

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

В. Н. Серова

ФОТОХИМИЯ

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

В. Н. Серова

ФОТОХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 541.14(075.8)
ББК 24.5я73
С32

Автор:

Серова Валентина Николаевна — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов факультета технологии, переработки и сертификации пластмасс и композитов Института полимеров Казанского национального исследовательского технологического университета.

Рецензенты:

Фишман А. И. — профессор, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Института физики Казанского федерального университета;

Строганов В. Ф. — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и инженерной экологии в строительстве Института строительных технологий и инженерно-экологических систем Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Серова, В. Н.

С32 Фотохимия : учебное пособие для вузов / В. Н. Серова. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 157 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-14022-4

Курс состоит из двух частей. Первая часть содержит основные понятия и законы фотохимии, объяснение энергетических уровней молекул и основных типов электронных переходов, включая такие фотофизические процессы, как лазерное излучение, а также сведения о структурных факторах, обуславливающих способность органических молекул поглощать те или иные световые лучи. Вторая часть курса посвящена фотохимическим реакциям: описанию их стадий, особенностей и типов, а также примерам и практическому применению.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям.

УДК 541.14(075.8)
ББК 24.5я73

ISBN 978-5-534-14022-4

© Серова В. Н., 2021
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Предисловие	6
-------------------	---

Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

Тема 1. Фотохимия как наука.....	11
1.1. Общие представления	11
1.2. Развитие и значение фотохимии как науки	13
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>15</i>
Тема 2. Природа и свойства света	16
2.1. Волновая теория света	16
2.2. Свет и цвет.....	21
2.3. Квантовая теория света	25
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>26</i>
Тема 3. Законы взаимодействия света с веществом	27
3.1. Основные законы фотохимии.....	27
3.2. Законы поглощения света веществом.....	31
3.2.1. Закон Бугера — Ламберта.....	31
3.2.2. Закон Бера.....	33
3.2.3. Закон Бугера — Ламберта — Бера (основной закон светопоглощения)	34
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>38</i>
Тема 4. Энергетические уровни молекул и основные типы электронных переходов	39
4.1. Современная теория строения атома	39
4.2. Схема энергетических уровней и основные типы электронных переходов.....	41
4.3. Превращения возбужденной молекулы	45
4.3.1. Безызлучательные фотофизические процессы	45
4.3.2. Излучательные процессы.....	47
4.4. Основные положения, определяющие возникновение и дезактивацию электронно-возбужденных состояний молекул	52

<i>Контрольные вопросы и задания</i>	53
Тема 5. Источники света	54
5.1. Тепловые источники света	54
5.2. Люминесцентные источники света	55
5.2.1. Газоразрядные лампы	55
5.2.2. Люминесцентные лампы	59
5.2.3. Светодиоды	61
5.2.4. Лазеры	63
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	67
Тема 6. Поглощение света и химическая структура молекул	69
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	78
Задачи	79
Примеры заданий на практических занятиях	80

Часть II ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Тема 1. Стадии, особенности и классификация фотохимических реакций	87
1.1. Стадии фотохимических реакций.....	87
1.2. Принципиальные особенности фотохимических реакций.....	89
1.3. Классификация фотохимических реакций.....	90
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	93
Тема 2. Фотоокисление и фотовосстановление (фотоперенос электрона)	94
2.1. Общие представления	94
2.2. Реакции с участием комплексов с переносом заряда	95
2.3. Отрыв атомов водорода	96
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	98
Тема 3. Фотоприсоединение	99
3.2. Фотодимеризация	101
3.2.1. Общие представления.....	101
3.2.2. Фотолитография	104
3.3. Фотогидратация	106
3.4. Другие реакции фотоприсоединения	107
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	107
Тема 4. Фотозамещение (фотогалогенирование)	109
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	112

Тема 5. Фотоперегруппировка.....	113
5.1. Фотоизомеризация	113
5.2. Фотореакция Фриса.....	117
5.3. Фототауметомеризация	120
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>121</i>
Тема 6. Фотохромизм. Фотохромные материалы	122
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>124</i>
Тема 7. Фотодиссоциация	125
7.1. Условие и механизм фотодиссоциации	125
7.2. Реакции фотовозбужденных карбонильных групп	128
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>131</i>
Тема 8. Фотосенсибилизированные реакции.....	132
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>134</i>
Тема 9. Фотоиницированная полимеризация	135
9.1. Механизмы фотополимеризации	135
9.2. Фотополимеризующиеся композиции	140
9.3. Лазерная стереолитография	142
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>144</i>
Тема 10. Фотохимические синтезы в промышленности... 	146
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>149</i>
Тема 11. Фотохимические превращения полимеров.....	150
11.1. Реакции фотодеструкции и фотоструктурирования полимеров.....	150
11.2. Фотостабилизация полимеров	152
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>154</i>
Библиографический список	156

Предисловие

Фотохимия (от греч. *photos* — свет) — наука о химических превращениях веществ под действием света. Под воздействием света протекают многие химические процессы, начиная с фотосинтеза в зеленых листьях растений и классического фотографического процесса.

К настоящему времени фотоиндуцированные реакции нашли успешное практическое применение как эффективный промышленный способ получения низкомолекулярных органических веществ и полимеров. В промышленном масштабе применяются цепные радикальные реакции с фотохимической начальной стадией — фотохлорирование и фотосульфохлорирование парафинов. В крупнотоннажных производствах внедрены и такие экономически эффективные процессы, как фотонитрозирование циклогексана, используемого для производства полиамидного волокна. Фотополимеризацию применяют для промышленного получения оптически однородных изделий и некоторых стереорегулярных полимеров.

Большое распространение получила фотополимеризация в тонких пленках с целью отверждения покрытий и изготовления сверхминиатюрных микросхем. Фотополимеризация — важная фотохимическая реакция, широко используемая в современной полиграфии для изготовления печатных форм, а также при печати красками и отделке полиграфической продукции лаками ультрафиолетового отверждения. Эта реакция лежит в основе изготовления полимерных изделий из жидких фотополимеризующихся композиций.

Чтобы понять сущность фотохимических реакций важно изначально изучить природу света, основные законы его взаимодействия с веществом и т. д. С этих позиций разработана структура курса, который состоит из двух частей. В первой части, включающей 6 тем, изложены основные понятия и законы фотохимии, объясняются энергетические уровни молекул и основные типы электронных переходов, фотофизические процес-

сы, включая лазерное излучение, приведены источники света для проведения фотохимических исследований, а также структурные факторы, обуславливающие способность органических молекул поглощать те или иные световые лучи.

Вторая часть курса состоит из 10 тем, в которых описаны основные стадии, типы, особенности и примеры фотохимических реакций, имеющих наиболее важное практическое значение. Кроме того, в ней дается представление о фоточувствительных полимерных материалах, прогрессивной технологии быстрого и точного получения полимерных изделий любой конфигурации — лазерной стереолитографии, которая наряду с фотохимией включает лазерную технологию, оптическое сканирование и программное обеспечение, о фотохромных материалах и примерах фотохимического синтеза в промышленности.

В результате освоения фотохимии обучающийся должен **знать**

- корпускулярно-волновые свойства света,
- законы, описывающие взаимодействие света с веществом,
- классификацию и особенности фотохимических реакций в сравнении с «темновыми» реакциями,
- фотохимические реакции и процессы, важные для практического применения;

уметь

- разбираться в основных типах электронных переходов в атомах и молекулах,
- привести примеры различных типов фотохимических реакций,
- объяснить особенности и классификации фотохимических реакций,
- оценивать практическое применение фотохимических реакций в современных технологиях;

владеть

- основными понятиями в области фотохимии,
- основными понятиями, связанными с фотохимическими реакциями, применяемыми в современных технологиях.

За основу пособия приняты тексты лекций автора по дисциплине «Фотохимии светочувствительных систем», изданные в 2002 г. в Казанском государственном технологическом университете. Они были составлены при использовании переводных изданий 60—90 гг. XX в. — «Введение в фотохимию

органических соединений» под ред. Г. О. Беккера, «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений» А. Н. Теренина, «Молекулярная фотохимия» Н. Турро, «Фотохимия» Д. Калверта и Д. Питтса и других, предназначенных для специалистов в области фотохимии, но отнюдь не для студенческой аудитории.

В последние годы стали появляться учебные пособия, включающие те или иные фотохимические понятия. Однако они рассчитаны, главным образом, на студентов физических факультетов университетов и сложны для обучающихся по направлениям, связанным с физической химией, химией высокомолекулярных соединений, технологией пластических масс и т. п. В этой связи цель данного курса — изложить необходимый непростой материал как можно более доступно. Автор надеется, что справился с поставленной задачей. Курс разработан на основе собственного многолетнего преподавательского опыта автора, что обусловило логику его построения и позволило составить контрольные вопросы, задачи и задания для практических занятий. Замечания и конструктивные предложения по усовершенствованию курса будут приняты автором с благодарностью.

Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

И ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ



Тема 1

ФОТОХИМИЯ КАК НАУКА

1.1. Общие представления

Фотохимия (от греч. *photos* — свет) — наука о химических превращениях веществ под действием света, то есть фотохимические реакции имеют место, когда вся необходимая для превращения энергия подводится к веществу в форме света. При этом молекула переходит в новое электронно-возбужденное состояние, которое существенно отличается от ее равновесного основного состояния. Такие электронно-возбужденные состояния имеют другую электронную структуру и более высокую энергию, поэтому их реакционные способности отличаются от равновесных.

У каждого соединения существует одно основное состояние, а электронно-возбужденных состояний может быть несколько. Поэтому число фотохимических реакций больше числа так называемых темновых реакций. Под *темновыми реакциями* фотохимии понимают обычные термические реакции, протекающие в основном состоянии.

Фотохимические реакции отличаются селективностью (от лат. *selectio* — выбор, отбор), то есть избирательностью. Это позволяет осуществлять промышленный синтез веществ, которые сложно или невозможно получить под действием температуры и других источников энергии. Поглощенная веществом световая энергия может превышать энергию диссоциации химических связей в органических молекулах, включая полимеры.

С фотохимическими реакциями сходны радиационно-химические реакции, которые протекают при поглощении веществом излучения более высоких энергий, порядка 10^6 кДж/моль. Без фотохимических и радиационно-химических реакций была бы невозможна жизнь на Земле.

Основой всех биологических процессов на Земле является фотосинтез — глобальный, фундаментальный и уникальный

биологический процесс, история изучения которого связана с именем английского химика Дж. Пристли¹.

По мнению К. А. Тимирязева², Дж. Пристли шел к открытию фотосинтеза целенаправленно: «Каким образом атмосферный воздух, который постоянно портится, в течение несметных веков не утратил своей способности поддерживать жизнь и горение? Дж. Пристли приходит к заключению, что на поверхности нашей планеты должен существовать какой-то регулирующий процесс, обратный дыханию и горению, улучшающий воздух...». Первоначально он предположил, что эти функции способна выполнять вода океана и провел эксперименты по улучшению «испорченного воздуха» встряхиванием его с водой. Это не привело к желаемому результату, но подсказало Дж. Пристли насыщать воду углекислотой, что послужило началом производства газированных вод, выпуск которых в наше время достиг огромных масштабов. В 1771 г. Дж. Пристли провел свои исторические эксперименты с мятой (рис. 1.1).

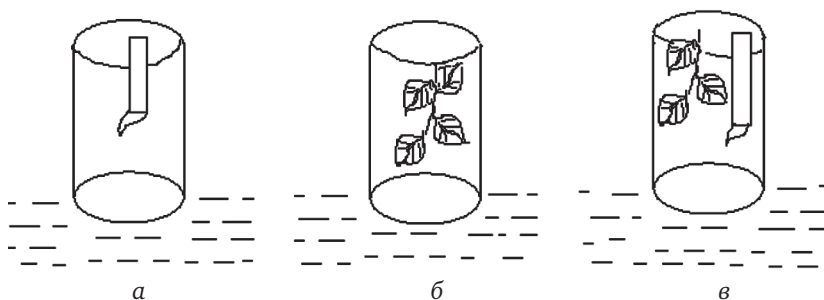


Рис. 1.1. Исторические эксперименты Дж. Пристли:

а — огарок погас над водой; б — мята над водой; в — огарок горит

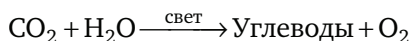
К. А. Тимирязев так описывал открытие фотосинтеза: «Под опрокинутый над водою стеклянный цилиндр Пристли поместил зажженный огарок; через несколько минут он погас, тогда

¹ Джозеф Пристли (1733—1804 гг.) — выдающийся английский естествоиспытатель и философ, известный трудами по химии, электричеству, оптике, истории, педагогике и другим наукам. Он открыл кислород, ему первому удалось получить азот, аммиак, углекислый газ и другие газы.

² Климент Аркадьевич Тимирязев (1843—1920 гг.) — русский естествоиспытатель, специалист по физиологии растений, крупный исследователь фотосинтеза, один из первых в России пропагандистов идей Дарвина об эволюции, популяризатор и историк науки.

Пристли просунул под цилиндр пучок свежесорванной травы (мяты) и оставил его там на несколько дней. По прошествии этого времени огарок, внесенный в этот сосуд, уже мог вновь гореть, а мышь дышать». Так Дж. Пристли обнаружил способность растений «исправлять воздух, испорченный горением свечей».

При фотосинтезе в зеленых листьях растений под воздействием видимого света из углекислого газа и воды образуются органические продукты (углеводы), которые служат источником энергии для всех живых организмов, и выделяется молекулярный кислород:



Это реакция фотосинтеза, имеющая исключительно важное значение. По выражению В. И. Вернадского,¹ «Весь кислород земного шара есть продукт зеленых растений». Ю. Майер² писал: «Мир растений образует резервуар, в котором закрепляются и накапливаются солнечные лучи — источник экономических благ, с которым связано физическое существование человеческого рода». Поверхность Земли ежегодно поглощает $7 \cdot 10^{22}$ ккал солнечной энергии, под действием которой растения усваивают $3,5 \cdot 10^{14}$ кг углекислого газа и в результате фотосинтеза выделяют в атмосферу $2,5 \cdot 10^{14}$ кг кислорода.

1.2. Развитие и значение фотохимии как науки

Первый период развития фотохимии (с 1850 по 1920 гг.) ознаменовался открытием многих фотохимических реакций. Однако в те времена еще не было ни общей теории фотохимических превращений, ни практического использования полученных результатов. Знания в этой области были только чисто эмпирическими (от греч. *empeirikos* — полученный из опыта). Интерес к фотохимии тогда проявился как к новому направле-

¹ Владимир Иванович Вернадский (1863—1945 гг.) — российский и советский ученый-естествоиспытатель, мыслитель и общественный деятель, основоположник учения о биосфере, оболочке Земли, строение и организованность которой обусловлены жизнедеятельностью организмов.

² Юлиус Майер (1814—1878 гг.) — выдающийся немецкий естествоиспытатель и врач, одним из первых открывший фундаментальный закон природы — закон сохранения и превращения энергии.

нию в синтетической органической химии. В этих работах свет использовался как реагент для получения продуктов, которые не удавалось синтезировать с помощью известных тогда методов органической химии.

Второй период развития фотохимии (1920—1950 гг.) связан с квантовыми представлениями о природе света, квантовой механикой молекул, развитием спектроскопии и т. д.

На основе квантовых представлений о строении вещества были достигнуты определенные успехи в количественном объяснении фотохимических реакций.

Третий период (начиная с 1950-х гг.) характеризуется интенсивным развитием фотохимии по нескольким направлениям:

- изучение механизмов фотохимических реакций;
- развитие методов фотохимического синтеза новых веществ; поиск практического применения фотохимии в системах регистрации информации, полиграфическом производстве, квантовой электронике, запасании солнечной энергии и т.д.;
- обнаружение новых фотохимических реакций (фотоиндуцированной полимеризации и т. д.).

Успехи в развитии фотохимии в 1960—1980-е гг. обусловлены в значительной степени достижениями в области техники эксперимента, электроники, открытием лазеров и т. д. Это позволило сформулировать теоретические основы фотохимии, общие подходы к исследованию фотохимических реакций, количественную теорию фотопроцессов в жидких и других фазах.

Независимо от фотохимии развивалась фотографическая химия, которая не рассматривалась как ее отдельная и прикладная область. Она изучает химические и фотохимические явления, происходящие при различных фотографических процессах.

Фотохимия, будучи самостоятельной научной дисциплиной, представляет собой типичную пограничную науку, простирающуюся от физики до биохимии и техники. Развитие фотохимии продолжается. Наибольшее практическое значение фотохимии проявляется в следующих областях:

- в биофотохимии (без фотохимических реакций невозможен синтез в растениях углеводов из углекислого газа и воды, имеющий фундаментальное значение для всех живых существ);
- в фотохимии атмосферы (в связи с загрязнением воздуха, в значительной степени вызванным сложными фотохимическими реакциями органических соединений с неорганиче-

скими кислородными соединениями, эти исследования имеют большое значение для будущего человечества, так как до сих пор неясно, какие изменения в составе атмосферы, вызывающие изменения в пропускании ею солнечного света, совместимы с жизнью на Земле);

— в записи информации фотохимическими способами (научно-технический прогресс неразрывно связан с необходимостью накапливать краткосрочную и долгосрочную информацию и извлекать ее из памяти для управления техническим и общественным прогрессом);

— в гелиоэнергетике (солнечной энергетике) — виде энергетике, основанном на применении непосредственно излучения Солнца для получения какого-либо вида энергии, поскольку данный источник энергии практически неисчерпаем и является экологически чистым, то есть не выделяющим вредных отходов;

— в химической технологии (фотохимические методы, с помощью которых можно избирательно подводить энергию и использовать ее в химических превращениях, играют важную роль в химическом производстве, так как с помощью фотохимических методов можно решать проблему создания экологически чистого и безотходного производства многих веществ).

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте определение и сущность фотохимии.
2. Что фотохимики понимают под темновыми реакциями?
3. В чем состоит особенность фотохимических реакций?
4. Что понимают под фотосинтезом, и кто его открыл?
5. Напишите реакцию фотосинтеза.
6. Чем был вызван интерес к фотохимии на первом этапе ее развития как науки?
7. С чем связаны успехи в количественной интерпретации фотохимических реакций в первой половине XX века?
8. Перечислите направления, по которым происходило развитие фотохимии во второй половине XX в.
9. Как способствовали развитию фотохимии достижения в 60—80-х гг. XX в. в области техники эксперимента и электроники?
10. Назовите основные области, в которых фотохимические процессы имеют наибольшее практическое значение.

Тема 2

ПРИРОДА И СВОЙСТВА СВЕТА

2.1. Волновая теория света

Свет в соответствии с волновой теорией — это вид энергии, часть электромагнитного излучения. Электромагнитным излучением называют процесс возбуждения в окружающем пространстве электромагнитных волн. Электромагнитные волны — это распространяющиеся в пространстве электрические и магнитные поля. Свет — это электромагнитные волны (рис. 2.1).

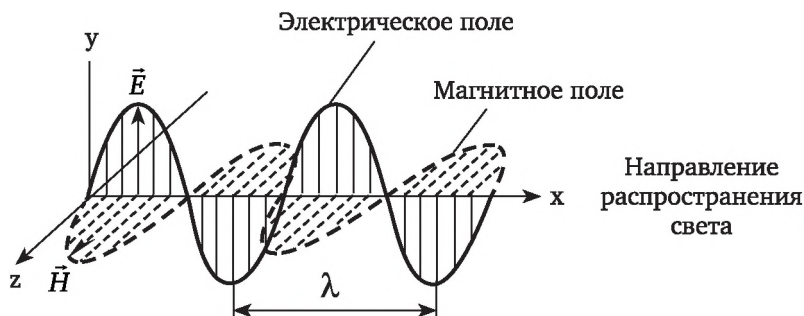


Рис. 2.1. Свет — это электромагнитные волны

\vec{E} и \vec{H} — векторы напряженности электрического и магнитного полей поперечной плоской электромагнитной волны, показанной на рис. 2.1. В вакууме или изотропной среде они колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях и перпендикулярны направлению распространения электромагнитной волны. Время, за которое совершается одно полное колебание вектора, называется *периодом колебаний* (T).

Различные виды электромагнитного излучения характеризуются либо длиной волны, либо частотой излучения.

Длина волны (λ) — это расстояние, на которое распространяется волна за время T (расстояние между двумя любыми соответственными точками электромагнитной волны — максимумами или минимумами, измеряемое вдоль направления распространения).

Частота (ν) — это число колебаний вектора за единицу времени:

$$\nu = 1/T.$$

Единицы измерения в фотохимии: λ — нм и мкм, ν — с⁻¹ или Гц.

Интенсивность электромагнитной волны равна энергии, переносимой волной за единицу времени сквозь единицу площади поверхности, расположенной перпендикулярно к направлению распространения волны.

Электромагнитные волны называют *монохроматическими* (от греч. *monos* — один; *chroma* — цвет, дословно «одноцветный»), если их векторы совершают гармонические колебания одинаковой частоты, подобно электромагнитной волне, изображенной на рис. 2.1.

Длина волны и частота связаны обратно пропорциональной зависимостью:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ или } \lambda = \frac{v}{\nu},$$

где c — скорость распространения света в вакууме; v — скорость распространения света в среде.

Все электромагнитные излучения в вакууме распространяются с одинаковой скоростью: $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Число электромагнитных волн, приходящееся на единицу длины в 1 см, называется *волновым числом* ($\bar{\nu}$):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

На рис. 2.2 показаны общий спектр электромагнитного излучения (шкала электромагнитных волн) и происхождение его разных видов. Спектр электромагнитного излучения дает примерное представление о границах между различными видами электромагнитных волн.

СВЕТ

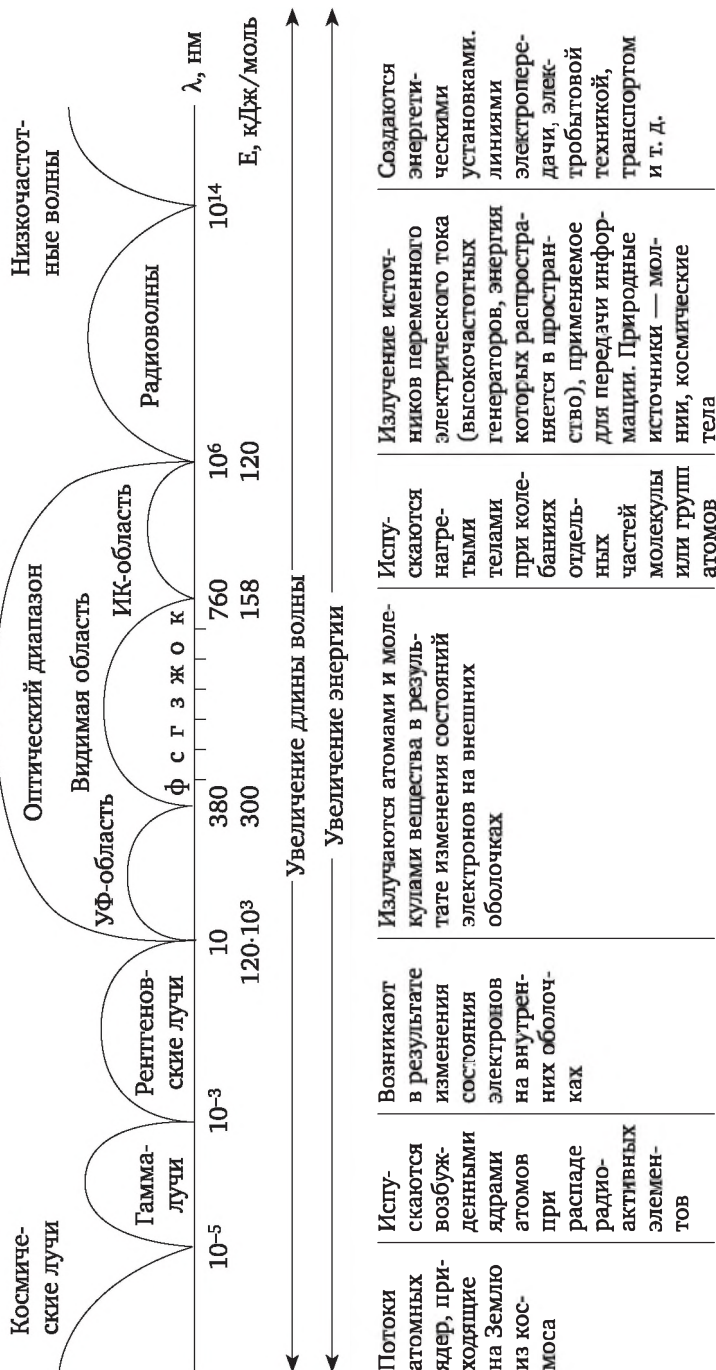


Рис. 2.2. Общий спектр электромагнитного излучения (шкала электромагнитных волн)

В центре спектра электромагнитного излучения находится видимая область, а слева и справа от нее — соответственно ультрафиолетовая (УФ) и инфракрасная (ИК) области. Чем больше значение λ , тем реже колебания электромагнитных волн и меньше их энергия. Поэтому увеличение энергии электромагнитных волн на рис. 2.2 происходит справа налево, а не наоборот, как в случае λ . В этой связи приставки «ультра» (от лат. *ultra* — более, сверх) и «инфра» (от лат. *infra*) означают соответственно «ниже, под» и «более, сверх».

Участок спектра, включающий УФ, видимую область и ИК область, называют *оптическим диапазоном*. Излучение в этом диапазоне ($\lambda = 10 \div 10^6$ нм) называют светом (первоначальное понятие света относится только к видимой области). Следовательно, в соответствии с волновой теорией, свет — это электромагнитное излучение в УФ, видимой и ИК области спектра.

УФ- и ИК-диапазоны условно делят на поддиапазоны. Так, весь УФ-диапазон подразделяют на два поддиапазона: ближний ($\lambda = 200 \div 400$ нм) и дальний, или вакуумный ($\lambda = 10 \div 200$ нм). Последний так назван, поскольку интенсивно поглощается атмосферой и распространяется только в вакуумированных камерах. В то же время существует деление УФ-диапазона на поддиапазоны А, В и С по степени воздействия излучения на биологические объекты:

— УФА ($\lambda = 320 \div 400$ нм) — длинноволновый, или мягкий, относительно безопасный, так как его проникновение в глубинные слои живых тканей минимально, а при умеренном применении он не только не наносит вреда организму, но и укрепляет иммунитет, способствует выработке витамина D, улучшает состояние кожи;

— УФВ ($\lambda = 280 \div 320$ нм) — средневолновый, вызывающий фотобиологические процессы в верхних слоях живых тканей (загар кожи, а также ожог кожи, роговицы и хрусталика);

— УФС ($\lambda = 200 \div 280$ нм) — коротковолновый, самый опасный, способный достаточно глубоко проникать в живые ткани, вызывая рак кожи и меланому, а также необратимый ожог сетчатки.

Излучение поддиапазона УФА слабо поглощается атмосферой, поэтому радиация, достигающая поверхности Земли, в значительной степени содержит ближний УФА и в небольшой доле УФВ. Практически весь поддиапазон УФС и приблизительно 90 % УФВ поглощаются озоном, а также водяным паром,

кислородом и углекислым газом при прохождении солнечного света через земную атмосферу.

Коротковолновые УФ-кванты обладают энергией, сопоставимой с энергией ковалентных связей. Поэтому такое излучение может разорвать ковалентные связи и ионизировать молекулы. Этим обусловлено повреждающее действие жесткого УФ излучения на органические соединения, в том числе и полимеры.

ИК-волны воспринимаются человеческим организмом как тепло. Теоретически обозначены три волновых ИК-поддиапазона:

- ближний ($\lambda = 760 \div 1300$ нм) излучает минимум тепла;
- средний ($\lambda = 1300 \div 3000$ нм), в котором уровень излучаемого тепла относительно невысок;
- дальний ($\lambda = 3000 \div 10^6$ нм или 0,003—1 мм), где излучается максимум тепла.

ИК-лучи применяются в различных сферах. Среди наиболее известных устройств — датчики тепла, тепловизоры, оборудование ночного видения и т. д. ИК-свет используется коммуникационным и сетевым оборудованием в рамках проводных и беспроводных операций. Пульты дистанционного управления оснащаются системой ИК-связи ближнего действия, где сигнал передается через ИК-светодиоды. Примером является такая бытовая техника, как телевизоры, кондиционеры, проигрыватели. ИК-светом передаются данные по волоконно-оптическим кабельным системам. Кроме того, излучение ИК-диапазона активно используется исследовательской астрономией для изучения космоса. Именно благодаря ИК-радиации удастся обнаруживать невидимые глазу человека космические объекты.

На целый ряд поддиапазонов подразделяются и радиоволны. При этом поддиапазоны от дециметровых до миллиметровых волн вследствие их очень высокой частоты называют сверхвысокими частотами (СВЧ).

Видимая область спектра делится на семь различных спектральных цветов — семь цветов радуги, которые на рис. 2.2 обозначены буквами *к о ж з г с ф* (каждый охотник желает знать, где сидит фазан), где *к* — красный, *о* — оранжевый, *ж* — желтый, *з* — зеленый, *г* — голубой, *с* — синий, *ф* — фиолетовый. Лучи, относящиеся к видимой области спектра, способен воспринимать человеческий глаз. Только они вызывают у человека зрительные ощущения. Лучи УФ-, ИК- и других областей спектра человеческим глазом не воспринимаются.

