящее от изменения концентрации частиц, дает возможность получить кинетические данные о физических и химических изменениях, которые это не-

стабильное соединение испытывает<sup>7</sup>. Информация, полученная в результате изучения радикала  $\text{ClO}\cdot$ , приведена в табл. 1; кинетические данные были получены из анализа серии спектров.

Кинетические исследования можно легче и точнее выполнить регистрацией изменений только на одной длине волны; таким образом, вся необходимая кинетическая информация может быть получена с помощью одной вспышки. Так как уже импульсный фотолиз хлора дал возможность предположить, что степень его диссоциации на атомы при вспышке очень велика, то Норриш и я решили изучить рекомбинацию атомов галлоидов, используя для контроля непрерывный источник света, монохроматор и фотоэлектрический приемник. Самым подходящим объектом для такого исследования является иод, поэтому рекомбинация атомов иода была изучена в нескольких лабораториях гораздо подробнее, чем, пожалуй, любая другая реакция в газах.

Необходимо было непосредственно показать, что рекомбинация атомов иода, образующихся при освещении, действительно является реакцией третьего порядка, как это

Рис. 1. Осциллограммы изменения поглощения  $\text{I}_2$  после импульсного фотолиза иода в избытке аргона;  $P(\text{Ar})$  — давление аргона (в мм рт. ст.)



было ранее предсказано теоретически. Оказалось (что и не удивительно), что дело так и обстоит, по крайней мере в первом приближении. На рис. 1 и 2 даны осциллограммы и графики реакции второго порядка для исчезновения атомов иода в аргоне; их наклон пропорционален давлению аргона, как это и должно быть для реакции третьего порядка, с участием аргона в качестве третьего тела<sup>8</sup>.

В результате исследований, проведенных в ряде лабораторий<sup>9-12</sup>, возникло много интересных и запутанных проблем. Так, был обнаружен

ТАБЛИЦА 1

### Структурные и кинетические данные о радикале $\text{ClO}\cdot$

#### Спектральные данные

Основное состояние: диссоциация на  $\text{Cl } ^2\text{P}$  и  $\text{O } ^3\text{P}$

$$D_0'' = 22060 \text{ см}^{-1} = 63,0 \text{ ккал/моль} \pm 0,3\% \quad \omega_e'' = 868 \text{ см}^{-1}$$

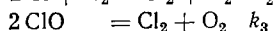
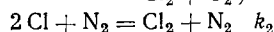
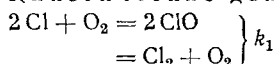
Верхнее состояние: диссоциация на  $\text{Cl } ^2\text{P}$  и  $\text{O } ^1\text{D}$

$$D_0' = 7010 \text{ см}^{-1} = 20,0 \text{ ккал/моль} \pm 1\%$$

$$\omega_e' = 557 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_e = 31080 \text{ см}^{-1}$$

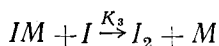
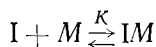
#### Кинетические данные:



$$k_1 = 46 \quad k_2, k_3 = 8,6 \times 10^7 \exp(0 \pm 650/RT) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

сложный концентрационный градиент поперек реакционной кюветы (вследствие адиабатических условий протекания реакции). После того, как этот эффект был исключен, путем проведения реакции в большом избытке инертного газа, обнаружили дальнейшие отступления от линейности, которые, как оказалось, были обусловлены неожиданно высокой эффективностью молекулы иода как третьего тела. Оказалось, что молекулы могут сильно различаться по своей эффективности в качестве третьего тела; при этом были обнаружены отрицательные температурные коэффициенты. Дальнейшая работа<sup>13</sup> показала, что отрицательные коэффициенты могут быть выражены как «отрицательные энергии активации» и что, чем больше эффективность третьего тела, тем выше отрицательная энергия активации. Это иллюстрируется данными табл. 2.

Все эти наблюдения можно объяснить механизмом, включающим образование кратковременного комплекса между атомом иода и третьим телом.



$$(k = K_3K)$$

Отрицательная энергия активации приблизительно равна теплоте образования комплекса. Интересна природа этого комплекса. В крайних случаях, как, например, если третьим телом является NO<sup>14</sup>, связь несомненно химическая. В более общем случае, мы предполагаем<sup>13, 15</sup>, что образуются комплексы типа переноса заряда. Действительно, спектральное доказательство образования комплексов переноса заряда с атомами иода было прямо получено методом импульсного фотолиза<sup>16</sup>.

Исследования реакций ClO· и атомов иода оказались типичными для большинства последующих работ с использованием метода импульсного фотолиза, в которых изучались более сложные молекулы. Наиболее значительные спектроскопические работы по многоатомным

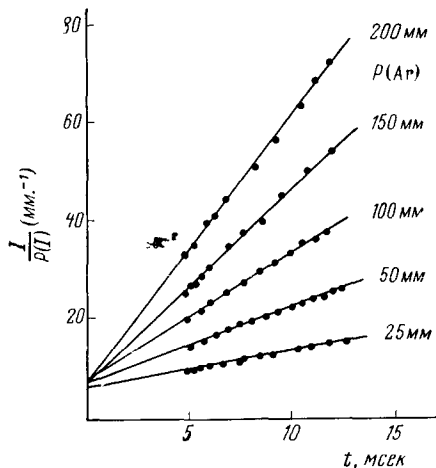


Рис. 2. Графики, отражающие кинетику второго порядка, полученные из данных рис. 1  $I/P(I)$  — парциальное давление атома иода ( $\text{мм}^{-1}$ )

