

Кинетика, механизм и интермедиаты некоторых радиационно-химических реакций в водных растворах

Б.Г.Ершов

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 335–1778*

Обсуждены результаты исследований методом импульсного радиолиза кинетики и механизма быстрых одно-электронных окислительно-восстановительных реакций галогенид-ионов, ионов металлов, актинидов и некоторых соединений с гидратированными электронами, гидроксильными и иными радикалами, атомами водорода, а также свойства промежуточных продуктов этих реакций. При окислении смеси хлорид- и бромид-ионов образуются анион-радикалы смешанного состава $\text{ClBr}^{\cdot-}$. Приведены данные о получении атомов и ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления восстановлением ионов металлов в водных растворах, а также о реакциях с их участием. Показано, что восстановление соединений органическими радикалами в водных растворах осуществляется в реакциях переноса электрона во внешней или внутренней сфере.

Библиография — 116 ссылок.

Оглавление

I. Введение	107
II. Радиационно-химическое получение окислительных и восстановительных реагентов	108
III. Окисление галогенид-ионов	108
IV. Реакции атомов и ионов металлов в необычных степенях окисления	114
V. Реакции актинидов	115
VI. Реакции органических радикалов	116
VII. Заключение	119

I. Введение

Использование метода импульсного радиолиза позволило внести существенный вклад в изучение кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций, а также природы и свойств возникающих при этом короткоживущих интермедиатов. Указанный метод был внедрен в практику исследований в Институте физической химии АН СССР в начале 1970-х годов по инициативе и при всесторонней поддержке академика В.И.Спицына и члена-корреспондента Академии наук А.К.Пикаева. Описание метода и результаты, полученные с его использованием отечественными и зарубежными исследователями до 1980 г., подробно изложены в монографии¹. Данные о свойствах атомов и ионов металлов в необычных степенях окисления, образующихся в результате одноэлектронного восстановления или окисления ионов металлов в устойчивых валентных состояниях в водных растворах, а также о малых кластерах, формирующихся при их агрегации, представлены в недавно опубликованных обзор

рах^{2–4}. Результаты изучения методом импульсного радиолиза окислительно-восстановительных реакций актинидов обобщены в работе⁵.

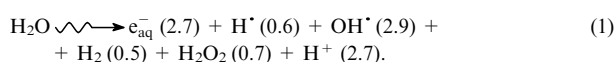
Настоящий обзор посвящен обсуждению полученных преимущественно за последние 15 лет результатов исследований методом импульсного радиолиза одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций с участием разнообразных неорганических и органических соединений в водных растворах. Для полного охвата проблемы и обоснованной интерпретации данных рассмотрены также более ранние публикации. Особое внимание уделено окислению галогенид-ионов в водных растворах. Окислительно-восстановительные реакции с участием хлора, брома и иода широко распространены в природе и используются на практике. Так, процесс обеззараживания воды посредством хлорирования и поныне остается основным способом подготовки питьевой воды. Технологические процессы с использованием галогенов широко применяют в промышленности. В связи с этим в обзоре большое внимание уделяется последним достижениям в изучении кинетики и механизма реакций с участием галогенов. Применение современных методов исследования быстропротекающих окислительно-восстановительных процессов позволило зарегистрировать образование смешанных короткоживущих анион-радикалов типа $\text{ClBr}^{\cdot-}$ (см.^{6,7}). Кроме того, проанализированы особенности ряда окислительно-восстановительных одноэлектронных реакций с участием гидратированного электрона, гидроксильного радикала и других неорганических и органических радикалов с различными соединениями в водных растворах.

Б.Г.Ершов. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора ИФХ РАН, заведующий лабораторией радиационно-химических превращений материалов.
Телефон: (095)333–9567, 333–7377, e-mail: ershov@ipc.rssi.ru
Область научных интересов: радиационная химия, кинетика быстропротекающих процессов, природа и свойства интермедиатов.

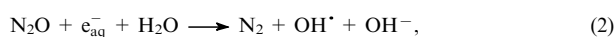
Дата поступления 3 июля 2003 г.

II. Радиационно-химическое получение окислительных и восстановительных реагентов

При изучении методом импульсного радиолиза кинетики и механизма реакций одноэлектронного восстановления или окисления соединений в водных растворах, а также природы и свойств возникающих интермедиатов в качестве реагента применяют ион-радикальные частицы — продукты радиолиза раствора. Эти частицы образуются при ионизации молекул воды под действием излучения, а также во вторичных реакциях с растворенными соединениями. На химической стадии радиолиза воды возникают гидратированные электроны (e_{aq}^-), атомы водорода, протоны и гидроксильные радикалы ($OH^\cdot$), а также молекулы водорода и пероксида водорода. В общем виде процесс радиолиза воды может быть представлен таким образом:

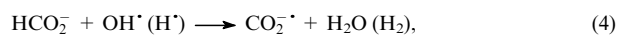
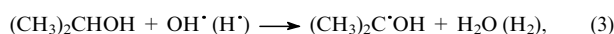


В скобках указаны значения начальных радиационно-химических выходов продуктов радиолиза воды и разбавленных водных растворов на 100 эВ поглощенной энергии для легких видов излучения (γ -лучей или ускоренных электронов), линейная передача энергии для которых мала, зарегистрированные через 10^{-7} с после действия ионизирующего излучения, когда реакции в местах их локального образования (в «треках» и «шпорах») завершились. Гидратированные электроны и атомы водорода проявляют свойства эффективных восстановителей. Стандартные восстановительные потенциалы пар H_2O/e_{aq}^- и $H^+/H^\cdot$ равны -2.87 и -2.3 В соответственно.⁸ Гидроксильный радикал, напротив, является сильным окислителем; значения его потенциала в воде зависят от pH и составляют для пар $OH^\cdot/OH^-$ и $OH^\cdot, H^+/H_2O$ 1.9 и 2.73 В соответственно. Указанные частицы используют для изучения реакций одноэлектронного восстановления и/или окисления. Однако одновременное их присутствие в водном растворе инициирует протекание обоих процессов и существенно затрудняет изучение кинетики и механизма окислительно-восстановительных реакций. Поэтому исследователи подбирают такие составы водных растворов, в которых могут быть получены преимущественно частицы либо восстановительной, либо окислительной природы. Наиболее просто получают радикалы-окислители $OH^\cdot$, насыщая раствор закисью азота. В нейтральном растворе предельная концентрация газа в нормальных условиях составляет примерно 0.05 моль $\cdot$ л $^{-1}$. Действие ионизирующего излучения инициирует протекание реакции



константа скорости которой равна $9 \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$ (см.⁹). В результате в водном растворе образуются практически только гидроксильные радикалы. Заметим, что в реакции с N_2O атомы водорода могут также превращаться в радикалы $OH^\cdot$, однако константа скорости этой реакции составляет всего $1.3 \cdot 10^4$ л $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$ (см.⁹).

Для создания в водном растворе восстановительной среды необходимо, напротив, удалить гидроксильные радикалы. Для этого используют растворы, содержащие органические соединения — акцепторы радикалов $OH^\cdot$, например спирты или соли органических кислот. Эти соединения позволяют связать и атомы водорода. Например, при добавлении изопропилового спирта или формиата в результате реакций



инициированных действием на водный раствор ионизирующего излучения, в нем генерируются только частицы-восстановители — гидратированные электроны и органические радикалы ($(CH_3)_2C^\cdot OH$ или $CO_2^\cdot$). Величины стандартных восстановительных потенциалов (E°) некоторых наиболее часто применяемых органических радикалов приведены ниже.⁸

Частица	$CO_2^\cdot$	$(CH_3)_2C^\cdot OH$	$CH_3CH^\cdot OH$	$^\cdot CH_2OH$
E° , В	-1.9	-1.39	-1.25	-1.18

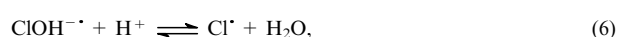
Гидратированный электрон, гидроксильный радикал, атом водорода и органические радикалы являются высоко-реакционноспособными частицами, и, как правило, скорости их взаимодействия с растворенными соединениями контролируются диффузией, а константы скорости реакций с их участием близки к 10^9 – 10^{10} л $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$. Продукты реакций одноэлектронного восстановления или окисления (чаще всего радикальной природы) также представляют собой высокореакционноспособные частицы. Поэтому их получение и изучение в водных растворах связано с использованием техники быстрых процессов, в первую очередь импульсного радиолиза с оптической или кондуктометрической регистрацией короткоживущих продуктов.¹

III. Окисление галогенид-ионов

Мы уже отмечали, что окислительно-восстановительные реакции с участием хлора, брома и йода широко применяют на практике. Поэтому кинетика и механизм этих реакций подробно исследуются. При фотолизе, радиолизе и других физико-химических воздействиях на водные растворы, содержащие галогенид-ионы, последние окисляются с образованием на начальном этапе атомов галогенов. Далее процесс протекает через ряд промежуточных стадий и приводит к возникновению молекул галогенов и их соединений, а в результате последующего гидролиза — кислородсодержащих соединений. Применение метода импульсного радиолиза позволяет исследовать кинетику и механизм окисления галогенид-ионов, установить природу интермедиатов, в частности, возможность образования смешанных анион-радикалов, содержащих атомы различных галогенов.

1. Окисление ионов Cl^- радикалами $OH^\cdot$

В качестве реагента при изучении кинетики и механизма одноэлектронного окисления ионов Cl^- в водных растворах используют радикалы $OH^\cdot$. В нейтральном водном растворе ионы Cl^- не окисляются вследствие эндотермичности реакции. Окисление происходит только в кислых растворах и приводит к образованию анион-радикалов $Cl_2^\cdot$. В УФ-спектрах последних наблюдается полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 340$ нм; коэффициент экстинкции (ε) при этой длине волны — $(8.8 \pm 0.5) \cdot 10^3$ л $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ см $^{-1}$. Наиболее детально механизм процесса изучен методом импульсного радиолиза авторами работы¹⁰. Он включает в себя следующие обратимые реакции:



Гибель анион-радикалов $Cl_2^\cdot$ происходит по реакциям второго порядка





Заметим, что важные в окислительно-восстановительных превращениях хлоридов реакции (6) и (8) протекают с участием заряженных частиц, и, следовательно, они должны зависеть от ионной силы раствора. Методом импульсного радиолиза измерены значения констант скорости реакций (6), (8) и определены их зависимости от ионной силы раствора.¹¹ Кроме того, изучены некоторые другие реакции с участием анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. С этой целью исследовали слабодиссоциирующие ($5 \cdot 10^{-4}$ М НСl) водные растворы NaCl, насыщенные N_2O , после действия импульса ускоренных электронов длительностью 20 нс (средняя поглощенная доза в импульсе составляет $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$ эВ·мл⁻¹). Найдено, что значение оптического поглощения при $\lambda = 340$ нм после действия импульса проходит через максимум и далее спадает во времени. Это обусловлено образованием и последующей гибелью анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. При увеличении содержания соли скорость исчезновения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ возрастает, что вызвано ростом ионной силы раствора.

В результате сопоставления экспериментальных данных с результатами компьютерных расчетов, выполненных с учетом одновременного протекания реакций между продуктами радиолиза чистой воды, были определены константы скорости реакций (6), (8) и (9) при различных значениях ионной силы раствора.¹¹ Константа скорости реакции (6) при увеличении содержания соли возрастает, а константа скорости реакции (8), напротив, уменьшается. Этот результат согласуется с ожидаемым влиянием ионной силы на скорость реакций между одноименно или разноименно заряженными частицами. Отметим, что высокие концентрации растворенных веществ в воде и ионная сила раствора заметно влияют на начальные выходы продуктов радиолиза по уравнению (1).¹² Это необходимо принимать во внимание при проведении расчетов. На рис. 1 представлены зависимости значений констант скорости реакций (6) и (8) от ионной силы раствора — экспериментальных, а также рассчитанных с учетом зависимости константы скорости реакции от активности участвующих в ней заряженных частиц. Последнюю зависимость можно записать следующим образом (коэффициент активности промежуточного комплекса согласно теории Бренстеда–Бьеррума принят равным единице):

$$k = k_0 \gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2} = k_0 \gamma_{\pm}^{v_1 + v_2}, \quad (10)$$

где k и k_0 — константы скорости реакции при ненулевой и при нулевой ионной силе раствора соответственно; γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности частиц 1 и 2; $\gamma_{\pm}$ — средний моляльный коэффициент активности электролита; v_1 и v_2 — число частиц 1 и 2, участвующих в реакции ($v = v_1 + v_2$).