2.2. Свет и цвет

Объяснить природу цвета ученые пытались с самых древних времен. Однако вплоть до шестидесятых годов XVII в. имели место самые неправдоподобные теории этого явления. Основу современных научных представлений о цвете заложил И. Ньютон¹ в труде 1672 года под названием «Новая теория света и цветов». Его исследования показали, что цвет возникает в результате взаимодействия белого света с материей. Призма преломляла каждый луч света (то есть после прохождения через призму направление луча менялось) и превращала его в многоцветный расходящийся луч, составленный из семи основных цветов и в том же порядке, что и радуга. Это иллюстрирует рис. 2.3.

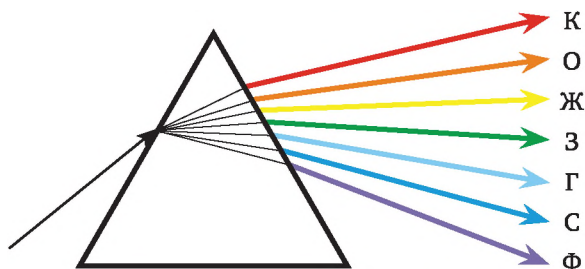


Рис. 2.3. Разложение солнечного света в спектр

Солнечный цвет разлагается призмой на *спектральные лучи* от красного до фиолетового, причем четкой границы между ними нет. Каждый цвет спектра характеризуется своей длиной волны (или частотой ее колебаний). Световые волны сами по себе не имеют цвета. Цвет возникает лишь при восприятии этих волн человеческим глазом и мозгом. Открытие, сделанное И. Ньютоном, заключается в следующем: окраска любого объекта зависит от того, какой свет идет от него к глазу наблюдателя. Это же в свою очередь зависит как от характера света, падающего на объект, так и от поверхности объекта, которая отражает, поглощает и пропускает отдельные спектральные лучи.

¹ Исаак Ньютон (1642—1727 гг.) — английский физик, математик, механик и астроном, один из создателей классической физики, автор закона всемирного тяготения и трех законов механики, ставших основой классической механики, разработавший дифференциальное и интегральное исчисления, теорию цвета, заложивший основы современной физической оптики, автор многих других математических и физических теорий.

При воздействии на глаз сразу всех световых лучей видимой области спектра возникает ощущение белого цвета. Раздельное же действие этих световых лучей в узких интервалах вызывает ощущение определенной окраски, которая зависит от длины волны входящих в эти интервалы лучей.

Причиной окраски вещества является избирательное поглощение им узких интервалов длин волн из общего светового потока видимой области спектра. На сетчатку глаза человека попадает смесь непоглощенных веществом световых лучей, которые и вызывают у него ощущение определенного цвета. Человеческий глаз воспринимает цвет, *дополнительный* к спектральному цвету, поглощенному веществом из падающего на него дневного светового потока. Цвет — это ощущение, которое возникает в органе зрения при воздействии на него не поглощенных веществом лучей видимой области спектра.

Итак, цвет обусловлен свойством материальных объектов отражать (в случаях люминесцентных веществ — излучать) световые волны определенной части спектра. Непоглощенные световые лучи отражаются от поверхности непрозрачных веществ. Так, трава поглощает все цвета, кроме зеленого, а зеленый цвет отражает, и поэтому она кажется человеку зеленой. В случае прозрачных веществ ощущение определенного цвета производят непоглощенные лучи проходящего через это вещество света.

Мозг каждого человека является единственным в своем роде, и сигналы в нем перерабатываются по-разному. Поэтому восприятие цветов в высшей степени субъективно. Таким образом, *цвет — понятие психофизическое*. Цвет — это одна из субъективных характеристик света, воспринимаемого человеком в виде определенного зрительного ощущения. Принцип действия человеческого глаза иллюстрирует схема, приведенная на рис. 2.4.

«Цвет вещи есть такой цвет, который она больше других отвергает и не может ассимилировать. Чистое небо отрекается от голубизны, возвращает лазурь сетчатке...» — эти слова принадлежат П. Валери¹. А по выражению О. Панука², «Цвет — это

¹ *Поль Валери* (1871—1945 гг.) — французский поэт, эссеист, философ, известный не только своими стихами и прозой, но и как автор многочисленных эссе и афоризмов.

² *Орхам Панук* (род. в 1952 г.) — турецкий писатель, классик мировой литературы, лауреат Нобелевской премии по литературе, включенный в список «21 лучший писатель 21-го века», автор романа «Меня зовут красный» и других романов.

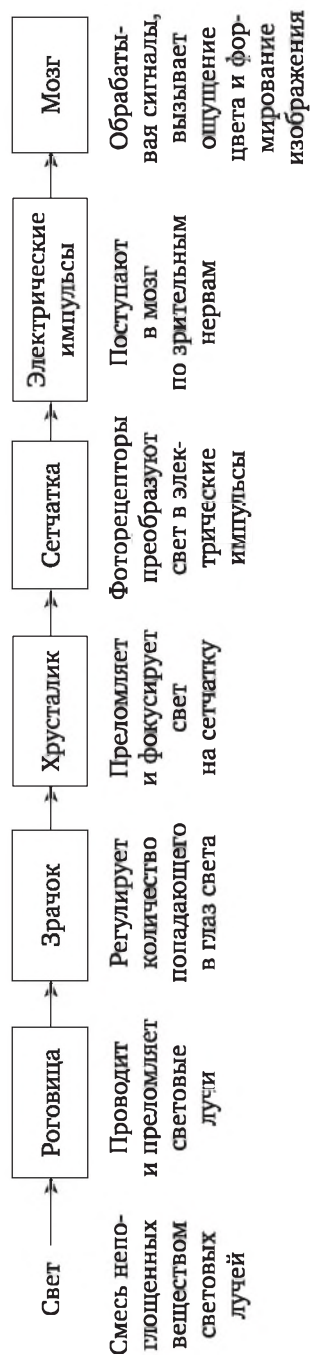


Рис. 2.4. Принцип действия человеческого глаза

прикосновение к глазу...». Следовательно, понятие «цвет» непосредственно связано с понятием «свет»: цвет зависит непосредственно от света.

Соотношение цветов в спектре, вызывающее появление той или иной окраски объекта, — явление сложное. Пониманию взаимосвязи между спектральным и дополнительным цветом способствует так называемый цветовой круг (рис. 2.5).

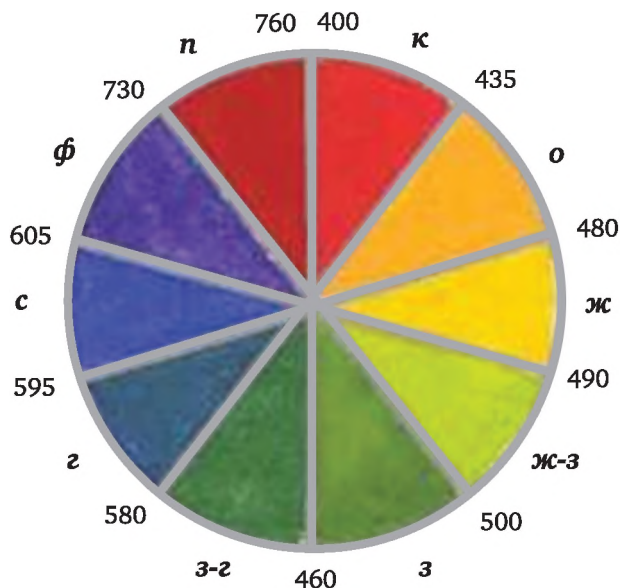


Рис. 2.5. Цветовой круг

Цветовой круг — это способ представления в условной форме цветов видимого спектра с обозначением соответствующих интервалов длин волн:

- красного (к),
- оранжевого (о),
- желтого (ж),
- желто-зеленого (ж-з),
- зеленого (з),
- зелено-голубого (з-г),
- голубого (г),
- синего (с),
- фиолетового (ф),
- пурпурного (п).

Так, если вещество поглощает лучи в интервале $\lambda = 595 \div 606$ нм, то спектральным цветом является синий, а дополнительным цветом (его цветовым тоном) будет находящийся в противоположном секторе желтый, и наоборот.

2.3. Квантовая теория света

Квантовая теория основана на представлениях М. Планка¹ о квантах и А. Эйнштейна² — о фотонах. М. Планк в 1900 году высказал квантовую гипотезу — предположение о квантовании энергии. Суть ее состоит в том, что электромагнитное излучение испускается в виде отдельных порций энергии — квантов, величина которой пропорциональна частоте излучения:

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \text{ (Дж)}.$$

Это уравнение получило название «уравнение Планка», а коэффициент h называют *постоянной Планка*, величина которой равна $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Квант (от лат. *quantum* — «сколько») — неделимая порция энергии. А. Эйнштейн в 1905 году высказал гипотезу: электромагнитное излучение не только испускается, но и распространяется и поглощается в виде потока дискретных частиц.

Дискретность (от лат. *discretus* — разделенный, прерывистый) — свойство, противопоставляемое непрерывности, то есть прерывность, скачкообразное изменение какой-либо величины.

С позиций квантовой теории Планка — Эйнштейна, свет и любое электромагнитное излучение — это поток элементарных (не обладающих массой) частиц (квантов электромагнитного излучения), получивших впоследствии название «фотоны».

Фотон — частица с квантованной энергией, то есть принимающей лишь определенные дискретные значения, отличающиеся на целое число отдельных элементарных порций. Кван-

¹ Макс Планк (1858—1947 гг.) — немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики, лауреат Нобелевской премии по физике.

² Альберт Эйнштейн (1879—1955 гг.) — немецкий физик-теоретик, основоположник теории относительности, один из основателей современной теоретической физики, лауреат Нобелевской премии по физике, общественный деятель-гуманист.

товая гипотеза чужда представлениям классической физики, где предполагается, что энергия любой системы изменяется непрерывно и может принимать сколь угодно близкие значения.

Таким образом, свет имеет двойственную природу, называемую дуализмом (от лат. *dualis* — двойственный), — это сочетание двух форм материи: вещество и поле. Свету свойственен корпускулярно-волновой дуализм (от лат. *corpusculum* — крошечная частица), двойственная корпускулярно-волновая природа: он обладает одновременно свойствами непрерывных электромагнитных волн и дискретных фотонов. С уменьшением длины волны более отчетливо проявляются квантовые свойства света. У длинноволнового же излучения основную роль играют волновые свойства света.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова природа света согласно волновой теории?
2. Какие характеристики используются для различных видов электромагнитного излучения? Сформулируйте их определения.
3. Какой зависимостью связаны характеристики электромагнитного излучения?
4. Какие электромагнитные волны называют монохроматическими?
5. Что понимают под шкалой электромагнитных волн?
6. Каково происхождение лучей видимой и УФ-области спектра?
7. Что понимают под оптическим диапазоном?
8. Какие лучи способен воспринимать человеческий глаз?
9. На какие части разделяется видимая область спектра?
10. Что понимают под спектральными и дополнительными цветами?
11. Как у человека возникает ощущение определенной окраски?
12. Каково назначение цветового круга?
13. Как формулируются гипотезы М. Планка и А. Эйнштейна?
14. Что представляет собой уравнение М. Планка?
15. Что понимают под квантом и фотоном?

Тема 3

ЗАКОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С ВЕЩЕСТВОМ

3.1. Основные законы фотохимии

Основополагающие для фотохимии принципы и закономерности сформулированы в виде ее основных законов.

К XIX в. был накоплен большой экспериментальный материал по фотохимическим прекращением веществ и начали развиваться первые представления о природе фотохимических процессов, механизме химического действия света на вещество. Первоначально была предложена гипотеза о тепловом механизме. Однако в 1818 г. ее отверг Т. Гротгус¹, выдвинув принцип, который связал химическое действие света с его поглощением реагирующими молекулами. Например, поскольку водород не поглощает видимый свет, а хлор поглощает только фиолетовые и синие лучи, красный свет не может вызвать реакцию в смеси водорода с хлором.

К такому же заключению независимо от Т. Гротгуса пришел и Дж. Дрейпер². В настоящее время упомянутый выше принцип известен как закон Гротгуса — Дрейпера — *первый закон фотохимии*:

Только свет, поглощенный молекулой, может вызвать в ней какие-либо химические изменения.

¹ Теодор Гротгус (1785—1822 гг.) — немецкий химик, сформулировавший также первую теорию электролиза.

² Джон Дрейпер (1811—1882 гг.) — американский химик, врач, философ, историк, фотограф, один из пионеров фотографирования, сделавший первый фотоснимок Луны.

Следовательно, согласно данному закону, называемому также *принципом фотохимической активации*, фотохимической активностью обладает лишь поглощенный свет.

Количественная сторона фотохимических реакций впервые была исследована Р. Бунзеном¹ и Г. Роско², которые в 1855 г. сформулировали закон взаимозаместимости:

Химическое действие света (количество продукта фотохимической реакции) прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его воздействия.

Закон взаимозаместимости Бунзена — Роско выражается следующим произведением:

$$m = k \cdot \Phi \cdot t,$$

где m — масса прореагировавшего вещества; Φ — мощность излучения (равная энергии в единицу времени); t — время освещения (экспонирования); k — коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны источника света, химической природы вещества и типа фотохимической реакции.

Из этого закона следует, что при изменении освещенности и продолжительности воздействия света фотохимический эффект останется неизменным, если их произведение не изменится. Так, если концентрация образующегося в реакционной системе продукта фотохимической реакции постоянна, то постоянно и количество образующегося вещества, то есть $m = \text{const}$, тогда:

$$m_1 = m_2.$$

При одном и том же значении k данное соотношение можно записать в виде:

$$\Phi_1 \cdot t_1 = \Phi_2 \cdot t_2.$$

Следовательно, одинаковый выход продукта фотохимической реакции можно получить путем увеличения либо мощности из-

¹ Роберт Бунзен (1811—1899 гг.) — знаменитый немецкий химик-экспериментатор, известный исследованиями в области органической, физической, аналитической и минеральной химии.

² Генри Роско (1833—1915 гг.) — английский химик, один из первых исследователей химии ванадия и фотохимии.

лучения Φ при уменьшении времени освещения t , либо путем уменьшения мощности излучения Φ при увеличении времени освещения t .

В 1904 г. Вант-Гоффом¹ было отмечено: в законе взаимозаменяемости не учтено то, что реакция может идти лишь под действием света, поглощенного реакционной системой. Он сформулировал следующий закон:

Количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству световой энергии, поглощенной веществом.

Из этого закона следует, что скорость фотохимических реакций пропорциональна интенсивности поглощенного света (количеству энергии, поглощенной веществом в единицу времени).

Более точно связь между поглощением света веществом и фотохимической реакцией выражена во втором законе фотохимии, который известен как закон квантовой, или фотохимической эквивалентности.

Второй фотохимический закон был установлен в 1912 г. на основе представлений о строении атома и квантовой природе света А. Эйнштейном (в некоторых источниках его авторами считаются А. Эйнштейн и И. Штарк²):

Каждый поглощенный квант света достаточной энергии вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы.

Другими словами, поглощение света молекулой — это одно-квантовый (однофотонный) процесс, в результате которого образуется одна фотовозбужденная молекула.

Количество энергии, поглощенное одним молем прореагировавшего вещества ($E_{\text{мол.фот}}$), выражается уравнением:

¹ Якоб Вант-Гофф (1852—1911 гг.) — голландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики, первый лауреат Нобелевской премии по химии.

² Иоганн (Йоханнес) Штарк (1874—1957 гг.) — немецкий физик, нобелевский лауреат по физике 1919 г. «За открытие эффекта Доплера в канальных лучах и расщепления спектральных линий в электрическом поле» (эффект Штарка).

$$E_{\text{мол.фот}} = h\nu N_a \text{ (Дж/моль)},$$

где N_a — число Авогадро, равное $6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Следует отметить, что после открытия лазеров у данного закона было обнаружено исключение: в случае очень мощного лазерного излучения возможно одновременное поглощение двух фотонов.

Второй закон фотохимии служит основой для расчета количественного результата фотохимической реакции. Для этого используют величину *квантового выхода* (ϕ), который равен числу прореагировавших молекул ($N_{\text{мол}}$), приходящемуся на число поглощенных квантов ($N_{\text{кв}}$):

$$\phi = N_{\text{мол}}/N_{\text{кв}}.$$

Величина ϕ определяется экспериментально и позволяет судить о направлении (механизме) фотохимической реакции.

Исходя из второго фотохимического закона, первичный квантовый выход теоретически всегда равен единице. При его же опытной проверке часто обнаруживается расхождение между числом частиц, которое активируется под действием света (числом поглощенных квантов), и числом прореагировавших молекул, то есть экспериментальные значения ϕ отличаются от единицы.

Низкие значения ϕ свидетельствуют о том, что химическому превращению подвергаются не все возбужденные молекулы вследствие дезактивации некоторой их части (потери энергии возбуждения). Высокие значения ϕ свидетельствуют о протекании цепной реакции. Это отражено в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Величина ϕ и направление (механизм) фотохимической реакции

ϕ	$N_{\text{мол}} : N_{\text{кв}}$	Направление (механизм) фотохимической реакции
1	$N_{\text{мол}} = N_{\text{кв}}$	Каждый поглощенный квант света приводит к осуществлению одного акта фотохимической реакции
<1	$N_{\text{мол}} < N_{\text{кв}}$	С основной фотохимической реакцией конкурируют другие фотохимические реакции или фотофизические процессы
>1	$N_{\text{мол}} > N_{\text{кв}}$	Один поглощенный квант вызывает превращения большего числа молекул — в системе протекает цепная реакция

3.2. Законы поглощения света веществом

3.2.1. Закон Бугера — Ламберта

При прохождении параллельного монохроматического пучка света интенсивностью I_0 через однородную среду происходит его ослабление, обусловленное тем, что часть светового потока от поверхности среды отражается, часть поглощается средой, а оставшаяся часть (I) проходит через среду (рис. 3.1).

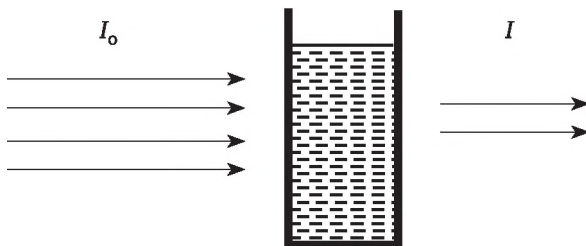


Рис. 3.1. Ослабление монохроматического параллельного пучка света при прохождении через однородную среду

Отношение интенсивности света, прошедшего через вещество, к интенсивности падающего на него света называется коэффициентом светопропускания или пропускания (τ):

$$\tau = I/I_0.$$

Светопропускание — это способность вещества пропускать падающий на него свет. Величина коэффициента τ зависит длины волны источника света (λ) и химической природы вещества. Она измеряется в процентах и регистрируется спектрофотометрами.

Функция $\tau = f(\lambda)$ называется *спектральным коэффициентом пропускания*, а ее графическое выражение — *спектральной кривой пропускания* или *спектром пропускания*. На рис. 3.2 показан спектр пропускания самого прозрачного полимерного материала — органического (полиметилметакрилатного) стекла, где выделены зоны пропускания и поглощения света.

Поглощение света — это явление уменьшения энергии световой волны при ее распространении в веществе, которое происходит вследствие преобразования энергии световой волны во внутреннюю энергию вещества или в его собственное излучение. В результате поглощения веществом световой энергии

может происходить нагревание вещества, ионизация его молекул (атомов), фотохимическая реакция, испускание света и т. д.

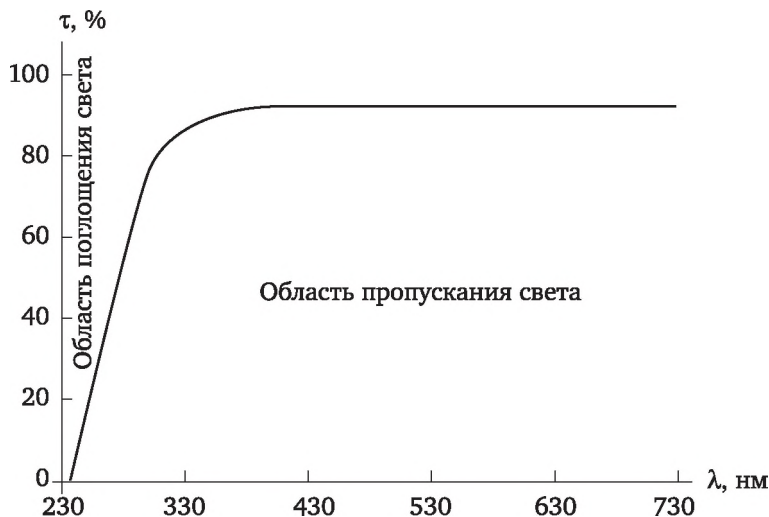


Рис. 3.2. Спектр пропускания органического стекла (полиметилметакрилата) толщиной 0,5 мм

Способность вещества поглощать оптическое излучение зависит от строения молекулы, агрегатного состояния вещества, концентрации вещества, толщины слоя вещества, температуры, других факторов.

Поглощение монохроматического пучка света, проходящего через однородную среду, расположенную перпендикулярно световому потоку, выражается **законом Бугера — Ламберта** (который экспериментально был установлен в 1729 году П. Бугером¹ и теоретически выведен в 1760 году И. Ламбертом²):

Каждый слой равной толщины поглощает равную долю падающего излучения.

¹ Пьер Бугер — французский физик и астроном, один из основоположников фотометрии, известен трудами по теории корабля, геодезии и другим отраслям знания, имя которого внесено в список 72 величайших ученых Франции.

² Иоганн Ламберт — немецкий физик, астроном, философ, математик, логик, один из родоначальников современной математической логики.

Математическое выражение этого закона:

$$I/I_0 = e^{-kl} \text{ или } I_0/I = e^{kl},$$

где e — основание натурального логарифма; l — толщина слоя вещества, см; k — коэффициент поглощения, см^{-1} ; k — это величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность падающего света ослабляется в e раз.

Приведенное выражение можно записать следующим образом:

$$\ln I_0/I = kl.$$

Отношение I_0/I выражает ослабление света при его прохождении через вещество.

Отклонения от закона Бугера — Ламберта могут возникать при прохождении через вещество очень сильных потоков излучения — от источников когерентного света (лазеров).

3.2.2. Закон Бера

В 1852 г. А. Бер¹ на опыте получил зависимость, в соответствии с которой поглощение света пропорционально числу поглощающих частиц вещества:

$$k = \epsilon \cdot c,$$

где c — концентрация вещества, моль/л; ϵ — молярный коэффициент экстинкции, л/(моль·см).

Данная зависимость получила название правила или закона Бера:

Каждая молекула (атом) поглощает одинаковую часть падающего излучения.

Молярный коэффициент экстинкции ϵ (от лат. *exstinctio* — ослабление, гашение) выражает меру ослабления света при его распространении в веществе за счет совместного действия поглощения и рассеяния света. Поглощающая часть экстинкции определяет светопроницаемость среды. Так, высокой светопроницаемостью обладают среды с низким поглощением, и наоборот.

¹ Август Бер (1825—1863 гг.) — немецкий физик, исследования которого относятся к области теоретической физики.

рот. Наряду с показателем преломления ε относится к основным характеристикам, определяющим оптические свойства вещества.

Закон Бера применим для растворов поглощающих веществ в практически не поглощающем растворителе.

3.2.3. Закон Бугера — Ламберта — Бера (основной закон светопоглощения)

Если закон Бугера — Ламберта и закон Бера соблюдаются, применяется объединенный **закон Бугера — Ламберта — Бера**, который определяет ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в поглощающей среде (как правило, в разбавленных растворах).

Этот закон связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с толщиной его слоя и концентрацией в растворе:

$$\ln I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

На практике используется величина так называемой *оптической плотности* (D):

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

В этой связи закон Бугера — Ламберта — Бера для практических применений формулируется следующим образом:

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации в нем светопоглощающего вещества, толщине слоя и молярному коэффициенту светопоглощения (экстинкции).

Понятие оптической плотности было введено Р. Бунзеном для характеристики ослабления света в слоях веществ. D является мерой непрозрачности слоя вещества для световых лучей, это безразмерная величина, представляющая собой десятичный логарифм обратной величины коэффициента пропускания τ :

$$D = \lg(1/\tau).$$

Показатель D , так же как и τ , зависит от длины волны источника света, регистрируется спектрофотометрами и спектроденситометрами.

Графическая зависимость $D = f(\lambda)$ или $\varepsilon = f(\lambda)$ называется спектральной кривой поглощения или *спектром поглощения*.

Участок спектра, на котором наблюдается интенсивное поглощение излучения, называют *полосой поглощения*. Полосы поглощения имеют характерный вид Гауссовой (колоколообразной) кривой.

Типичный спектр поглощения окрашенного вещества представлен на рис. 3.3.

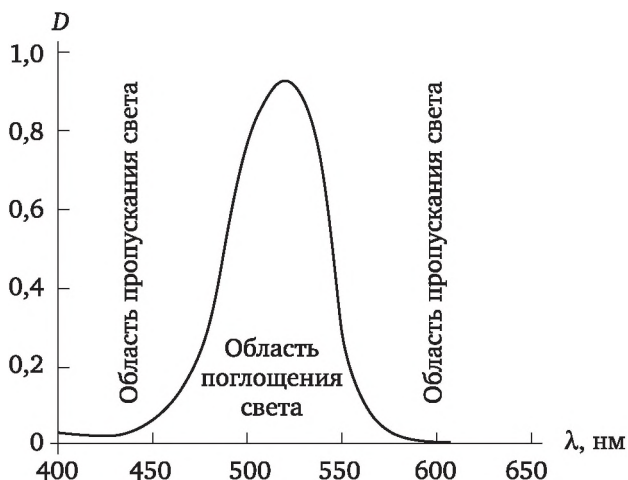


Рис. 3.3. Типичный спектр поглощения окрашенного вещества (красителя родамина 6Ж)

Показатели, которые используются для характеристики различных спектров поглощения, приведены на рис. 3.4.

Основные характеристики спектра поглощения:

— λ_{\max} — длина волны в области максимума поглощения (положение максимума полосы поглощения), определяющая сходство цвета с одним из цветов спектра;

— D_{\max} — значение оптической плотности в максимуме поглощения, используемой для оценки интенсивности поглощения;

— $\Delta\lambda_{0,5}$ — полуширина полосы поглощения (ширина на половине высоты), служащая для оценки степени насыщенности (чистоты) цвета.

Чем больше величина D_{\max} и меньше величина $\Delta\lambda_{0,5}$, тем больше интенсивность и чистота цвета окрашенного вещества — содержание в нем чистого (хроматического) цвета.

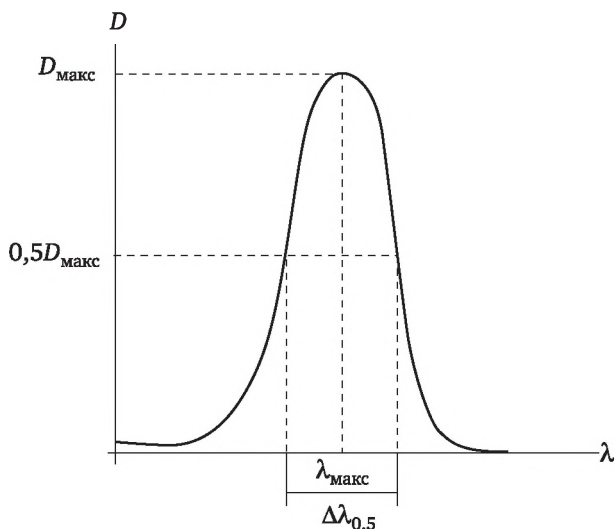


Рис. 3.4. Основные характеристики спектра поглощения вещества

Все цвета разделяются на две группы: хроматические и ахроматические. Черный, белый и все оттенки серого относятся к группе *ахроматических* цветов (от греч. *achromatos* — бесцветный, неокрашенный). Они характеризуются лишь количеством отраженного света. Так, белые поверхности и предметы отражают практически все цветовые волны (70—90 % падающего на них света), черные их все поглощают (отражая лишь 3—4 %), а различные оттенки серого отражают 15—60 % падающего света. При недостатке освещения (в сумерках) цветовосприятие снижается, и человек воспринимает цвета, приближенные к черно-белым.

Хроматические цвета (от греч. *chroma* — цвет, т. е. цветные) — это наиболее насыщенные спектральные цвета (яркие цвета радуги, различаемые в видимой области спектра): красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый.

Все хроматические цвета и оттенки можно составить из трех основных (первичных) цветов, которые невозможно получить путем смешивания, — красного, желтого и синего. Следует отметить, что в полиграфии вместо названных выше цветов за первичные цвета берутся голубой (*Cyan*), пурпурный (*Magenta*), представляющий собой смесь фиолетового с красным, и желтый (*Yellow*), которые при печати помогают добиться наиболее

натуральных оттенков. В сочетании с черным цветом (*Key*) эти триадные краски составляют *цветовую модель СМУК* (рис. 3.5).