ТАБЛИЦА 2

Константы тримолекулярной рекомбинации ( $k$ ) при 27° и температурные коэффициенты, выраженные как отрицательные энергии активации ( $E_a$ ) для рекомбинации атомов иода в присутствии различных молекул  $M$

$M$	$k, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \times 10^{-9}$	$E, \text{ккал}$	$M$	$k, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \times 10^{-9}$	$E, \text{ккал}$
He	1,5	0,4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,0	1,7
Ar	3,0	1,3	CH <sub>3</sub> I	160,0	2,55
H <sub>2</sub>	5,7	1,22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	194,0	2,7
O <sub>2</sub>	6,8	1,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	262,0	2,4
CO <sub>2</sub>	13,4	1,75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	405,0	4,1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	36,0	1,65	I <sub>2</sub>	1600,0	4,4

радикалам, содержащим три или четыре атома, были выполнены Герцбергом и его школой. До появления импульсного фотолиза не было известно ни одного спектра поглощения газообразного многоатомного радикала. Я полагаю, что первый спектр поглощения был установлен для радикала  $\text{HS}_2$ . Еще раньше нас интересовал метиленовый радикал  $\text{CH}_2$ ; в связи с этой проблемой, в частности, и была задумана импульсная методика. Было очень приятно, когда в 1959 г. Герцбергу в конце концов удалось обнаружить метиленовый радикал, распространив метод импульсной спектроскопии на вакуумную УФ-область<sup>17</sup>.

Кроме исследования более сложных молекул в газовой фазе, метод импульсного фотолиза все в большей степени стали применять — к растворам, твердым телам и даже к биологическим системам; в этих областях приложения метода сейчас более разнообразны, чем в случае газовой фазы. Меня, в частности, в течение десяти лет интересовали короткоживущие соединения, которые появляются при возбуждении больших органических молекул, многие из которых представляют интерес с точки зрения механизма органических реакций и биологических процессов. Эта область еще долго будет оставаться активным полем исследования, так как она столь же обширна, как и сама органическая химия. Остальную часть лекции я посвящу краткому описанию двух основных классов нестабильных промежуточных продуктов, а именно, ароматическим свободным радикалам и триплетным состояниям органических молекул.

### 3. Исследование ароматических свободных радикалов

Первый ароматический свободный радикал (трифенилметил) был совершенно неожиданно открыт Гомбергом в 1900 г.<sup>18</sup>. Впоследствии сообщалось о многих подобных свободных радикалах, стабилизированных резонансом, достаточно устойчивых, чтобы существовать при равновесии в концентрациях, требуемых для их наблюдения. Однако прямое спектроскопическое наблюдение ароматических свободных радикалов было осуществлено сравнительно недавно. Впервые обнаружение спектра поглощения этих частиц стало возможным благодаря развитию Льюисом и его школой в начале 40-х годов метода низкотемпературной стабилизации<sup>19</sup>. Эта важная работа привлекла мало внимания; метод был возрожден и развит Норманом и Портером, которые в 1954 г. смогли обнаружить в твердой матрице ряд ароматических свободных радикалов, таких, как бензильный радикал или анилино-радикал<sup>20</sup>. Это привело нас к поиску подобных спектров в экспериментах с помощью импульсного фотолиза, так как результаты низкотемпературных опытов имеют ограниченную ценность: спектры диффузные и, кроме того, не позволяют провести кинетические исследования.

В 1955 г. Портер и Райт методом импульсного фотолиза обнаружили ряд ароматических свободных радикалов в газовой фазе<sup>21</sup>. Например, спектры в области  $\sim 300$  нм были приписаны бензильному (из толуола), анилино- (из анилина) и фенокси- (из фенола) радикалам. Эти радикалы изоэлектронны и образуют  $7\pi$ -электронную систему, которая в химии ароматических свободных радикалов имеет такое же значение, как  $6\pi$ -электронное кольцо ароматических молекул.

Спектры радикалов такого типа, как показали Дьюар, Лонге-Хиггинс и Попп<sup>22, 23</sup>, обусловлены взаимодействием двух вырожденных конфигураций, дающих слабый запрещенный переход в длинноволновой части спектра и сильный разрешенный переход в коротковолновой области. Спектр, наблюдаемый около 3000 Å, обусловлен сильным,

разрешенным переходом. Более слабый длинноволновой спектр был обнаружен с помощью импульсного фотолиза в газовой фазе Портером и Уардом в 1964 г.<sup>24</sup> Этот спектр обязан самому нижнему возбужденному состоянию и его сравнительно легко наблюдать в испускании<sup>25</sup>.