Изменение коэффициента $\gamma_{\pm}$ в исследуемом диапазоне концентраций от 0 до 1 моль·л⁻¹ хорошо описывается уравнением Дебая–Хюккеля:¹³

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{A_1 z_1 z_2 \mu^{1/2}}{1 + B a \mu^{1/2}} + b \mu, \quad (11)$$

где A и B — коэффициенты, постоянные для данной температуры и растворителя; z_1 и z_2 — заряды реагентов; μ — ионная сила раствора для концентраций, выраженных в моль·л⁻¹; a и b — экспериментальные параметры.

Из рис. 1 видно, что теория Дебая–Хюккеля хорошо описывает найденные в результате оптимизации значения констант скоростей реакций (6) и (8) в зависимости от ионной силы раствора. Это обстоятельство позволило определить их величины при нулевой ионной силе.¹¹ Для реакции (6) получено значение $k_6 = 8.3 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а параметры a и b в формуле (11) составляют 0.46 нм и $4.8 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹ соответственно. Рассчитанное для ионной силы 0.2 значение

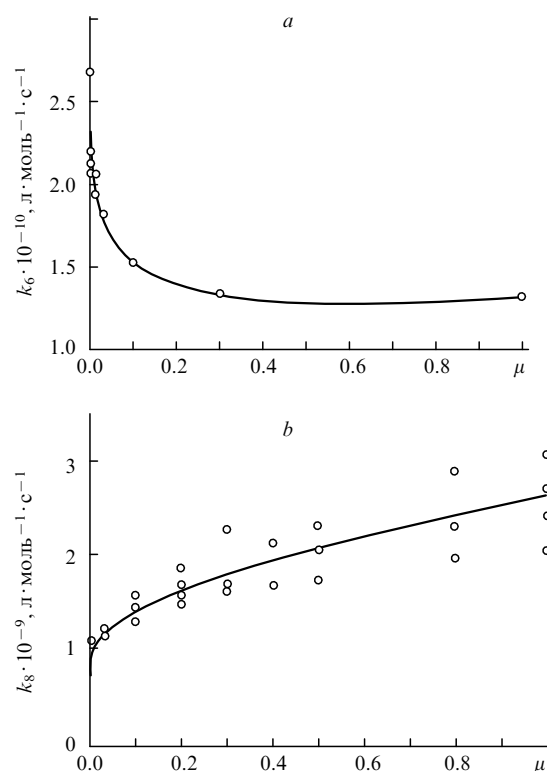


Рис. 1. Зависимости констант скорости реакций (6) и (8) (k_6 и k_8 соответственно) от ионной силы раствора (μ).

Точки — эксперимент, кривые — расчет по уравнениям (10), (11): a — реакция (6); b — реакция (8). Параметры расчетов см. в тексте.

$k_6 = 1.6 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ удовлетворительно согласуется с измеренной в работе¹⁴ константой скорости, равной $2.0 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Заметим, что автором работы¹⁵ изучена рекомбинация анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, образующихся в фотохимической реакции $\text{SO}_4^{\bullet-}$ с ионами Cl^- . При экстраполяции к нулевой ионной силе оцененная константа скорости указанной реакции равна $7 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что достаточно хорошо согласуется со значением, найденным в работе¹¹.

Для реакции (8) при $\mu = 0$ получено значение $k_8 = 2.5 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, рассчитанные параметры a и b составляют 0.42 нм и 0.77 л·моль⁻¹ соответственно. Вычисленная для $\mu = 1$ константа $k_8 = 1.4 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ оказалась несколько ниже приводимого в работе¹⁰ значения $2.1 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

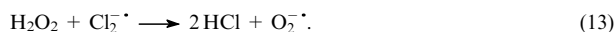
Константа скорости реакции (9) (k_9) не зависит от ионной силы раствора и составляет $9.2 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹. При исследовании флеш-фотолиза хлорид-ионов в воде¹⁵ для этой константы получено значение $1 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Однако автор работы¹⁵ использовал кондуктометрический способ регистрации изменения электропроводности раствора, который при наличии других реакций с участием заряженных частиц является неселективным.

Исследование кинетики и механизма окисления ионов Cl^- радикалами $\text{OH}^\bullet$ позволило заново измерить величину константы скорости очень важной реакции между атомами водорода и пероксидом водорода:



Приведенное в работе¹⁶ значение $9.0 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹ не соответствовало результатам компьютерного моделирования радиационно-химических превращений чистой воды и воды, содержащей добавки водорода и/или пероксида водо-

рода, и представлялось явно завышенным.¹⁷ Поэтому были выполнены систематические исследования радиационно-химических превращений растворов хлоридов (0.1 М HCl), содержащих пероксид водорода и насыщенных аргонном.¹⁸ Анализ кинетики дополнительного образования анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ при малых временах радиолиза (5 мкс), вызванного дополнительным возникновением радикалов $\text{OH}^{\cdot}$ по реакции (12), позволил определить¹⁸ константу скорости этой реакции: $k_{12} = 3.5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученное значение согласуется с константой, найденной при изучении гибели атомов водорода с использованием метода ЭПР.¹⁹ При больших временах радиолиза (250 мкс) преобладают процессы рекомбинации анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и их взаимодействие с H_2O_2 :



При увеличении концентрации пероксида водорода роль последней реакции возрастает. При содержании $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ кинетика спада поглощения $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ уже лучше описывается уравнением псевдопервого порядка, что свидетельствует о преобладании реакции (13) в процессе исчезновения этих анион-радикалов. Моделирование кинетических кривых гибели частиц $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ позволило определить¹¹ константу скорости реакции (13): $k_{13} = 9.5 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для растворов, содержащих пероксид водорода, потребовалось включение в схему дополнительных реакций, учитывающих особенности взаимодействия частиц $\text{H}^{\cdot}$ и $\text{OH}^{\cdot}$ с H_2O_2 и с радикалом $\text{HO}_2^{\cdot}$.

Результаты исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций ионов Cl^- в водном растворе, индуцированных действием ионизирующего радиолиза, суммированы в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости (k) реакций окисления ионов Cl^- и Br^- .

Реакция	$k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
$\text{OH}^{\cdot} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ClOH}^{\cdot-}$	$4.3 \cdot 10^9$	10
$\text{ClOH}^{\cdot-} \longrightarrow \text{OH}^{\cdot} + \text{Cl}^-$	$6.1 \cdot 10^9 \text{ (см.}^a\text{)}$	10
$\text{H}^{\cdot} + \text{ClOH}^{\cdot-} \longrightarrow \text{Cl}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$2.5 \cdot 10^{10}$	10
$\text{Cl}^- + \text{Cl}^{\cdot} \longrightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-}$	$8.0 \cdot 10^9$	20
$\text{Cl}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Cl}^{\cdot} + \text{Cl}^-$	$1.1 \cdot 10^5 \text{ (см.}^a\text{)}$	10
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Cl}_3^{\cdot} + \text{Cl}^-$	$8.3 \cdot 10^8$	11
$\text{H}^{\cdot} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{HCl}$	$7.0 \cdot 10^9$	14
$\text{OH}^{\cdot} + \text{Cl}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{Cl}_2$	$9.2 \cdot 10^9$	11
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2^{\cdot-} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2^{\cdot-}$	$9.5 \cdot 10^5$	11
$\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{ClBr}^{\cdot-} + \text{Cl}^-$	$4.0 \cdot 10^9$	7
$\text{ClBr}^{\cdot-} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Br}^-$	$1.1 \cdot 10^2$	7
$\text{ClBr}^{\cdot-} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Br}^{\cdot}$	$8.5 \cdot 10^7 \text{ (см.}^a\text{)}$	7
$\text{Cl}^- + \text{Br}^{\cdot} \longrightarrow \text{ClBr}^{\cdot-}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	7
$\text{ClBr}^{\cdot-} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} + \text{Cl}^-$	$8.0 \cdot 10^9$	7
$\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ClBr}^{\cdot-} + \text{Br}^-$	$4.3 \cdot 10^6$	7
$\text{Br}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^-$	$4.6 \cdot 10^4 \text{ (см.}^a\text{)}$	21, 22
$\text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2^{\cdot-}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	21, 22
$\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{Br}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{Br}_3^{\cdot} + \text{Br}^-$	$3.4 \cdot 10^9$	7

^a Константа скорости выражена в с^{-1} .

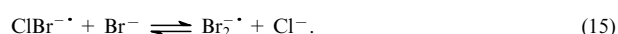
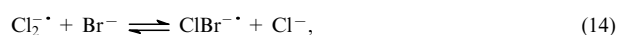
2. Окисление ионов Br^- анион-радикалами $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и образование анион-радикалов $\text{ClBr}^{\cdot-}$

Обычно хлору всегда сопутствуют примеси брома и/или йода. Поэтому окислительно-восстановительные реакции хлора сопровождаются химическими превращениями ука-

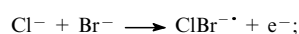
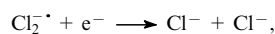
занных галогенов. Так, при хлорировании воды образуется бромат-ион BrO_3^- (см.²¹), являющийся канцерогенным соединением. Можно привести и множество других примеров. Это обуславливает актуальность задачи всестороннего изучения влияния примесей брома и йода на окисление хлора.

Известно,²² что при радиационно-химическом или фотохимическом окислении ионов Br^- в водных растворах возникают анион-радикалы $\text{Br}_2^{\cdot-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$, $\epsilon = (9.9 \pm 0.6) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако в спектрах последних, в отличие от спектра анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, проявляется также малоинтенсивное оптическое поглощение в области 650–700 нм. Стандартные восстановительные потенциалы анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и $\text{Br}_2^{\cdot-}$ таковы: $E^\circ(\text{Cl}_2^{\cdot-}/2\text{Cl}^-) = 2.30 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Br}_2^{\cdot-}/2\text{Br}^-) = 1.66 \text{ В}$;⁸ следовательно, эти частицы проявляют свойства достаточно сильных окислителей. Методами импульсного радиолиза и фотолиза измерены константы скорости многих реакций одноэлектронного окисления органических и неорганических соединений с участием указанных анион-радикалов.²³ Сопоставление значений $E^\circ(\text{Cl}_2^{\cdot-}/2\text{Cl}^-)$ со значением $E^\circ(\text{Br}_2^{\cdot-}/2\text{Br}^-)$, а также с величиной $E^\circ(\text{Br}^{\cdot}/\text{Br}^-) = 2.0 \text{ В}$ позволяло предполагать, что анион-радикалы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ способны окислить ионы Br^- в водном растворе с образованием анион-радикалов $\text{Br}_2^{\cdot-}$.