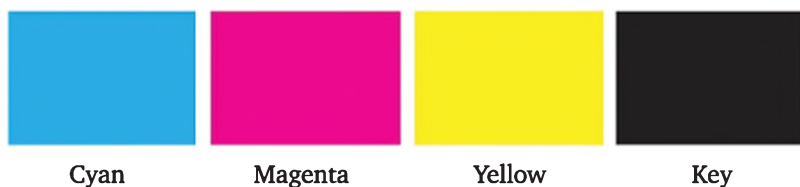


Рис. 3.5. Краски цветовой модели СМУК

Каждая из названных красок поглощает излучение одной из трех зон, на которые условно разделена воспринимаемая человеческим глазом видимая область спектра, пропуская излучение двух других (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Зоны поглощения и пропускания триадных красок

Цвет	Зона поглощения	Зоны пропускания
Желтая	Синяя, $\lambda = 400 \div 500$ нм	Зеленая и красная
Пурпурная	Зеленая $\lambda = 500 \div 600$ нм	Синяя и красная
Голубая	Красная $\lambda = 600 \div 760$ нм	Синяя и зеленая

Черная краска поглощает излучение всей видимой области спектра.

Следует отметить, что реальная краска может поглощать часть излучения, которое она должна пропускать, например, пурпурная краска — поглощать часть излучения синей и красной зоны видимой области спектра. Это иллюстрирует рис. 3.6, на котором представлены спектры поглощения этих красок.

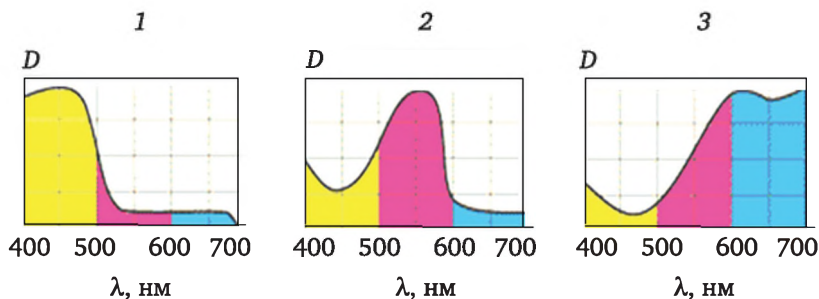


Рис. 3.6. Спектры поглощения триадных красок:

1 — желтая; 2 — пурпурная; 3 — голубая

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные законы фотохимии их авторов.
2. Сформулируйте определение первого закона фотохимии.
3. В чем сущность закона взаимозаместимости Бунзена — Роско?
4. Сформулируйте определение закона квантовой эквивалентности.
5. Каким уравнением выражается количество энергии, поглощенное одним молем прореагировавшего вещества?
6. Какой показатель служит для оценки количественного результата фотохимической реакции?
7. Как определяют направление (механизм) фотохимической реакции?
8. Как изменяется интенсивность светового потока при прохождении через вещество?
9. Что понимают под коэффициентом светопропускания или пропускания и спектром пропускания вещества?
10. Сформулируйте закон Бугера — Ламберта и приведите его математическое выражение.
11. В чем сущность правила или закона Бера?
12. Каков физический смысл молярного коэффициента экстинкции?
13. Сформулируйте закон Бугера — Ламберта — Бера и приведите его математическое выражение.
14. В каких случаях соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера?
15. В каком виде закон Бугера — Ламберта — Бера используется для практических применений?
16. Что понимают под оптической плотностью и спектром поглощения?
17. Что понимают под спектром поглощения вещества?
18. Назовите основные спектральные характеристики окрашенного вещества.
19. Что понимают под хроматическими и ахроматическими цветами?
20. Какие цвета связаны с триадными красками и каково их применение?

Тема 4

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МОЛЕКУЛ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Общая энергия молекулы (E) складывается из электронной энергии ($E_{\text{эл}}$), колебательной энергии ($E_{\text{кол}}$) и вращательной энергии ($E_{\text{вр}}$):

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}.$$

Общее изменение E молекулы определяется суммарным изменением данных составляющих. При этом увеличение энергии наблюдается в ряду:

$$E_{\text{вр}} < E_{\text{кол}} < E_{\text{эл}}.$$

Наибольший вклад в приведенную сумму вносит $E_{\text{эл}}$, тогда как величиной $E_{\text{вр}}$ в случае фотохимических реакций можно пренебречь.

Все фотохимические реакции протекают с участием электронно-возбужденных состояний, каждое из которых имеет определенную энергию, структуру и время жизни. Для понимания структуры электронно-возбужденных состояний и наиболее важных процессов, происходящих в этих состояниях, надо иметь представление о строении атома.

4.1. Современная теория строения атома

Современная теория строения атома основана на представлениях Э. Резерфорда¹ и Н. Бора². Так, Э. Резерфорд в 1911 г.

¹ Эрнест Резерфорд (1871—1937 гг.) — британский физик новозеландского происхождения, лауреат Нобелевской премии по химии.

² Нильс Бор (1885—1962 гг.) — датский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии по физике.

предложил ядерную (планетарную) модель атома, а Н. Бор в 1913—1921 гг. выдвинул квантовую теорию атома, применив к модели Э. Резерфорда квантовые представления М. Планка.

Атомная модель Резерфорда — Бора — центральное понятие атомистики XX—XXI вв. Согласно данной модели (рис. 4.1) атом — это сложная система находящихся в движении элементарных отрицательно заряженных электрических частиц — электронов (\bar{e}), которые вращаются вокруг положительно заряженного ядра. Количество электронов в атоме равно количеству зарядов ядра (которое соответствует порядковому номеру элемента в периодической таблице химических элементов).

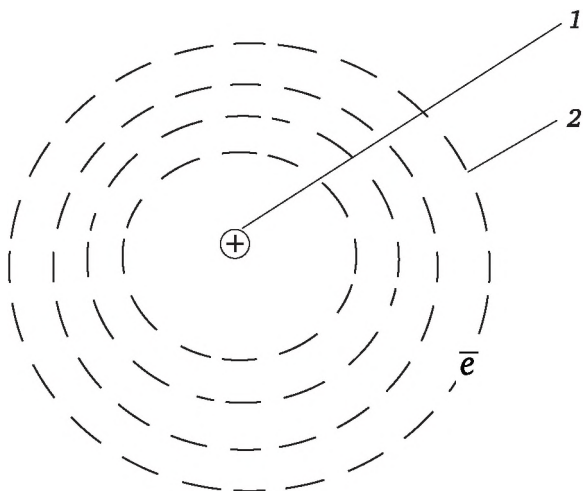


Рис. 4.1. Строение атома:

1 — ядро; 2 — стационарная орбита

Ядро находится в центре атома, а электроны в нем вращаются по определенным стационарным орбитам. Этим стационарным орбитам, или *стационарным состояниям атома* соответствуют определенные величины энергии или *энергетические уровни*.

В соответствии с первым постулатом Н. Бора, атом характеризуется системой энергетических уровней, каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию.

Согласно второму постулату Н. Бора (правилу частот) при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией E_m (с одного

энергетического уровня на другой) поглощается или излучается один фотон. При этом величина поглощенного или излученного фотона равна разности энергий двух данных стационарных состояний:

$$E_n - E_m = h\nu.$$

Это закон сохранения энергии атома.

Если принять, что E_n и E_m — энергетические уровни атома соответственно до и после перехода в другое стационарное состояние, тогда

$$\text{при } \begin{matrix} E_n < E_m \\ E_n > E_m \end{matrix} \rightarrow \text{атом (молекула)} \xrightarrow[\text{излучает}]{\text{поглощает}} \text{фотон } (h\nu).$$

Таким образом, все электронные переходы в атомах (молекулах) зависят от частоты поглощенного или излученного фотона, то есть поглощение или излучение света молекулой происходит только в том случае, когда разность энергии двух уровней равна энергии фотона.

Поглощенный фотон переводит молекулу из основного состояния (E_0) в неравновесное электронно-возбужденное состояние с большей энергией E^* :

$$E_0 + h\nu \rightarrow E^*,$$

$$E^* - E_0 = \Delta E = h\nu,$$

где ΔE — энергия возбуждения (разность между энергиями двух энергетических уровней).

4.2. Схема энергетических уровней и основные типы электронных переходов

Поглощение света изменяет электронную конфигурацию атомов, что требует энергии фотона порядка 120—800 кДж/моль. Это соответствует энергии УФ и видимого света. Поэтому электронно-возбужденные состояния молекулы отделены от ее основного состояния интервалами данного энергетического порядка. Для изменения колебательной энергии требуется поглощение фотонов гораздо меньшей величины — порядка 6—8 кДж/моль, что соответствует ИК-лучам. Из данных сооб-

ражений построена *схема энергетических уровней* — структура электронно-возбужденных состояний органических молекул, или так называемая *видоизмененная диаграмма Яблонского*, которая также отражает наиболее важные процессы, происходящие в этих состояниях (рис. 4.2).

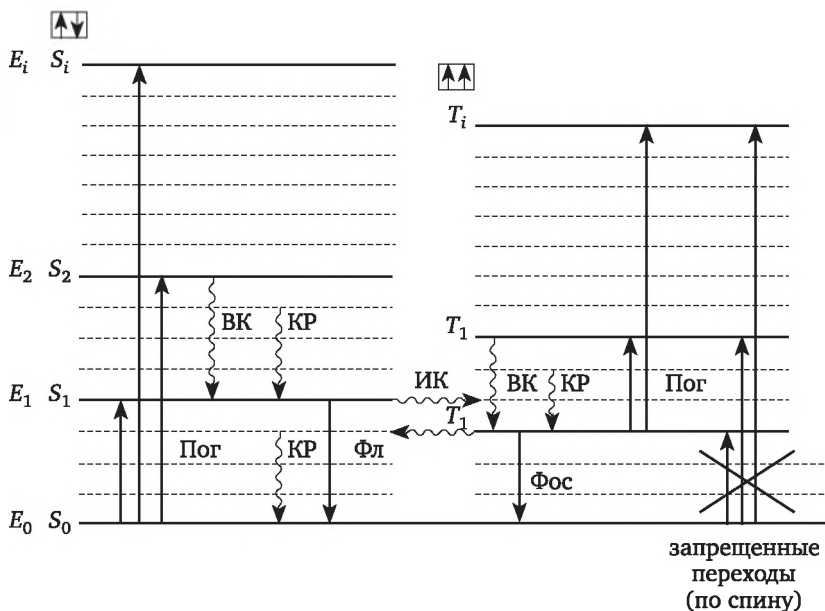


Рис. 4.2. Схема энергетических уровней и основные типы электронных переходов, протекающих в органических молекулах (упрощенная видоизмененная диаграмма Яблонского):

—— электронные уровни; —→ колебательные уровни
 оптические переходы; ~~~~ неоптические переходы

На приведенной схеме S_0 — электронное состояние молекулы с наименьшей энергией E_0 , то есть основное (нормальное, начальное, равновесное) состояние невозбужденной молекулы, в котором она может находиться неограниченное время.

$S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$ — электронно-возбужденные *синглетные состояния*, в которых спины электронов антипараллельны, так же как и в основном состоянии S_0 (упрощено *спин* можно представить как собственное вращение электрона вокруг своей оси).

В электронно-возбужденных синглетных состояниях происходит большинство фотохимических реакций. Большую роль в них играют и колебательно-возбужденные состояния. каждо-

му электронно-возбужденному состоянию соответствует набор колебательно-возбужденных состояний. Колебательные уровни молекул показаны на схеме наряду электронными уровнями.

$T_1, T_2, T_3, \dots, T_i$ — электронно-возбужденные *триплетные* состояния с параллельной ориентацией спинов электронов. S_i и T_i — состояния с разной мультиплетностью. *Мультиплетность* (от лат. *multiplex* — многократный) — число возможных ориентаций в пространстве полного спина атома или молекулы.

В соответствии с принципом Франка — Кондона¹, электронные переходы происходят очень быстро, что требует времени порядка всего 10^{-14} — 10^{-15} с.

Поглощение света молекулой соответствует переходу $S_0 \rightarrow S_i$ и реакции $S_0 + h\nu \rightarrow S_i$. Условие данного перехода:

$$E_i - E_0 = \Delta E_i = h\nu_i.$$

Подобные переходы происходят при поглощении молекулой видимого и УФ-света. Поглощению лучей ИК-диапазона (тепловых) соответствует переход молекулы из основного состояния на более высокий колебательный уровень этого же состояния, в так называемое «горячее» основное состояние $S_0 \rightarrow S_0^*$ (рис. 4.3). В состоянии S_0^* протекают все обычные (термические, или «темновые») реакции.

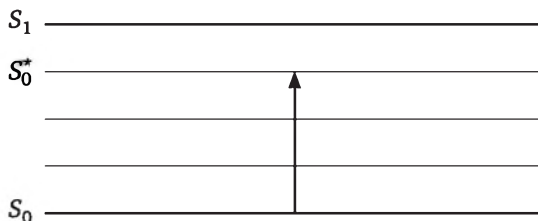


Рис. 4.3. Переход молекулы в «горячее» основное состояние

Вероятность перехода из состояния S_0 в состояние T_1 очень мала, гораздо меньше перехода $S_0 \rightarrow S_i$. Образование T -состоя-

¹ Джеймс Франк (1882—1964 гг.) — немецко-американский физик, Нобелевский лауреат по физике, впервые сформулировавший названный принцип в 1925 г. на основе полуклассических представлений.

Эдвард Кондон (1902—1974 гг.) — американский физик-ядерщик, один из основоположников квантовой механики — в 1926 г. дал его квантово-механическую трактовку.

ния путем прямого поглощения фотона является запрещенным по спину. В синглетном состоянии все электроны спарены, а триплетное состояние — это состояние с одним неспаренным электроном, которое может быть заселено только за счет переворота спина в электронно-возбужденном состоянии S_1 (в результате спин-орбитальных взаимодействий). Таким образом, состояние T_1 образуется из нижнего синглетного состояния S_1 , в соответствии с переходом $S_1 \rightarrow T_1$. Более высокие триплетные состояния $T_{2(i)}$ образуются при поглощении молекулой, находящейся в нижнем триплетном состоянии T_1 , нового фотона в соответствии с переходом $T_1 + h\nu \rightarrow T_2$.

Электронным переходам молекул соответствуют электронные спектры, которые обычно выражают в виде зависимости $D = f(\lambda)$, либо $\tau = f(\lambda)$ (см. п. 4.2). Большинство электронных переходов в молекулах проявляются в диапазоне 200—750 нм.

Колебательным переходам молекул соответствуют колебательные, или ИК спектры, которые обычно выражают в координатах $D = f(\bar{\nu})$ или $\tau = f(\bar{\nu})$. Колебательные спектры имеют отдельные узкие, так называемые *характеристические полосы*. Это полосы, характерные для определенных групп атомов. Например, валентные колебания при 1640—1645 см⁻¹ характерны для двойной (C=C) связи, а валентные колебания при 1690—1720 см⁻¹ — для карбонильной (C=O) группы. По ИК-спектрам можно идентифицировать любое органическое соединение.

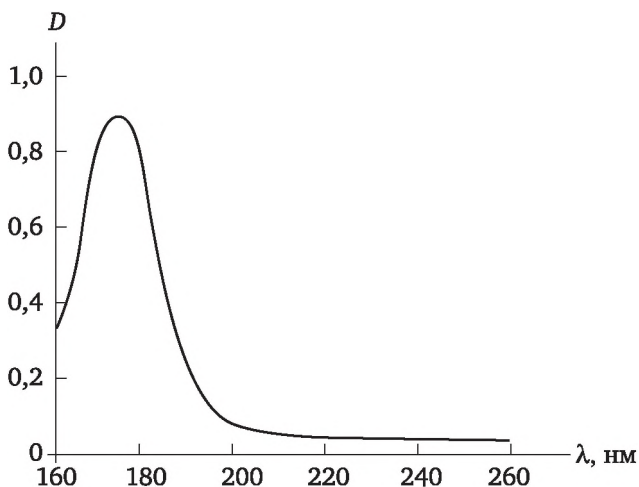


Рис. 4.4. Электронный (УФ) спектр этилена

Электронные и колебательные спектры регистрируются спектрофотометрами. Электронная, или УФ-спектроскопия, и ИК-спектроскопия относятся к физико-химическим, а именно — спектральным методам исследования, и применяются для идентификации веществ, контроля чистоты продукта, контроля за ходом химической реакции и т. д.

На рис. 4.4 и 4.5 в качестве примера приведены электронный (УФ) спектр и ИК-спектр этилена.

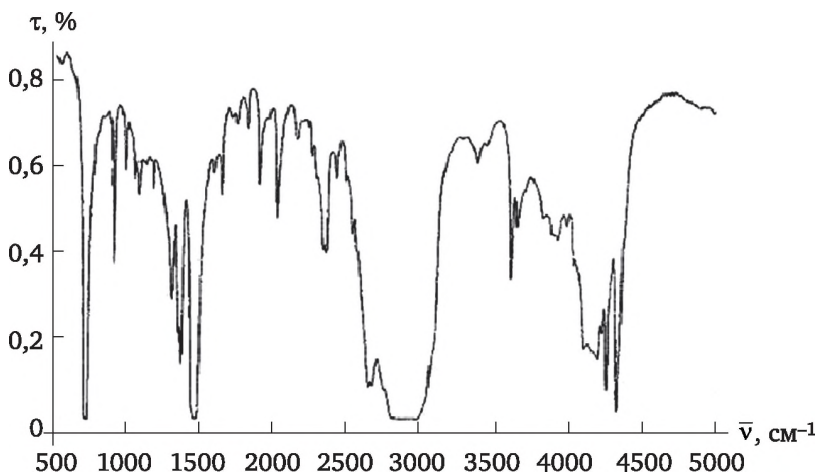


Рис. 4.5. ИК-спектр этилена

4.3. Превращения возбужденной молекулы

В электронно-возбужденных S и T -состояниях молекула существует доли секунды — 10^{-9} — 10^{-6} и 10^{-4} — 10^{-1} с соответственно, то есть время жизни T -состояний на несколько порядков больше, чем состояний S_i . Для возвращения из электронно-возбужденного состояния в состояние с наименьшей энергией молекула способна вступать в фотохимические реакции или дезактивироваться за счет излучательных и безызлучательных фотофизических процессов.

Схема возможных превращений возбужденной молекулы приведена на рис. 4.6.

4.3.1. Безызлучательные фотофизические процессы

Безызлучательные фотофизические процессы реализуются, когда молекула из одного электронного состояния переходит

в другое без испускания света. К ним относятся релаксационные процессы и межмолекулярный перенос энергии. Фотофизические релаксационные процессы, показанные на схеме энергетических уровней (см. рис. 4.2):

— *колебательная релаксация* (КР) — это переходы с высших колебательных уровней до самых низких колебательных уровней одного и того же электронного состояния, например, $S_0^* \leadsto S_0$;

— *внутренняя конверсия* (ВК) — переходы между двумя различными электронными состояниями одинаковой мультиплетности, например, $S_2 \leadsto S_1$, причем ВК из верхних электронных состояний $S_{2(f)}$ происходит очень быстро, что подавляет испускание света, а ВК $S_1 \leadsto S_0$ происходит сравнительно медленнее, поэтому возможно испускание света;

— *интеркомбинационная конверсия* (ИК) — переход, протекающий между электронными состояниями S_1 и T_1 с изменением спина электрона.



Рис. 4.6. Схема превращений возбужденной молекулы

Межмолекулярный перенос энергии, или тушение электронно-возбужденных состояний имеет место при взаимодействии двух молекул, из которых хотя бы одна находится электронно-

возбужденном состоянии. При этом молекула-донор (D^*) отдает часть энергии молекуле-акцептору (A):



4.3.2. Излучательные процессы

4.3.2.1. Люминесценция

Деактивация электронно-возбужденных состояний может происходить и путем испускания излучения, когда поглощенная веществом энергия выделяется в виде света. Этот фотофизический процесс называется *люминесценцией*. *Люминесценция* (от лат. *lumen, luminis* — свет и *escent* — суффикс, означающий слабое действие) — нетепловое излучения света (свечение вещества), происходящее после поглощения им энергии возбуждения.

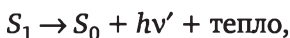
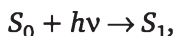
Существуют два основных вида люминесценции (Люм):

- *флуоресценция* (Фл) — излучательный переход из самого нижнего синглетного состояния в основное состояние;
- *фосфоресценция* (Фос) — излучательный переход из самого нижнего триплетного состояния в основное состояние.



Флуоресценция — свечение, длящееся после удаления источника возбуждения 10^{-10} — 10^{-12} с. Фосфоресценция — свечение, продолжающееся более длительное время (от долей секунды до нескольких суток).

Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны называется *спектром люминесценции*. В общем случае это — цвет свечения. При люминесценции всегда часть световой энергии превращается в тепло, поэтому частота люминесценции всегда меньше частоты поглощения:



где $\nu' < \nu$.

Из-за потери некоторой части поглощенной энергии на тепловое движение молекулы спектр люминесценции всегда при-
мыкает к спектру поглощения со стороны более длинных волн.
Расстояние между максимумом спектра поглощения и макси-
мумом спектра люминесценции называется *стоксовым сдвигом*
(рис. 4.7).

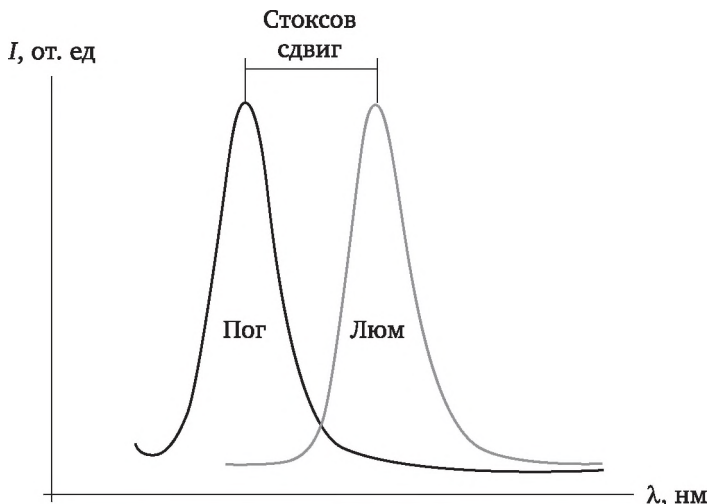


Рис. 4.7. Спектры поглощения и флуоресценции

Люминесцирующие вещества называются *люминофорами* и характеризуются величиной стоксова сдвига: чем оно больше, тем более надежно определение вещества люминесцентным методом.

Люминесценция наблюдается:

- в неоновых и люминесцентных лампах, телевизорах, радарах и экранах флуороскопов;
- в органических веществах;
- в некоторых пигментах;
- при молнии и северном сиянии.

Практическая ценность люминесцирующих материалов заключается в их способности трансформировать невидимые формы энергии в видимое излучение. Так, поглощение материалом энергии от источника УФ-излучения (а также рентгеновского излучения, пучка электронов, химических реакций и т. д.) приводит атомы вещества в электронно-возбужденное состояние. Последнее неустойчиво, поэтому материал возвра-

щается в свое исходное состояние, выделяя поглощенную энергию в виде света. На этом эффекте основано действие так называемых «оптических отбеливателей», которые применяются для повышения белизны бумаги и других материалов.

Оптические отбеливатели (флуоресцентные отбеливающие вещества) — это бесцветные или слабоокрашенные органические соединения, обладающие способностью поглощать УФ-свет в интервале $\lambda = 300 \div 400$ нм и преобразовывать полученную энергию в видимый свет с большей длиной волны, преимущественно в голубой или фиолетовой части спектра (в интервале $\lambda = 400 \div 500$ нм).

Эффективность люминесценции зависит от степени превращения энергии возбуждения в свет. Квантовый выход люминесценции ϕ определяют, как отношение числа люминесцирующих молекул ($N_{\text{люм}}$) к числу квантов поглощенного света $N_{\text{кв}}$:

$$\phi = N_{\text{люм}}/N_{\text{кв}},$$

где $N_{\text{люм}}$ — число молекул, претерпевших люминесценцию.

Число материалов, обладающих достаточной для практического применения эффективностью, относительно небольшое. Этим свойством обладают, некоторые красители, например, родамины (тема 7).

Следует отметить, что рассмотренный выше вид люминесценции — излучение электромагнитной энергии, возбуждаемое в веществе под действием света УФ или видимого диапазонов, — относится к *фотолюминесценции*. Вместе с тем существуют такие понятия, как *рентгенолюминесценция* — люминесценция под воздействием рентгеновского и гамма-излучения, *радиолюминесценция*, вызванная ядерным излучением, а также *хемилюминесценция* — люминесценция, сопровождающая экзотермическую химическую реакцию, *биолюминесценция* — видимое в темноте свечение живых организмов, в большинстве случаев обусловленное специфическими ферментативными реакциями, и т. д.

4.3.2.2. Особенности лазерного излучения

Лазер — одно из важнейших открытий XX века — это аббревиатура, составленная из первых букв английской фразы «*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*», дословно означающей «усиление света с помощью вынужденного (стимулированного) излучения (испускания радиации)». Физической

основой работы лазера служит квантово-механическое явление вынужденного (индуцированного) излучения. Вынужденное излучение вещества возникает в результате согласованного по частоте и направлению почти одновременного испускания электромагнитных волн огромным количеством атомов (молекул) под воздействием внешнего электромагнитного поля.

Испускание света может происходить спонтанно (от лат. *spontaneus* — произвольный) или вынужденно. *Спонтанное (некогерентное) излучение* наблюдается от обычных источников света (газоразрядных и люминесцентных ламп, прожекторов и т. д.) при самопроизвольном переходе атома (молекулы) из возбужденного состояния в основное (рис. 4.8). *Вынужденное (индуцированное, когерентное) излучение* возникает при вынужденном (под воздействием внешнего поля) переходе атома (молекулы) из возбужденного состояния в основное.

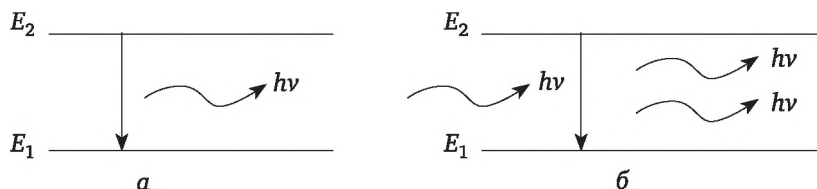


Рис. 4.8. Спонтанное (а) и вынужденное (б) испускание света

Если обозначить n_0 и n^* как населенности (число частиц или молекул) соответственно нижнего и верхнего энергетического уровня, то, как правило, $n^* < n_0$. Однако при высоких интенсивностях энергии возбуждения значение n^* может стать очень большим и будет выполняться соотношение $n^* > n_0$. Это означает, что при падении света на такую среду энергия будет не поглощаться, а выделяться и, следовательно, будет происходить усиление света.

Таким образом, при оптических переходах между двумя уровнями энергии усиление света происходит в том случае, если населенность верхнего уровня превышает населенность нижнего, то есть если происходит инверсное (от лат. *inversion* — перестановка, изменение обычного порядка) распределение частиц по уровням энергии.

Наличие вынужденного испускания, точнее, принципиальная возможность создания квантовых генераторов электромагнитных волн, было предсказано еще в 1916 г. А. Эйнштейном

из чисто теоретических соображений, а именно: вынужденное испускание происходит при воздействии света определенной частоты на уже возбужденные молекулы. Вероятность вынужденного перехода пропорциональна интенсивности (плотности) действующей радиации.

Поток, возникающий при вынужденном испускании, распространяется в том же направлении, что и падающий возбуждающий поток. Вынужденный поток когерентен с падающим возбуждающим потоком. *Когерентность* (от лат. *cohaerens* — находящийся в связи) — согласованное протекание во времени колебательных (волновых) процессов, проявляющееся при их сложении. Испускание всех обычных источников света некогерентно.

Таким образом, к уникальным особенностям лазерного излучения относятся:

1) *высокая степень когерентности* — фазы электромагнитных волн, испускаемых частицами лазерного вещества, одинаковы или взаимосогласованы;

2) *высокая монохроматичность* (стабильность частоты), причем спектральная ширина линии лазерного луча во много раз меньше спектральной ширины обычных источников света (рис. 4.9);

3) *высокая направленность*, характеризуемая углом расходимости лазерного луча, который составляет всего несколько угловых секунд;

4) лазерный луч может быть сконцентрирован в очень короткий импульс, то есть иметь *высокую интенсивность*.