Спектры бензильного, анилино- и фенокси-радикалов в растворе диффузны, но тем не менее характеристичны, как видно из спектров фенокси-радикала в различных средах, полученных Портером и Лэндом<sup>26</sup> и приведенных на рис. 3. Интересное осложнение было обнаружено в случае *о*-трет.-бутил-*N*-метилфениламино-радикала, для которого было найдено два совершенно различных спектра<sup>27</sup> в зависимости от растворителя. В водном растворе спектр изменяется при изменении pH, что обусловлено существованием протонированной и непротонированной формы, т. е. радикал-иона и радикала (рис. 4). За время жизни радикала устанавливается кислотно-основное равновесие, что делает возможным определение константы этого равновесия. Найдено, что pK этого радикала равно 7,0.

Эти 7 $\pi$ -электронные радикалы являются прототипами многих самых важных, стабилизированных резонансом радикалов органической химии. Например, бензильный радикал — прототип радикала Гомберга — трифенилметила, в то время как OH — замещение в  $\beta$ -положении

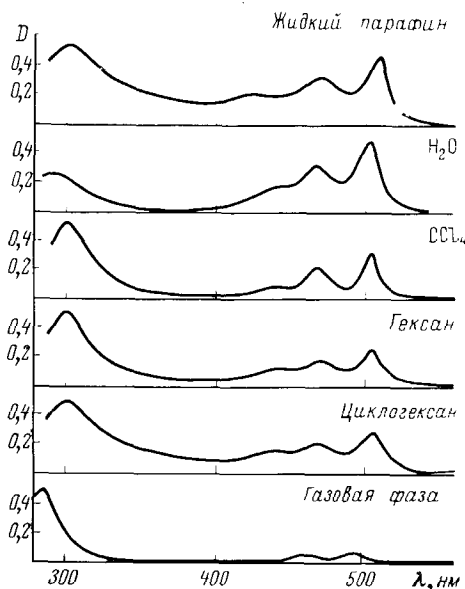


Рис. 3. Спектр поглощения фенокси-радикала в газовой фазе и в различных растворителях после импульсного фотолиза фенола

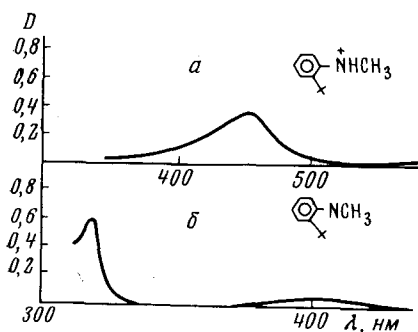


Рис. 4. Спектр поглощения замещенного анилино-радикала, имеющего кислотную форму в воде (а) и депротонированную форму в гексановом растворе (б)

дает кетильные радикалы. Анилино-радикал является прототипом катион-радикалов Вюрстера, тогда как от фенокси-радикала происходят семихиноны. Спектры и физико-химические свойства всех этих радикалов очень сходны и представляют большой интерес как для химии, так и для биологии. Например, показано, что флавины ведут себя подобным же образом и при импульсном фотолизе дают семихиноны<sup>28</sup>. Основными короткоживущими частицами, наблюдаемыми при импульсном фотолизе белков, таких как яичный альбумин, являются фенокси-радикалы, которые образуются из соединений типа тирозина<sup>29</sup>.

Выполненные недавно Портером и Уардом исследования ароматических соединений с помощью метода импульсного фотолиза в газовой фазе при высоком разрешении позволили обнаружить много интересных ароматических свободных радикалов, не принадлежащих к типу 7 $\pi$ -электронов. Самым важным из них является фенильный радикал<sup>30</sup>,

полученный из бензола и галогенированных бензолов, а также замещенные фенильные радикалы, полученные из дизамещенных производных бензола.