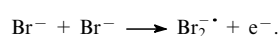
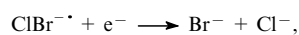
Недавно окисление ионов Br^- анион-радикалами $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (см.^{6, 7, 24}) было изучено методом импульсного радиолиза. Интерес к исследованию этой важной реакции был стимулирован не только фундаментальными, но и практическими задачами. В первую очередь он был обусловлен необходимостью изучения особенностей окисления брома в процессе хлорирования воды, а также радиационно-химических превращений природной воды в местах захоронения радиоактивных отходов, прежде всего в соляных выработках (см., например, работы^{25–27}). В такой воде помимо значительных количеств хлоридов содержатся и бромиды. Химические превращения последних, инициированные действием ионизирующего излучения, могут существенно повлиять на конечный состав получаемых продуктов, а следовательно, и на безопасность хранения отходов. Исследования показали, что в концентрированных растворах хлоридов (1 М NaCl, pH 3.3), насыщенных N_2O и содержащих бром в концентрации $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, реакция окисления ионов Br^- анион-радикалами $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ протекает с высокой скоростью и завершается образованием анион-радикалов $\text{Br}_2^{\cdot-}$ (см.^{6, 7}). При $[\text{Br}^-] \leq 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ возникают смешанные анион-радикалы $\text{ClBr}^{\cdot-}$. Сходные смешанные интермедиаты (анион-радикалы $\text{ClSCN}^{\cdot-}$ и $\text{BrSCN}^{\cdot-}$) были обнаружены ранее методом импульсного радиолиза при окислении хлорид-²⁸ и бромид-ионов²⁹ соответственно в присутствии небольших добавок ионов SCN^- . Анион-радикалы $\text{ClBr}^{\cdot-}$ возникают и сосуществуют в равновесии с частицами $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и $\text{Br}_2^{\cdot-}$ в соответствии с реакциями:



Окислительно-восстановительные реакции (14) и (15) можно записать следующим образом: реакция (14) —



реакция (15) —



Соответствующие окислительные потенциалы равны: $\Delta E_{14}^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2^-/2\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{ClBr}^-/\text{Cl}^-, \text{Br}^-)$ и $\Delta E_{15}^\circ = E^\circ(\text{ClBr}^-/\text{Cl}^-, \text{Br}^-) - E^\circ(\text{Br}_2^-/2\text{Br}^-)$. Величину ΔE° можно выразить через константу равновесия (K) реакции: $\Delta E^\circ = 0.059 \lg K$. Используя известные значения $E^\circ(\text{Br}_2^-/2\text{Br}^-) = 1.66 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Cl}_2^-/2\text{Cl}^-) = 2.3 \text{ В}$, находим^{2,4} $K_{14} \cdot K_{15} = 7.0 \cdot 10^{10}$.

Оптимизация наблюдаемой в оптических спектрах временной зависимости интенсивности сигнала при 700 нм, который складывается из поглощения анион-радикалов ClBr^- и Br_2^- , позволила получить⁷ следующие значения: $K_{14} = 3.78 \cdot 10^7$, $K_{15} = 1.85 \cdot 10^3$, $\epsilon_{\text{ClBr}^-} = 110 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $\lambda = 700 \text{ нм}$). На основании величин K_{14} и K_{15} был рассчитан окислительный потенциал пары $\text{ClBr}^-/\text{Cl}^-, \text{Br}^-$, который оказался равным 1.85 В. Как и следовало ожидать, это значение является промежуточным между значениями потенциалов Br_2^- (1.66 В) и Cl_2^- (2.30 В).

Для равновесий



справедливо выражение $K_{15} = K_{16}/K_{17}$. Исходя из известного значения^{30,31} $K_{17} = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и полученной в работе⁷ константы равновесия $K_{15} = 1.85 \cdot 10^3$ находим $K_{16} = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Аналогично для равновесий



можно записать $K_{14} = K_{19}/K_{18}$. Из указанного выше значения $K_{14} = 3.78 \cdot 10^7$ и полученной в работе²⁰ константы $K_{19} = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ может быть вычислена $K_{18} = 1.4 \cdot 10^{-13} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Сопоставление величин K_{16} и K_{18} показывает, что вероятность распада частиц ClBr^- по реакции (18) очень незначительна по сравнению с их распадом по реакции (16).

Компьютерное моделирование экспериментальных данных по кинетике окисления ионов Br^- анион-радикалами Cl_2^- выполнено в работе⁷. Рассчитанные значения констант скорости реакций образования анион-радикалов Cl_2^- и их взаимодействия с ионами Br^- , а также известных констант скорости других реакций приведены в табл. 1. Установлено,⁷ что совокупность предложенных реакций хорошо описывает кинетику изменения оптического поглощения, генерированного действием электронного импульса, при всех длинах волн. При этом для каждой длины волны использовали известные^{9,22} коэффициенты экстинкции участвующих в реакциях анион-радикалов Cl_2^- , ClOH^- и Br_2^- , а также выбранные для согласования величины ϵ_{ClBr^-} .

На рис. 2, а приведен спектр поглощения анион-радикалов ClBr^- , полученный в результате согласования экспериментальных данных с расчетами по указанной в табл. 1 схеме химических реакций.⁷ Спектр представляет собой широкую полосу поглощения с максимумом при $\lambda = 350 \pm 3 \text{ нм}$ и коэффициентом ϵ при этой длине волны, равным $9300 \pm 200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, оптические характеристики ClBr^- оказываются промежуточными между соответствующими характеристиками анион-радикалов Cl_2^- ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ нм}$ и $\epsilon = 8800 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)¹⁰ и Br_2^- ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$ и $\epsilon = 9900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).³²

На рис. 2, б проиллюстрирована зависимость соотношения равновесных концентраций анион-радикалов Cl_2^- , ClBr^- и Br_2^- от отношения концентраций ионов Cl^- и Br^- (см.^{7,24}). Анион-радикалы Cl_2^- окисляют ионы Br^- с образованием анион-радикалов ClBr^- и Br_2^- . При увеличении

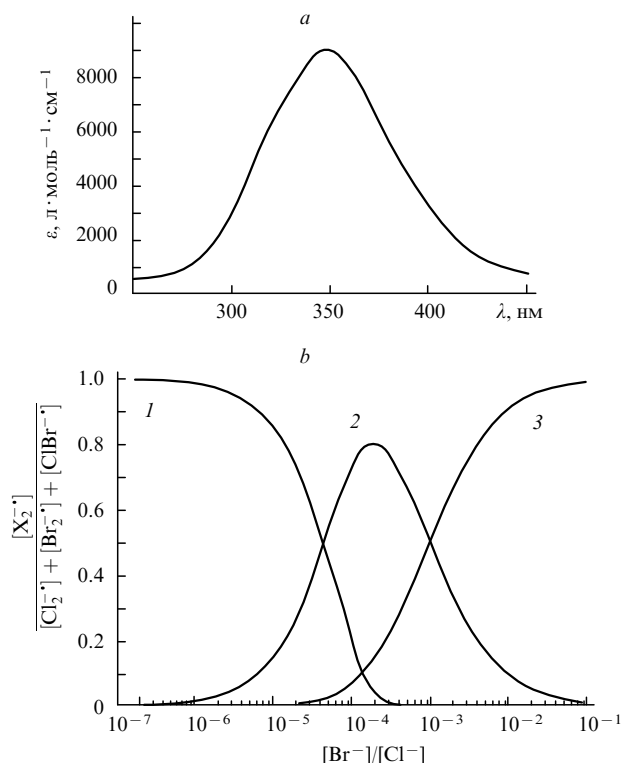


Рис. 2. а — Спектр поглощения анион-радикала ClBr^- . б — Зависимость равновесных концентраций анион-радикалов $\text{X}_2^- = \text{Cl}_2^-$ (1), ClBr^- (2) и Br_2^- (3) в растворе от отношения $[\text{Br}^-]/[\text{Cl}^-]$.^{7,24}

концентрации анионов Br^- равновесие сдвигается в сторону возникновения частиц Br_2^- .

3. Гибель анион-радикалов Cl_2^- и образование молекулярного хлора и анионов Cl_3^-

Окисление хлорид-ионов в воде приводит к образованию молекулярного хлора в результате рекомбинации возникающих на промежуточной стадии анион-радикалов Cl_2^- :



или



Ион Cl_3^- существует в равновесии с молекулярным хлором:



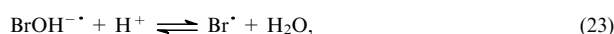
Авторы работы³³ измерили спектры поглощения Cl_3^- и Cl_2 в нейтральных и кислых водных растворах, содержащих растворенный хлор. Спектр ионов Cl_3^- представляет собой широкую оптическую полосу с максимумом при $\lambda \approx 220 \text{ нм}$ и $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эти данные были подтверждены с помощью более современных методов исследования.³⁴ Установлено, что для Cl_3^- коэффициент экстинкции при $\lambda = 220 \text{ нм}$ составляет $1.04 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; в спектре отмечается также слабый пик при 320 нм ($\epsilon = 180 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Значение ϵ для хлора при 330 нм не превышает $70 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Константа устойчивости ионов Cl_3^- (K_{21}) оказалась равной $0.18 \pm 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.³⁴). Следовательно, равновесие реакции (21) сдвигается в

сторону образования трихлорид-ионов Cl_3^- только при очень высоком содержании ионов Cl^- в растворе.

До недавнего времени образование трихлорид-ионов в качестве продукта фотохимического или радиационно-химического окисления ионов Cl^- и превращений Cl_2^- в водных растворах не наблюдалось. Неясно было, какая из частиц — Cl_3^- или Cl_2^- — возникает в качестве первичного продукта взаимодействия анион-радикалов Cl_2^- по реакциям (20а), (20б) соответственно. Ответы на эти и другие вопросы были получены авторами работы²⁴, которые исходя из значения $K_{21} = 0.18 \pm 0.02$ моль $\cdot$ л⁻¹ предположили, что частицу Cl_3^- можно наблюдать в достаточно концентрированных (≥ 1 М) растворах Cl^- . Этот вывод был экспериментально подтвержден.²⁴ Установлено, что в спектре 1 М раствора NaCl в процессе гибели анион-радикалов Cl_2^- появляется слабое поглощение с максимумом при 220 нм, причем интенсивность сигнала возрастает при увеличении содержания соли в растворе. Достаточно отчетливое оптическое поглощение наблюдали в спектрах 5 М раствора NaCl. Представлялось естественным связать появление сигнала при 220 нм с образованием ионов Cl_3^- в результате гибели частиц Cl_2^- . Скорость исчезновения сигнала возрастала с увеличением поглощенной дозы в импульсе. Кинетика гибели анион-радикалов Cl_2^- хорошо описывалась уравнением реакции второго порядка, а величина $\tau_{1/2}$ уменьшалась пропорционально дозе в импульсе. В отличие от гибели частиц Cl_2^- , кинетика появления ионов Cl_3^- мало зависела от дозы в импульсе и не описывалась простыми уравнениями реакций первого или второго порядков. Значения $\tau_{1/2}$ мало менялись при изменении поглощенной дозы в импульсе. Все это указывало на то, что появление сигнала ионов Cl_3^- лимитируется не гибелью анион-радикалов Cl_2^- , а другим, более медленным, процессом. Найдено,²⁴ что лимитирующей стадией образования ионов Cl_3^- является медленный процесс установления равновесия в реакции (21). Анализ кинетики появления ионов Cl_3^- позволил определить значения констант скоростей прямой (индекс f) и обратной (индекс b) реакций (21): $k_{21f} = 1.1 \cdot 10^5$ с⁻¹, $k_{21b} = 2.0 \cdot 10^4$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹. Полученная в результате такой оптимизации константа равновесия реакции (21) $K_{21} = k_{21b}/k_{21f}$ составляет 0.18 л $\cdot$ моль⁻¹, что находится в полном согласии с измеренным ранее значением.^{33,34} Таким образом, в результате взаимодействия двух частиц Cl_2^- , скорее всего, образуется молекула Cl_2 . По-видимому, одноименные заряды анион-радикалов препятствуют сближению этих частиц, и реакция реализуется на определенном расстоянии в результате переноса электрона по уравнению (20б). Последующее возникновение иона Cl_3^- обусловлено установлением равновесия (21).