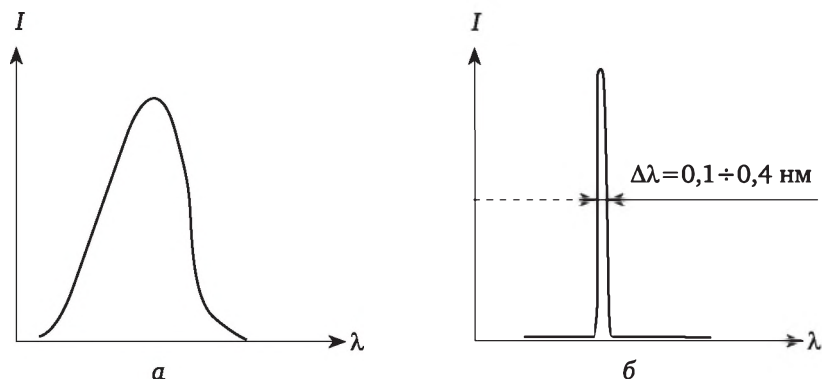


Рис. 4.9. Спектры излучения светодиодного светильника (а) и лазерного луча (б)

4.4. Основные положения, определяющие возникновение и дезактивацию электронно-возбужденных состояний молекул

Основные типы электронных переходов в органических молекулах и соответствующие им схемы реакции сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Основные типы электронных переходов в органических молекулах и соответствующие реакции

Процесс	Электронный переход	Схема реакции
Поглощение фотона и переход молекулы в электронно-возбужденное состояние	$S_0 \rightarrow S_{1(i)}$ $T_1 \rightarrow T_{2(i)}$	$S_0 + h\nu \rightarrow S_{1(i)}$ $T_1 + h\nu \rightarrow T_{2(i)}$
Колебательная релаксация (КР)	$S_0^* \rightsquigarrow S_0$ $S_1^* \rightsquigarrow S_1$ и т. д. $T_1^* \rightsquigarrow T_1$ и т. д.	$S_0^* \rightarrow S_0 + \text{тепло}$ $T_1^* \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
Внутренняя конверсия (ВК)	$S_2 \rightsquigarrow S_1$ $S_3 \rightsquigarrow S_2$ и т. д. $T_2 \rightsquigarrow T_1$ и т. д.	$S_2 \rightarrow S_1 + \text{тепло}$ $S_3 \rightarrow S_2 + \text{тепло}$ $T_2 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
Интеркомбинационная конверсия (ИК)	$S_1 \rightsquigarrow T_1$ $T_1 \rightsquigarrow S_0$	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$ $S_1 \rightarrow T_1 + \text{тепло}$
Флуоресценция (Фл)	$S_1 \rightarrow S_0$	$S \rightarrow S_0 + h\nu' + \text{тепло}$
Фосфоресценция (Фос)	$T_1 \rightarrow S_0$	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu' + \text{тепло}$

Основные положения, определяющие возникновение и дезактивацию электронно-возбужденных состояний молекул, сводятся к следующему:

— в основном состоянии молекулы все электроны находятся на возможно наиболее низких энергетических уровнях;

— переход молекулы из основного состояния в электронно-возбужденное состояние происходит лишь тогда, когда она поглощает фотон с частотой, соответствующей разности энергий двух ее уровней ($\Delta E = h\nu$);

— в электронно-возбужденном состоянии, вызванном поглощением световой энергии, электроны способны временно покидать основной уровень и переходить на уровень с более высоким значением энергии;

— электронно-возбужденное состояние нестабильно, и спустя чрезвычайно короткое время возбужденный электрон возвращается в основное состояние за счет излучательных или безызлучательных процессов, в том числе фотохимических реакций.

Контрольные вопросы и задания

1. Из чего складывается общая энергия молекулы?
2. Раскройте суть атомной модели Резерфорда-Бора.
3. Что понимают под энергетическими уровнями атома?
4. Что представляет собой закон сохранения энергии атома?
5. От чего зависят все электронные переходы в атомах (молекулах)?
6. Что понимают под энергией возбуждения атома (молекулы)?
7. Что понимают под основным и электронно-возбужденным состоянием атома (молекулы)?
8. Что понимают под схемой энергетических уровней атомов (молекул)?
9. Чем отличаются синглетные и триплетные состояния атома (молекулы)?
10. Каково условие перехода молекулы из основного состояния в электронно-возбужденное состояние?
11. Как обозначают основные электронные переходы, соответствующие поглощению и испусканию света молекулой?
12. Какие виды превращений претерпевает возбужденная молекула?
13. В чем сущность фотофизических безызлучательных процессов?
14. Какова сущность явления люминесценции и на какие виды она подразделяется?
15. В чем заключается уникальность лазерного излучения?

Тема 5

ИСТОЧНИКИ СВЕТА

Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения, как показано на схеме, приведенной на рис. 5.1.

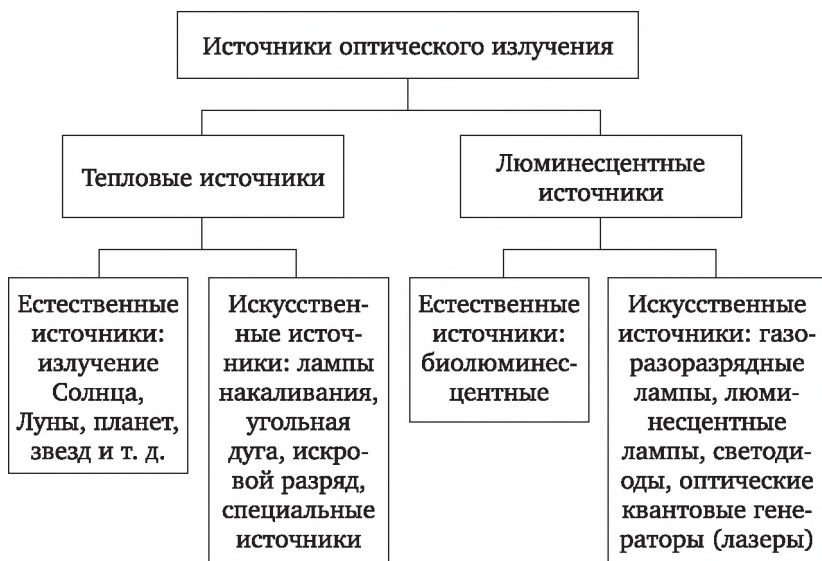


Рис. 5.1. Источники оптического излучения

Рассмотрим искусственные источники света, которые находят применение в фотохимических исследованиях.

5.1. Тепловые источники света

Тепловое излучение возникает в результате изменения энергетических состояний электронов и ионов, входящих в состав излучающего тела, независимо от его агрегатного состояния.

Тепловые источники света используют свойство тел излучать при нагревании лучистую энергию. При достаточно большой температуре это излучение переходит в область видимого, и тело начинает светиться. Световое излучение увеличивается с увеличением температуры тела. Спектр излучения тепловых источников является непрерывным. Пример теплового источника — обыкновенная лампа накаливания, имеющая обычно излучающий элемент в виде нити или спирали из вольфрама.

5.2. Люминесцентные источники света

5.2.1. Газоразрядные лампы

Газоразрядным источником излучения называется прибор, в котором излучение оптического диапазона спектра возникает в результате электрического разряда в атмосфере инертных газов, паров металла или их смесей. Пример газоразрядного источника — ртутная лампа, спектр которой является линейчатым (рис. 5.2).

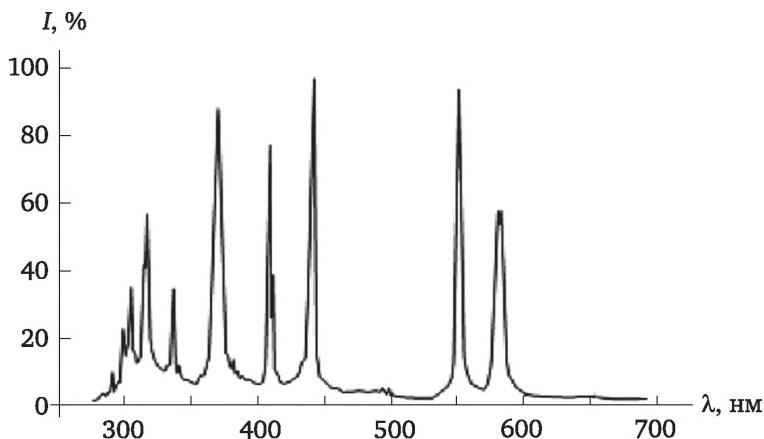


Рис. 5.2. Спектр излучения ртутной лампы

Все ртутные лампы, независимо от типа и назначения, имеют сходную конструкцию и используют в своей работе один принцип — способность атомов ртути при их бомбардировке электронами излучать УФ-свет.

Устройство ртутно-кварцевой лампы показано на рис. 5.3. Конструктивно она выполнена в виде кварцевой колбы той или

иной формы, которая заполняется инертным газом (аргоном) с примесью металлической ртути. В противоположные концы колбы впаиваются тугоплавкие электроды. После подачи на электроды напряжения в трубке начинается тлеющий разряд, подогревающий ртуть и заставляющий ее пары излучать в УФ-диапазоне. Поскольку кварц, из которого изготовлено стекло колбы, прозрачен для УФ-света, излучение свободно распространяется за пределы лампы.

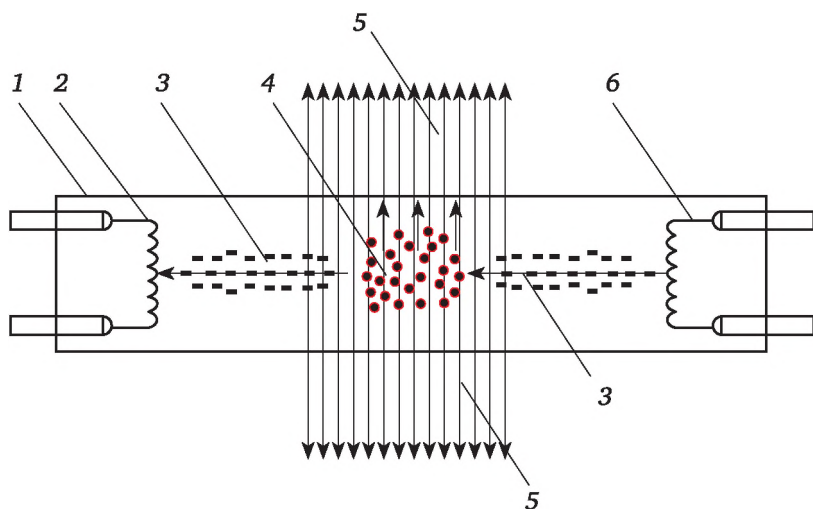


Рис. 5.3. Конструкция классической ртутно-кварцевой лампы:

1 — колба из кварцевого стекла; 2 — анод; 3 — электроны;
4 — атомы ртути; 5 — УФ-излучение; 6 — катод

Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходами возбужденного атома ртути с соответствующих энергетических уровней в основное состояние. Если переход осуществляется с нижних энергетических уровней в основное состояние, происходит испускание так называемого резонансного излучения.

В зависимости от строения внешней электронной оболочки атома может быть несколько резонансных линий испускания. Если атом в результате столкновений возбуждается до более высоких энергетических уровней, чем резонансный, то сначала происходит испускание кванта энергии, соответствующего разности этих уровней, а затем переход с резонансного уровня в основное состояние.

Изготавливая колбу лампы из того или иного материала, можно отсекаать излучение определенной длины волны. Так, если колбу сделать из кварцевого стекла, то лампа будет излучать все три вида УФ-диапазона — А, В, С. Лампа из эритемного стекла пропускает только УФ-излучение типа А, увиолева колба уже прозрачна для УФВ, но не пропускает жесткое излучение УФС.

В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления (10^{-3} —1 мм рт. ст.), среднего давления ($2 \cdot 10^2$ — $2 \cdot 10^3$ мм рт. ст.) и высокого давления (от $2 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^5$ мм рт. ст.).

Ртутные лампы низкого давления служат источниками коротковолнового излучения резонансных линий 184,9 и 253,7 нм с высоким выходом (более 90 %). В лабораторной практике пользуются бактерицидными увиолевыми лампами БУВ-30 или БУВ-15 (с оболочкой из увиолевого стекла, пропускающего до 50 % резонансного излучения с $\lambda = 253,7$ нм). Достоинство этих ламп — высокий выход излучения резонансной линии 253,7 нм при малых тепловых потерях, долговечность и простые схемы включения, а недостаток — трудность получения излучения высокой интенсивности.

Доля энергии, превращающейся в УФ-свет в лампах среднего давления, мало изменяется по сравнению с лампами низкого давления, однако количество УФ-энергии на единицу длины лампы в 50—100 раз больше, чем у ламп низкого давления. В них наряду с линией 253,7 нм имеются широкие линии 265,4, 289,7 и 313,1 нм. Эти лампы относятся к наиболее широко применяемым в фотохимических исследованиях источникам света, обладающим высокой удельной яркостью и хорошо разрешенным спектром излучения.

Ртутные лампы высокого давления — наиболее интенсивные источники УФ-излучения. С увеличением давления происходит уширение спектральных линий и при очень высоких давлениях ($\sim 10^5$ мм рт. ст.) спектр испускания становится почти непрерывным. Выход световой энергии на единицу длины у них почти в 10 раз больше, чем у ламп среднего давления. Ртутные лампы высокого давления обладают также и интенсивным излучением в видимой области, что делает их удобными источниками света в широком диапазоне длин волн. Поскольку во время работы ртутные лампы высокого давления сильно нагреваются, необходимо эффективное охлаждение их поверхно-

стей водой или воздухом. К лампам высокого давления, которые выпускаются отечественной промышленностью, относятся прямые ртутно-кварцевые лампы (ПРК), дуговые (ДРТ) и дуговые шаровые (ДРШ).

На рис. 5.4, а показана дуговая ртутно-кварцевая лампа высокого давления ДРТ-240. Лампы этих типов нашли широкое применение при исследовании светостойкости различных материалов.

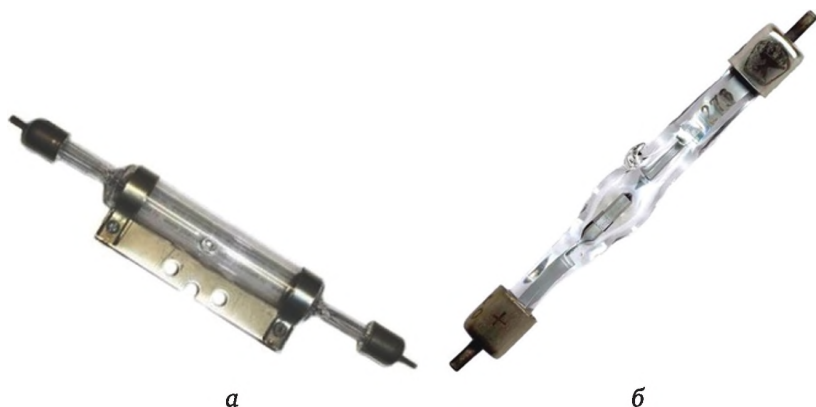


Рис. 5.4. Дуговые лампы высокого давления: ртутно-кварцевая ДРТ-240 (а) и ксеноновая ДКсШ-150 (б)

Помимо ртутных ламп в фотохимических исследованиях широко используются газосветные лампы, наполненные тяжелыми инертными газами, например, ксеноном. На рис. 5.4, б показана ксеноновая лампа ДКсШ, а спектр ее излучения представлен на рис. 5.5.

В отличие от спектра ртутных ламп (см. рис. 5.2), видимая и УФ-области ксеноновой лампы представляют собой практически непрерывный спектр, который простирается вплоть до $\lambda = 184$ нм.

Ксеноновые лампы являются одними из наиболее интенсивных источников УФ-, видимого и ИК-излучения. Распределение энергии в спектрах ламп с разрядом в инертных газах данного типа практически не зависит от давления и силы тока. Давление ксенона составляет 20 атм.

Цветовой состав излучения ксеноновых ламп близок к солнечному свету. Помимо фотохимии они применяются в некоторых типах везерометров. Везерометр (от англ. *weather* — по-

года, *meter* — измерять) — климатическая камера для моделирования атмосферных условий (температура, влага, солнечное излучение, конденсат и т. д.), которая применяется для исследования поведения материалов и изделий в естественных погодных условиях эксплуатации. Различают везерометры с УФ-источником излучения (QUV) и с ксеноновыми лампами (Q-SUN).

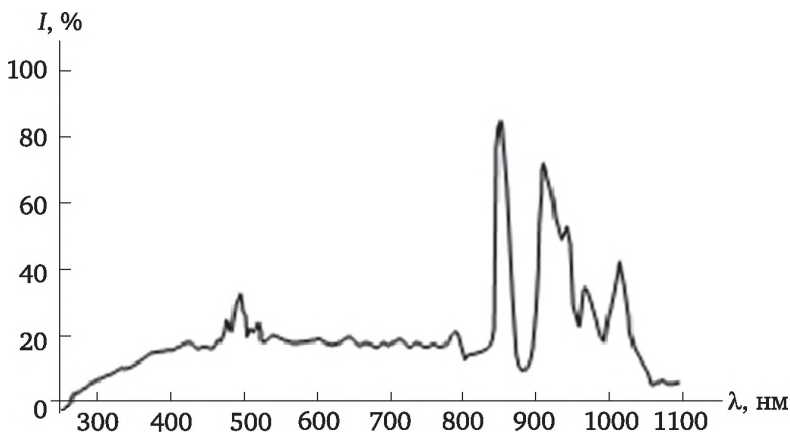


Рис. 5.5. Спектр излучения ксеноновой лампы ДКсШ

Везерометры QUV с флуоресцентными лампами применяются для ускоренных испытаний на атмосферостойкость покрытий и материалов, создают условия для появления повреждений, возникающих под воздействием жесткого коротковолнового УФ-излучения (с $\lambda = 313 \div 340$ нм), осадков и росы. Повреждения, которые в естественных условиях на открытом воздухе возникают спустя месяцы или годы эксплуатации изделий, с помощью этих везерометров могут быть получены всего за несколько дней или недель.

Везерометры QSUN с ксеноновыми лампами называются также камерами солнечной радиации и применяются для оценки светостойкости (потери цвета, выцветания) покрытий, материалов и готовых изделий под воздействием солнечных лучей с $\lambda = 260 \div 780$ нм.

5.2.2. Люминесцентные лампы

Люминесцентные лампы широко применяются в качестве источников света общего назначения, в копировальных аппара-

тах, в медицине для обеззараживания помещения и т. д. В них используется явление люминесценции и, в частности, фотолюминесценции. Спектр излучения люминесцентных ламп состоит из излучения люминофора (составляющего доминирующую часть потока излучения), на которое накладывается линейчатый спектр ртутного разряда.

По спектральному составу стандартные люминесцентных ламп делятся на четыре типа:

- лампы дневного света;
- лампы холодного белого света;
- лампы белого цвета;
- лампы теплого белого цвета.

Люминесцентная лампа представляет собой стеклянную колбу с нанесенным на внутреннюю поверхность люминофором. В торцы трубки введены вольфрамовые спиральные электроды. Внутри трубки помещают несколько миллиграммов ртути и закачивают некоторое количество инертного газа. При подключении к источнику питания разогретые электроды испаряют ртуть, тем самым возбуждая ее свечение. В свою очередь излучение разряда возбуждает свечение слоя люминофора. Дальнейший нагрев электродов поддерживается энергией разряда, и внешняя цепь нагрева электрода выключается.

В отличие от лампы накаливания люминесцентная лампа не включается напрямую в электрическую сеть, так как необходимо предварительно прогреть электроды, дать импульс высокого напряжения и обязательное ограничение тока во время работы, который во время работы многократно возрастает. Поэтому применяют специальные устройства — балласты, которыми называют преобразователи напряжения, зажигающие и питающие лампу во время работы. Люминесцентные лампы с электронным балластом являются энергосберегающими.

Достоинства люминесцентных ламп:

- большой срок службы (10 тыс. часов);
- отличное восприятие света пользователями;
- высокая стабильность светового потока (около 95 % к концу службы лампы).

К основным недостаткам названных ламп относятся:

- долгий запуск (1—3 сек);
- лампа светит на полную яркость только через 10—15 минут работы;
- использование специального пускового устройства;

- большие габариты и масса;
- ограниченный температурный диапазон работы (0—25 °C).

5.2.3. Светодиоды

Светодиод, или светоизлучающий диод, — это полупроводниковый прибор, излучение которого основано на явлении электролюминесценции, то есть генерации оптического излучения при протекании электрического тока через гетероструктуры (находящиеся под прямым внешним напряжением). Материалы полупроводника: фосфид галлия GaP, GaAs (галлий — мышьяк), ZnSe (цинк — селен), GaAlAs (галлий — алюминий — мышьяк) и т. д. Изменяя состав полупроводников, можно создавать светодиоды для всевозможных длин волн от УФ (GaN) до среднего ИК-диапазона (PbS). За последние годы были разработаны светодиоды, спектры которых покрывают всю видимую область, а светоотдача превышает светоотдачу ламп накаливания. Внешний вид названных выше ламп иллюстрирует рис. 5.6.



Рис. 5.6. Лампа накаливания (а), компактная люминесцентная лампа (б) и светодиодная лампа (в)

На рис. 5.7 показан спектр излучения наиболее распространенного в настоящее время белого светодиода (InGaAlN).

Излучение различных источников света можно сравнить по рис. 5.8.

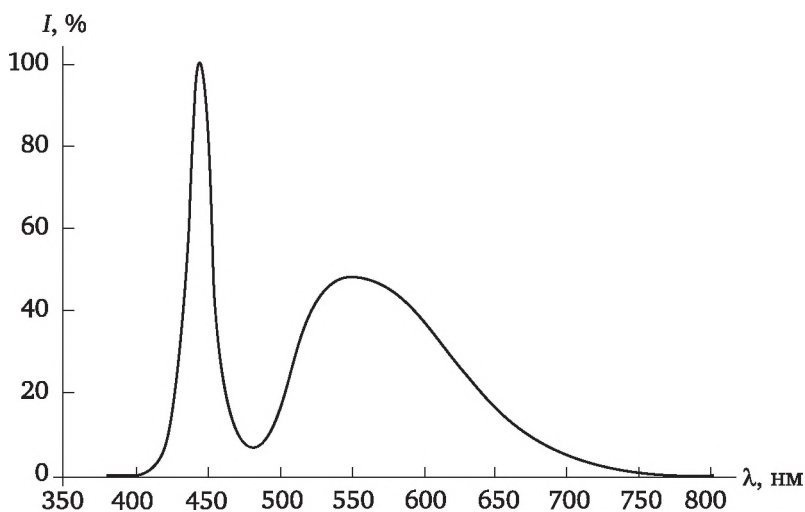


Рис. 5.7. Спектр излучения белого светодиода

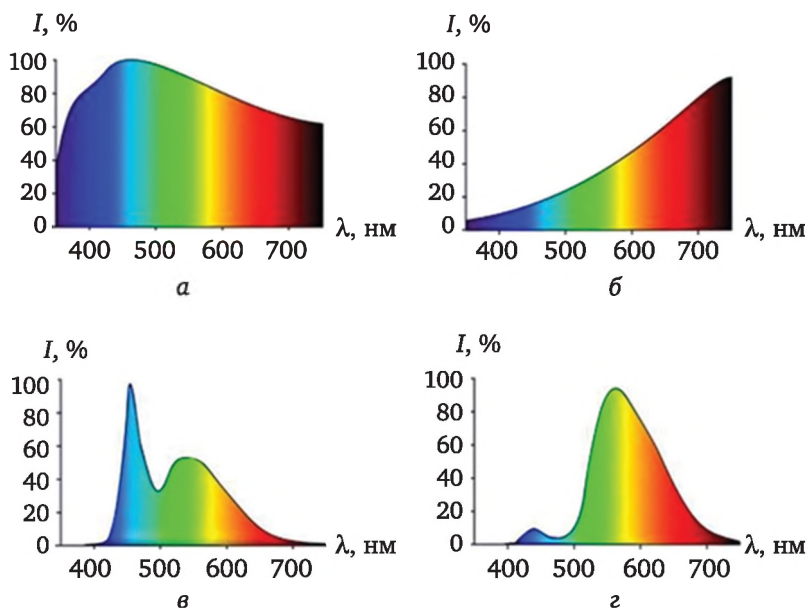


Рис. 5.8. Излучение различных источников света:

а — естественное; б — лампы накаливания; в — светодиодной лампы с холодным светом; г — светодиодной лампы с теплым светом

Преимущества светодиодных ламп перед лампами накаливания:

- экономия электричества, так как при том же количестве света, излучаемого лампой, современная светодиодная лампа потребляет электричества в 7—10 раз меньше;

- долговечность — светодиодная лампа служит в 15—50 раз дольше обычной;

- небольшой нагрев;

- одинаковая яркость при разном напряжении сети (в отличие от ламп накаливания, они светят так же ярко при пониженном напряжении в сети);

- возможность установки светодиодной лампы, гораздо более яркой, чем лампа накаливания, в светильник, имеющий ограничение по мощности;

- свет хороших светодиодных ламп визуально неотличим от света ламп накаливания.

Отличие светодиодных ламп от люминесцентных (энергосберегающих) ламп:

- экологичность — отсутствие опасных веществ (в колбе любой люминесцентной лампы содержится ртуть);

- экономичность — меньшее потребление энергии при том же световом потоке;

- мгновенное зажигание на полную яркость (люминесцентная лампа за минуту плавно набирает яркость от 20 до 100 % при комнатной температуре, и гораздо медленнее при низких температурах);

- спектр излучения гораздо ближе к естественному освещению и свету лампы накаливания (у люминесцентной лампы плохой спектр, состоящий из пиков нескольких цветов).

Основные *недостатки* люминесцентных ламп: высокая цена и присутствие на рынке ламп с плохим качеством света.

5.2.4. Лазеры

Лазер, или *оптический квантовый генератор* (от лат. *generator* — производитель) — устройство, преобразующее энергию накачки (световую, электрическую, тепловую, химическую и т. д.) в энергию когерентного, монохроматического, поляризованного и узконаправленного потока излучения за счет вынужденного испускания или рассеяния света *активной средой* (см. п. 4.3.2.2).

В лазерах, как и других устройствах квантовой электроники, используются связанные электроны, входящие в состав атомов и молекул активных сред, движение которых (как и атомов) подчиняется законам квантовой механики. В обычных же ламповых генераторах и усилителях, изучаемых «классической» электроникой, работают свободные электроны, движущиеся в вакууме, движение которых описывается законами классической механики.

Самые первые квантовые генераторы были созданы в 1954 г. А. М. Прохоровым и Н. Г. Басовым и независимо от них Ч. Х. Таунсом¹. Они возбуждали радиоволны и получили название «мазеры» (от англ. фразы «*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*»).

Активной средой в мазерах служил пучок молекул аммиака, а инверсия населенностей в них достигалась при прохождении пучка через неоднородное электрическое поле.

Первый в мире лазер — квантовый генератор, работающий в оптическом диапазоне (на $\lambda = 693,4$ нм), — был создан Т. Г. Мейманом² в 1960 г., а в 1961 г. началось его промышленное применение. Активной средой первого рабочего лазера является кристалл рубина, представляющий собой оксид алюминия (корунд) с небольшой добавкой ионов хрома, а накачка рубина осуществляется импульсной ксеноновой лампой. Рубиновый лазер относится к твердотельному типу лазеров. Его устройство иллюстрирует рис. 5.9.

Первое из зеркал отражает весь падающий на него свет. Второе зеркало полупрозрачное, оно возвращает часть излучения в активную среду для осуществления вынужденного излучения, а часть выводится наружу в виде лазерного луча. Настройка лазера осуществляется путем подбора расстояния между зеркалами.

Генерацию когерентного излучения растворами органических соединений (красителей), возбуждаемую импульсами рубинового лазера, впервые доказали в 1966 г. Б. И. Степа-

¹ Русские физики Александр Михайлович Прохоров (1916—2002 гг.) и Николай Геннадьевич Басов (1922—2001 гг.), а также американский физик Чарлз Хард Таунс (1915—2015 гг.) в 1964 г. за фундаментальные работы по квантовой электронике были совместно удостоены Нобелевской премии по физике.

² Теодор Харальд Мейман (1927—2007 гг.) — американский физик, член Американского физического общества, Американского оптического общества и Общества специалистов по фотооптическому оборудованию.

нов, А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников¹, а также П. Сорокин и Д. Ланкард².

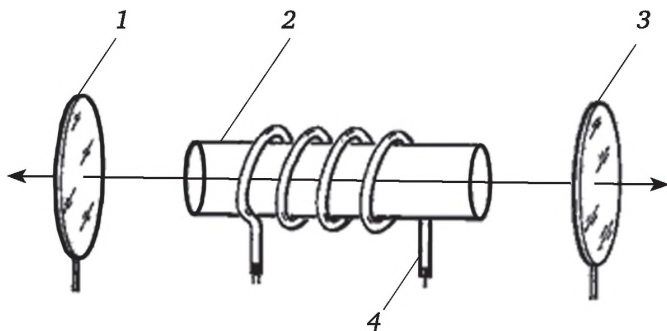


Рис. 5.9. Устройство рубинового лазера:

1 и 3 — зеркала; 2 — активная среда; 4 — лампа накачки

Для своих экспериментов они использовали красители фталоцианинового ряда, растворенные в нитробензоле. Большую роль в создании данного типа лазеров, генерирующих во всем видимом диапазоне электромагнитного спектра, сыграли фундаментальные исследования А. Н. Теренина³ и его школы в области спектроскопии и фотохимии сложных молекул.

Отличительная особенность лазеров на красителях — возможность плавной перестройки частоты (длины волны) излучения на одной активной среде до 100 нм. Это весьма важно для решения большого числа научных и прикладных задач.