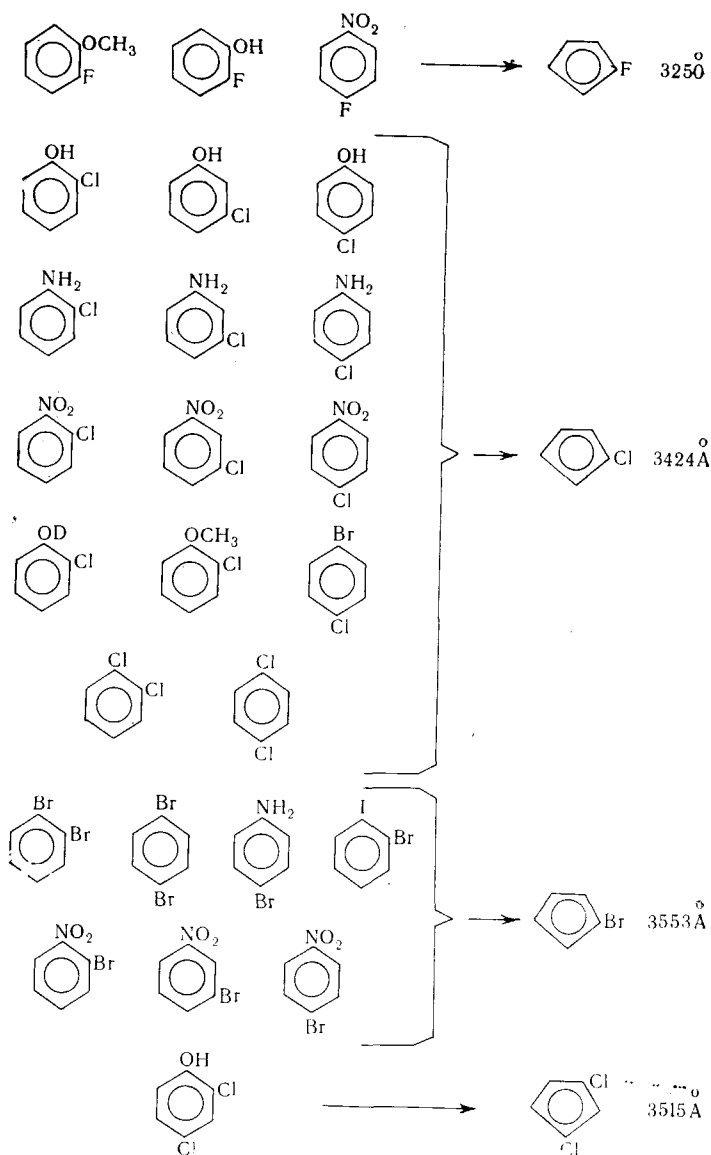


Рис. 5. Наблюдаемые процессы распада производных бензола при образовании циклопентадиенильных радикалов

Фенилнитрен (или имин), радикал с четным числом электронов — аналог метиленов, получается при импульсном фотолизе фенилизоцианата, а также из *o*-хлоранилина путем отщепления молекулы HCl и перехода водорода в орто-положение<sup>31</sup>.

Одной из самых удивительных перегруппировок является образование циклопентадиенильных радикалов ( $C_5H_5$ )<sup>31, 32</sup> при импульсном фо-



толизе анилина, фенола, нитробензола и многих других замещенных бензолов, а также ряда замещенных циклопентадиенильных радикалов из двузамещенных ароматических соединений.

Идентификация спектров во всех этих случаях производилась на основе изучения серии родственных замещенных соединений; метод удобен и надежен для ароматического ряда, так как имеется много соединений и возможен в большинстве случаев перекрестный контроль. Данные по образованию циклопентадиенильного радикала (рис. 5) иллюстрируют этот метод. Хотя полученные спектры почти ничего не дают кроме общего подобия и положения электронных переходов в родственных радикалах, не было случая, чтобы данная интерпретация спектра впоследствии была бы пересмотрена — что редко бывает даже при определении спектров более простых соединений.

Область спектроскопии ароматических свободных радикалов относительно нова; то что в ней уже сделано, дает лишь некоторое представление о том, что будет сделано в этой области с помощью метода импульсного фотолиза. Сотни определенных до сих пор радикалов являются прототипами тысяч других, которые можно будет наблюдать всякий раз, когда это потребует. Многие спектры имеют тонкую структуру, которая с помощью электронносчетной машины в конечном счете должна дать информацию о структуре радикалов. Химические проблемы остаются почти нетронутыми и представляют собой значительно более обширный ряд задач, чем простая идентификация. Коэффициенты экстинкции известны только в нескольких случаях, обычно в растворе. Наконец, существуют интересные фотохимические проблемы первичных процессов, в возбужденных состояниях, в ходе которых часто происходят значительные перестройки молекул. В настоящее время нельзя принимать без доказательства, что диссоциация в газовой фазе происходит путем поглощения одного кванта; по-видимому, в случае циклопентадиенила происходит двухфотонный процесс, включающий в качестве промежуточных частиц фенокси- или анилино-радикалы. При образовании фенильного, бензильного и подобных радикалов, двухфотонный механизм в газовой фазе кажется менее вероятным. Я предположил<sup>5</sup>, что в этом случае действует механизм, в котором за безызлучательным переходом в основное состояние следует термическая диссоциация возбужденной (на высокие колебательные уровни) молекулы.

#### 4. Изучение триплетного состояния

В 1944 г. Льюис и Каша<sup>33</sup> показали, что фосфоресценция органических молекул, которая наблюдается в твердых матрицах, является испусканием света из самого нижнего возбужденного состояния этих молекул, и что это состояние имеет мультиплетность, равную трем\*. Эта работа открыла новую область спектроскопии, физические исследования в которой продолжают все более увеличивающимися темпами.

Сначала влияние этого открытия на химию и фотохимию было незначительным. Причиной являлось то, что химики мало работают с твердыми растворами при низких температурах; триплетное состояние же могло наблюдаться только при этих условиях. Причины отсутствия фосфоресценции в газах и жидких растворах были не совсем ясны, хотя Льюис и Каша четко сформулировали свою точку зрения, считая, что

---

\* Интерпретация фосфоресцентного состояния ароматических соединений как триплетного была выдвинута на год ранее Терениным<sup>66</sup> (Прим. перев.).

триплетное состояние образуется и при этих условиях, но, по-видимому, имеет значительно более короткое время жизни. Если это так, то можно было бы обнаружить триплетное состояние по его спектру поглощения с помощью метода импульсного фотолиза, при условии, что время жизни этого триплетного состояния больше, чем несколько микросекунд (о чем тогда почти ничего не было известно).