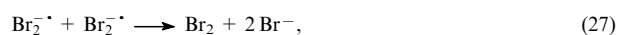
4. Окисление ионов Br^- и образование анионов Br_3^-

Радиационно-химическое окисление ионов Br^- радикалами $\text{OH}^\bullet$ в кислых водных растворах приводит к образованию анион-радикалов Br_2^- (см.^{22,32}). Механизм окисления аналогичен рассмотренному выше механизму для хлоридов. Схема превращений бромид-ионов включает следующие реакции:



В работе³¹ изучен механизм рекомбинации анион-радикалов Br_2^- . Установлено, что исчезновение поглощения частиц Br_2^- , которое наблюдали через 1 мкс после действия электронного импульса на 0.1 М раствор NaBr (N_2O , pH 3.3),

сопровождается появлением новой полосы с максимумом при 265 нм. Это связано с образованием ионов Br_3^- в соответствии с реакциями:



Для согласования экспериментальных данных с результатами компьютерных расчетов использовали следующие значения констант скоростей реакций (22)–(26)^{22,35} (индексы f и b относятся к прямой и обратной реакции соответственно): $k_{22f} = 1.06 \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹; $k_{22b} = 3.3 \cdot 10^7$ с⁻¹; $k_{23f} = 4.4 \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹; $k_{23b} = 1.4$ с⁻¹; $k_{24f} = 1.0 \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹; $k_{24b} = 4.6 \cdot 10^4$ с⁻¹; $k_{25f} = 1.3 \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹; $k_{25b} = 4.2 \cdot 10^6$ с⁻¹; $k_{26} = 1.9 \cdot 10^8$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹. В ходе оптимизации значения k_{27} , k_{28f} и k_{28b} варьировались. Найдено,³² что образование и исчезновение анион-радикалов Br_2^- хорошо описывается при использовании значений $\varepsilon_{\text{Br}_2^-} = 9900$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ см⁻¹ (см.²²) и $k_{27} = 3.0 \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹. Полученное значение k_{27} хорошо согласуется с экспериментальной константой скорости, измеренной для разбавленных растворов ионов Br^- и равной $2.2 \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹ (см.²³). Согласие в кинетике появления анионов Br_3^- достигается при $k_{28f} = 9.6 \cdot 10^8$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹, $k_{28b} = 5.5 \cdot 10^7$ с⁻¹ и $\varepsilon_{\text{Br}_3^-} = 4.4 \cdot 10^4$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ см⁻¹. Рассчитанная исходя из величин k_{28f} и k_{28b} константа равновесия реакции (28) $K_{28} = k_{28f}/k_{28b}$ составляет 17.4 л $\cdot$ моль⁻¹. Таким образом, указанные значения $\varepsilon_{\text{Br}_3^-}$ и K_{28} хорошо согласуются с коэффициентом экстинкции и константой равновесия, определенными³⁴ при изучении реакции (28) в слабокислых растворах молекулярного брома и ионов Br^- и равными $4.1 \cdot 10^4$ л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ см⁻¹ и 16.1 л $\cdot$ моль⁻¹ соответственно.

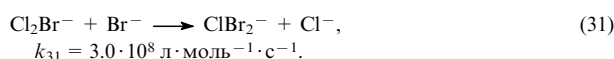
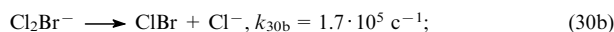
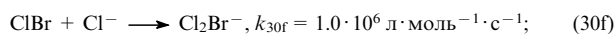
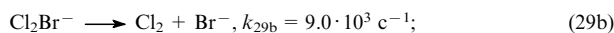
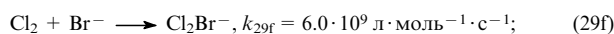
5. Смешанные тригалогенид-ионы хлора и брома

Установлено,^{24,36} что присутствие в концентрированных (1–5 М) растворах NaCl ионов Br^- даже в очень незначительных количествах ($\geq 10^{-6}$ моль $\cdot$ л⁻¹) приводит к существенным изменениям в механизме окисления хлорид-ионов. В процессе гибели анион-радикалов Cl_2^- уже не образуются частицы Cl_3^- , но возникают новые интермедиаты, характеризующиеся интенсивной полосой поглощения. При увеличении концентрации брома (вплоть до 10^{-3} моль $\cdot$ л⁻¹ NaBr) последовательно образуются новые продукты, которым соответствуют интенсивные полосы в оптическом спектре с максимумами при 230 и 245 нм. При дальнейшем увеличении содержания брома в растворе в ходе исчезновения анион-радикалов Cl_2^- , $\text{ClBr}^{\bullet-}$ и Br_2^- появляется полоса поглощения с максимумом при 265 нм, отвечающая иону Br_3^- .

Анализ изменения вида спектра в УФ-области позволяет отчетливо наблюдать сложный характер происходящих химических превращений — последовательный переход продуктов окисления хлора и брома смешанного состава от Cl_3^- ($\lambda_{\text{max}} = 220$ нм) к Br_3^- ($\lambda_{\text{max}} = 265$ нм). Показано,^{24,36} что полосы поглощения с максимумами при 230 и 245 нм относятся к смешанным тригалогенид-ионам Cl_2Br^- и ClBr_2^- соответственно. Ранее отмечалось,³⁴ что указанные частицы образуются также в результате взаимодействия молекул Cl_2 и ClBr с ионами Cl^- и Br^- в подкисленных водных растворах.

Предложена схема реакций образования ионов Cl_2Br^- при радиационно-химическом окислении хлорид-ионов в слабокислых водных растворах.²⁴ Во-первых, она включает в себя рассмотренные нами реакции (20а) и (21) (с найденными для них константами скоростей), в результате которых возникают молекулярный хлор и частицы Cl_3^- . Во-вторых, она дополнена³⁴ реакциями образования смешанных соеди-

нений хлора и брома при взаимодействии молекул Cl_2 с ионами Br^- :



Ранее было измерено значение константы скорости реакции Cl_2 с ионами Br^- в 1 М растворе HCl (k_{29f}), которое оказалось равным $(7.7 \pm 1.3) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Порядок значения показывает, что эта реакция контролируется диффузией. В результате моделирования с использованием указанной схемы реакций были определены²⁴ константы $k_{29b} = (6.0 \pm 1.0) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $K_{29} = k_{29f}/k_{29b} = (6.7 \pm 1.3) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций (30) подобрано исходя из известного значения $K_{30} = k_{30f}/k_{30b}$, равного $(6.0 \pm 0.3) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³⁴). Учитывалось также частичное превращение Cl_2Br^- при взаимодействии с ионами Br^- в ClBr_2^- (коэффициент экстинкции последнего тригалогенида при $\lambda = 230 \text{ нм}$ составляет $1.8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Предложенная схема реакций²⁴ хорошо описывала радиационно-химическое окисление хлорид-ионов в водных растворах, содержащих добавки бромид-ионов. Рассчитаны коэффициенты экстинкции тригалогенид-ионов Cl_2Br^- (230 нм) и Br_2Cl^- (245 нм): $\varepsilon = (3.6 \pm 0.4) \cdot 10^4$ и $(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно, которые хорошо согласуются с величинами $3.27 \cdot 10^4$ и $2.49 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, измеренными в работе³⁴. В указанной работе тригалогениды Cl_2Br^- и Br_2Cl^- получали реакциями Cl_2 и ClBr с ионами Br^- .

В табл. 2 приведены реакции образования анионных и молекулярных продуктов в водных растворах, содержащих ионы Cl^- и Br^- , и соответствующие константы равновесия.

Таким образом, результаты исследований, выполненных методом импульсного радиолитиза, свидетельствуют о важной роли примесей ионов Br^- в механизме окисления ионов Cl^- . На ранней ион-радикальной стадии анион-радикалы Cl_2^- в

присутствии ионов Br^- склонны к превращению в частицы ClBr^- и Br_2^- . Их последующая гибель приводит к появлению большого набора молекулярных (Cl_2 , ClBr , Br_2) и ионных (Cl_3^- , Cl_2Br^- , ClBr_2^- , Br_3^-) продуктов, находящихся в равновесии друг с другом. Заметим, что указанные закономерности являются следствием того, что бром представляет собой менее сильный окислитель, чем хлор. Поэтому логично ожидать, что иод, окислительные свойства которого выражены еще меньше, чем у хлора и брома, также будет проявлять склонность к образованию смешанных анион-радикалов и молекулярных продуктов в окислительно-восстановительных процессах в водных растворах в присутствии ионов Cl^- и Br^- .

6. Реакционная способность анион-радикалов X_2^-

Анион-радикалы Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- проявляют свойства достаточно сильных окислителей. В табл. 3 приведены значения восстановительных потенциалов для них, а также для атомов галогенов (взяты из работы³⁷, в которой суммированы данные по теоретическому и экспериментальному определению потенциалов неорганических радикалов). Видно, что окислительные свойства анион-радикалов и атомов в ряду Cl , Br , I ослабевают. При переходе от атома галогена к анион-радикалу потенциал также снижается, что вызвано связыванием атома галогена ионом галогена.

Таблица 3. Восстановительные потенциалы (E°) некоторых неорганических радикалов.³⁷

Пара	E° , В	Пара	E° , В
$\text{Cl}^\bullet/\text{Cl}^-$	2.41	$\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$	2.43
$\text{Br}^\bullet/\text{Br}^-$	1.92	$\text{SO}_3^{\bullet-}/\text{SO}_3^{2-}$	0.63
$\text{I}^\bullet/\text{I}^-$	1.33	$\text{NO}_2^\bullet/\text{NO}_2^-$	~2.5
$\text{Cl}_2^-/2 \text{Cl}^-$	2.09	$\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{CO}_3^{2-}$	~1.5
$\text{Br}_2^-/2 \text{Br}^-$	1.62	$(\text{CSN})_2^\bullet/2 \text{CSN}^-$	1.32
$\text{I}_2^-/2 \text{I}^-$	1.03	$\text{SeO}_3^{\bullet-}/\text{SeO}_3^{2-}$	1.68

Примечание. Ошибка определения потенциала не превышает $\pm(0.05 - 0.10) \text{ В}$.

Таблица 2. Константы скорости (k), константы равновесия (K) реакций образования тригалогенид-ионов X_3^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и оптические характеристики ионов X_3^- (см.^{24,36}).

Реакция	k (см. ^a)	K (см. ^b)	X_3^-	λ_{max} , нм	ε (см. ^c)
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_3^-$	$2.0 \cdot 10^4$	0.18	Cl_3^-	220	$1.3 \cdot 10^4$
$\text{Cl}_3^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$1.1 \cdot 10^5$ (см. ^d)				
$\text{Cl}_2 + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Cl}_2\text{Br}^-$	$6.0 \cdot 10^9$	$6.7 \cdot 10^5$	Cl_2Br^-	230	$3.6 \cdot 10^4$
$\text{Cl}_2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{Br}^-$	$9.0 \cdot 10^3$ (см. ^d)				
$\text{ClBr} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2\text{Br}^-$	$1.0 \cdot 10^6$	6.0			
$\text{Cl}_2\text{Br}^- \longrightarrow \text{ClBr} + \text{Cl}^-$	$1.7 \cdot 10^5$ (см. ^d)				
$\text{Cl}_2\text{Br}^- + \text{Br}^- \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{ClBr}_2^- + \text{Cl}^-$	$3.0 \cdot 10^8$		ClBr_2^-	245	$2.2 \cdot 10^4$
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_3^-$	$9.6 \cdot 10^8$	17.5	Br_3^-	265	$4.4 \cdot 10^4$
$\text{Br}_3^- \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^-$	$5.5 \cdot 10^7$ (см. ^d)				

^a Константа скорости выражена в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; ^b константа равновесия выражена в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$; ^c коэффициент экстинкции выражен в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; ^d константа выражена в с^{-1} .

Исследованию реакционной способности анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- посвящено множество работ. Такой интерес указывает на важную роль этих частиц в окислительных процессах с участием галогенов. В табл. 4 приведены выборочные значения констант скорости реакций анион-радикалов с некоторыми органическими и неорганическими ионами и соединениями в водном растворе. Для большинства реакций наблюдается снижение значений констант в ряду Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- в соответствии с ослаблением окислительных свойств анион-радикалов. Константы скорости реакций одноэлектронного окисления, как правило, достаточно высоки, однако они существенно ниже таковых для радикалов $\text{OH}^\bullet$ (см.⁹), что можно связать с меньшими значениями потенциалов анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- по сравнению с потенциалом частиц $\text{OH}^\bullet$. Представленные в табл. 4 константы в основном меньше значений, характерных для реакций, которые лимитируются диффузией реагентов. Для таких реакций можно ожидать, что на их скорость будет существенно влиять свободная энергия (или разность восстановительных потенциалов (ΔE°) реагирующих частиц). Действительно, для однотипных реакций Np^{III} и Pu^{III} с анион-радикалами Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- наблюдается ожидаемая линейная зависимость логарифмов констант скорости от величины ΔE° (см.⁵). В указанном обзоре⁵ подробно описываются особенности кинетики и механизма реакций

Таблица 4. Константы скорости (k) одноэлектронного окисления ряда соединений анион-радикалами $X_2^{\cdot-}$ (см. ^{23,38–50}).