Современным эксплуатационным требованиям, которые предъявляются к элементам лазерной техники, наиболее полно отвечают твердотельные варианты. Наиболее привлекательными для создания твердотельных элементов перестраиваемых лазеров являются оптически прозрачные полимеры с введенными в них генерирующими красителями. Твердотельные элемен-

¹ Борис Иванович Степанов (1913—1987 гг.) — один из основателей белорусской школы физики, Анатолий Николаевич Рубинов (род. в 1939 г.) и Василий Андреевич Мостовников (род. в 1936 г.) — белорусские физики.

² Петр Питиримович Сорокин (1931—2015 гг.) и Джон Ланкард — американские физики, члены Национальной академии наук США.

³ Александр Николаевич Теренин (1896—1967 гг.) — выдающийся русский ученый физико-химик, одним из первых начавший изучать квантовые эффекты воздействия света на вещество, создатель российской школы фотохимиков и фотофизиков, основатель ряда новых научных направлений на стыке физики, химии, биологии.

ты этого класса лазеров могут быть реализованы, по существу, только на основе полимеров. Полимеры, в сравнении с другими оптическими материалами (неорганическими стеклами и кристаллами), обладают решающим преимуществом: красители в них могут быть введены в достаточно больших концентрациях (до 10^{-2} моль·л⁻¹). Подобный полимерный активный лазерный элемент показан на рис. 5.10.

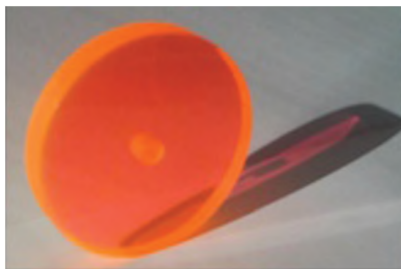


Рис. 5.10. Активный лазерный элемент, изготовленный из органического стекла, окрашенного флуоресцирующим красителем — родамином 6Ж

Излучение лазера может быть непрерывным, с постоянной мощностью, или импульсным. Благодаря когерентности вспышки лазерного луча можно сконцентрировать на очень малой площади — он фокусируется в пятно диаметром 0,2—0,3 мм.

Мощность потока импульсного лазера в луче диаметром 1 мм может достигать 10 Вт (больше, чем мощность крупной электростанции). Правда, это излучение длится всего около 10 с.

Лазеры непрерывного действия имеют сравнительно небольшую мощность — от долей до десятков кВт, но иногда монохроматичность и направленность их излучения еще более высоки.

К настоящему времени наряду с рассмотренными выше твердотельными лазерами (в которых используется кристаллический или аморфный диэлектрик, имеющий центры люминесценции) и жидкостными лазерами (на растворах органических красителей) созданы и другие типы лазеров в зависимости от активной (рабочей) среды (вещества, в котором создается инверсная заселенность):

- газовые (в которых при возникновении электрического заряда образуется газоразрядная плазма);

- полупроводниковые (в которых, как и в светодиодах, используются полупроводниковые кристаллы, их излучение происходит в широком диапазоне длин волн и обладает малой ко-

герентностью, они находят применение, когда требования к когерентности и направленности не очень велики, но необходимы малые габариты и высокий КПД);

— эксимерные (работающие на молекулах, существующих только в возбужденном состоянии — эксимерах, то есть короткоживущих соединениях инертных газов друг с другом, с галогенами или с кислородом, например, Ar_2 , KrCl , XeO и т. д.);

— химические (источником энергии для которых служат химические реакции между компонентами активной среды);

— на свободных электронах (действие которых основано на излучении электронов, колеблющихся под действием внешнего магнитного и (или) электрического поля и перемещающихся в направлении излучаемой волны);

— волоконные (на базе оптического волокна, внутри которого генерируется излучение) и т. д.

Лазерные технологии становятся одними из ведущих во многих сферах человеческой деятельности. Они успешно используются в самых различных областях — от коррекции зрения до управления транспортными средствами, от космических полетов до термоядерного синтеза.

Контрольные вопросы и задания

1. По какому признаку классифицируют источники оптического излучения, применяемые в фотохимии?

2. Какова сущность теплового излучения?

3. В результате чего возникает излучение в газоразрядных источниках света?

4. С чем связано излучение, возникающее при работе ртутных ламп?

5. Какие лампы являются наиболее интенсивными источниками УФ-излучения?

6. Какое применение нашли ртутно-кварцевые лампы высокого давления?

7. В чем отличие ксеноновых ламп от ртутно-кварцевых?

8. Что представляют собой везерометры и каково их применение?

9. Где находят применение люминесцентные лампы и каковы их достоинства?

10. На чем основана работа светоизлучающих диодов и каковы их преимущества перед лампами накаливания?

11. Сформулируйте определения понятий «лазер» и «активная среда».

12. Кто из русских физиков является создателем первых квантовых генераторов?
13. В чем заключается отличительная особенность лазеров на красителях?
14. Каким может быть излучение лазера?
15. На какие типы делятся лазеры в зависимости от активной среды?

Тема 6

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Переход молекулы на более высокий энергетический уровень зависит от ее способности поглощать световые лучи соответствующей области спектра.

Определим энергию одного моля фотонов $E_{\text{мол.фот}}$ на границе видимой области спектра (400—760 нм), используя выражение:

$$E_{\text{мол.фот}} = h \cdot \nu \cdot N_a = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_a \text{ (Дж/моль)}.$$

Подставив значения физических постоянных (h , c и N_a) и с учетом единицы измерения λ (нм), получаем:

$$E_{\text{мол.фот}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{\lambda} = \frac{119,6 \cdot 10^3}{\lambda} \text{ (кДж/моль)}.$$

Тогда значение $E_{\text{мол.фот}}$ при $\lambda = 400$ нм будет равно 300 кДж/моль, а при $\lambda = 760$ нм — 158 кДж/моль.

Как видно, уровень энергии, на который переходит молекула, тем больше, чем меньше длина волны (больше частота) поглощенного фотона. Это иллюстрирует схема, приведенная на рис. 6.1.

Способность молекул поглощать те или иные световые лучи обусловлена особенностями их структуры, к которым относятся:

- расположение электронов в атоме (на внутренних слоях или на наружном слое);
 - участие или неучастие электронов в образовании связей между атомами в молекулах;
 - тип связей между атомами в молекуле.
- Рассмотрим названные факторы подробнее.

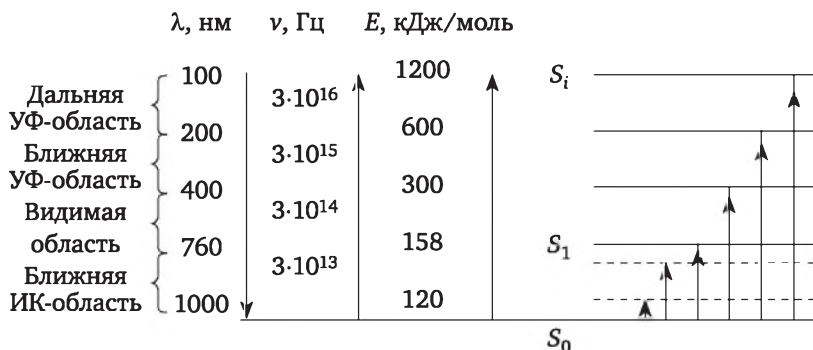


Рис. 6.1. Переходы молекулы на более высокий энергетический уровень в зависимости от длины волны (частоты) поглощенного фотона

Так, электроны внутренних слоев сильно удерживаются атомным ядром и поэтому не участвуют в поглощении света. Электроны же наружного слоя (валентные) удерживаются ядром слабо и участвуют в поглощении света.

σ - и π -электроны, участвующие в образовании связи между атомами, называются *связывающими*, а не спаренные (не поделенные пары электронов) n -электроны, не участвующие в образовании связи между атомами, — *не связывающими*. Это иллюстрирует схема, приведенная на рис. 6.2.

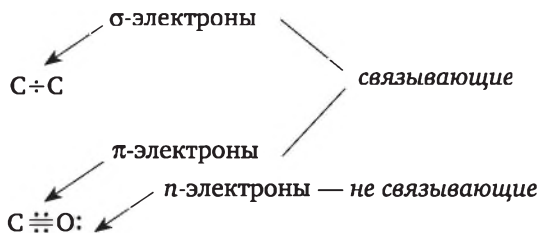


Рис. 6.2. Связывающие и не связывающие электроны

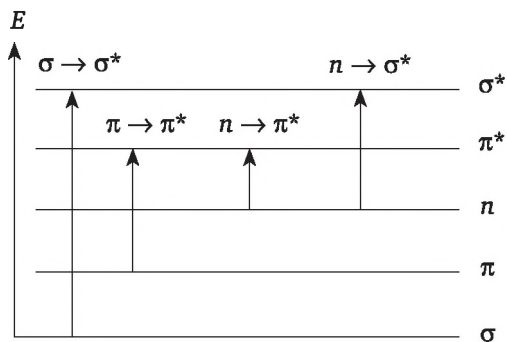
Соответственно, связывающие электроны занимают связывающие энергетические уровни (орбитали), а не связывающие — не связывающие орбитали.

Энергетические уровни и типы переходов валентных электронов в простых и сложных молекулах иллюстрируют схемы, приведены на рис. 6.3. Согласно данной схеме атомные орбитали по принципу увеличения энергии можно распределить в следующей последовательности:

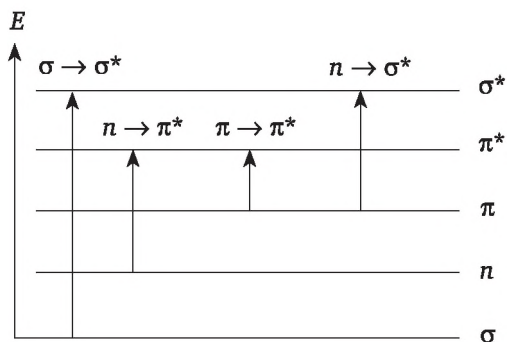
$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ — для простых молекул;

$\sigma < n < \pi < \pi^* < \sigma^*$ — для сложных молекул.

Электронные переходы $S_0 \rightarrow S_{1(i)}$ из состояния с наименьшей энергией в состояние с большей энергией, то есть $E_0 \rightarrow E_{1(i)}$ зависят и от типа связей между атомами в молекуле.



а



б

Рис. 6.3. Энергетические уровни и типы переходов валентных электронов в простых (а) и сложных (б) молекулах

В молекулах органических соединений существует ковалентная связь (от лат. *co* — «совместно» и *vales* — «имеющий силу») — химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных (находящихся на внешней оболочке атома) электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Ковалентная связь включает разные типы взаимодействий. Так, если два электрона находятся в поле двух соседних ядер, образуется единое (вытянутое) электронное облако (рис. 6.4, а), и между атомами возникают одинарные σ -связи: С–С, С–Н и т. п. Это так называемые *насыщенные (предельные) соединения*, в которых атомы углерода связаны между собой только одинарными ковалентными связями.

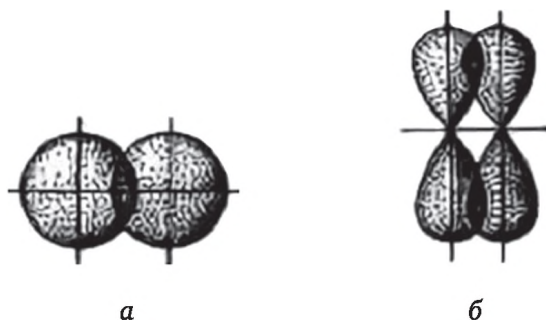
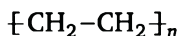


Рис. 6.4. Типы ковалентной связи:
а — σ -связь; б — π -связь

Энергия возбуждения электронных оболочек насыщенных соединений велика, и переход их молекул в электронно-возбужденное состояние (электронный переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$) происходит при поглощении фотона достаточно большой энергии — при $E > 600$ кДж/моль и соответственно с длиной волны $\lambda < 200$ нм. Это дальняя УФ-область спектра (см. п. 2.1), лучи которой не оказывают воздействия на зрительный аппарат человека. Поэтому такие соединения бесцветны, как, например, полиэтилен, макромолекулы которого имеют структуру, состоящую из звеньев, соединенных одними σ -связями:




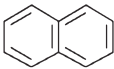
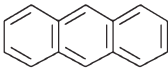
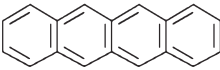
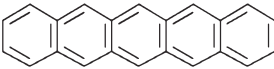
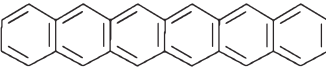
При возникновении между атомами π -связи в поле двух ядер переходят еще два электрона, и образуется электронное облако, имеющее в сечении вид восьмерки (рис. 6.4, б). Это *ненасыщенные связи*: С=С, С=О, С \equiv С и т. п. Они характерны для *ненасыщенных (непредельных) соединений*. В отличие от σ -связей, электроны π -связей делокализованы, то есть принадлежат не одному, а нескольким атомам. Поэтому они слабее удерживаются атомными ядрами и более подвижны. Переход непре-

дельных соединений в электронно-возбужденное состояние (электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$) происходит при гораздо меньших затратах энергии, а именно: когда $E < 600$ кДж/моль и соответственно $\lambda > 200$ нм. При этом вещества, избирательно поглощающие энергию фотона в интервале $E = 158 \div 300$ кДж/моль, длина волны которого соответственно приходится на видимую область спектра ($\lambda = 400 \div 760$ нм), имеют окраску. Цвет вещества — это результат перехода электронов из основного в электронно-возбужденное состояние, вызванного действием поглощенных им лучей видимой области спектра.

В соединениях с сопряженными (находящимися рядом) двойными связями π -электроны образуют единое облако. Поэтому степень их делокализации больше, а энергия возбуждения меньше, чем у соединений с простыми двойными связями. Поглощение таких соединений смещено в сторону более длинных волн, что видно на примере ряда ароматических углеводов (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Поглощение и цвет ароматических углеводов

Соединение		$\lambda_{\text{пог}},$ нм	Область спектра	Цвет
Название	Формула			
Бензол		255	УФ	Нет цвета
Нафталин		311	УФ	Нет цвета
Антрацен		370	УФ	Нет цвета
Тетрацен		460	Видимая	Оранжевый
Пентацен		580	Видимая	Фиолетовый
Гексацен		693	Видимая	Сине-зеленый

За окраску органических соединений отвечают так называемые хромофорные группы, или хромофоры (от греч. *chroma* — цвет, *phoros* — несущий), то есть дословно — цветоносители.

Хромофорные группы — это ненасыщенные группы атомов, избирательно поглощающие свет в интервале $\lambda = 200 \div 1000$ нм (ближняя УФ, видимая и ближняя ИК области спектра) и определяющие окраску органического соединения, если поглощение приходится на видимую область спектра.

От природы хромофорных групп зависит способность соединения поглощать энергию той или иной величины. Примеры хромофорных групп приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Примеры хромофорных групп

Формула	Группа	Формула	Группа
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$	Этиленовая (олефиновая, виниловая)	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Ацетиленовая
$\diagup \text{C}=\text{O}$	Карбонильная	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	Эфирная	$-\text{C}\equiv\text{N}$	Циано-
$-\text{N}=\text{N}-$	Азо-	$-\text{N}\equiv$	Нитрильная
$\begin{array}{c} -\text{N}=\text{O} \\ \downarrow \\ \text{O}\cdot \end{array}$	Нитро-	$-\text{N}=\text{O}$	Нитрозо-
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$	Азидо-	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}_3 \end{array}$	Карбазидо-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сульфо-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{S}-\text{N}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сульфоназидная

Зависимость цвета органических соединений от их строения впервые была отмечена в 1864—1866 гг. А. М. Бутлеровым¹, а именно: введение в бесцветное соединение нитро-, нитрозо- и других подобных групп приводит к появлению окраски, которая затем исчезает при восстановлении этих групп, то есть их превращении в насыщенные группы.

В развитии теории цветности органических соединений большую роль сыграли работы А. Е. Порай-Кошица², который впервые в 1910 г. впервые связал поглощение света с процессами изменения связей в молекулах ненасыщенных соединений. Термин «краситель» своим происхождением обязан А. Е. Порай-Кошицу, который был введен им в научную терминологию в 1908 г.

Основы современной электронной теории цветности органических соединений были заложены в многочисленных работах В. А. Измаильского³, начатых в 1913 г. Основная его идея заключается в том, что способность органических соединений поглощать свет определяется особым электронным состоянием их молекул. Это состояние возникает при наличии достаточно длинной цепочки сопряженных двойных связей и присоединенных к ней электронных доноров (поставляющих электроны) и электронных акцепторов (принимающих электроны) заместителей. Развитие и уточнение представлений В. А. Измаильского привело к созданию принятой в настоящее время теории цветности органических соединений.

Краситель — это химическое соединение, обладающее способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитного излучения в видимой и в ближних УФ- и ИК-областях спектра, применяемое для придания этой спо-

¹ Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886 гг.), уроженец Чистополя, Казанской губернии, — русский химик, создатель теории химического строения органических веществ, «бутлеровской школы» русских химиков, ученый-пчеловод, общественный деятель, ректор Императорского Казанского университета в период 1860—1863 гг.

² Александр Евгеньевич Порай-Кошиц (1877—1949 гг.), родился в Казани — российский советский химик-органик, специалист по синтезу и технологии красителей, теории крашения, создатель анилино-красочной промышленности в России.

³ Всеволод Александрович Измаильский (1885—1973 гг.) — советский ученый, химик-органик, основные труды которого посвящены химии красящих веществ и синтезу фармацевтических препаратов. В 1939 г. предложил классификацию хромофорных групп на основе электронного строения.

способности другим веществам. Красителями являются соединения с замкнутыми хромофорными системами — ароматические или гетероциклические, то есть содержащие циклы, в которые наряду с атомами углерода входят азот, кислород и другие гетероатомы.

Однако при наличии в молекулах органического соединения только хромофорных групп его окраска мало интенсивная и окрашивающая способность недостаточная. Поэтому в состав молекул красителей наряду с хромофорными группами, как правило, входят и так называемые ауксохромные группы, или ауксохромы (от греч. *αῖχο* — увеличиваю, усиливаю и *chroma* — цвет) — дословно цветоусилители.

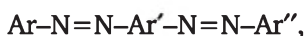
Ауксохромные группы — группы атомов, которые не поглощают свет, но повышают интенсивность окраски и придают веществам окрашивающую способность. К ним относятся:

- OH (гидроксильная, или окси-группа);
- CH₃ (метильная);
- NH₂ (амино-);
- SH (меркапто-);
- Cl, Br и т. д.

Присутствие в молекулах рядом с хромофорными группами перечисленных ауксохромных групп существенно влияет на спектр поглощения красителя.

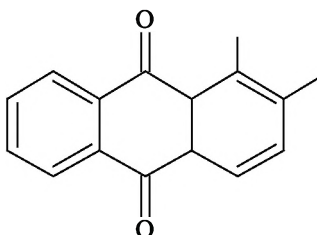
Ниже приведены хромофорные системы наиболее распространенных классов красителей.

Азокрасители:

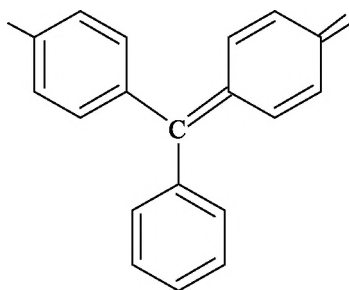


где Ar, Ar' и Ar'' — ароматические радикалы.

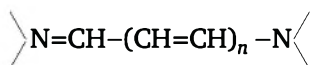
Антрахиноновые красители:



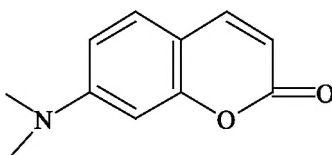
Арилметановые красители:



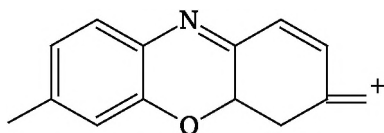
Полиметиновые красители:



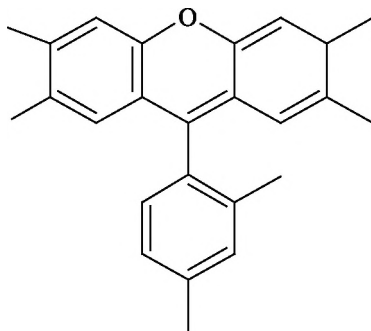
Кумарины:



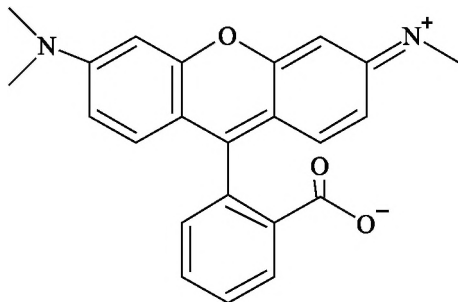
Оксазины:



Ксантеновые красители:



К ним относятся *родамины*:



Алифатические соединения имеют цвет, если в их молекуле имеется длинная цепь сопряжения, как, например, в полиметиновых красителях.

Родамины, кумарины и оксазины наряду с полиметиновыми красителями обладают способностью к люминесценции (см. п. 5.3.2.1) и находят применение в лазерной технике в качестве активных веществ, генерирующих свет в видимой и ближней ИК области спектра.

Таким образом, структура определяет способность химических соединений поглощать свет, и это в свою очередь обуславливает тип фотохимических реакций с их участием.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите структурные факторы, влияющие на способность химических соединений поглощать световые лучи.
2. Каковы условия поглощения света насыщенными и ненасыщенными соединениями (имеющими σ -связи)?
3. Каковы условия поглощения света ненасыщенными соединениями (имеющими π -связи)?
4. Как влияет на поглощение света наличие в молекуле сопряженных двойных связей?
5. Сформулируйте определение понятия «хромофор».
6. Приведите примеры хромофорных групп.
7. Сформулируйте определение понятия «ауксохром».
8. Приведите примеры ауксохромных групп.
9. Как выглядит структура красителя?
10. Приведите примеры хромофорных систем наиболее распространенных красителей.

Задачи

Задача 1. Энергия активации фотохимической реакции — 185 кДж/моль. Какова должна быть минимальная длина волны света для ее инициирования?

Задача 2. Какова должна быть длина волны света для фотосинтеза, если энергия фотоактивации исходного вещества равна 200 кДж/моль?

Задача 3. Вещество облучали светом с длиной волны 450 нм. В результате фотохимической реакции было поглощено 2 Дж световой энергии и количество вещества уменьшилось на $4 \cdot 10^{20}$ молекул. Чему равен квантовый выход фотохимической реакции и каков ее механизм?

Задача 4. Сколько фотонов с длиной волны 400 нм за 1 с попадает на сетчатку глаза, если в зрительный нерв человека поступает сигнал мощностью $1 \cdot 10^{-15}$ Вт?

Задача 5. В зрительный нерв человека поступает сигнал, мощность которого $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Какое минимальное число фотонов с длиной волны 550 нм должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение?

Задача 6. Какое число молекул вещества прореагировало в фотохимической реакции, если ее квантовый выход равен 0,5, величина поглощенной веществом энергии составляет 5 кДж, а длина волны источника света — 500 нм?

Примеры заданий на практических занятиях

Практическое занятие № 1 Изучение спектральных характеристик поглощения органического соединения

Цель занятия: определить спектральные характеристики поглощения органического соединения (или полимера) в растворе по предоставленному спектру его поглощения.

Этапы занятия:

1) провести анализ спектра поглощения, определив значения длины волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{max}) и максимальной оптической плотности (D_{max});

2) рассчитать значение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) с учетом толщины кюветы (l) и концентрации раствора (c);

3) выявить спектральный цвет вещества и с помощью цветового круга определить дополнительный цвет вещества;

4) установить цветовой тон и с помощью справочных данных — название вещества.

Результаты представить в виде таблицы и сформулировать соответствующие выводы.

Анализ спектров поглощения органического соединения

№ задания	№ кривой	l , см	c , моль·л ⁻¹	λ_{max} , нм
D_{max} , от. ед.	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Спектраль- ный цвет	Дополнитель- ный цвет	Название вещества

Практическое занятие № 2

Сопоставление спектральных характеристик поглощения красителей в растворах и полимерных матрицах

Цель занятия: определить и сопоставить спектральные характеристики двух красителей в растворах (или полимерных матрицах) по предоставленным спектрам их поглощения.

Этапы занятия:

- 1) провести анализ спектров поглощения, определив значения длины волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{\max}) и максимальной оптической плотности (D_{\max});
- 2) рассчитать значение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) с учетом толщины кюветы или образца (l) и концентрации красителя в растворе или полимерной матрице (c);
- 3) выявить спектральный цвет красителей и с помощью цветового круга определить его дополнительный цвет;
- 4) установить цветовой тон красителей;
- 5) провести сравнительный анализ красителей в зависимости от их цветового тона, интенсивности и насыщенности (чистоты).

Результаты представить в виде таблицы и сформулировать соответствующие выводы.

Анализ спектров поглощения красителей в растворе (полимерной матрице)

№ задания	№ кривой	l , см	c , моль·л ⁻¹	λ_{\max} , нм
D_{\max} , от. ед.	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{0,5}$, нм	Цветовой тон	

Практическое занятие № 3

Сопоставление спектральных характеристик пропускания полимеров

Цель занятия: провести сравнительный анализ полимеров по предоставленным спектрам их пропускания.

Этапы занятия:

1) провести анализ спектров пропускания, определив границы отрезания спектральных кривых ($\lambda_{\text{отр}}$) и значения коэффициента пропускания (τ) при разных длинах волн ($\lambda = 300, 400, 500$ и 700 нм);

2) провести сравнение спектрального пропускания полимеров в УФ- и видимой областях спектра с учетом толщины полимерных образцов (l).

Результаты представить в виде таблицы и сформулировать соответствующие выводы.

Сравнительный анализ спектров пропускания полимеров

№ задания	Название полимера	l , см	$\lambda_{\text{отр}}$, нм	τ (%) на λ , нм			
				300	400	500	700

Практическое занятие № 4

Изучение кинетики фотообесцвечивания красителей в растворах и полимерных матрицах

Цель занятия: провести сопоставление фотостойкости красителей в растворах (или полимерных матрицах) по предоставленным спектрам поглощения, полученным в процессе их облучения источником УФ-света.

Этапы занятия:

1) провести анализ спектров поглощения, определив максимальные значения оптической плотности красителей до и после облучения — соответственно D_0 и D_t , где t — продолжительность УФ-облучения, ч;

2) рассчитать значения отношения D_t/D_0 при всех значениях t ;

3) построить кинетические кривые фотообесцвечивания красителей;

4) по кинетическим кривым определить начальную скорость фотообесцвечивания красителей (W);

5) провести сравнение фотостойкости красителей.

Результаты представить в виде таблицы и сформулировать соответствующие выводы.

Изменение оптической плотности красителей в процессе УФ-облучения

№ задания	№ кривой	D_0 , от. ед.	D_t (от. ед.) при t (ч)				D_t/D_0 при t (ч)				W , от. ед./ч
			5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0	

Практическое занятие № 5

Изучение кинетики светового старения полимеров

Цель занятия: провести сопоставление фотостойкости полимеров по предоставленным спектрам пропускания, полученным в процессе их облучения источником УФ-света.

Этапы занятия:

1) провести анализ спектров пропускания, определив максимальные значения коэффициента пропускания (τ) на длине волны $\lambda = 300$ нм до и после облучения — соответственно τ_0 и τ_t , где t — продолжительность УФ-облучения, ч;

2) рассчитать значения отношения τ_t/τ_0 при всех значениях t ;

3) построить кинетические кривые светового старения полимеров;

4) по кинетическим кривым определить начальную скорость фотостарения полимеров (W);

5) провести сопоставление стойкости полимеров к световому старению.

Результаты представить в виде таблицы и сформулировать соответствующие выводы.

Изменение коэффициента пропускания полимеров в процессе УФ-облучения

№ задания	№ кривой	τ_0 , % на $\lambda = 300$ нм	τ_t (от. ед.) при t (ч)				τ_t/τ_0 при t (ч)				W , %/ч
			5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0	

Часть II

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ

РЕАКЦИИ



Тема 1

СТАДИИ, ОСОБЕННОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Стадии фотохимических реакций

Процесс любого фотохимического превращения молекул можно разделить на три стадии (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Стадии фотохимического превращения молекул

Рассмотрим сущность этих стадий. *I стадия* — это поглощение молекулой фотона и переход из основного в электронно-возбужденное состояние. *II стадия* — химические превращения молекулы в электронно-возбужденном состоянии. (В этой связи фотохимия — это химия возбужденных молекул, возникших в результате поглощения ими кванта света). Названные превращения приводят к образованию новой молекулы (M'), радикала (M^\bullet), или иона ($M^{+(-)}$). Последние являются промежуточными продуктами фотохимического превращения в целом. *III стадия* — темновые реакции, протекающие без поглощения световой энергии, в которых участвуют продукты, образовавшиеся в результате первичных фотохимических реакций,

и присутствующие в системе, приводящие к конечным продуктам фотохимического превращения молекулы.

Следует отметить, что образование продукта может происходить непосредственно в электронно-возбужденном состоянии в результате первичной фотохимической реакции, но обычно для этого характерны две стадии — II и III. Раздел химии, посвященный первичным фотохимическим реакциям, называют химией электронно-возбужденных молекул. Для первичных фотохимических реакций важно, через какие электронно-возбужденные состояния они проходят — синглетные $S_{1(i)}$ или триплетные $T_{1(i)}$. Эти сведения получают из данных спектроскопических исследований.