В 1952 г. Виндзор и я решили попытаться обнаружить спектры триплет-триплетного поглощения органических молекул с помощью импульсного фотолиза в обычных жидких растворах при комнатной температуре. Схема переходов, с которой приходится иметь дело при этих

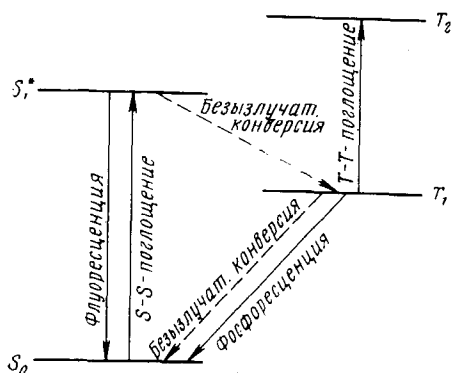


Рис. 6. Переходы, принимаемые во внимание при исследовании триплетного состояния методом импульсного фотолиза

исследованиях, показана на рис. 6. Почти сразу же эксперименты увенчались успехом. Было обнаружено, что времена жизни триплетного состояния в этих условиях порядка миллисекунд (при условии, что кислород воздуха удален), что создает идеальные условия для исследования методом импульсного фотолиза<sup>34</sup>.

Сразу же после этого Райт и я исследовали возможность обнаружения триплетного состояния в газовой фазе и, хотя времена жизни в этом случае были короче, триплетные спектры ряда ароматических углеводов были успешно зарегистрированы при оптической длине пути в 1 м<sup>35</sup>.

Эти работы, пожалуй, больше, чем другие, сделали импульсный фотолиз в химических лабораториях обычным методом исследования. Любое обсуждение механизма в органической фотохимии сразу же приводит к выяснению роли триплетного состояния, а проблемы, связанные с этим состоянием, в большинстве случаев непосредственно решаются методом импульсного фотолиза. В настоящее время известно, что многие важные фотохимические реакции в растворе, как, например, фото-реакции кетонов и хинонов происходят почти исключительно через триплетное состояние; естественно, что исследование свойств этого состояния имеет первостепенное значение. Большое время жизни триплетного состояния, по сравнению с временем вспышки, дает возможность изучать триплетное состояние почти так же легко, как и основное состояние. Его физические и физико-химические свойства, и его химические реакции во многих системах теперь так же хорошо известны, как и для основного состояния. Сами спектры триплетного состояния, обусловленные переходами между двумя возбужденными состояниями и обычно диффузные, мало интересны для структурного анализа; они являются средством для идентификации и количественной оценки концентрации триплетных молекул. После того как спектр идентифицирован, кинетические исследования обычно выполняются на одной длине волны с использованием фотоэлектрического метода.

Работы нашей лаборатории, а также других, особенно Ливингстона и Линшица, в течение последних 15 лет, установили следующие свойства триплетных состояний в жидкой среде:

1. Процессы безызлучательной дезактивации, которые происходят в растворе при нормальных условиях, являются в основном процессами

первого порядка и обусловлены взаимодействием с тушащими примесями, которые еще точно неизвестны. Этот кажущийся тривиальным и неинтересным процесс было труднее всего установить, он остается еще самым неясным. То, что дезактивация триплетного состояния в растворе является процессом, совершенно отличным от действительной безызлучательной и излучательной конверсии, происходящей в твердой матрице, показано импульсными экспериментами, выполненными в широком диапазоне вязкости и температур<sup>36</sup>.

2. Портер и Райт показали, что при высокой концентрации триплетных молекул и низкой концентрации тушителя преобладает процесс триплет-триплетной аннигиляции, происходящий по второму порядку<sup>37</sup>.

Исследованиями Паркера и Хатчарда<sup>38</sup> было показано, что этот процесс приводит к образованию синглетных возбужденных состояний и замедленной флуоресценции. В газовой фазе триплет-триплетная аннигиляция является преобладающим путем дезактивации, как показано Портером и Вестом<sup>39</sup>.

Физическое тушение триплетного состояния может осуществляться четырьмя путями, при участии следующих частиц: а) тяжелыми атомами, которые увеличивают спин-орбитальное взаимодействие<sup>40</sup>; б) атомами и молекулами с неспаренными электронами, которые могут взаимодействовать с триплетным состоянием при столкновении, образуя комплекс, который приводит к конверсии в основное состояние без нарушения правил отбора по спину<sup>37</sup>; в) соединениями, которые образуют с триплетными молекулами комплексы с переносом заряда<sup>41</sup>; г) молекулами с более низкими электронными уровнями (синглетным или триплетным), на которые возможен перенос энергии<sup>42</sup>.

Последний из этих процессов представляет особенный интерес для фотосенсибилизации и биологических систем; его впервые наблюдали Теренин и Ермолаев в твердой матрице при высокой концентрации акцептора энергии<sup>43</sup>.

В растворах указанный процесс легко изучать с помощью импульсного фотолиза и, в благоприятных случаях можно независимо проследить как за уменьшением концентрации триплетных молекул донора, так и за увеличением концентрации триплетных молекул акцептора. Один из первых примеров такого типа переноса между фенантроном и нафталином был изучен Портером и Уилкинсоном.

Эффективность образования триплетного состояния недавно количественно изучали прямым методом Бауэрс и Портер с использованием оптического устройства к установке импульсного фотолиза, которое позволяло контролировать поглощенный свет<sup>44</sup>. В настоящее время во всех молекулах, при изучении которых не возникают дополнительные осложнения (например, образование димеров), сумма выходов флуоресценции и триплетного состояния равна единице, с точностью, которую дают комбинированные измерения (табл. 3).