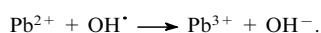
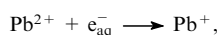
Соединение	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		
	$Cl_2^{\cdot-}$	$Br_2^{\cdot-}$	$I_2^{\cdot-}$
$X_2^{\cdot-}$ (см. ^a)	$2.2 \cdot 10^9$	$2.2 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^9$
Cr^{2+}	$2.4 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$
Fe^{2+}	$1.4 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^6$	$3.6 \cdot 10^6$
NO_2^-	$2.5 \cdot 10^8$	6.7	—
H_2O_2	$1.4 \cdot 10^5$	$< 1 \cdot 10^3$	—
U^{3+}	$4.2 \cdot 10^9$	$3.4 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^9$
Аскорбиновая кислота	$6.0 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^8$	$\leq 6 \cdot 10^5$
Цистеин	$8.5 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^8$	—
$(CH_3)_2S$	$3.0 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^9$	—
4-Гидроксibenзоат	$2.8 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^8$	—
Триптофан	$2.6 \cdot 10^9$	$7.0 \cdot 10^8$	$< 1 \cdot 10^6$

^a Реакция рекомбинации: $X = Cl, Br, I$.

анион-радикалов галогенов (так же как и других неорганических анион-радикалов) с актинидами.

IV. Реакции атомов и ионов металлов в необычных степенях окисления

Гидратированный электрон и атом водорода имеют высокие восстановительные потенциалы, а радикал $OH^{\cdot}$, напротив, обладает сильными окислительными свойствами. Поэтому при их взаимодействии с ионами металлов, если соотношение потенциалов удовлетворяет требованию уменьшения свободной энергии системы, протекают одноэлектронные реакции восстановления или окисления. В случае ионов Pb^{2+} могут иметь место оба указанных процесса:



В результате возникают ионы Pb^{3+} и Pb^+ в необычных и неустойчивых степенях окисления, их электронные конфигурации — $d^{10}s^1$ и $d^{10}s^2p^1$ соответственно. Присутствие одного электрона на внешней s- или p-орбитали атома или иона металла обуславливает его исключительно высокую реакционную способность. Такие частицы можно сопоставить с радикалами, имеющими неспаренный электрон. Времена их жизни в водных растворах определяются кинетическими факторами и, как правило, составляют микро- или миллисекунды.

К настоящему времени методом импульсного радиолиза получены и исследованы многие металлы, которые термодинамически могут существовать в воде в необычных степенях окисления. Данные о константах скорости их образования в реакциях восстановления устойчивых ионов металлов гидратированными электронами и атомами водорода или их окисления с использованием радикалов $OH^{\cdot}$ представлены в сборнике⁹. Значения констант скоростей некоторых реакций с участием атомов и ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления приведены в сборнике⁵¹. Наиболее подробно свойства этих короткоживущих частиц рассмотрены в обзорах^{2,3}.

В табл. 5 представлены характеристики оптического поглощения и значения электрохимических потенциалов атомов и ионов металлов в необычных степенях окисления, имеющих строение аквакомплексов. Видно, что частицы с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$ характеризуются одной интенсивной полосой поглощения в УФ-области. Уста-

Таблица 5. Оптические характеристики и восстановительные потенциалы атомов и аквакомплексов ионов металлов в необычных степенях окисления (см. работы ^{1–3, 52–54} и ссылки в них).

Металл	λ_{max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	E° , В
Cu^0	380	$5.6 \cdot 10^3$	–2.6
Cu^{3+}	265	$1.1 \cdot 10^3$	~1.8
Zn^+	310	$1.8 \cdot 10^4$	–2.3
Ga^{2+}	270	—	–0.63
Ag^0	360	$1.6 \cdot 10^4$	–1.8
Ag^{2+}	275	$5.4 \cdot 10^3$	—
Cd^0	240	$2.0 \cdot 10^4$	–0.81
Cd^+	295	$1.8 \cdot 10^4$	–1.8
In^0	500	$\geq 1.8 \cdot 10^3$	–1.05
In^{2+}	250	$2.0 \cdot 10^4$	–0.45
Sn^{3+}	~215	—	~0.7
Au^0	260	$4.2 \cdot 10^3$	–1.5
Au^{II}	270, 440	$6.3 \cdot 10^4$, $2.0 \cdot 10^3$	—
Hg^0	254	$2.8 \cdot 10^3$	0.68
Hg^+	250	$1.4 \cdot 10^4$	–1.0
Tl^{2+}	~225	—	0.3
Tl^0	260, 450	$9.0 \cdot 10^3$, $5.0 \cdot 10^3$	–1.9
Pb^0	300	$1.2 \cdot 10^4$	–0.96
Pb^{3+}	≤ 210	—	1.8
Pb^+	320	$2.5 \cdot 10^3$	~(–1.0)
Bi^{2+}	285	$2.4 \cdot 10^4$	—
Mn^+	~300	—	—
Co^+	310, 370	$4.4 \cdot 10^3$, $4.8 \cdot 10^3$	–1.8
Ni^+	300	$5.5 \cdot 10^3$	~(–2.7)
Ir^{II}	280	$1.7 \cdot 10^3$	—
Pd^+	290	$6.4 \cdot 10^3$	—

новлено,^{2,3} что энергии оптических переходов в максимуме полос поглощения ($E_{\lambda_{max}}$) линейно возрастают при повышении заряда иона (z). В пределах подгруппы энергии растут с увеличением номера периода. Оптическое поглощение аквакомплексов металлов с другими электронными конфигурациями оказывается более сложным. Однако и для ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию $d^{10}s^2p^1$, полоса поглощения со стороны длинных волн в ряду Tl^0 , Pb^+ и Bi^{2+} смещается в УФ-область, а величина $E_{\lambda_{max}}$, так же как для ионов с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, линейно возрастает при повышении z .

Сравнение значений потенциалов, представленных в табл. 5, показывает, что атомы меди, серебра и золота являются сильными восстановителями. Это объясняется присутствием на их внешних s-орбиталях одного электрона. В изоэлектронных сериях металлов прослеживается тенденция к уменьшению потенциала при повышении заряда иона металла. В пределах одной подгруппы (т.е. для изозарядных ионов) значение потенциала возрастает с увеличением номера периода.

Атомы и ионы металлов в необычных степенях окисления обладают высокой реакционной способностью и в зависимости от потенциала могут восстанавливать или окислять органические и неорганические соединения. В табл. 6 приведены константы скорости некоторых реакций с участием атомов и ионов металлов в необычных степенях окисления. (При составлении этой таблицы использованы данные из сборника⁵¹.) Константы скорости реакций, как правило, имеют достаточно высокие значения, которые в ряде случаев (например, реакции Ag^0 , Cd^+ и Co^+ с O_2 , H_2O_2 и неорганическими анионами) соответствуют диффузионным пределам.

Таблица 6. Константы скорости (k) некоторых реакций металлов в необычных степенях окисления.⁵¹

Соединение	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$					
	Ag^0	Cr^{2+}	Zn^+	Ni^+	Cd^+	Co^+
O_2	$5.0 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^8$	—	$2.2 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$3.2 \cdot 10^9$
H_2O_2	$3.5 \cdot 10^9$	$7.1 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$
MnO_4^-	$1.2 \cdot 10^{10}$	$4.0 \cdot 10^9$	—	$7.2 \cdot 10^9$	$7.8 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{10}$
NO_3^-	—	—	$2.1 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^6$	$3.5 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^9$
BrO_3^-	—	—	$2.1 \cdot 10^9$	—	$1.3 \cdot 10^8$	—
CCl_4	$1.1 \cdot 10^9$	—	—	—	—	$\leq 6 \cdot 10^5$
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$	$1.5 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—
1,4-Бензо- хинон	$1.5 \cdot 10^8$	$3.5 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^9$	—	$3.9 \cdot 10^9$	—

По-видимому, перенос электрона осуществляется по внешнесферному механизму. Среди реакций, не контролируемых диффузией реагентов, не удается выделить такие, для которых прослеживалась бы выраженная зависимость константы скорости от величины восстановительного потенциала иона металла.

Некоторые атомы и ионы металлов в необычных состояниях окисления склонны присоединять дополнительные ионы металлов с образованием малых кластеров.^{3, 55–57} Такая способность особенно характерна для атомов, которые могут присоединить дополнительный катион металла по σ_s -связи (Ag , Cu) или по σ_{sp} -связи (In , Tl), формируя малые гомоэлементные кластеры, содержащие от двух до примерно десяти атомов.^{3, 54–56} Установлено также,^{58, 59} что атом серебра, катионы Ag_2^+ и, возможно, Ag_3^{2+} образуют комплексы с цианид-анионом, этилендиаминтетрауксусной кислотой или аммиаком. Оптические свойства, значения окислительно-восстановительных потенциалов и кинетические характеристики таких кластеров существенно отличаются от аналогичных свойств кластеров, имеющих гидратную оболочку. Процессы нуклеации серебра в полимерных мембранах,^{59–62} в желатине⁶³ и на поверхности коллоидного кремния⁶⁴ протекают по сходному механизму, т.е. включают промежуточные стадии образования тех же кластеров, которые возникают в гомогенных водных растворах ионов серебра и природа которых подробно обсуждена нами в обзоре³.

Установлена также возможность образования короткоживущих смешанных (гетероэлементных) кластеров.^{65–69} Эти частицы возникают при взаимодействии ионов металлов в неустойчивых состояниях окисления, в частности иона Co^+ , с другими ионами металлов в устойчивых состояниях окисления, например с ионом Ag^+ . В этих условиях образуется короткоживущий кластер $(\text{CdAg})^{2+}$ (см.^{65, 68}). Аналогичный подход использован⁶⁶ для получения смешанных кластеров — $(\text{CdTi})^{2+}$, $(\text{TiAg})^+$ и $(\text{TiCd})^{2+}$.

Ион металла в необычной степени окисления может не только реагировать с ионом другого металла, образуя смешанный кластер, он может также восстановить или окислить другой ион. Так, ион Zn^+ , полученный в результате восстановления иона Zn^{2+} гидратированными электронами, в противоположность ионам Cd^+ вступает с ионами серебра, таллия и кадмия в реакции электронного переноса; при этом смешанные кластеры не возникают.^{65, 66, 68} Кроме того, ион Ti_2^+ восстанавливает ионы Pb^{2+} . При использовании ионов металлов с различными восстановительными потенциалами и разными электронными структурами удалось выявить условия, благоприятствующие той или иной реакции.³ Установлено, что смешанные кластеры образуются в тех случаях, когда величины потенциалов реагирующих ионов металлов совпадают или достаточно близки. Для этого необходима

также возможность образования связывающей молекулярной орбитали между атомными орбиталями реагирующих ионов металлов. Быстрый перенос электрона в реакциях между ионами металлов имеет место, когда их стандартные потенциалы значительно различаются.