Физико-химические свойства электронно-возбужденной молекулы и той же молекулы в основном состоянии различны. Электронно-возбужденные состояния отличаются следующими основными характеристиками, которые определяют их химическую активность:

- определенной энергией (E);
- собственным временем жизни (t);
- наличием на внешней орбите реакционно-способных электронов.

При сравнении электронно-возбужденных синглетных и триплетных состояний следует учитывать тот факт, что синглетные состояния по отношению к триплетным состояниям молекулы характеризуются некоторым избытком электронной энергии: $E_s > E_T$. Это расширяет пределы реакционной способности триплетных состояний и в ряде случаев может играть решающую роль в данной фотохимической реакции.

Вместе с тем, чем выше энергия электронного состояния, тем меньше оно существует, то есть $t_s < t_T$. Поэтому основное различие в химической реакционной способности этих состояний при прочих равных факторах может быть связано с более длительным временем T -состояния. Так в жидких растворах t_T достигает 10^{-4} — 10^{-3} с, а в твердых — до 10 с, тогда как величина t_s в среднем не превышает 10^{-10} — 10^{-8} с. Особенно важно, что T -состояние имеет на внешней орбите химически реакционно-способные неспаренные электроны.

Поскольку T -состояния сохраняют свою энергию возбуждения сравнительно длительное время, молекулы в этих состояниях имеют гораздо большую возможность вступить в хими-

ческую реакцию. Следовательно, вероятность осуществления химических реакций в T -состоянии больше, несмотря на конкуренцию с фотофизическими процессами дезактивации, и протекать они могут медленнее.

Известно, что фотовозбуждение многих органических молекул сопровождается изменением их кислотно-основных свойств. Так, например, синглетные электронно-возбужденные состояния ароматических соединений, как правило, имеют большую основность или кислотность, чем триплетные.

Триплетно-возбужденные молекулы играют особенно важную роль в радиационной химии, так как их количество в треках заряженных частиц больше, чем это можно было ожидать по аналогии с фотовозбуждением.

В конечном счете соотносительная роль синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний определяется типом и механизмом каждой фотохимической реакции.

1.2. Принципиальные особенности фотохимических реакций

Принципиальные особенности фотохимических реакций по сравнению с обычными термическими («темновыми») реакциями сводятся к следующему:

- молекулы в электронно-возбужденном состоянии реагируют иначе, чем в основном;

- число фотохимических реакций больше числа темновых реакций, так как основное состояние у каждого химического соединения одно, а электронно-возбужденных состояний — несколько;

- существует конкуренция химических реакций возбужденных молекул с процессами физической дезактивации (поэтому фотохимическая реакция должна протекать достаточно быстро, чтобы успешно конкурировать с этими процессами);

- в фотохимических реакциях очень важную роль играет растворитель, который может взаимодействовать с молекулами растворенного вещества (реагента) и тем самым изменять скорость фотохимической реакции, быть одним из реагентов фотохимической реакции или «тушителем» электронно-возбужденных состояний молекул растворенного вещества.

«Тушение» — физическая дезактивация молекул в электронно-возбужденном состоянии (M^*) при взаимодействии с молекулой растворителя или добавки, являющейся акцептором электронов (A):

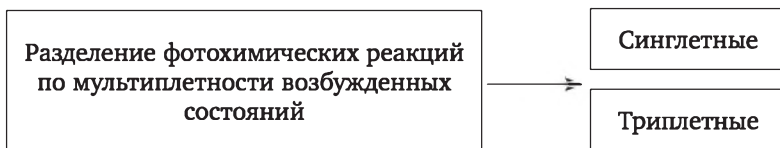


Свойствами «тушителей» обладают, например, атомы тяжелых металлов в молекулах растворителя.

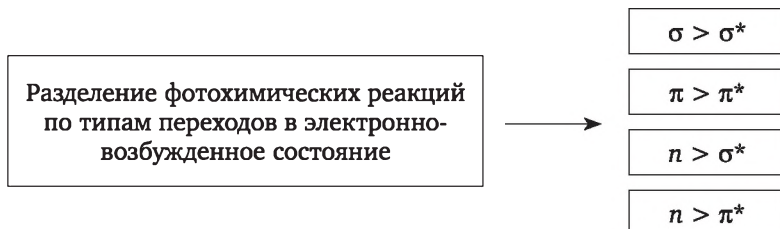
1.3. Классификация фотохимических реакций

В настоящее время нет единой классификации, которая основывалась бы на типах элементарных актов (механизмов) фотохимических реакций. Поэтому, в отличие от «темновых» реакций, отнесение фотохимических реакций к определенным типам затруднительно. Вместе с тем можно выделить 6 признаков для их разделения. Рассмотрим эти признаки.

1. Фотохимические реакции можно разделить по мультиплетности электронно-возбужденных состояний, или спиновой мультиплетности:

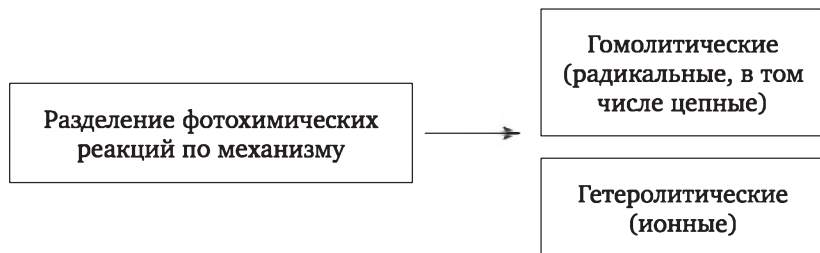


2. Различают фотохимические реакции по основным типам переходов молекулы в электронно-возбужденное состояние (что зависит от ее химической структуры):

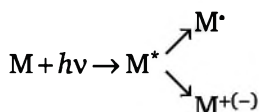


Такой подход устанавливает тесную связь квантовой химии со спектроскопией, благодаря чему можно получить представление о ходе фотохимической реакции.

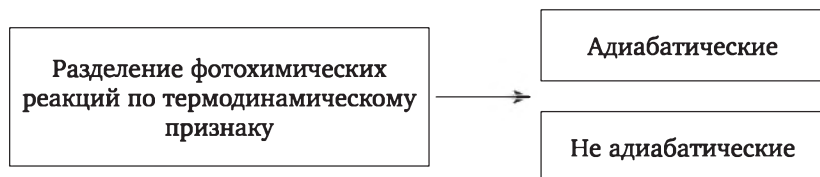
3. Фотохимические реакции могут протекать либо по гомолитическому (радикальному, в том числе цепному) механизму, либо по гетеролитическому (ионному) механизму:



Соответственно из фотовозбужденных молекул образуются либо радикалы, либо ионы:



4. Фотохимические реакции можно классифицировать в зависимости от того, будет ли иметь место (и на какой стадии реакции) переход между основным и электронно-возбужденным состояниями:



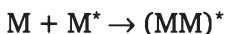
При фотохимических реакциях образование продуктов термодинамически возможно как в основном состоянии, так и в электронно-возбужденном состоянии. Процесс называют не адиабатическим, если он связан более, чем с одним электронным состоянием, и адиабатическим, когда он протекает в пределах одного состояния. Любая фотохимическая реакция в целом с учетом процесса возбуждения и дезактивации до основного состояния продукта реакции всегда протекает

не адиабатически. По адиабатическому пути могут происходить первичные фотохимические реакции (реакции собственно электронно-возбужденных состояний). При этом возможны два варианта:

1) чисто термические реакции колебательно-возбужденных (так называемых «горячих» основных) состояний (S_0^*), возникающих под действием света ИК-диапазона (см. п. 5.2, ч. I);

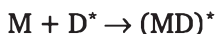
2) реакции с возникновением неустойчивых коротко живущих молекулярных донорно-акцепторных образований — эксимеров или эксиплексов.

Эксимер (от англ. *excited dimer* — возбужденный димер) — это димер в электронно-возбужденном состоянии, который образуется при взаимодействии двух одинаковых молекул, одна из которых находится в электронно-возбужденном состоянии:

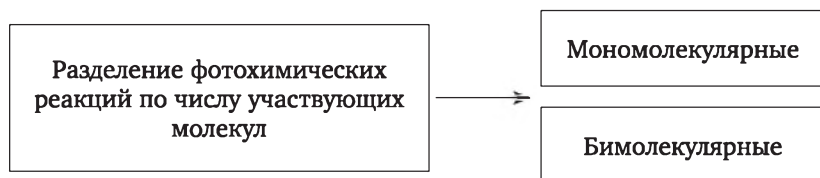


Эксимер легко диссоциирует на ионы и переходит в основное состояние.

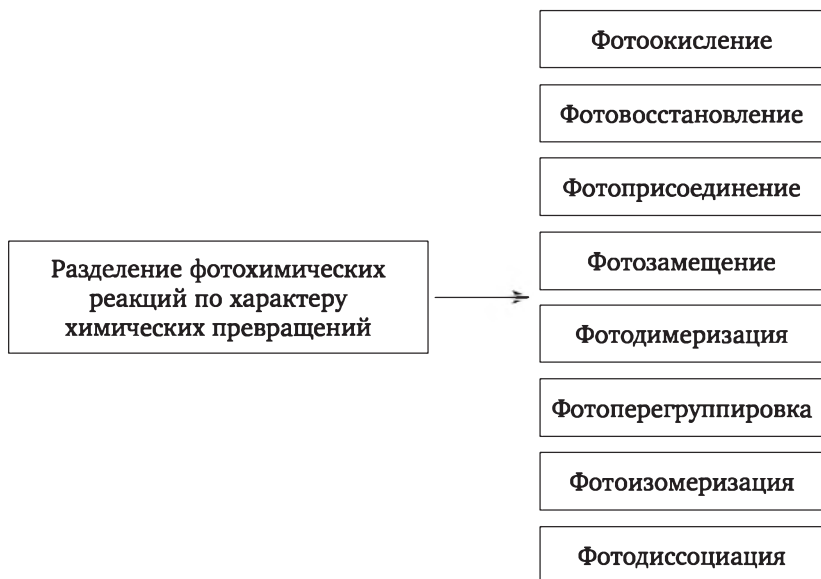
Эксиплекс (от англ. *excited complex* — возбужденный комплекс) — это возбужденное состояние комплекса, который образуется при ассоциации двух разных молекул, одна из которых находится в основном состоянии, а другая — в фотовозбужденном состоянии:



5. Классифицируют фотохимические реакции также по числу участвующих молекул (участвует одна или две молекулы) — моно- и бимолекулярные:



6. Для фотохимических синтезов часто применяют классификацию, принятую в «темновой» химии — по характеру химических превращений с добавлением приставки «фото»:



Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите названия стадий фотохимического превращения молекул.
2. В чем заключается сущность стадий фотохимического превращения молекул?
3. Какими характеристиками отличаются электронно-возбужденные состояния?
4. Чем отличаются энергии электронов синглетных и триплетных состояний молекулы?
5. Как отличается время жизни синглетных и триплетных состояний молекулы?
6. Приведите реакцию тушения электронно-возбужденных состояний молекул.
7. Перечислите отличительные особенности фотохимических реакций в сравнении с темновыми реакциями.
8. Перечислите классификационные признаки фотохимических реакций.
9. Сформулируйте определение понятия «эксимер».
10. Сформулируйте определение понятия «эксиплекс».

Тема 2

ФОТООКИСЛЕНИЕ И ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ (ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА)

2.1. Общие представления

Молекула в электронно-возбужденном состоянии, образованном при поглощении света, может вступать в реакции, связанные с переносом электрона (\bar{e}), а именно: с его потерей или присоединением. Два этих процесса протекают одновременно с участием двух молекул — это бимолекулярные фотохимические реакции, называемые соответственно *фотоокислением* и *фотовосстановлением*, которые в общем виде можно представить следующим образом:

Фотоокисление: $M - \bar{e} \xrightarrow{h\nu}$ Потеря молекулой электрона под действием света

Фотовосстановление: $M + \bar{e} \xrightarrow{h\nu}$ Присоединение молекулой электрона под действием света

Фотоперенос электрона происходит при взаимодействии возбужденной молекулы (M^*) с акцептором электрона (A) или донором электрона (D):

Фотоокисление: $M^* + A \rightarrow M^+ + A^-;$

Фотовосстановление: $M^* + D \rightarrow M^- + D^+.$

Реакции фотоокисления и фотовосстановления отличаются от соответствующих «темновых» реакций тем, что в электронно-возбужденном состоянии молекулы легче и отдают, и принимают электроны. При возбуждении молекул снижается

их потенциал ионизации, а энергия сродства к электрону возрастает на величину энергии возбуждения ($\Delta E = E^* - E_0$). Это иллюстрирует рис. 2.1, где I и I^* — потенциал ионизации, а E_a и E_a^* — энергия сродства к электрону молекул в основном и фотовозбужденном состоянии соответственно.

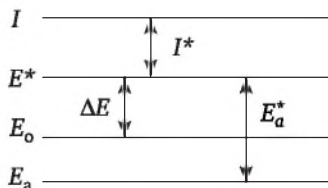


Рис. 2.1. Уровни потенциальной энергии молекул

Таким образом, $I^* = I - E^*$; $E_a^* = E_a + E^*$.

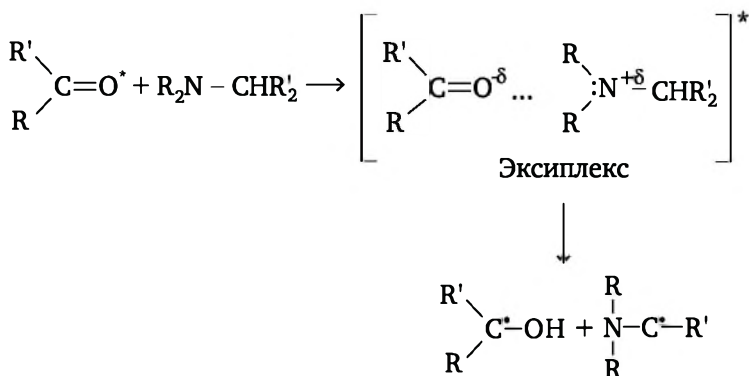
Реакции фотоокисления с участием молекулярного кислорода называют также *фотоокисдированием*. Фотоокисдирование можно трактовать и как реакции фотоприсоединения (см. тему 3 ч. II). К реакциям же фотовосстановления относят межмолекулярные реакции отрыва фотовозбужденными молекулами атомов водорода от молекул, находящихся в основном состоянии, хотя они не связаны с переносом электрона (п. 2.3 ч. II).

2.2. Реакции с участием комплексов с переносом заряда

Фотовосстановление и многие другие бимолекулярные реакции, как фотохимические, так и «темновые», происходят через образование активного комплекса реагирующих молекул. В основном состоянии такие комплексы могут существовать достаточно долго. Однако известно много соединений, которые не образуют комплексов в основном состоянии, но способны к их образованию в возбужденном состоянии. В случае фотохимических реакций это активированные (фотовозбужденные) короткоживущие бимолекулярные образования, называемые эксимерами и эксиплексами (см. п. 1.4 ч. II).

Фотохимические реакции, протекающие через образование эксимеров и эксиплексов, называют *реакциями с участием комплексов с переносом заряда*. Эксиплексы образуют все воз-

бужденные карбонильные соединения с электронными донорами и с акцепторами электрона. Промежуточное образование эксиплексов зафиксировано в случае фотовосстановления карбонильных соединений третичными аминами:



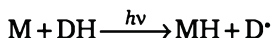
В подобных реакциях карбонильная группа в итоге превращается в гидроксильную группу.

Примером реакций с участием комплексов с переносом заряда является фотоциклоприсоединение карбонильных соединений к олефинам (тема 3 части II).

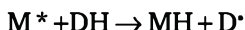
2.3. Отрыв атомов водорода

Известно большое число реакций *отрыва атомов водорода* возбужденными молекулами, которые характерны главным образом для карбонильных, нитро- и гетероциклических соединений. Подобные реакции могут протекать как межмолекулярным, так и внутримолекулярным путем.

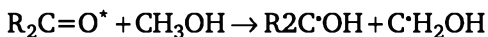
В том случае, когда в системе присутствуют вещества, выступающие в роли доноров атомов водорода (DH), может протекать межмолекулярная (бимолекулярная) реакция. В реальных условиях такая возможность всегда существует, поскольку донором может быть растворитель или добавленный реагент в основном состоянии. Названная реакция в общем виде:



или

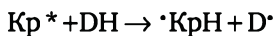


Карбонильные соединения могут взаимодействовать с метиловым спиртом следующим образом:

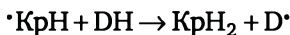


Примером реакции *отрыва атомов водорода* также является рассмотренное выше взаимодействие карбонильных соединений с третичными аминами, происходящее через образование эксиплекса.

Реакции отрыва атомов водорода характерны для взаимодействия красителей (Кр) с молекулами соответствующих доноров. Они приводят к образованию полувосстановленной радикальной формы красителя:



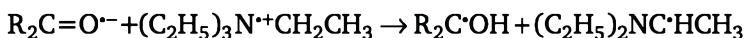
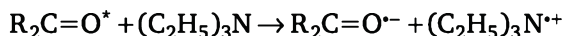
Образовавшийся при этом полувосстановленный радикал красителя $Кр^*Н$ может отрывать еще один атом водорода от молекулы донора с образованием полностью восстановленной формы красителя — лейкосоединения, не имеющего окраски:



Окраска исчезает вследствие присоединения водородных атомов к сложной сопряженной системе красителя (нарушения в хромофорной системе), которой обусловлен его цвет.

Реакция отрыва водорода протекает через низшее триплетное состояние, так как синглетное состояние имеет слишком малое время жизни, чтобы эффективно вступать в межмолекулярную реакцию.

Для систем, в которых отрыв водорода осуществляется возбужденной карбонильной группой от положения, соседнего с атомом азота, перенос водорода протекает в две стадии:



На первой стадии происходит перенос электрона с образованием кетильного анион-радикала и катион-радикала амина. Вторая стадия заключается в том, что кетильный анион-радикал отрывает протон от катион-радикала амина.

В ряду карбонильных соединений с длинной алифатической цепью наблюдается внутримолекулярный отрыв атома водорода возбужденной карбонильной группой в γ -положении. Эта реакция относится к реакциям фоторазложения по Норришу типа I (см. п. 7.3 ч. II).

Контрольные вопросы и задания

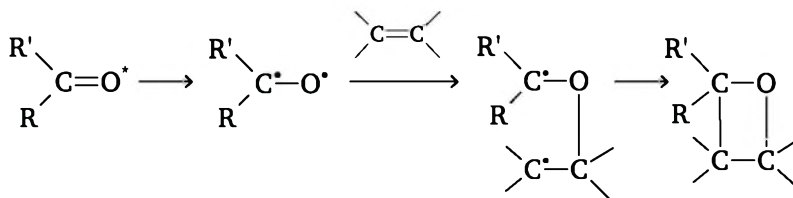
1. Какова сущность реакций фотопереноса электрона?
2. Приведите реакции фотоокисления и фотовосстановления в общем виде.
3. Приведите реакции фотопереноса электрона при взаимодействии возбужденной молекулы с акцептором электрона и донором электрона.
4. Чем реакции фотопереноса электрона отличаются от соответствующих темновых реакций?
5. Как при фотовозбуждении молекул изменяется их потенциал ионизации и энергия сродства к электрону?
6. В чем состоит особенность реакций с участием комплексов с переносом заряда?
7. Приведите пример фотохимической реакции с участием комплексов с переносом заряда.
8. Для каких соединений характерны реакции с отрывом атомов водорода?
9. Какие вещества могут быть донорами атомов водорода?
10. Приведите пример фотохимической реакции, протекающей с отрывом атомов водорода.

Тема 3

ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЕ

Фотоприсоединение — это бимолекулярная фотохимическая реакция, заключающаяся в присоединении к возбужденной молекуле других молекул. Особенность реакций фотоприсоединения состоит в том, что их первичная стадия (промежуточная стадия) состоит в образовании свободного радикала, то есть химически активного осколка молекулы, несущего на внешней орбите один неспаренный электрон.

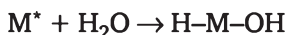
Примером реакции фотоприсоединения является взаимодействие карбонильных соединений с олефинами (алкенами), протекающее с образованием бирадикала, приводящего к образованию циклического соединения:



В зависимости от того, какая молекула присоединяется, можно выделить следующие реакции фотоприсоединения:

- фотоокисление;
- фотодимеризация;
- фотогидратация.

Перечисленные типы фотохимических реакций в общем виде соответственно можно представить следующим образом:



3.1. Фотоокислирование

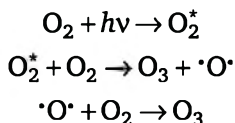
Фотоокислирование — это фотоприсоединение к возбужденной молекуле молекулы кислорода, которое может протекать по двум механизмам: цепному и не цепному. Классическим примером цепной радикальной реакции фотоприсоединения является реакция образования озона из молекулярного кислорода под действием УФ-лучей.

Следует отметить, что строение молекулы кислорода можно передать двумя структурными формулами



у которых межатомное расстояние соответственно 0,148 и 0,121 нм. Вследствие такого малого межатомного расстояния молекула кислорода очень устойчива, и образование атомарного кислорода возможно либо при температуре более 2000 °С, либо под воздействием УФ-лучей.

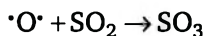
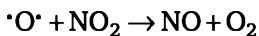
Схема реакций образования озона из молекулярного кислорода под воздействием УФ-лучей:



Как видно, образованию озона (O_3) предшествует возникновение атомарного бирадикала ($\cdot\text{O}\cdot$) — частицы, имеющей две свободных валентности. Бирадикалы образуются при взаимодействии возбужденной молекулы (O_2^*) с кислородной молекулой в основном состоянии.

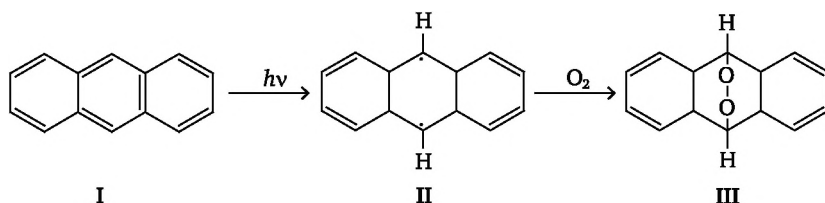
В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода на высоте 10—30 км под действием УФ-радиации Солнца (при грозовых разрядах происходят радиохимические реакции). Так называемый «озоновый пояс» играет большую роль в обеспечении жизни на Земле. Он выполняет две важные функции: задерживает вредное для здоровья людей УФ-излучение Солнца и поглощает ИК-излучение Земли, препятствуя ее охлаждению.

Атомарный бирадикал кислорода взаимодействует с вредными неорганическими веществами, такими как оксиды азота и серы:



Образовавшиеся неорганические кислородные соединения выбрасываются в атмосферу промышленными предприятиями и транспортными средствами. Они также взаимодействуют с выбрасываемыми в атмосферу вредными органическими соединениями (углеводородами, олефинами, аренами, ацетиленом, альдегидами и кетонами), и это приводит к образованию так называемого смога, загрязняющего атмосферу.

С участием ароматических углеводородов типа антрацена протекают не цепные реакции фотоокислорования, которые можно трактовать и как реакции фотоокисления (п. 2.1 части II). Так, под действием поглощенного света из молекулы антрацена I образуется бирадикал II, присоединяющий молекулу кислорода с образованием соответствующего пероксида III:



Следует знать, что такие ароматические углеводороды, как гексацен, настолько легко подвергаются фотоокислорованию, что с ними невозможно работать на солнечном свете.

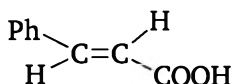
Реакции фотоприсоединения молекулярного кислорода в большинстве случаев являются ответственными за фотохимическое старение полимерных материалов, изделия из которых эксплуатируются на воздухе.

3.2. Фотодимеризация

3.2.1. Общие представления

Фотодимеризация — одна из самых распространенных фотоиндуцированных реакций в органической химии. Она состоит в образовании под действием света агрегатов из двух одинаковых молекул — димеров или циклических димеров — соединений с удвоенной молекулярной массой.

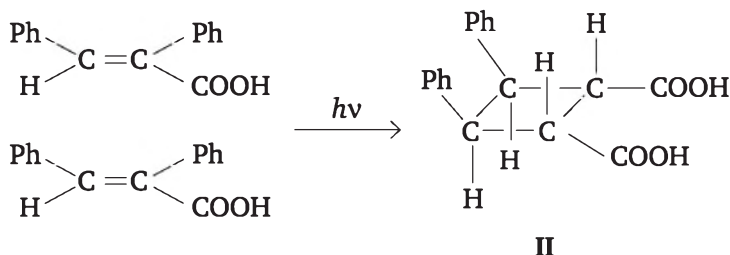
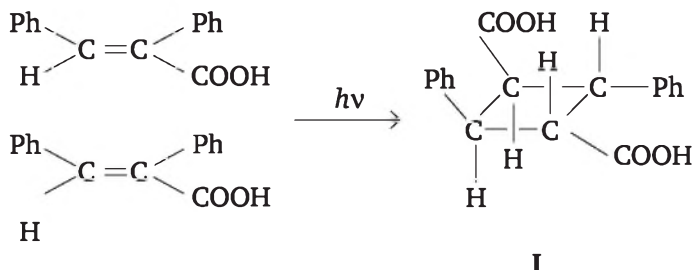
Исторически первой и важнейшей для практических приложений является фотоциклодимеризация производных коричной (β-фенилакриловой) кислоты:



где Ph — фенильный радикал (C₆H₅).

Благодаря наличию двойной связи коричная кислота существует в виде цис- и транс-изомерных форм (двух изомеров разного пространственного строения).

Транс-изомер коричной кислоты претерпевает фотоциклодимеризацию с образованием производных циклобутана — α-труксилловой (I) или β-труксиновой кислоты (II):



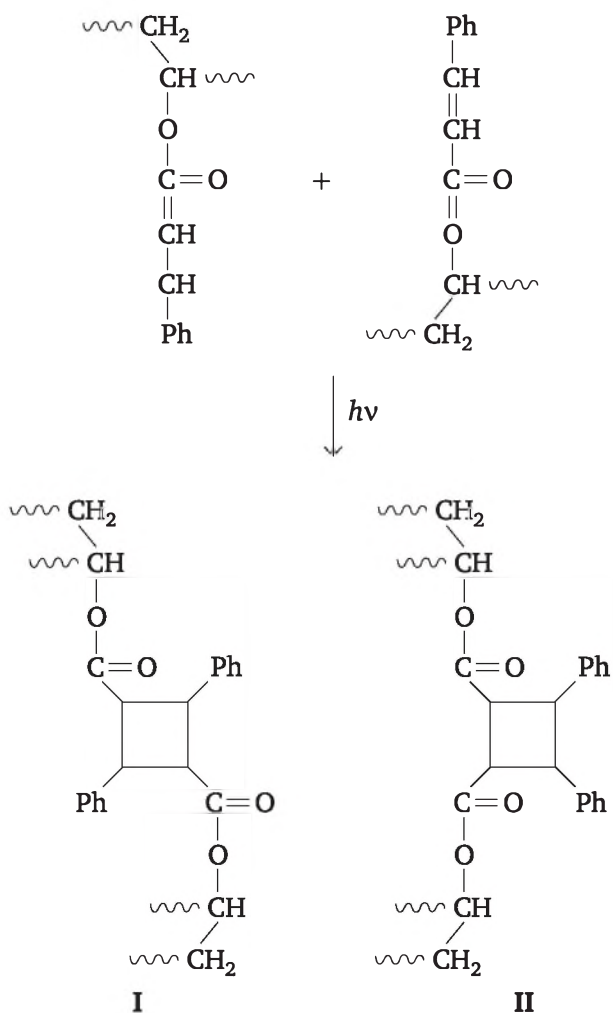
Термически возбужденные молекулы (находящиеся в основном электронном состоянии) реагируют другими способами.

Особенно важное практическое значение фотоциклодимеризация имеет в полимерах, содержащих фрагменты коричной кислоты. Например, в поливиниловом спирте, этерифицированном коричной кислотой, — поливинилциннамате.

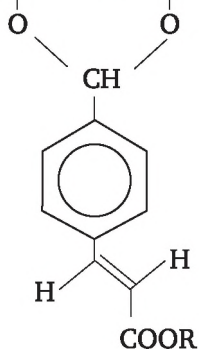
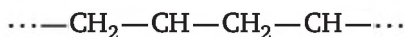
Фотоциклодимеризация поливинилциннамата заключается во взаимодействии между возбужденной функциональной (циннаматной) группой в одной полимерной цепи и такой же невозбужденной группой, принадлежащей соседней поли-

мерной цепи. Фотохимическое превращение состоит в образовании мостиковых циклобутановых колец за счет этиленовых групп, принадлежащих разным полимерным цепям. Так, под воздействием света происходит поперечное фотосшивание вследствие образовавшихся циклодимеров. В результате из полимера линейного строения образуется пространственная (трехмерная, или сетчатая) структура, существенно отличающаяся от него своими физико-химическими свойствами, а именно: не способностью растворяться.