В качестве примеров химических процессов, происходящих в триплетном состоянии, можно указать на перенос протона, перенос электрона или атома водорода. Используя буферные растворы, обычно легко сделать так, чтобы протонное равновесие установилось в течение времени жизни триплетного состояния. В этом случае титрование может быть выполнено почти так же легко, как и в случае определения рК основного состояния, причем «индикатором» является молекула в своем триплетном состоянии. Интересно сравнить эти результаты не только со свойствами основного состояния, но также со свойствами первого возбужденного синглетного состояния, которые могут быть определены флуоресцентными исследованиями с использованием методов, разработанных Ферстером<sup>45</sup> и Веллером<sup>46</sup>. Такие измерения для триплетных

ТАБЛИЦА 3

Выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$ , выход триплетного состояния  $\Phi_{\text{т}}$  (определенный непосредственно методом импульсного фотолиза в растворе) и сумма этих выходов для некоторых органических соединений

Соединение	Растворитель	$\Phi_{\text{фл}}$	$\Phi_{\text{т}}$	$\Phi_{\text{фл}} + \Phi_{\text{т}}$
Антрацен	Жидкий парафин	0,33	$0,58 \pm 0,10$	0,91
Фенантрен	3-Метилпентан	0,14	$0,70 \pm 0,12$	0,84
1,2,5,6-Дибензантрацен	3-Метилпентан	—	$1,03 \pm 0,16$	1,03
Флуоресцеин	Вода (pH 9)	0,92	$0,05 \pm 0,02$	0,97
Дибромфлуоресцеин	Вода (pH 9)	—	$0,49 \pm 0,07$	—
Эозин	Вода (pH 9)	0,19	$0,71 \pm 0,10$	0,90
Эритрозин	Вода (pH 9)	0,02	$1,07 \pm 0,13$	1,09
Хлорофилл а	Эфир	0,32	$0,64 \pm 0,09$	0,96
Хлорофилл б	Эфир	0,12	$0,88 \pm 0,12$	1,00

состояний были впервые выполнены мной в сотрудничестве с Джексоном<sup>47</sup>, а позднее с Вандер Донктом<sup>48</sup>. Типичные графики рК для триплетного состояния антраценкарбоновой кислоты показаны на рис. 7.

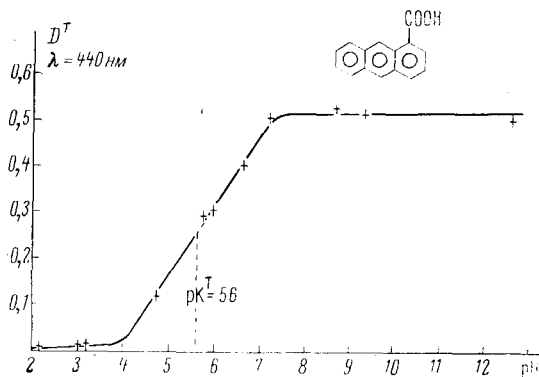


Рис. 7. График зависимости оптической плотности триплетных молекул антраценкарбоновой кислоты от pH, использованный для определения константы кислотности триплетного состояния этого соединения

Сводка величин рК для трех электронных состояний ряда молекул приведена в табл. 4.

Перенос электрона и атома водорода, в частности от растворителя к триплетному состоянию кетонов, альдегидов и хинонов, был темой обширных исследований в ряде лабораторий. Мой интерес к такого рода реакциям впервые возник из необходимости решения технической проблемы, известной как «фоторазмягчение». Этот термин означает разрушение окрашенных волокон (например, целлюлозы) при освещении солнечным светом.

Выяснение механизма этого процесса не составляло большой проблемы: это отрыв возбужденной молекулой красителя атома водорода от целлюлозы, за которым следует присоединение кислорода к образовавшимся радикалам и распад целлюлозной цепи. Удивительным было лишь то, что красители, такие как антрахиноны, разделяются на два класса: одни сильно реакционноспособные, а другие почти полностью нереакционноспособные; различие между двумя классами вызывается влиянием заместителей, которое казалось должно быть незначительным<sup>49</sup>. После долгой и интересной серии исследований, большей частью выполненных на производных бензофенона, с которыми наблюдается точно такое же явление, вопрос стал совершенно ясным<sup>50, 51</sup>. В реакцию всегда вступает нижнее триплетное состояние, следовательно, его электронную структуру и нужно сначала рассмотреть. В зависимости от заместителей и растворителя это нижнее триплетное состояние может иметь  $n - \pi^*$  характер с электрофильным кислородом (являющееся, следовательно, реакционноспособным), или

ТАБЛИЦА 4

Константы кислотности, выраженные как величины  $pK$  для основного ( $S_0$ ), первого возбужденного ( $S_1^*$ ), и нижнего триплетного ( $T_1$ ) состояний ряда ароматических молекул

Соединение	$pK(S_0)$	$pK(S_1^*)$	$pK(T_1)$
$\beta$ -Нафтол	9,5	3,0	8,1
$\alpha$ -Нафтойная кислота	3,7	7,7	3,8
$\beta$ -Нафтойная кислота	4,2	6,6	4,0
Аркидин	5,5	10,6	5,6
Хинолин	4,9	(7)	6,0
$\beta$ -Нафтиламин	4,1	-2	3,3
N, N-Диметиланилин	4,9	—	2,7
1-Антраценкарбоновая кислота	3,7	6,9	5,6
2-Антраценкарбоновая кислота	4,2	6,6	6,0
9-Антраценкарбоновая кислота	3,0	6,5	4,2
2-Аминоантрацен	3,4	(-4,4)	3,3

$\pi - \pi^*$ , характеризующееся значительным переносом заряда (ПЗ) в противоположном направлении чем в  $n - \pi^*$ -состоянии и поэтому неакционноспособное (см. рис. 8).