V. Реакции актинидов

За последние годы внесен существенный вклад в изучение кинетики и механизма одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций с участием актинидов. Особенностью этих элементов является многообразие их устойчивых состояний окисления, зависящее от величины pH и наличия разнообразных лигандов. Восстановление четырех-, пяти-, шести- и семивалентных актинидов гидратированными электронами характеризуется очень высокими константами скорости (от $\sim 2 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, см.^{70–78}). При этом, как и в случае других диффузионно-контролируемых одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций, не обнаруживается сколько-нибудь отчетливой корреляции между значениями констант скорости и восстановительными потенциалами (E°) соответствующих пар ионов актинидов. Константы скорости реакций актинидов с атомами водорода, которые осуществляются преимущественно в кислых средах, оказываются существенно более низкими (10^7 – $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).^{79–81} Это различие вряд ли можно объяснить тем, что восстановительный потенциал атома водорода (-2.3 В) имеет менее отрицательное значение, чем потенциал электрона (-2.87 В). Авторы цитируемых работ связывают это с разными механизмами восстановления. В случае гидратированного электрона реакция протекает как внешнесферный перенос электрона. Реакция актинидов с водородом, по-видимому, является внутрисферной и включает внедрение атома $\text{H}^\bullet$ в гидратную оболочку и образование комплекса $\text{H}_3\text{O}^\bullet$ с последующим переносом электрона от него к центральному иону. Установлено, что зависимости логарифмов констант скорости реакций атома водорода с исследованными ионами AnO_2^{2+} ($\text{An} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Np}$) от восстановительного потенциала близки к линейным.⁵ Таким образом, механизмы реакций для них идентичны и не контролируются диффузией. Оказывается, что по отношению к ионам U^{IV} , Np^{III} и Pu^{III} атомы водорода выступают в роли одноэлектронных окислителей. По-видимому, это объясняется образованием на промежуточной стадии взаимодействия гидридного комплекса указанных актинидов.^{80, 82}

Константы скорости реакций актинидов с радикалами $\text{OH}^\bullet$ составляют 10^8 – $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, и их значения заметно зависят от кислотности водного раствора.^{83–87} Реакции протекают по внутрисферному механизму либо с отрывом радикалом $\text{OH}^\bullet$ атома водорода от молекулы воды, либо с замещением им иона OH^- в гидратной оболочке иона актинида.⁵

Выше подробно обсуждались реакции окисления галогенид-ионов в водных растворах гидроксильными радикалами, приводящие к возникновению анион-радикалов $\text{X}_2^{\bullet-}$. В водных растворах, содержащих анионы SO_4^{2-} , NO_3^- и CO_3^{2-} , аналогично образуются частицы $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{NO}_3^{\bullet-}$ и $\text{CO}_3^{\bullet-}$ соответственно. В последние годы выполнены систематические исследования кинетики и механизма одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций актинидов, протекающих с участием этих частиц. Установлено, что их восстановительные потенциалы сопоставимы по величине с потенциалом радикала $\text{OH}^\bullet$ в области pH 1–13 и для них характерны реакции окисления актинидов, причем константы скорости для анион-радикала $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (см.^{81, 84}), радикала $\text{NO}_3^{\bullet-}$ (см.^{84, 88, 89}) и анион-радикала $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (см.^{77, 87}), как правило, близки к таковым для радикала $\text{OH}^\bullet$. В случае

незараженного радикала $\text{NO}_3^\cdot$ скорости реакций, так же как и для радикала $\text{HSeO}_3^\cdot$ (см.⁹⁰), скорее всего, контролируются диффузией. Константы скорости реакций Np^{V} и Np^{VI} с анион-радикалами озонида $\text{O}_3^\cdot$ составляют всего $2 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.⁹¹

Реакции с анион-радикалами галогенов в основном характеризуются меньшими константами скорости, чем реакции с сульфатными и нитратными радикалами.^{84, 88, 89, 92–94} Для однотипных реакций Np^{III} и Pu^{III} с $\text{Cl}_2^\cdot$, $\text{Br}_2^\cdot$ и $\text{I}_2^\cdot$, как уже было указано, наблюдается линейная зависимость логарифма константы скорости от величины разности восстановительных потенциалов (ΔE°) реагирующих частиц. Аналогичные зависимости имеют место для реакций $\text{CO}_3^\cdot$ с карбонатными комплексами Am^{III} , Np^{III} и Pu^{III} (см.⁷⁷), а также U^{V} , Np^{V} и Pu^{V} (см.⁹⁵). Таким образом, если скорость реакции не контролируется диффузией, то она зачастую зависит от восстановительных потенциалов ионов актинидов и взаимодействующих с ними неорганических радикалов. Например, в окислительных процессах реакционная способность уменьшается в следующем ряду: $\text{SO}_4^\cdot > \text{NO}_3^\cdot > \text{OH}^\cdot > \text{Br}_2^\cdot > \text{Cl}_2^\cdot > \text{I}_2^\cdot > \text{O}_3^\cdot$ (см.⁵). На реакционную способность актинидов по отношению к радикалу $\text{OH}^\cdot$ и к перечисленным неорганическим анион-радикалам существенно влияют их комплексное состояние и заряд. Это является следствием внутрисферного механизма протекающих реакций.

Реакции актинидов с органическими радикалами будут обсуждены в следующем разделе.

VI. Реакции органических радикалов

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных (полученных преимущественно методом импульсного радиолиза) о реакционной способности органических радикалов в процессах одноэлектронного восстановления органических и неорганических соединений в водных растворах. Измеренные значения констант скорости суммированы в сборнике⁹⁶. В табл. 7 приведены константы скорости реакций восстановления ряда органических и неорганических соединений различными органическими радикалами, а также атомами водорода. Выбор внесенных в таблицу констант^{97–103} из множества других определялся возможностью проследить за закономерностями их изменения в ряду одних и тех же органических радикалов. Таковыми оказались спиртовые 1-гидроксиалкильные радикалы, образующиеся при импульсном радиолизе водных растворов спиртов в реакциях типа (3). Логично ожидать, что реакционная способность органических радикалов в процессах одноэлектронного восстановления органических и неорганических соединений в определяющей степени должна зависеть от механизма реакции и лимитирующей ее стадии. Восстановительный потенциал атома водорода равен -2.3 В ; кон-

станты скорости реакций восстановления с его участием, как правило, имеют очень высокие значения и ограничены скоростью диффузии. В случае органических радикалов константы также достаточно высоки,⁹⁶ но заметно уступают таковым для водорода. К настоящему времени измерены константы скорости большого числа окислительно-восстановительных реакций с участием разнообразных органических радикалов, включая алкильные ($\text{CH}_3^\cdot$, $\text{CH}_3\text{C}^\cdot\text{H}_2$ и др.), возникающие при отрыве атома водорода в α - и β -положениях одно- и многоатомных спиртов, аминов, нитропроизводных и других органических соединений. Большинство из них с высокими скоростями (10^6 – $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) взаимодействуют с органическими и неорганическими веществами, преимущественно восстанавливая их. Реакции восстановления нитро-, сульфо-, галогенпроизводных и других органических соединений, содержащих электроотрицательные заместители, а также разнообразных хинонов, красителей и их производных протекают с высокими скоростями: их константы скорости достигают значений, характерных для реакций, которые контролируются диффузией. К сожалению, значения восстановительных потенциалов известны не для всех органических радикалов, что ограничивает возможность сопоставления констант скорости реакций и установление кинетических закономерностей. Однако для 1-гидроксиалкильных радикалов $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$, $\text{CH}_3\text{C}^\cdot\text{HON}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$ потенциалы определены, и их значения уменьшаются в указанном ряду следующим образом: -1.18 , -1.25 и -1.39 В .⁸ Следовательно, восстановительные свойства радикалов в этом ряду усиливаются. Представлялось интересным найти взаимосвязь реакционной способности с восстановительной мощностью радикалов и их размером. Анализ реакционной способности (см. табл. 7) показал, что значения констант скорости реакций 1-гидроксиалкильных радикалов с ионами металлов (Cu^{2+} и Cr^{2+}) уменьшаются, а с органическими соединениями (нитробензол, RNO, PNAF и NF), напротив, возрастают в ряду $\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$, $\text{CH}_3\text{C}^\cdot\text{HON}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$. Заметим, что для некоторых других соединений (см.⁹⁶) не всегда обнаруживается выраженная закономерность в изменении константы в зависимости от потенциала или размера радикала. Здесь необходимо принять во внимание, что само определение констант скорости реакций органических радикалов методом импульсного радиолиза с оптической регистрацией сопряжено с некоторыми экспериментальными трудностями, обусловленными следующими причинами. Органические радикалы поглощают в глубокой УФ-области, причем поглощение характеризуется невысокими значениями коэффициентов экстинкции. Это обстоятельство затрудняет измерение констант скорости реакций с участием указанных радикалов непосредственно по собственному поглощению. Не всегда удается проследить за скоростью появления поглощения продукта реакций. Поэтому значи-

Таблица 7. Константы скорости (k) некоторых реакций с участием атомов водорода и органических радикалов.

Атом, радикал	$E^\circ, \text{ В}$	$k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$							
		Hg^{2+} (см. ¹⁰³) (рН 2)	Cu^{2+} (см. ^{95, 96}) (рН 5–6)	Cr^{2+} (см. ⁹⁷) (рН 1)	I_2 (см. ^{104–106})	RNO (см. ⁹⁸)	NF (см. ⁹⁹)	PNAF (см. ¹⁰⁰)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (см. ¹⁰¹)
$\text{H}^\cdot$	-2.30	$2.0 \cdot 10^9$	—	—	$3.5 \cdot 10^{10}$	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$	-1.18	$7.0 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^9$	$7.9 \cdot 10^8$	$8.0 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^8$	$3.2 \cdot 10^9$
$\text{CH}_3\text{C}^\cdot\text{HON}$	-1.25	$3.8 \cdot 10^8$	$9.0 \cdot 10^7$	$7.9 \cdot 10^7$	$6.5 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$	$8.0 \cdot 10^8$	$3.9 \cdot 10^9$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$	-1.39	$3.1 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^7$	$5.1 \cdot 10^7$	$8.0 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^9$	$3.3 \cdot 10^9$	$3.8 \cdot 10^9$	$5.0 \cdot 10^9$

Примечание. RNO — *N,N*-диметил-4-нитрозоанилин; NF — *анти*-5-нитро-2-фуральдоксим; PNAF — *n*-нитроацетофенон.

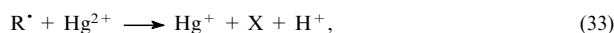
тельная часть констант определена не прямым методом, а получена из сравнения реакционной способности изучаемого соединения с известной реакционной способностью другого соединения, продукт восстановления которого обладает необходимыми для наблюдения оптическими характеристиками. Указанные трудности были учтены в работах^{104–106}. Авторы этих работ выполнили систематические исследования методом импульсного радиолиза реакционной способности атомов водорода и серии 1-гидроксиалкильных радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HONH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ в реакциях восстановления ионов Hg^{2+} и молекул I_2 . Указанные радикалы различаются по своим размерам и величинам известных восстановительных потенциалов. У выбранных реагентов (Hg^{2+} и I_2) наблюдаются существенные различия в структуре внешних сфер и электронного строения. Поэтому для них можно было ожидать проявления различий в механизме восстановления. Продукты восстановления соответствующих акцепторов радикалов (Hg^+ и I_2^-) обладают хорошими оптическими характеристиками, что позволяет с высокой точностью измерить константы скорости указанных реакций.

Были изучены кислые (рН 1.0–2.0, HClO_4) водные растворы $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и I_2 , содержащие добавки спиртов — метилового, этилового или изопропилового. В указанных условиях гидратированные электроны в реакции с H^+ давали атомы водорода:



последние, как и радикалы $\text{OH}\cdot$, вступали в реакцию типа (3) со спиртами, которые практически полностью переходили в спиртовые радикалы ($\text{R}\cdot$).

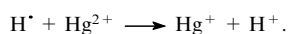
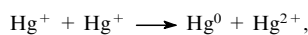
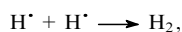
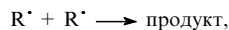
Далее спиртовые радикалы реагировали с ионами Hg^{2+} и с молекулами I_2 :



где $\text{X} = \text{CH}_2\text{O}$, CH_3CHO и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в случае CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ соответственно.

Скорость реакции спиртовых радикалов с ионами Hg^{2+} измеряли по появлению в спектрах полос поглощения с максимумами при $\lambda = 225$ и 255 нм, принадлежащими продукту реакции (33) — иону Hg^+ (см.^{107,108}). Реакцию с I_2 фиксировали по поглощению при $\lambda = 725$ нм продукта реакции (34) — анион-радикала I_2^- (см.^{109,110}).