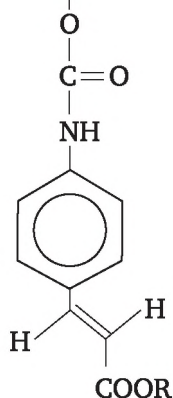
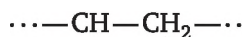
Названная фотохимическая реакция:



К поперечному сшиванию способны и другие структуры, включающие циннамоильные группы, например, I и II:



I



II

Реакции фотосшивания находят практическое применение для повышения прочности полимерных пленок и волокон, а также в процессах фотолитографии.

3.2.2. Фотолитография

Термин *литография* (от греч. *lithos* — камень и *grapho* — пишу, рисую) первоначально служил для обозначения способа печати, в котором в качестве печатной формы использовался шлифованный известняк. На его гидрофильную (смачиваемую водой) поверхность при помощи жирового карандаша вручную наносили рисунок. Олеофильные места изображения смачивались гидрофобной печатной краской, в то время как свободная поверхность известняка, увлажненная водой, печатную краску не воспринимала. Печатная краска с литографического камня (первой формы плоской печати) с помощью прижима переносилась на бумагу. Перед каждым нанесением краски поверхность известняка снова смачивали водой.

Фотолитография — это процесс создания под действием света (излучения) на поверхности подложки с помощью светочувствительного материала рельефного изображения. Это основной технологический процесс при производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

С помощью фотолитографии в микроэлектронике произошел качественный переход от производства печатных плат

с размером элементов в несколько миллиметров до сверхминиатюрных печатных плат и интегральных схем с размерами отдельных элементов менее 1 мкм. Так, например, с помощью лазера на XeCl ($\lambda = 308$ нм) удастся получить разрешение в фотолитографической технике до 0,15—0,2 мкм.

Основой фотолитографии является взаимодействие света со светочувствительным материалом — так называемым фоторезистом, способным при этом изменять свои физико-химические свойства. *Фоторезисты* (от греч. *photos* — свет и англ. *resist* — устойчивый) — это полимерные светочувствительные материалы, применяемые для формирования рельефного покрытия заданной конфигурации и защиты нижележащей поверхности от воздействия травления. Этапы фотолитографического процесса иллюстрирует рис. 3.1.

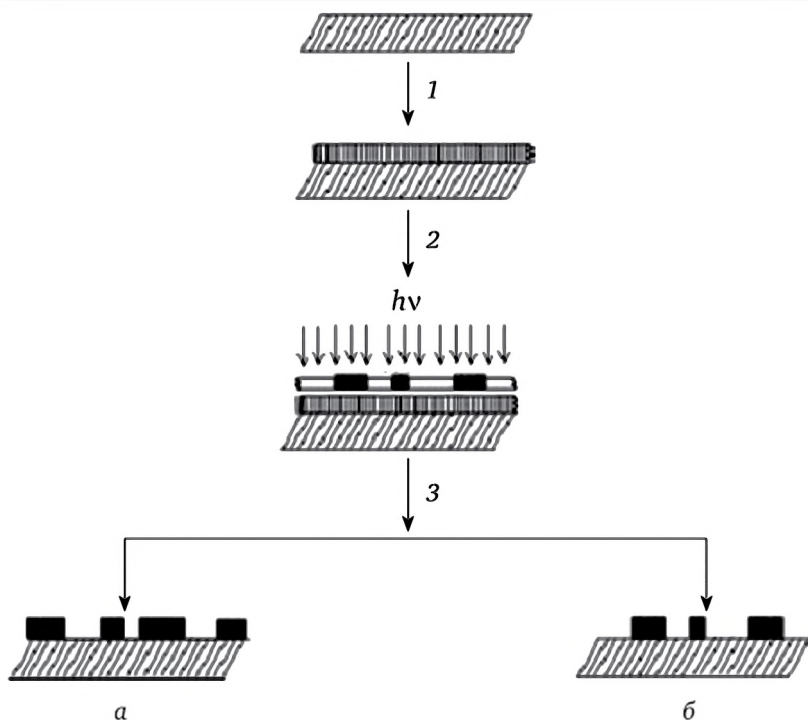


Рис. 3.1. Этапы фотолитографического процесса с применением негативного (а) и позитивного (б) фоторезистов:

1 — нанесение на подложку фоторезиста;
2 — экспонирование; 3 — проявление

Сущность процесса фотолитографии заключается в следующем. После нанесения на обрабатываемую поверхность (подложку) тонкой пленки фоторезиста производится ее экспонирование через фотошаблон с заданным рисунком. *Экспонирование* — облучение материала светом (засвечивание) обычно в УФ-области спектра — в диапазоне $\lambda = 340 \div 430$ нм.

При этом экспонированные (облученные) участки фоторезиста, не защищенные шаблоном, подвергаются фотохимическим реакциям, которые приводят к соответствующему изменению их физико-химических свойств и, в первую очередь, — растворимости. В зависимости от того, как при экспонировании изменяется растворимость облученных участков фоторезистов (как происходит образование рельефа) последние делятся на негативные (рис. 3.1, а) и позитивные (рис. 3.1, б). В случае негативных фоторезистов их растворимость теряется в результате фотосшивания линейного полимера (или фотополимеризации), а растворимость позитивных фоторезистов возрастает в результате фотодеструкции полимера. Большая группа фоторезистов негативного типа получена на основе поливинилциннамата.

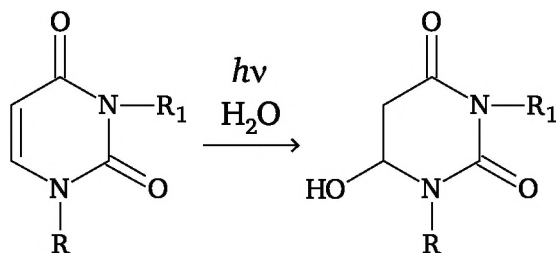
Проявление пленки фоторезиста позволяет получить рельеф заданного рисунка, то есть открытые и закрытые участки пленки. «Окна», образованные в пленке фоторезиста засвеченными (позитивный фоторезист) или незасвеченными (негативный фоторезист) участками полимера, позволяют проводить последующую обработку подложки — локальное травление (с целью удаления слоя полупроводникового материала и создания мезаструктур), а также электроосаждение, вакуумное напыление и другие технологические операции. После их проведения оставшийся, не удаленный при проявлении, фоторезист также удаляется.

3.3. Фотогидратация

Фотогидратация — это присоединение молекул воды к молекулам или ионам под действием света. Наиболее изученной является фотогидратация производных пиридина — важная фотохимическая реакция пиримидиновых оснований ДНК. При световом возбуждении повышается реакционная способность их двойной связи. Если в основном состоянии двойная

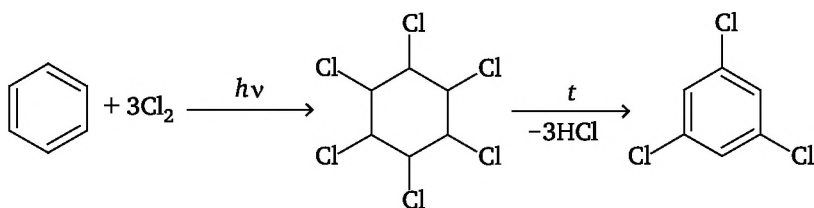
связь способна к присоединению лишь сильных нуклеофильных агентов, то в возбужденном состоянии она реагирует даже с такими слабыми нуклеофилами, как вода.

Так, при УФ-облучении водного раствора производных урацила (2,4-диоксопиримидина) происходит присоединение воды к пиримидиновому кольцу углеродных атомов с разрывом двойной связи между ними и образованием гидропроизводных оснований:



3.4. Другие реакции фотоприсоединения

При пропускании хлора в бензол, облучаемый УФ-светом, происходит фотоприсоединение галогена к бензолу:



Сначала образуется гексахлорциклогексан (I), из которого затем получается 1,3,5-трихлорбензол (II), широко используемый как ускоритель вулканизации и растворитель в производстве кубовых красителей.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте определение понятия «фотоприсоединение».
2. Какова особенность цепных реакций фотоприсоединения?
3. Приведите пример реакции фотоприсоединения с участием бирадикалов.
4. На какие типы можно разделить реакции фотоприсоединения?

5. Приведите разные типы реакций фотоприсоединения в общем виде.
6. Сформулируйте определение понятия «фотоокисление».
7. Приведите схему классического примера цепной радикальной реакции фотоприсоединения.
8. Приведите пример не цепной реакции фотоокисления.
9. Сформулируйте определение понятия «фотодимеризация».
10. Приведите исторически первую реакцию фотоциклодимеризации.
11. Приведите пример фотоциклодимеризации в полимерах.
12. Каково практическое применение фотоциклодимеризации в полимерах?
13. Сформулируйте определение понятия «фотолитография» и «фоторезист».
14. Назовите этапы фотолитографического процесса. Каково его практическое применение?
15. Приведите пример фотогидратации и других реакций фотоприсоединения.

Тема 4

ФОТОЗАМЕЩЕНИЕ (ФОТОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ)

К фотоиндуцированным радикальным цепным реакциям гомолитического фотозамещения относится фотогалогенирование. Следует отметить, что из реакций этого типа практическое значение имеют только фотохлорирование и фотобромирование алифатических углеводородов (алканов) — метана, этана и пропана. В результате этих фотохимических реакций в алканах происходит замещение атомов водорода атомами хлора или брома с образованием соответственно алкилхлоридов или алкилбромидов ($R-Cl$ или $R-Br$). Что же касается фототрирования парафинов — это очень взрывоопасная реакция, а их прямое фотойодирование осуществить невозможно.

Фотогалогенирование, как и все цепные свободно-радикальные процессы, обязательно включает три основные стадии, которыми являются:

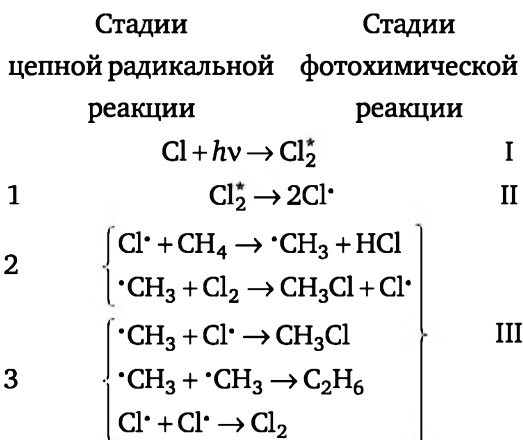
- 1) инициирование — гомолитический разрыв связи в валентно-насыщенных молекулах с образованием свободных радикалов — активных частиц, иницирующих реакцию;
- 2) рост цепи — взаимодействие свободных радикалов с молекулами, порождающее новые радикалы и развитие цепи превращений;
- 3) обрыв цепи — исчезновение свободных радикалов вследствие их рекомбинации с образованием молекул.

Рассмотрим фотогалогенирование алканов на примере фотохлорирования метана. Так, в смеси хлора с метаном на свету (с длиной волны $\lambda = 300 \div 500$ нм) молекула хлора, поглощая фотон, распадается на два свободных радикала, благодаря чему начинается цепь дальнейших превращений. Образовавшийся свободный радикал хлора $Cl\cdot$, атакуя связь $C-H$ в молекуле метана, отрывает атом водорода с образованием HCl и свободного метильного радикала $\cdot CH_3$, время жизни которого всего 0,003 с.

Метильный радикал атакует молекулу хлора, отрывая атом галогена, образует метилхлорид CH_3Cl — основной продукт реакции — и свободный радикал хлора $\text{Cl}\cdot$.

Образовавшийся свободный радикал хлора $\text{Cl}\cdot$ повторяет цикл указанных превращений, и таким образом происходит цепная реакция, в которой атом хлора, прореагировавший на предыдущей стадии роста цепи, способствует высвобождению нового радикала хлора на последующей стадии. Цепная реакция завершается только после исчезновения всех свободных радикалов. Рекомбинация метильных радикалов приводит к образованию молекулы этана, являющегося побочным продуктом данной фотохимической реакции.

Схема реакций фотохлорирования метана:



На данной схеме наряду со стадиями фотохимической реакции отмечены и стадии цепного свободно-радикального процесса.

Важно отметить, что выдающееся открытие в химии — цепные реакции — было сделано именно при изучении фотохлорирования метана. Оно принадлежит Н. Н. Семенову¹. Особенность цепных реакций состоит в том, что один первичный акт

¹ Николай Николаевич Семенов (1896—1986 гг.) — советский физико-химик, один из основоположников химической физики, автор теории теплового взрыва и теории цепных реакций, за что в 1956 г. ему совместно с английским физико-химиком Сирилом Норманом Хиншевулдом, применившим это открытие в биохимии, была присуждена Нобелевская премия по химии.

приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ. По цепному механизму протекают многие реакции горения, полимеризации, окисления, термического разложения.

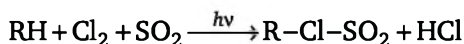
Хлорметан, полученный в результате фотохлорирования метана, широко применяется в органическом синтезе как метилирующий агент. При фотохлорировании этана образуется этилхлорид (C_2H_5Cl).

Этилхлорид — это газ, который под небольшим давлением сгущается в жидкость, кипящую при температуре 12,4 °С. Если ее налить на кожу, произойдет быстрое испарение и резкое охлаждение участка тела. На этом эффекте основано применение этилхлорида в медицине как обезболивающего средства для местной анестезии при хирургических операциях.

Фотохлорирование алканов — экзотермическая реакция. Если для генерации первоначальных радикалов при фотохлорировании применять очень высокие интенсивности облучения, то реакция может происходить со взрывом, поскольку в этом случае образуется свободных радикалов значительно больше, чем уничтожается в результате обрыва цепи.

Реакция хлорирования алканов может быть вызвана не только фотохимически, но и термически, а также с помощью инициаторов (например, перекисей или алифатических азосоединений). Преимущество фотохимического хлорирования по сравнению с термическим хлорированием состоит в том, что данную реакцию можно проводить при низких температурах, благодаря чему существенно возрастает ее селективность, то есть при фотохлорировании доля побочных реакций меньше, чем в случае термического хлорирования. Так, фотохлорирование пропана, осуществляемое при 30 °С, приводит к образованию основного продукта (пропилхлорида) в количестве 48 %, тогда как при –60 °С его количество возрастает до 73 %. В этой связи фотохлорирование является экономически выгодным процессом и осуществляется в промышленных масштабах.

По рассмотренному выше механизму протекает и фото-сульфохлорирование алканов. Данная реакция происходит при взаимодействии на свету алканов с хлором и диоксидом серы (SO_2), что приводит к образованию соответствующих сульфохлоридов ($R-SO_2Cl$):



С фотохлорированием алканов сходно их фотобромирование. Отличие этих фотохимических реакций состоит в том, что меньшая активность свободных радикалов Br^{\bullet} по сравнению с Cl^{\bullet} обеспечивает большую селективность фотобромирования и, следовательно, большую однородность продуктов данной реакции.

Контрольные вопросы и задания

- 112

Тема 5

ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКА

Фотоперегруппировка — это реакция внутримолекулярных превращений, в результате которых под действием света происходит глубокая перестройка атомного скелета молекулы.

Фотоперегруппировка не нарушает целостность молекулы, однако, но может приводить к существенному изменению ее свойств. Это мономолекулярная фотохимическая реакция. Поэтому при прочих равных условиях она должна протекать легче, чем бимолекулярные фотохимические реакции (фотоокисление, фотовосстановление и другие), так как не требуется определенной диффузионной ситуации для столкновения реагирующих молекул. Перестройка атомного скелета молекулы может происходить и под действием температуры, но механизм термической перегруппировки отличен от механизма фотоперегруппировки.

В ряду реакций фотоперегруппировки можно выделить реакции, показанные на рис. 5.1.



Рис. 5.1. Классификация реакций фотоперегруппировки

5.1. Фотоизомеризация

Фотоизомеризация — одна из самых распространенных фотохимических реакций, которая состоит в превращении химического соединения под действием света в его изомер. *Изомеры* (от греч. *izos* — равный, *meros* — мера) — химические соединения, одинаковые по атомному составу и молекулярной массе, но различающиеся по строению или расположению ато-

мов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам. *Изомерия* — явление, состоящее в существовании изомеров, в фотохимии — *фотоизомеров*.

При фотоизомеризации (как и при соответствующей «темновой» реакции) изменяется геометрическая конфигурация молекул, природа функциональных групп, а также их положение в молекуле. В этой связи фотоизомеризацию можно разделить на два типа реакций, к которым относится:

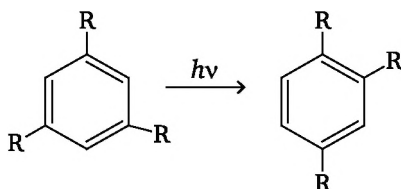
- 1) структурная фотоизомеризация;
- 2) пространственная (цис-транс) фотоизомеризация.

В свою очередь структурная фотоизомеризация делится на два типа:

- 1) фотоизомеризация положения;
- 2) фотоизомеризация скелета (валентная).

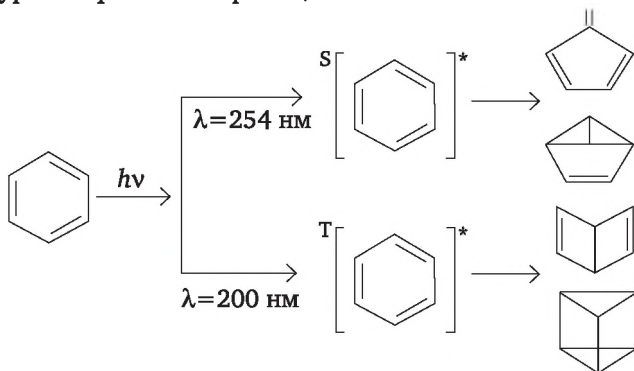
Рассмотрим примеры этих фотохимических реакций.

Фотоизомеризация положения характерна для производных бензола с одинаковыми заместителями:

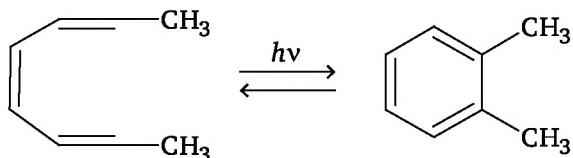


Эта реакция протекает в газовой фазе под действием облучения по нерадикальному механизму, а именно: за счет скручивания бензольного кольца и перемещения вдоль него одинаковых заместителей.

Широко распространена фотоперегруппировка ароматических ядер, например, бензола, связанная с изменением его структуры — фотоизомеризацией скелета:

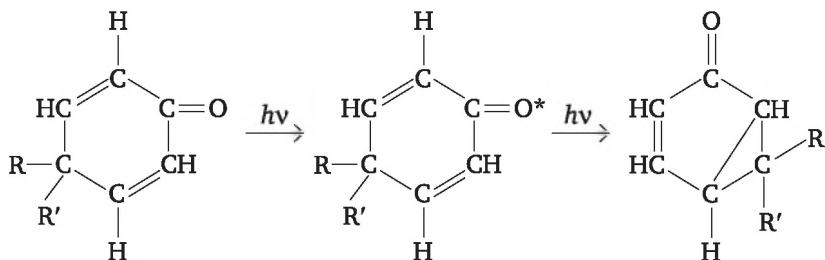


К структурной фотоизомеризации скелета склонны диены и триены. Пример — фотоизомеризация диметилгексадиена, в результате которой происходит перераспределение связей между атомами в молекуле без миграции заместителей, приводящее к образованию диметилциклогексадиена:



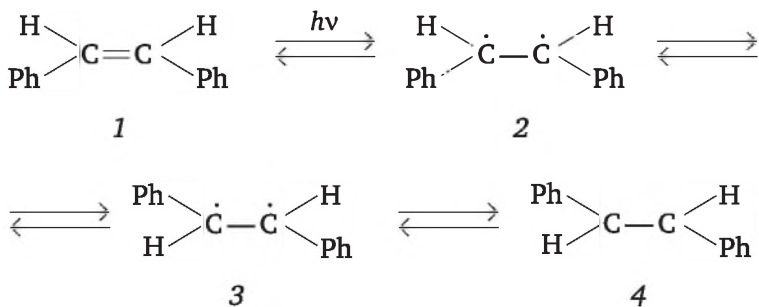
Это обратимая реакция, то есть процессы фотоциклизации и раскрытия цикла находятся в равновесии.

Структурная фотоизомеризация скелета наиболее характерна для *T*-состояний циклических непредельных соединений — енонов и диенонов (в состав их молекул входят двойная связь и карбонильная группа), например, производных циклогексадиенона:



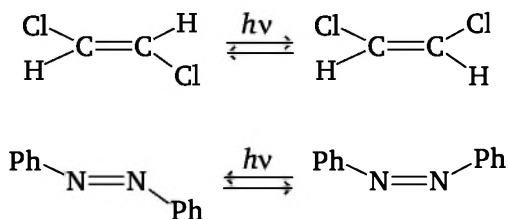
Пространственная фотоизомеризация — цис-транс-фотоизомеризация (фотостереоизомеризация) — заключается в изменении под действием света пространственного расположения отдельных атомов или группировок в молекуле относительно ее «хребта», например, двойной связи. Она обусловлена тем, что в возбужденном состоянии пара π -электронов разделяется, и молекула принимает ортогональную конфигурацию, в отличие от планарной конфигурации в ее основном состоянии.

Фотостереоизомеризация известна для всех непредельных соединений, у которых возможна термическая стереоизомеризация. Наиболее распространенной и нашедшей практическое применение является геометрическая цис-транс-фотоизомеризация арилэтиленов. Рассмотрим ее на примере стильбена (дифенилэтилена):



Под воздействием света цис-изомер 1 превращается в соответствующий бирадикал — цис-триплет 2. Вслед за актом фотовозбуждения происходит вращение (внутренний поворот на 90°) атома водорода и фенильного радикала Ph вокруг двойной связи с образованием бирадикала транс-изомера — транс-триплет 3. При дезактивации в основное состояние молекула может либо сохранить изомерную форму транс-изомера 4, либо вернуться в исходную форму 1, поскольку данная фотохимическая реакция обратима. При этом значения квантового выхода образования обоих фотоизомеров могут быть одинаковы.

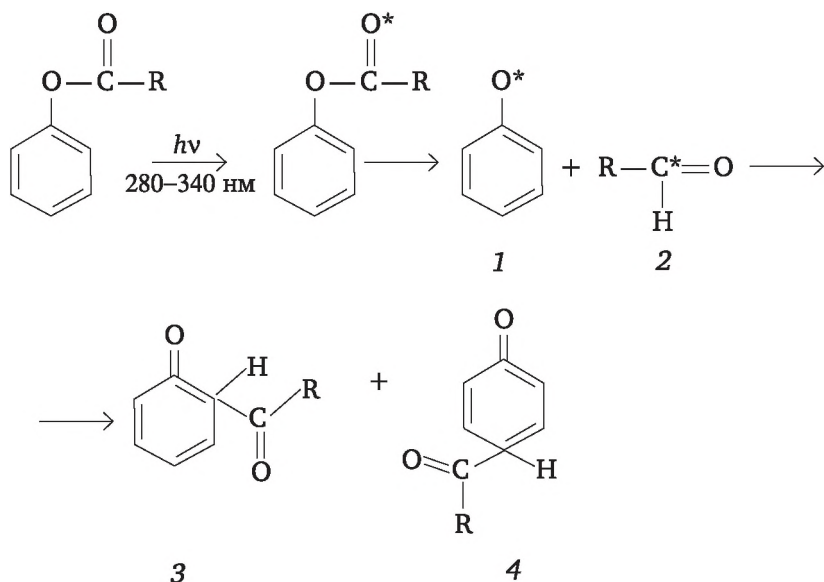
К цис-транс-фотоизомеризации также способны 1,2-дихлорэтилен и азобензол:



Рассмотренные фотохимические реакции обратимы. В двух первых примерах преобладающим является цис-изомер, тогда как в третьем примере (при фотоизомеризации азобензола) — транс-изомер. При этом прямая реакция является экзотермической и не зависит от температуры. Обратная же реакция носит эндотермический характер и существенно зависит от температуры. Энергии цис-триплет и транс-триплетов отличаются, поэтому при облучении смеси этих изомеров они поглощают свет различных длин волн, что позволяет произвести их идентификацию.

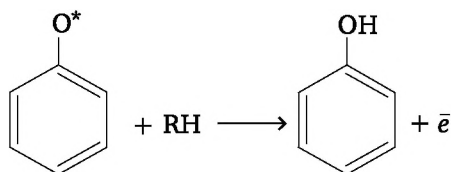
5.2. Фотореакция Фриса

Фотоперегруппировку из боковой цепи в ароматическое ядро, известную под названием «фотореакция Фриса¹», которая очень часто используется в органической химии, претерпевают сложные эфиры фенолов в растворах. Так возбуждение светом приводит к гомолитическому расщеплению связи О–ацил, но образовавшиеся радикалы — фенокси- 1 и ацильный 2 — остаются в «клетке» растворителя. Внутри «клетки» происходит миграция ацильной группы (–COR) в *орто*- или *пара*-положение ароматического ядра, что приводит к образованию смеси *орто*- и *пара*-замещенных изомеров — соответственно *орто*-феноксикетона 3 и *пара*-феноксикетона 4:



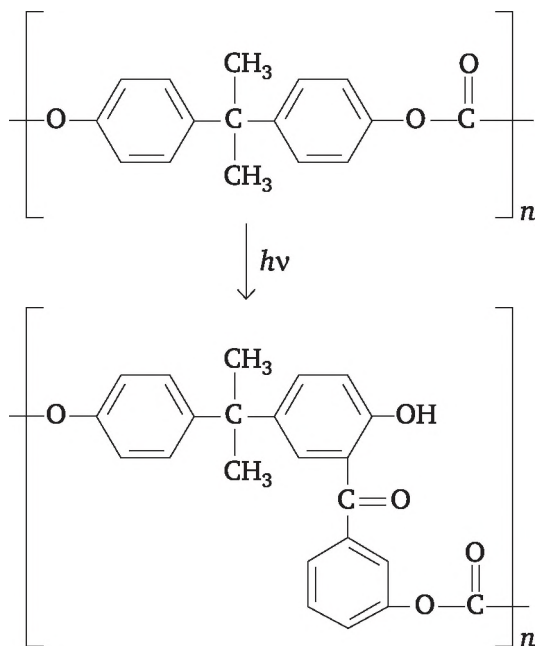
Удаление феноксирадикала из «клетки» может происходить с отрывом атома водорода от молекулы растворителя с образованием фенола:

¹ Карл Теофил Фрис (1875—1962 гг.) — немецкий химик-органик, профессор Марбургского университета, директор Химического института Высшей технической школы в Брауншвейге. В 1908 г. открыл образование ароматических оксикетонов при перегруппировке сложных эфиров фенола в присутствии хлористого алюминия (перегруппировка, или сдвиг, Фриса).



Перегруппировка Фриса протекает и термически с образованием тех же продуктов, но в отличие от радикального внутримолекулярного механизма фотореакции для нее характерна ионная межмолекулярная перегруппировка. Термическая реакция катализируется кислотами Льюиса (AlCl_3 , TiCl_4 , SbCl_5 и т. д.). При фотоперегруппировке образуется преимущественно *пара*-изомер, а термическая реакция приводит в основном к образованию *орто*-изомера. Фотохимический путь является полезной альтернативой, так как мягкие, не содержащие кислоты условия открывают более привлекательный путь к синтезу сложных соединений с группировками ароматических гидроксикетонов. Именно этот путь является, например, ключевой стадией получения некоторых антибиотиков.

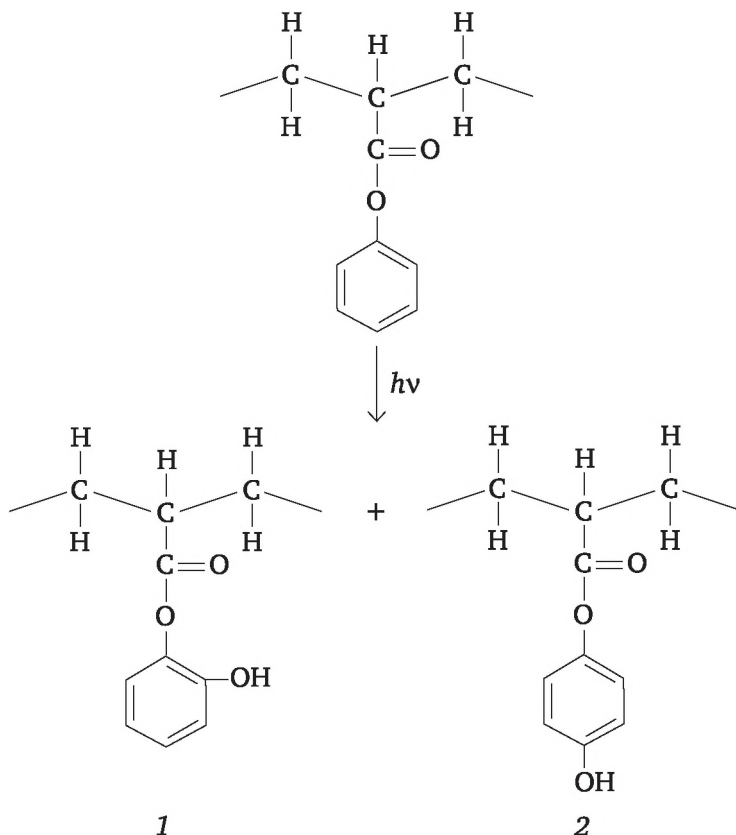
Фотореакция Фриса имеет большое значение в фотохимии карбонилсодержащих полимеров, например, поликарбоната:



Поликарбонат под воздействием УФ-света претерпевает перегруппировку с образованием полимерной структуры орто-оксibenзофенона.