Исследования как переноса протона, так и атома водорода показывают, что возбужденное электронное состояние молекулы следует рассматривать как новую частицу со своей собственной структурой, электронным распределением и химической реакционноспособностью. Они показывают также, что метод импульсного фотолиза позволяет изучать эти характеристики возбужденного триплетного состояния почти так же легко, как характеристики основного состояния. Так как у каждой молекулы есть только одно основное состояние, но несколько возбужденных, то ясно, что эта область исследований гораздо обширнее, чем обычная химия.

В настоящее время делаются попытки расширить метод импульсного фотолиза во многих направлениях, но особенно в сторону более коротких времен. Маловероятно, что газоразрядные лампы будут значительно усовершенствованы за пределами микросекундной области, однако использование лазера с гигантским импульсом обещает ввести в сферу исследования наносекундные времена. Эти источники, так же как и наносекундные искры в сочетании с интегрирующей техникой, сейчас разрабатываются в нашей и некоторых других лабораториях<sup>5</sup>. Наносекундная область была бы особенно ценной для прямого изучения возбужденных синглетных состояний\*.

\* Применение лазеров позволило недавно обнаружить спектры поглощения с возбужденного синглетного состояния большого ряда ароматических соединений<sup>67, 69-74</sup>. В работе<sup>68</sup>, такой спектр был найден с помощью возбуждения обычными импульсными лампами (Прим. перев.).

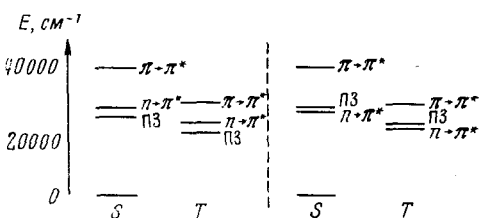


Рис. 8. Энергии синглетных (S) и триплетных (T) состояний *p*-аминобензофенона в: а) изопропиловом спирте и б) циклогексане. В изопропиловом спирте, нижним триплетным состоянием является состояние типа переноса заряда (ПЗ) и, следовательно, реакция не идет; в циклогексане нижнее триплетное состояние является реакционноспособным  $n - \pi^*$  состоянием, поэтому происходит отрыв атома водорода от циклогексана и образование кетильного радикала

Первые установки импульсного фотолиза имели разрешение по времени  $\sim 10^{-3}$  сек; позже этот предел был поднят до  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  сек. Сейчас возможен наносекундный ( $10^{-8}$ — $10^{-9}$  сек.) импульсный фотолиз. Это очень короткое время. Если бы мы могли выполнять эксперимент каждую наносекунду, тогда результатов нашей работы в течение нескольких секунд оказалось бы достаточно, чтобы заполнить все книги и журналы мира. Технические достижения, позволяющие распространить химические опыты в область очень коротких времен, значительно увеличивают число вопросов, которые можно задать, а также число экспериментов, которые нужно поставить. Решение проблемы создает новые проблемы, новые знания немедленно открывают новые области незнания и встает необходимость новых экспериментов. В области быстрых реакций постановка эксперимента требует, во всяком случае, мало времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Norrish, G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).
2. G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 284 (1950).
3. G. Porter, *Technique of organic chemistry*, ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, London — N. Y., **8**, part 2, 1055 (1963).
4. G. Porter, *Photochemistry and reaction kinetics*, ed. P. G. Ashmore, F. S. Dainton, T. M. Sugden, Cambridge university, 93, 1967.
5. G. Porter, Nobel Symposium 5, Fast reaction and primary processes in reaction kinetics, ed. S. Claesson, Interscience Publishers, London — N. Y., 1967, стр. 141.
6. G. Porter, *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 60 (1950).
7. G. Porter, F. J. Wright, *Ztschr. Electrochem.*, **56**, 782 (1952); *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 23 (1953).
8. M. I. Christie, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 152 (1952).
9. K. E. Russell, J. Simons, Там же, **A217**, 271 (1953).
10. R. Marshall, N. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 659, 1953.
11. R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf, J. E. Willard, Там же, **26**, 1287 (1957).
12. M. J. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A231**, 446 (1955).
13. G. Porter, J. A. Smith, *Nature*, **184**, 446 (1959); *Proc. Roy. Soc.*, **A261**, 28 (1961).
14. G. Porter, Z. G. Szabo, M. G. Townsend, *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 493 (1962).
15. G. Porter, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 198 (1962).
16. T. A. Gover, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A262**, 476 (1961).
17. G. Herzberg, J. Shoosmith, *Nature*, **183**, 1801 (1959).
18. M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 757 (1900); *Chem. Ber.*, **33**, 3150 (1900).
19. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1579 (1944).
20. I. Norman, G. Porter, *Nature*, **174**, 508 (1954); *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 399 (1955).
21. G. Porter, F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1205 (1955).
22. M. J. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.*, **67**, 795 (1955).
23. H. C. Longuet-Higgins, J. Pople, Там же, **68**, 591 (1955).
24. G. Porter, B. Ward, *J. Chim. phys.*, **61**, 1517 (1964).
25. H. Schuler, J. Kusjakow, *Spectrochim. acta*, **17**, 356 (1961).
26. E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1885 (1961).
27. E. J. Land, G. Porter, Там же, **59**, 2027 (1963).
28. B. Holmstrom, *Arkiv kemi*, **22**, 281, 329 (1964).
29. L. Grossweiner, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1255 (1956).
30. G. Porter, B. Ward, *Proc. Roy. Soc.*, **A287**, 457 (1965).
31. G. Porter, B. Ward, Там же, **A303**, 139 (1968).
32. G. Porter, B. Ward, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 288.
33. G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944).
34. G. Porter, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2088 (1953); *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 178 (1954); *Proc. Roy. Soc.*, **A245**, 238 (1958).
35. G. Porter, F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1205 (1955).
36. J. W. Hilpern, G. Porter, L. J. Stief, *Proc. Roy. Soc.*, **A277**, 437 (1964).
37. G. Porter, M. R. Wright, *J. Chim. phys.*, **55**, 705 (1958); *Disc. Faraday Soc.*, **27**, 18 (1958).
38. C. A. Parker, C. Hatchard, *Proc. Roy. Soc.*, **A269**, 574 (1962).
39. G. Porter, P. West, Там же, **A279**, 302 (1964).