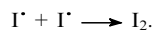
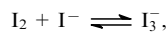
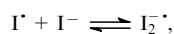
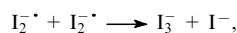
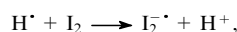
Данные об образовании катиона Hg^+ были проанализированы на основе схемы, включающей следующие реакции с известными константами скорости:^{9,96}



Константы скорости рекомбинации спиртовых радикалов равны $2.4 \cdot 10^9$, $1.5 \cdot 10^9$ и $1.1 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ для $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HONH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ соответственно.¹¹¹ В результате компьютерного моделирования для радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HONH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ получены следующие константы скорости реакции (33): $7.0 \cdot 10^8$, $3.8 \cdot 10^8$ и $3.1 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Таким образом, константы скорости реакции спиртовых радикалов с ионами Hg^{2+} уменьшаются в указанном ряду.

Аналогичный подход был использован для расчета констант скорости реакций (34) спиртовых радикалов с I_2 на

основании изучения кинетики появления поглощения I_2^- . При расчете учитывались следующие реакции:



В этом случае значения констант скорости прямых и обратных реакций и коэффициенты экстинкции реагентов и продуктов известны.^{109,110} Константы скорости восстановления иода в реакции (34) радикалами $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HONH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ равны $5.0 \cdot 10^9$, $6.5 \cdot 10^9$ и $8.0 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Таким образом, константы скорости реакций спиртовых радикалов с I_2 , в отличие от реакций с Hg^{2+} , увеличиваются в указанном ряду. Отметим также, что возрастание значений констант при увеличении размера радикала определенно указывает на то, что протекание реакций с их участием не контролируется диффузией.

Значения константы скорости реакций спиртовых радикалов, а также атомов водорода с I_2 тем выше, чем выше потенциалы восстановителя (см. табл. 7). Более того, наблюдается хорошая линейная зависимость $\lg k$ от величины восстановительного потенциала реагента (рис. 3, а). Поэтому можно сделать заключение, что эффективность внешнесферного переноса электрона от спиртовых радикалов на молекулы I_2 определяется их восстановительной мощностью. Интересно, что в этот ряд радикалов по механизму восстановления и по зависимости от величины потенциала хорошо вписывается и атом водорода.

Константы скорости реакций ионов Hg^{2+} с атомами водорода и спиртовыми радикалами возрастают при уменьшении размеров восстановителя (см. табл. 7). Поэтому можно предположить, что при взаимодействии радикалов $\text{R}\cdot$ с Hg^{2+} первоначально возникает короткоживущий комплекс $[\text{Hg}^{2+} \cdots \text{R}\cdot]$, далее происходит внутрисферный перенос электрона и разделение продуктов реакции. Заметим, что

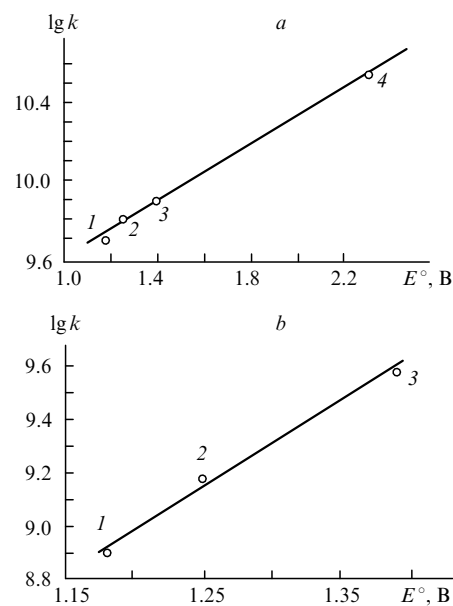


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от величины потенциала (E°) в реакциях радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (1), $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HONH}$ (2), $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ (3) и атома водорода (4) с I_2 (а) и с N,N -диметил-4-нитрозоанилином (б).

образование достаточно устойчивых комплексов в аналогичных реакциях характерно для многих, особенно переходных, металлов.^{2,3} Вследствие стерических затруднений, которые тем значительнее, чем больше размер радикала, скорость образования промежуточного комплекса должна лимитировать скорость восстановления, как это и наблюдается в экспериментах. Склонность переходных металлов к образованию при взаимодействии с атомами водорода неустойчивых гидридных комплексов в ряде случаев подтверждена экспериментально.^{1,2,53} Предполагают также, что реакции атомов водорода протекают с участием воды в гидратной оболочке иона; при этом может возникать промежуточная частица H_3O^+ , электрон от которой переходит на центральный ион металла.

Выводы, полученные при изучении реакционной способности спиртовых радикалов с ионом Hg^{2+} и с I_2 , можно распространить и на реакции этих радикалов с другими металлами и соединениями (см. табл. 7). Действительно, для ионов Cu^{2+} и Cr^{2+} , так же как и для Hg^{2+} , константы скорости реакций со спиртовыми радикалами систематически уменьшаются в ряду $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HOH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$, что также можно связывать со стерическими затруднениями при взаимодействии реагентов. Напротив, в реакциях с органическими соединениями (нитро- и нитрозобензол, RNO и NF) константы скорости увеличиваются в указанном ряду (см. табл. 7). Это обусловлено тем, что эффективность переноса электрона на молекулу органического соединения определяется величиной восстановительного потенциала радикала. Здесь так же, как это имело место для иода, наблюдается линейная зависимость логарифма констант скорости реакций от потенциала (см. рис. 3,б).

Однако вывод о внутрисферном механизме восстановления ионов переходных металлов Hg^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{2+} органическими радикалами не является всеобъемлющим, и его нельзя распространить на все другие ионы. Так, спиртовые радикалы восстанавливают катионы Fe^{3+} , при этом их реакционная способность возрастает в ряду $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HOH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ ($k = 8 \cdot 10^7$, $3.8 \cdot 10^8$ и $5.8 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно).⁹⁶ Это обстоятельство свидетельствует скорее в пользу механизма внешнесферного переноса электрона, при котором определяющей оказывается восстановительная способность радикала. Заметим, что реакции спиртовых и многих других органических радикалов с комплексами переходных металлов ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, IrCl_6^{2-} и др.) оказываются диффузионно-контролируемыми, значения их констант скорости достигают $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и мало зависят от типа используемого радикала-восстановителя.⁹⁶

Скорость реакций органических радикалов с кислородом также контролируется диффузией, и для них характерны значения констант $\sim 10^9 - 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Продуктами таких реакций являются радикалы $\text{RO}_2^\bullet$ или пероксид-радикалы $\text{O}_2^\bullet$. Реакции с H_2O_2 , напротив, очень медленные ($\sim 1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и, по-видимому, сопровождаются образованием радикалов $\text{OH}^\bullet$.

Подробно изучены реакции анион-радикала $\text{CO}_2^{\bullet-}$ с различными неорганическими и органическими соединениями. Восстановительный потенциал указанного анион-радикала составляет -1.9 В , и как восстановитель он заметно превосходит прочие радикалы, уступая только гидратированному электрону и атому водорода. Поэтому для него характерны реакции с различными соединениями, протекающие с переносом электрона, значения констант скорости которых близки к диффузионному пределу.⁹⁶

Сравнение восстановительных потенциалов ионов металлов в необычных степенях окисления и органических радикалов (см. табл. 5 и 7) показывает, что по своей восстановительной способности некоторые ионы металлов, напри-

мер Zn^+ , Cd^+ и др., превосходят органические радикалы. Поэтому в тех радиационно-химических реакциях, в которых они возникают одновременно (например, при восстановлении ионов металлов — Zn^{2+} , Cd^{2+} и др. — гидратированными электронами и при дегидрировании органических соединений по реакции (3)), органические радикалы восстанавливаются ионами металлов. В противоположность этому, при более высоких значениях потенциала иона металла (такие ионы, как Pb^+ , Hg^+ и, по-видимому, Pd^+ и Pt^+) радикалы восстанавливают ионы с образованием атомов металла.

В изученных реакциях актинидов с органическими радикалами последние проявляют восстановительные свойства.^{5, 112–115} Отметим, что сведения о реакционной способности органических радикалов с актинидами и о природе возникающих продуктов важны для оценки радиационно-химической стойкости органических экстрагентов, используемых в радиохимической промышленности, и для прогноза эффективности разделения актинидов. По данным работ^{112–115} скорость реакций радикалов $\text{COOH}^\bullet$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ и электронных аддуктов *o*-фенантролина, 2,2'-бипиридиния и ряда других с ионами актинидов достигает высоких значений и, скорее всего, контролируется диффузией. Это подтверждает расчет константы скорости диффузионного предела реакции Np^{VI} с $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ по уравнению Смолуховского.¹¹⁵ Рассчитанное теоретически значение оказалось достаточно близко к экспериментальному. Кроме того, было найдено, что энергии активации для реакции U^{VI} с электронными аддуктами *o*-фенантролина и 2,2'-бипиридиния равны 10 и 16.7 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Эти значения близки к энергии активации диффузии воды и характерны для реакций, скорость которых контролируется диффузией или приближается к диффузионному пределу.

Интересно отметить, что электронное строение органических радикалов существенно влияет на скорость их взаимодействия с актинидами. Найдено,¹¹⁶ что реакции восстановления ионов урана, нептуния, плутония и америция с *N*-аддуктами *o*-фенантролина и 2,2'-бипиридиния протекают значительно медленнее, чем реакции с соответствующими электронными аддуктами тех же соединений. Это объясняется тем, что электронный аддукт возникает в результате протонирования атомов азота в молекулах, а *N*-аддукт — при встраивании атома водорода в ароматические кольца. Поэтому в электронных аддуктах неспаренный электрон делокализован по ароматической π -системе, а в *N*-аддуктах сопряженная система нарушена вследствие образования радикала циклодиенильного типа. Перенос электрона от электронного аддукта происходит легче, чем от *N*-аддукта, из-за различия их электронных структур.

Таким образом, можно сделать вывод, что, по крайней мере для некоторых реакций восстановления с участием органических радикалов, окислительно-восстановительный процесс протекает по классической схеме, в соответствии с которой реакции осуществляются во внешней или во внутренней сфере. Для первого типа взаимодействие окислителя и восстановителя не является существенным в ходе переноса электрона и, скорее всего, не затрагивает координационные сферы реагентов. Для таких реакций, как было показано, можно наблюдать выраженную зависимость реакционной способности органических радикалов от их восстановительного потенциала. Необходимым условием протекания реакций второго типа оказывается наличие прочной связи между восстановителем и окислителем во время переноса электрона, что реализуется в результате образования промежуточного короткоживущего комплекса. В этом случае скорость переноса электрона лимитируется указанной стадией и в большой степени зависит от стерических факторов.

VII. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре результаты исследования ряда окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, инициированных действием ионизирующего излучения, свидетельствуют о том, что развитие этого направления весьма перспективно. Метод импульсного радиолиза предоставляет широкие возможности для изучения кинетики, механизма и природы короткоживущих интермедиатов быстропротекающих одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций. Уже в начале 1990-х годов был накоплен огромный материал по реакционной способности гидратированных электронов, атомов водорода, гидроксильных радикалов и радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ (см.⁸), разнообразных неорганических²³ и органических⁹⁶ радикалов, ионов металлов в необычных степенях окисления⁵¹ и актинидов.⁵ За прошедшие 15 лет получены новые данные, которые в значительной степени суммированы в этом обзоре. Из них в первую очередь следует отметить результаты исследования механизма окислительно-восстановительных процессов с участием галогенид-ионов. Впервые измерены значения констант скоростей и равновесий многих реакций, а также установлена склонность галогенов к образованию смешанных продуктов не только молекулярной, но и радикальной природы. Анион-радикал $\text{ClBr}^{\cdot-}$ — по-видимому, лишь первый представитель этого ряда. Исследования в этом важном не только для фундаментальной, но и прикладной химии направлении, несомненно, будут в дальнейшем продолжены.