40. A. R. Horrocks, A. Kearvell, K. Tickel, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3393 (1966).
41. A. Linschitz, L. Pekkarinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2411 (1960).
42. G. Porter, F. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.*, **A264**, 1 (1961).
43. A. N. Terenin, V. L. Ermolaev, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, (1956).
44. P. G. Bowers, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, 435 (1967) *Proc. Roy. Soc.*, **A299** (1967).
45. T. Förster, *Ztschr. Electrochem.*, **54**, 42, 531 (1950).
46. A. Weller, *Progress in reaction kinetics*, Pergamon Press, London, **1**, 187 (1961).
47. G. Jackson, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 13 (1961).
48. E. Vander Donckt, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3218 (1968).
49. N. K. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 259, 276 (1958).
50. A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2038, 2051 (1964).
51. G. Porter, P. Suppan, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 191; *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1664 (1965); **62**, 3375 (1966).
52. О. Д. Дмитриевский, И. П. Котляр, *Опт. и спектр.*, **19**, 310 (1965).
53. О. Д. Дмитриевский, *Оптико-мех. промышл.*, **1966**, № 5, 17.
54. О. Д. Дмитриевский, И. В. Пейсахсон, Ю. Д. Пушкин, В. Д. Хуадон, *Там же*, **1967**, № 2, 55.
55. G. C. Pimentel, *Apl. Opt.*, **7**, 2155 (1968).
56. G. Porter, *Radiation Research, Supplement*, **1**, 479 (1959).
57. G. Porter, *Ztschr. Electrochem.*, **64**, 59 (1960).
58. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966, гл. 6.
59. R. Livingston, в сб. *Actions chim. et biol. radiat.*, 9e ser. Paris, **1966**, 1.
60. L. J. Grossweiner, *Adv. Radiat. Biol.*, **2**, 83 (1966).
61. А. В. Карякин, А. К. Чибисов, в сб. *Элементарные фотопроцессы в молекулах*, «Наука», 1966, стр. 296.
62. П. А. Шахвердов, *Там же*, стр. 283.
63. В. А. Thrush, в сб. *Chemische elementarprozesse*, Berlin, стр. 252, 1968.
64. А. В. Карякин, *Усп. физ. наук*, **53**, 413 (1954).
65. А. В. Карякин, В. И. Дуженков, *Усп. химии*, **31**, 1511 (1962).
66. А. Н. Теренин, *Acta Phys. Chim. URSS*, **18**, 210 (1943).
67. J. R. Novak, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3075 (1967); *Science*, **161**, 1342 (1968); *Proc. Roy. Soc.*, **A308**, 95 (1968).
68. Y. Nakato, N. Yamamoto, H. Tsubomura, *Chem. Phys. let.*, **2**, 57 (1968).
69. R. Bonneau, J. Faure, J. Joussot-Dubien, *Chem. Phys. let.*, **2**, 65 (1968).
70. R. Bonneau, J. Faure, J. Joussot-Dubien, L. Lindqvist, C. Barthelmy, *C. r.*, **267B**, 412 (1968).
71. G. Porter, M. R. Topp, *Nature*, **220**, 1228 (1968); *Proc. Roy. Soc.*, **A315**, 163 (1970).
72. D. S. Kliger, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4109 (1969).
73. I. K. Thomas, *Там же*, **51**, 770 (1969).
74. C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. let.*, **4**, 570 (1970).

Фарадеевская лаборатория,  
Королевский институт,  
Лондон