По нашему мнению, до сих пор недостаточное внимание уделяется теоретическому анализу данных о реакционной способности разнообразных одноэлектронных окислителей и восстановителей радикальной природы по отношению к соединениям различных классов. Их обобщение, безусловно, окажется полезным для развития химической кинетики и углубления знаний о механизме химических реакций.

Литература

- А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов. *Импульсный радиолиз и его применение*. Атомная энергия, Москва, 1980
- Б.Г.Ершов. *Успехи химии*, **66**, 103 (1997)
- Б.Г.Ершов. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1** (1999)
- Б.Г.Ершов. *Журн. неорг. химии*, **4**, 644 (2002)
- А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.В.Гоголев. *Успехи химии*, **66**, 845 (1997)
- B.G.Ershov, M.Kelm, E.Janata, A.V.Gordeev. In *Proceedings of the 8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in Geosphere (MIGRATION'01)*. Bregenz, 2001. P. 140
- B.G.Ershov, M.Kelm, A.V.Gordeev, E.Janata. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1872 (2002)
- P.Wardman. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637 (1989)
- G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross, W.Tsang. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988)
- G.G.Jayson, B.J.Parsons, A.J.Swallow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 1597 (1973)
- B.G.Ershov, M.Kelm, A.V.Gordeev, E.Janata. *Radiat. Phys. Chem.* (2004) (in the press)
- В.М.Бяков, Ф.Г.Ничипоров. В кн. *Внутриреакторные химические процессы*. Энергоатомиздат, Москва, 1985. С. 111
- R.A.Robinson, R.H.Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London, 1955. P. 226
- S.Navaratnam, B.Parsons, F.J.Swallow. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 159 (1980)
- W.J.McElroy. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2435 (1990)
- J.P.Sweet, J.K.Thomas. *J. Phys. Chem.*, **68**, 1363 (1964)
- A.B.Gordeev, С.А.Кабакчи, Б.Г.Ершов, В.А.Гришкин, В.Л.Бугаенко. *Докл. АН СССР*, **296**, 1388 (1987)
- B.G.Ershov, M.Kelm, A.V.Gordeev, E.Janata. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 613 (2003)
- S.P.Mezyk, D.M.Bartels. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **91**, 3127 (1995)
- V.Nagarajan, R.F.Fessenden. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2330 (1985)
- L.Raphael. In *Bromine Compounds Chemistry and Applications*. (Eds D.Price, B.Iddon, B.J.Wakefield). Elsevier, New York, 1988. P. 369
- D.Zehavi, J.Rabani. *J. Phys. Chem.*, **76**, 312 (1972)
- P.Neta, R.E.Huie. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027 (1988)
- B.G.Ershov, M.Kelm, E.Janata, A.V.Gordeev. *Radiochem. Acta*, **90**, 617 (2002)
- S.Sunder, H.Christensen. *Nucl. Technol.*, **104**, 403 (1993)
- M.Kelm, E.Bohnert. *Nucl. Technol.*, **129**, 119 (2000)
- M.Kelm, E.Bohnert. *Nucl. Technol.*, **129**, 123 (2000)
- M.Schoneshofer, A.Henglein. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **73**, 289 (1969)
- M.Schöneshofer. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 505 (1969)
- M.S.Matheson, W.A.Mulac, J.L.Weeks, J.Rabani. *J. Phys. Chem.*, **70**, 2092 (1966)
- B.Cercek, M.Ebert, L.W.Gilbert, A.J.Swallow. *Pulse Radiolysis*. Academic Press, London; New York, 1965. P. 83
- B.G.Ershov, A.V.Gordeev, E.Janata, M.Kelm. *Mendeleev Commun.*, 149 (2001)
- G.Zimmerman, F.C.Strong. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2063 (1957)
- T.X.Wang, M.D.Kelley, J.N.Cooper, R.C.Beckwith, D.W.Margerum. *Inorg. Chem.*, **33**, 5872 (1994)
- U.K.Klaning, T.Wolf. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **89**, 243 (1985)
- B.G.Ershov, E.Janata, M.Kelm, A.V.Gordeev. *Mendeleev Commun.*, 55 (2002)
- D.M.Stanbury. *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 69 (1989)
- K.Hasegawa, P.Neta. *J. Phys. Chem.*, **82**, 854 (1978)
- H.M.Khan, W.L.Waltz, R.J.Woods. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part C, Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 41 (1986)
- B.J.Parsons, M.Al-Hakim, G.O.Phillips, A.J.Swallow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1575 (1986)
- A.Harriman, P.Neta, M.C.Richoux. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3444 (1986)
- R.E.Huie, P.Neta. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1193 (1986)
- P.Hambright, P.Neta, M.C.Richoux, Z.Abou-Gamza, A.Harriman. *J. Photochem.*, **36**, 255 (1987)
- S.V.Jovanovic, A.Harriman, M.G.Simic. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1935 (1986)
- M.Bonifacic, K.-D.Asmus. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1805 (1986)
- X.Shen, J.Lind, G.Merenyi. *J. Phys. Chem.*, **91**, 4403 (1987)
- H.M.Novais, S.Steenken. *J. Phys. Chem.*, **91**, 426 (1987)
- M.Brandys, R.E.Sassoon, J.Rabani. *J. Phys. Chem.*, **91**, 953 (1987)
- Z.B.Alfassi, A.Harriman, R.E.Huie, S.Mosseri, P.Neta. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2120 (1987)
- Z.B.Alfassi, R.E.Huie, S.Mosseri, P.Neta. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3888 (1987)
- G.V.Buxton, Q.G.Mulazzani, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 1055 (1995)
- Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, Г.В.Ионова, В.И.Спицын. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1363 (1986)
- Б.Г.Ершов. *Успехи химии*, **50**, 2137 (1981)
- G.V.Buxton. *Radiation Chemistry. Principles and Applications*. (Eds M.A.J.Rogers, M.Farhataziz). VCH, New York, 1987
- B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein, A.Fojtic. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4589 (1993)
- E.Janata, A.Henglein, B.G.Ershov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10888 (1994)
- Б.Г.Ершов, Э.Яната. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2367 (1999)
- M.Mostafavi, S.Remita, M.O.Delcourt, J.Belloni. *J. Chim. Phys.*, **93**, 1828 (1996)
- S.Remita, M.Mostafavi, M.O.Delcourt. *J. Chim. Phys.*, **93**, 1837 (1996)
- O.Platzer, J.Amblard, J.L.Marignier, J.Belloni. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2334 (1992)

61. J.Amblard, O.Platzer, J.Ridard, J.Belloni. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2341 (1992)
62. M.Mostafavi, M.O.Delcourt, J.Belloni. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 54 (1994)
63. S.Kapoor, D.Lawless, P.Kennepohl, D.Meisel, N.Serpone. *Langmuir*, **10**, 3018 (1994)
64. D.Lawless, S.Kapoor, P.Kennepohl, D.Meisel, N.Serpone. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9619 (1994)
65. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7619 (1994)
66. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10891 (1994)
67. Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **30**, 171 (1996)
68. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 59 (1996)
69. Б.Г.Ершов, Э.Яната. *Химия высоких энергий*, **33**, 89 (1999)
70. A.K.Pikaev, A.V.Gogolev, V.P.Shilov, A.M.Fedoseev. *Isotopenpraxis*, **26**, 465 (1990)
71. A.K.Pikaev, A.V.Gogolev, V.P.Shilov, A.M.Fedoseev. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 531 (1991)
72. А.К.Пикаев, А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Химия высоких энергий*, **28**, 302 (1994)
73. A.M.Koules-Pujo, D.Folcher. *Nouv. J. Chim.*, **6**, 571 (1981)
74. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **32**, 121 (1990)
75. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Докл. АН СССР*, **260**, 1407 (1981)
76. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1947 (1980)
77. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 28 (1990)
78. А.К.Пикаев, Г.Н.Пирогова, И.М.Косарева, А.В.Гоголев, В.П.Шилов. *Химия высоких энергий*, **37**, 90 (2003)
79. В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **16**, 468 (1982)
80. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **32**, 123 (1990)
81. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **25**, 472 (1991)
82. В.П.Шилов, А.В.Гоголев, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 114 (1994)
83. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **30**, 761 (1988)
84. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 456 (1986)
85. В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **27**, 127 (1985)
86. Ch.Lierse, K.H.Schmidt, J.C.Sullivan. *Radiachim. Acta*, **44/45**, 71 (1988)
87. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 20 (1989)
88. А.В.Гоголев, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **21**, 478 (1987)
89. A.V.Gogolev, I.E.Makarov, A.K.Pikaev. In *Proceedings of the Vth Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. (Ed. P.Hedvig). Akademia Kiado, Budapest, 1987. P. 161
90. A.V.Gogolev, V.P.Shilov, A.M.Fedoseev, A.K.Pikaev. *Mendeleev Commun.*, 155 (1993)
91. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **31**, 124 (1989)
92. C.Lierse, J.C.Sullivan, K.H.Schmidt. *Inorg. Chem.*, **26**, 1408 (1987)
93. А.В.Гоголев, А.М.Федосеев. В кн. *Тез. докл. 1-ой Московской конференции по радиохимии*. ИФХ РАН, Москва, 1986. С. 23
94. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1248 (1987)
95. W.A.Mulac, S.Gordon, K.H.Schmidt, D.Wester, J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **23**, 1639 (1984)
96. B.Ross, P.Neta. *Natl. Stand. Ref. Data Ser.*, 70 (1982)
97. M.Freiberg, D.Meyerstein. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1825 (1980)
98. M.Freiberg, W.A.Mulac, K.H.Schmidt, D.Meyerstein. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1838 (1980)
99. H.Cohen, D.Meyerstein. *Inorg. Chem.*, **13**, 2434 (1974)
100. J.H.Baxendale, A.A.Khan. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 11 (1969)
101. C.L.Greenstock, I.Dunlop. *Radiat. Res.*, **56**, 428 (1973)
102. G.E.Adams, R.L.Willson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 719 (1973)
103. K.D.Asmus, G.Beck, A.Henglein, A.Wigger. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **70**, 869 (1966)
104. B.G.Ershov, E.Janata. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 195 (2003)
105. B.G.Ershov, E.Janata. *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 55 (2004)
106. B.G.Ershov, E.Janata, A.V.Gordeev. *Mendeleev Commun.* (2) (2004) (in the press)
107. S.Fujita, H.Horii, S.Taniguchi. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2868 (1973)
108. S.Fujita, H.Horii, T.Mori, S.Taniguchi. *J. Phys. Chem.*, **79**, 960 (1975)
109. H.A.Schwarz, B.H.J.Bielski. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1445 (1986)
110. A.J.Elliott. *Can. J. Chem.*, **70**, 1658 (1992)
111. M.S.Alam, B.S.M.Rao, E.Janata. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2622 (2001)
112. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **30**, 388 (1996)
113. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 94 (1994)
114. C.C.Pippin, G.R.Choppin, D.Meisel, J.C.Sullivan. *J. Less-Common Met.*, **149**, 193 (1989)
115. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 402 (1994)
116. J.Teply, I.Janovsky, R.Mehnert, O.Brede. *Radiat. Phys. Chem.*, **12**, 169 (1980)

KINETICS, MECHANISM AND INTERMEDIATES OF SOME RADIATION-INDUCED REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

B.G.Ershov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

The results of pulse radiolysis studies of the kinetics and mechanism of fast single-electron redox reactions of halide ions, metal ions, actinides and other compounds with hydrated electrons, hydroxyl and other radicals and hydrogen atoms and the properties of intermediates formed in these reactions are analysed. The oxidation of a mixture of chloride and bromide ions yields mixed radical anions $\text{ClBr}^{\cdot-}$. Data on the formation of metal atoms and ions in unusual and unstable oxidation states by the reduction of metal ions in aqueous solutions and on the reactions involving such ions are presented. It is shown that the reduction of compounds in aqueous solutions with organic radicals takes place through electron transfer in the outer or inner sphere.

Bibliography — 116 references.

Received 3rd July 2003