Со сравнительно высокой эффективностью фотореакция Фриса происходит не только в растворах, но и в твердых полимерах при температуре ниже их температуры стеклования.

Перегруппировка Фриса наблюдается и при облучении УФ-светом ароматических полиакрилатов, например, полифенил-акрилата. В этом случае она приводит к образованию самостабилизированных полимеров, содержащих рядом гидроксид- и карбонильные группы:



Полученные таким образом *орто*- и *пара*-фенилкетоны можно легко идентифицировать и определить количественно по УФ-спектрам поглощения, на которых значения λ_{max} соответственно равны 335 нм и 265 нм. Подобные реакции могут также про-

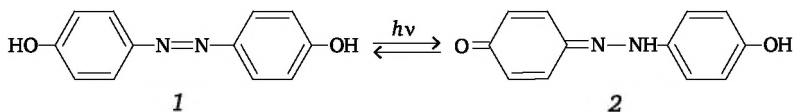
исходить в полиметилметакрилате в результате радиолитического разложения (под воздействием γ -лучей).

5.3. Фототауметомеризация

Фототауметомеризация — это таутомерия под действием света, заключающаяся в переносе атома водорода из одной части молекулы в другую. **Тауметомеризация**, или **таутомерия** (от греч. *tautos* — тот же самый и *meros* — мера, часть) — подвижное равновесие между взаимопревращающимися изомерами (таутомерами), вызываемое внутримолекулярной миграцией положительно или отрицательно заряженных атомов или групп атомов.

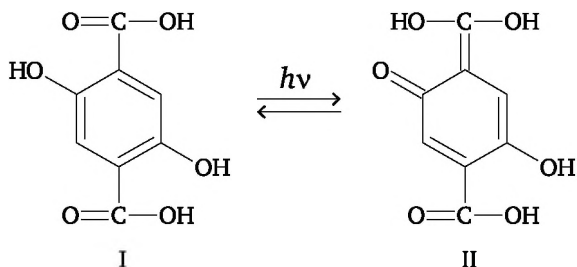
Фототауметомеры известны для всех классов органических соединений, у которых есть таутомерные формы в основном состоянии. Состав фототаутомерной смеси существенно зависит от температуры и pH среды. Потенциальный барьер между таутомерными формами невелик, ~ 8 кДж/моль. Поэтому фотохимически образованная форма легко снова превращается термическим путем в свой таутомер. Вместе с тем фототауметомеры могут стабилизироваться за счет различных эффектов образования внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Чаще всего при фототауметомеризации происходит обратимый переход из енольной в кето-форму. Таким примером является фотоиндуцированная азо-гидразо-тауметомеризация азофенолов:



1 и **2** — это соответственно азо- и гидразотауметомер.

Другой пример — фототауметомеризация 2,5-диокситерефталевой кислоты:



Под действием света 2,5-диокситерефталевая кислота из бензоидной бесцветной формы I переходит в монохиноидную форму II, окрашенную в желто-зеленый цвет. В темноте же имеет место обратная реакция.

К реакциям фотоизомеризации относятся многочисленные реакции фотохромии (см. тему 6 части II), в которых бесцветные или слабоокрашенные соединения, поглощая квант света, приобретают яркую обратимую окраску.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте определение понятия «фотоперегруппировка».
2. К какому типу фотохимических реакций относится фотоперегруппировка?
3. Как подразделяются реакции фотоперегруппировки?
4. Что понимают под фотоизомеризацией и фотоизомерами?
5. На какие типы можно разделить реакции фотоизомеризации?
6. Приведите их примеры типов реакций структурной фотоизомеризации.
7. Для каких соединений является наиболее характерной структурная фотоизомеризация скелета?
8. В чем заключается сущность пространственной фото(стерео)изомеризации?
9. Для каких соединений известна реакция фотостереоизомеризации? Приведите пример.
10. Что представляет собой фотореакция Фриса?
11. В чем отличие механизма фотореакции Фриса от соответствующей термической реакции?
12. Приведите пример протекания фотореакции Фриса в полимерах.
13. Как можно фотоизомеры идентифицировать и определить количественно?
14. Сформулируйте определение понятий «фототауметомеризация» и «фототаутомер».
15. Приведите пример фототауметомеризации.

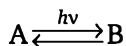
Тема 6

ФОТОХРОМИЗМ.

ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под *фотохромизмом*, или *фотохромией* (от греч. *photos* — свет и *chroma* — цвет) понимают обратимое изменение спектральных свойств и соответственно окраски вещества, происходящее под действием видимого света или ультрафиолета. Соответствующие материалы называются *фотохромными материалами*. Более общий случай называют *фототропией*, под которой понимают обратимое изменение под действием света химической структуры вещества.

Фотохромную реакцию в общем виде можно представить следующим образом:

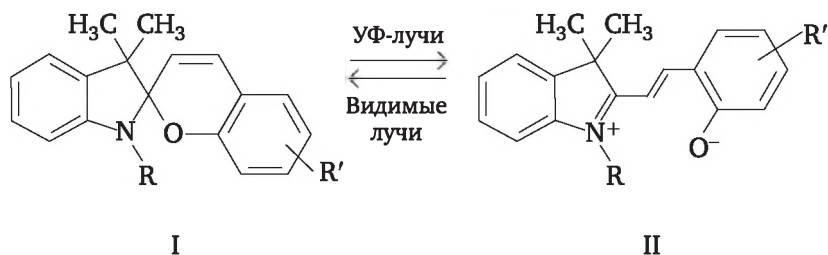


Поглощенная веществом энергия расходуется на превращение формы А в его другую форму В (структуру или соединение). В темноте происходит обратная реакция. Разность длин волн максимумов поглощения λ_{max} форм А и В может быть различной. Обычно она составляет 40 нм, а в особенно благоприятных случаях достигает 150—200 нм. Если форма В способна термически превращаться в форму А, значит, обратная реакция имеет низкую энергию активации.

Механизм фотохромных превращений органических соединений весьма разнообразен. Примеры фотохромизма можно найти для таких типов фотохимических реакций, как фототаутомеризация (п. 5.2 части II), валентная фотоизомеризация, фотодимеризация, фотоионизация.

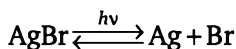
Наиболее изученным является фотохромизм спиропиранов и их производных, в основе которого лежит разрыв ковалентных связей в молекуле под действием УФ-лучей и восстановления их под действием лучей видимой области спектра или за

счет нагрева. Типичная схема фотохромных превращения спиропиранов и их производных:



Фотовозбуждение инициирует гетеролитический разрыв слабой спироcвязи (между спироатомом углерода и кислорода). В результате из бесцветного соединения I образуется окрашенный валентный изомер II — производное цианина, у которого система сопряженных связей охватывает всю молекулу.

Фотохромные превращения известны и для неорганических соединений. Для практического применения особенно важны неорганические фотохромные стекла. Их получают путем сплавления с боросиликатами щелочных металлов небольших количеств бромида или хлорида серебра. Фотохромные свойства такого стекла обусловлены наличием этих кристаллических частиц, окруженных стеклообразующим веществом, которые при облучении подвергаются атомизации:



Данная реакция напоминает первую стадию фотографического процесса. Отличие фотохромного (обратимого) превращения AgBr от реакции фотолиза (необратимого фоторазложения AgBr): при фотолизе AgBr, происходящем в фотографической эмульсии (содержащей водный раствор желатины), атомы Br связываются желатиной и поэтому не могут взаимодействовать с атомами Ag, из металлических зерен которого образуется скрытое фотографическое изображение. В фотохромных же стеклах атомы Br не способны диффундировать, что благоприятствует обратной реакции.

Фотохромные стекла широко используются для защиты от ультрафиолета в качестве очковых линз, а также для остекления окон зданий и автомобилей. Фотохромные процессы и материалы находят важное практическое применение в технике

для записи информации, получения голограмм и т. д. Запись на них связана с молекулярными процессами, поэтому при помощи света введение и извлечение информации происходит гораздо быстрее, чем, например, при помощи электрических импульсов.

Фотохромный материал считается тем эффективнее, чем быстрее происходит обратимое изменение его окраски. Однако под влиянием света и тепла фотохромные материалы (особенно органические) постепенно разрушаются, утрачивая свои фотохромные свойства. Качественный фотохромный материал способен выдерживать, не разрушаясь, не менее 10^4 — 10^6 циклов.

Контрольные вопросы и задания

1. Что понимают под фотохромизмом и фототропией?
2. Как выглядит фотохромная реакция в общем виде?
3. Каков механизм фотохромных превращений органических соединений?
4. Для каких органических соединений наиболее характерны фотохромные превращения?
5. Приведите пример типичной реакции фотохромных превращений органических соединений.
6. Приведите пример фотохромных превращений неорганических соединений.
7. С какой реакцией схожа фотохромная реакция, характерная для неорганических фотохромных стекол? В чем принципиальное отличие этих реакций?
8. Каково практическое применение фотохромных материалов?
9. Каким недостатком обладают органические фотохромные материалы?
10. Какой фотохромный материал считается эффективным?

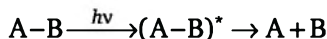
Тема 7

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ

7.1. Условие и механизм фотодиссоциации

Фотодиссоциация — мономолекулярная фотохимическая реакция, нарушающая целостность молекулы.

Фотодиссоциацией, или фотолизом (от греч. *photos* — свет и *lysis* — разложение), а также фотодеструкцией, фоторазложением или фотораспадом называется расщепление молекул вещества под действием поглощенного им света с разрывом химических связей на более простые молекулы или отдельные составляющие их атомы:



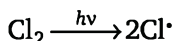
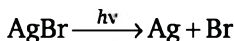
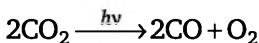
Результатом фотодиссоциации также могут являться радикалы или ионы.

Классические примеры фотодиссоциации:

— разложение углекислоты под действием солнечного света при фотосинтезе, протекающем в зеленых листьях растений (с ассимиляцией ими образующегося оксида углерода и выделением кислорода);

— разложение бромида серебра под действием видимого света на атомы, на котором основан фотографический процесс;

— распад молекул хлора на свету с образованием радикалов. Соответствующие названные фотохимические реакции:



Для осуществления любой химической реакции, как известно, молекула должна получить дополнительное количество

энергии, называемое энергией активации. Молекула, которая поглощает квант света, становится энергетически более богатой — (фото)возбужденной. При этом наряду с избыточной энергией электронов она также в избытке получает и колебательную энергию. Распад молекулы наблюдается в том случае, когда энергия возбуждения достигает величины, необходимой для разрыва связи. Следовательно, условие фотодиссоциации заключается в том, что разрыв химической связи в молекуле происходит при подведении к ней энергии, совпадающей по величине с энергией этой связи, которую называют энергией диссоциации ($E_{\text{дис}}$):

$$h\nu = E_{\text{дис}}$$

Величина $E_{\text{дис}}$, характеризующая прочность химических связей в органических молекулах, находится в пределах 100—1000 кДж/моль, а в большинстве случаев не превышает 400 кДж/моль. Это видно из табл. 7.1.

Таблица 7.1

Энергия диссоциации химических связей

Химическая связь	$E_{\text{дис}}$, кДж/моль
C–C	336
C–H	344
C–O	142
C–N	277
C–Cl	352
C–F	478

Энергия фотонов, к примеру, при $\lambda = 700$ нм равна 172 кДж/моль, а во всей в видимой области спектра не превышает 300 кДж/моль, тогда как в УФ-области спектра, например, при $\lambda = 200$ нм она составляет уже 600 кДж/моль. Как видно по табл. 7.1, это существенно превышает $E_{\text{дис}}$ многих химических связей. Поэтому фотоны УФ-области света вызывают фотодиссоциацию большинства органических соединений, в том числе полимеров. Чем больше спектр облучения сдвинут в УФ-область и чем интенсивнее излучение в этой части спектра, тем вероятность фотодиссоциации больше. Вместе с тем известно много органических соединений, поглощающих свет лишь при таких длинах волн, при которых энергия фотонов

больше $E_{\text{дис}}$. Например, $E_{\text{дис}}$ связи C–Cl в хлористом метане равна 352 кДж/моль, а максимум его поглощения приходится на $\lambda_{\text{max}} = 172$ нм, что соответствует $E = 695$ кДж/моль.

Молекулы, поглощая свет, вместе с избыточной энергией электронов получают избыток и колебательной энергии. Распад молекулы происходит в том случае, когда на самой слабой связи накапливается достаточное количество колебательной энергии.

Можно было бы предположить, что все химические связи будут расщепляться при облучении соединений УФ-светом. Однако это не так, поскольку диссоциация основного состояния — это чисто термический процесс, который осуществляется за счет возбуждения колебательных уровней, тогда как поглощение света всегда приводит к электронно-возбужденному состоянию. Соответственно диссоциация может происходить при повышенной температуре в горячих S_0^* состояниях молекулы, а фотодиссоциация происходит, как известно, только в электронно-возбужденных состояниях. Энергия фотохимической диссоциации обычно меньше энергии диссоциации основного состояния молекулярной системы.

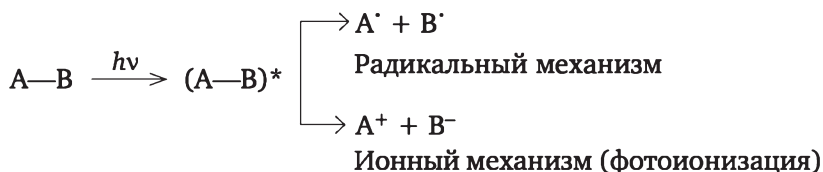
Количественно результат фотодиссоциации можно оценить по величине квантового выхода ($\Phi_{\text{фд}}$):

$$\Phi_{\text{фд}} = \frac{k_{\text{фд}}}{k_{\text{дез}}},$$

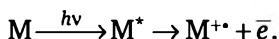
где $k_{\text{дез}}$ — сумма констант скоростей мономолекулярных процессов физической дезактивации электронно-возбужденного состояния.

Существенное влияние на значение $\Phi_{\text{фд}}$ могут оказывать длина волны возбуждающего света, температура, давление и другие условия эксперимента. Так, в жидких и твердых растворах по сравнению с газовой фазой величина $\Phi_{\text{фд}}$ на 1—2 порядка меньше вследствие «клеточного» эффекта (рекомбинации радикалов в «клетке» растворителя). Кроме того, в растворах величина $\Phi_{\text{фд}}$ может уменьшаться и за счет физической дезактивации возбужденных молекул растворителем или добавками — эффекта «тушения» (см. п. 1.3 части II).

Фотодиссоциация связей в молекуле может протекать по двум механизмам — радикальному (гомолитическому) и ионному (гетеролитическому):



Фотоионизация может происходить как элементарное фотоокисление (отщепление электрона от молекулы, находящейся в электронно-возбужденном состоянии):



В результате фотоионизации возникает катион-радикал, который очень неустойчив и быстро превращается в радикал. Обычно фотоионизация является доминирующим первичным процессом при облучении веществ светом с очень короткими длинами волн (менее 200 нм) — в дальней УФ-области, когда энергия поглощенных фотонов соответствует потенциалу ионизации молекулы.

Классическим примером радикального механизма фотодиссоциации является разложение молекул хлора на свету (см. тему 4 части II). Фотодиссоциация на свободные радикалы — весьма типичный процесс для углеводородов, включая их галогенпроизводные, карбонильных, нитро- и нитрозосоединений, а также нитратов, нитритов, некоторых аминов и т. д. Возбужденными электронными состояниями молекул, распадающихся с образованием свободных радикалов, могут быть S_1 , T_1 и S_0^* -состояния. Благодаря поглощению света, чаще всего достигается верхний колебательный уровень S_1 -состояния.

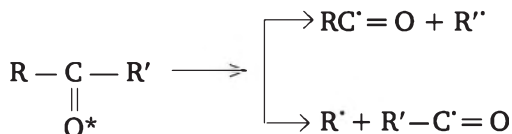
Большую роль в фотодиссоциации органических соединений играют реакции фотовозбужденных карбонильных групп, поэтому их следует рассмотреть отдельно.

7.2. Реакции фотовозбужденных карбонильных групп

Карбонильные группы при облучении светом с $\lambda = 187 \div 330$ нм легко переходят в возбужденное состояние (синглетное S_1 , а затем — триплетное T_1), что может инициировать ряд фотохимических реакций. Первичные фотохимические реак-

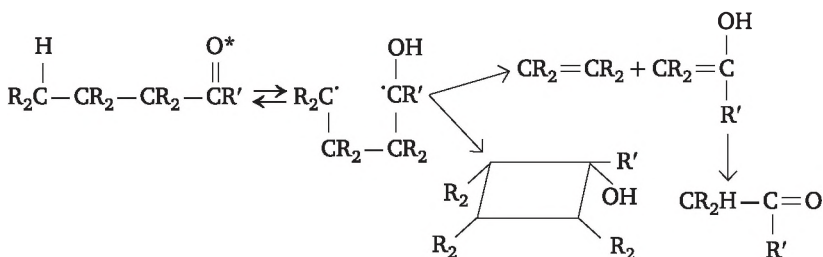
ции возбужденных карбонильных групп делят на 3 класса и называют соответственно реакциями Норриша¹ типа I, II и III.

Реакция Норриша типа I — это реакция α -расщепления между карбонильной группой и соседним атомом углерода, характерная для кетонов. Фотодиссоциации в этом случае предшествует внутримолекулярный перенос энергии, и она происходит с образованием радикалов по двум первичным реакциям:



Дальнейшая судьба образовавшихся радикалов зависит от условий эксперимента, особенно природы растворителя.

Реакция Норриша типа II — это реакция фотодиссоциации, приводящая к разрыву α - β -связи C-C в ряду карбонильных соединений с длинной алифатической цепью (когда число атомов углерода в молекуле равно или более 4). Она протекает как нерадикальный внутримолекулярный процесс с образованием промежуточного четырехчленного бирадикала, который далее либо циклизуется, либо распадается на олефин и енол (спирт), как правило, затем легко таутомеризующийся в более стабильный кетон:



Первичная стадия — отрыв возбужденной карбонильной группой атома водорода в γ -положении — самая важная реакция карбонильных соединений, которая известна под названием фотоэлиминирования. Это быстрая реакция, которая осу-

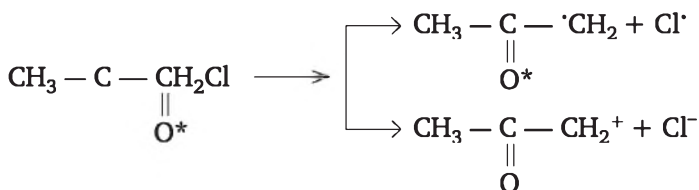
¹ Роналд Джордж Рейфорд Норриш (1897—1978 гг.) — английский физико-химик, лауреат Нобелевской премии за разработку импульсного фотолиза и получение спектров многих свободных радикалов, изучал кинетические закономерности фотохимического разложения веществ.

ществляется как в триплетном, так и в синглетном состоянии. При этом для триплетного промежуточного радикала важную роль играет растворитель. В неполярных растворителях (бензол, циклогексан) квантовый выход образования продуктов заметно ниже, чем в полярных растворителях (спирты). Это обусловлено сольватацией гидроксильной группы промежуточного бирадикала. В полярных растворителях с водородными связями гидроксильные группы сольватируются сильнее, и поэтому обратный перенос водорода от кислородного атома на углерод затруднен.

Фотоэлиминирование может протекать и в полимерах как внутримолекулярный процесс с участием длинных сегментов цепи, а также и межмолекулярно.

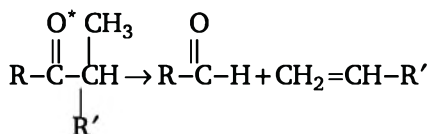
Следует отметить, что фотохимические реакции с участием карбонильных групп в химии полимеров играют большую роль. Теоретически можно ожидать, что насыщенные полимеры в чистом виде не поглощают УФ-свет и, следовательно, не должны подвергаться воздействию солнечной радиации. Однако, оказалось, что даже под действием света с длиной волны с $\lambda > 300$ нм они способны претерпевать фотохимические превращения. Предполагают, что химическое действие УФ-излучения на эти полимеры обусловлено наличием в макромолекулах карбонильных групп, которые могут образовываться в неконтролируемых реакциях при синтезе и переработке полимеров.

Для кетонов, содержащих в α -положении заместители с гетероатомами хлора и азота (галогено- и α -аминокетоны), энергия, локализованная на карбонильной группе, может делокализоваться по всей молекуле. Это приводит к фотоэлиминированию радикала или иона. Например, с хлорацетоном происходит следующая фотодиссоциация:



Реакция Норриша III — это нерадикальный внутримолекулярный перенос атома β -водорода, приводящий к образованию альдегида и олефина вследствие разрыва C—C связи между кар-

бонильными группами и соседним атомом углерода, например, в метилизопропилкетоне:



Первичные фотохимические реакции кетонов могут протекать с образованием комплексов с переносом заряда. Пример — фотовосстановление карбонильных соединений третичными аминами (п. 2.2 части II) и фотоприсоединение карбонильных соединений к олефинам (тема 3 части II).

Контрольные вопросы и задания

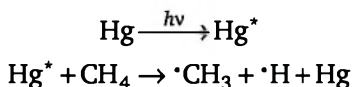
1. Сформулируйте определение понятия «фотодиссоциация» и назовите его синонимы.
2. К какому типу фотохимических реакций относится фотодиссоциация?
3. Приведите реакцию фотодиссоциации в общем виде.
4. Приведите классические примеры фотодиссоциации.
5. Сформулируйте условие фотодиссоциации.
6. В каких пределах в большинстве случаев находится энергия диссоциации химических связей в органических молекулах?
7. Каким показателем можно количественно оценить результат фотодиссоциации?
8. Каковы механизмы фотодиссоциации химических связей в молекуле? Приведите соответствующие реакции.
9. Как подразделяются реакции фотовозбужденных карбонильных групп, и для каких соединений они характерны?
10. Приведите разные типы реакций фотовозбужденных карбонильных групп.

Тема 8

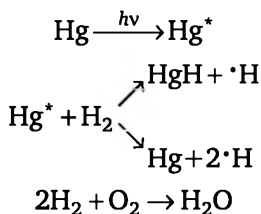
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ

В том случае, когда молекулы реагирующего вещества сами не способны подвергаться фотохимической активации, возможны так называемые *фотосенсибилизированные реакции*. Фотосенсибилизация дает возможность индуцирования фотохимических превращений веществ, первоначально не поглотивших квант излучения, в области длин волн, в которой они прозрачны.

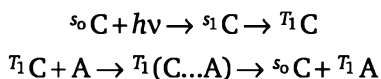
Фотосенсибилизированные реакции могут быть вызваны добавлением к реагенту другого вещества — фотосенсибилизатора. *Фотосенсибилизатор* (от лат. *sensibilis* — чувствительный, греч. *photos* — свет, то есть повышающий чувствительность к свету) — это вещество, молекулы которого при поглощении квантов света переходят в возбужденное состояние, но не участвуют в последующих химических превращениях, а при межмолекулярном взаимодействии (столкновении) передают энергию возбуждения молекулам другого вещества. Например, метан (CH_4) полностью прозрачен при воздействии света с длиной волны $\lambda > 170$ нм. Однако в присутствии паров ртути облучение светом с длиной волны $\lambda = 253,7$ нм, которая соответствует линии поглощения атомов ртути, приводит к фотодиссоциации молекул CH_4 :



Примером фотосенсибилизированной реакции также является фотосенсибилизированное атомами ртути образование перекиси водорода из смеси водорода и кислорода (при ее освещении названной выше резонансной линией ртути). Реакция происходит по следующей схеме:

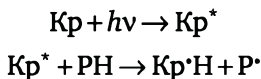


Известно значительное число фотохимических реакций, протекающих через возбужденные триплетные состояния. Однако для многих молекул заселение триплетных уровней при прямом фотовозбуждении оказывается неэффективным. В таких случаях и прибегают к добавкам фотосенсибилизаторов. Добавки фотосенсибилизатора (С) передают реагирующим молекулам (А) энергию триплетного возбуждения (T_1 С), причем это, как правило, происходит через образование эксиплекса $T_1(\text{C}\dots\text{A})$:



Далее могут иметь место фотохимические реакции реагирующего вещества.

Роль фотосенсибилизаторов часто играют ароматические карбонилсодержащие соединения (бензофенон и т. п.). Свойствами фотосенсибилизаторов обладают некоторые красители. При этом окрашенные ими полимеры могут подвергаться фотодеструкции под действием видимого света. Так при облучении полимера (РН), окрашенного красителем (Кр) родамином 6Ж, источником света с длиной волны $\lambda = 530$ нм, соответствующей максимуму поглощения данного красителя, происходит реакция фотосенсибилизации полимерных радикалов (P^\bullet) с образованием радикальной полувосстановленной формы красителя ($\text{Кр}^\bullet\text{H}$):



От фотосенсибилизаторов следует отличать фотоинициаторы. *Фотоинициатор* — это соединение, молекулы которого под воздействием света переходят в возбужденное состояние и затем распадаются на свободные радикалы, способные вызывать реакции полимеризации мономеров. В соответствующих

условиях фотоинициатор способен вызывать фотодеструкцию полимеров. В ряде случаев одно и то же химическое соединение в зависимости от условий эксперимента может играть роль и фотосенсибилизатора, и фотоинициатора.

Контрольные вопросы и задания

1. В каких случаях возможны фотосенсибилизированные реакции?
2. Чем бывают вызваны фотосенсибилизированные реакции?
3. Сформулируйте определение понятия «фотосенсибилизатор».
4. Приведите схему фотосенсибилизированного атомами ртути образования перекиси водорода.
5. Приведите схему фотосенсибилизированной атомами ртути диссоциации молекул метана.
6. Приведите в общем виде схему фотосенсибилизации с участием триплетных состояний.
7. Какие соединения могут играть роль фотосенсибилизаторов?
8. В чем состоит принципиальное отличие фотосенсибилизатора от фотоинициатора?
9. Приведите в общем виде схему фотосенсибилизации полимера с помощью красителя.
10. Может ли одно и то же химическое соединение играть роль и фотосенсибилизатора, и фотоинициатора?

Тема 9

ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

9.1. Механизмы фотополимеризации

Фотоинициированной полимеризацией мономеров и олигомеров, или просто *фотополимеризацией* называется образование полимеров под действием света, то есть полимеризация, индуцированная светом. Как любая цепная реакция, фотополимеризация включает три основные стадии:

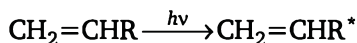
- 1) инициирование;
- 2) рост цепи;
- 3) обрыв цепи (тема 4 части II).

Квантовый выход цепных реакций всегда больше единицы и может достигать $\sim 10^3$, тогда как для не цепных фотохимических реакций он обычно меньше единицы.

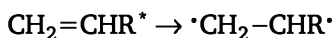
Фотополимеризация может протекать по радикальному или ионному механизмам. По радикальному механизму происходит фотополимеризация винильных и (мет)акриловых соединений. Стадия инициирования радикальной фотополимеризации представляет собой фотохимическую реакцию образования свободных радикалов или ион-радикалов. К числу фотохимических реакций инициирования полимеризации относится фотодиссоциация, протекающая по гомолитическому механизму (п. 6.1 части II), а также фотоокисление-фотовосстановление (перенос электрона) (п. 2.1 части II), в том числе реакция в комплексе с переносом заряда (п. 2.2 части II).

При фотополимеризации излучение может поглощаться непосредственно молекулами мономера, инициатора или молекулами специальных веществ, называемых фотосенсибилизаторами (см. тему 8 части II), которые передают молекулам мономера или инициатора свою энергию возбуждения. Кине-

тическая схема процесса фотоинициированной радикальной полимеризации выглядит следующим образом. Молекула, поглощая квант световой энергии, переходит в возбужденное состояние и далее происходит процесс разрыва химической связи. Разрушается как правило самая слабая (либо одна из самых слабых) связей в молекуле. Для виниловых соединений стадия фотохимического инициирования реакции полимеризации выглядит следующим образом:



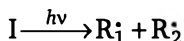
В результате мономолекулярного превращения возбужденная молекула мономера образует бирадикал:



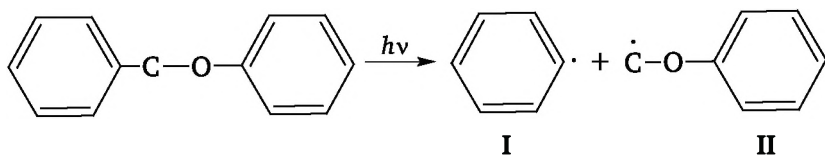
Бирадикал легко превращается в полимерный монорадикал:



Соединения, используемые как фотоинициаторы (I), диссоциируют на два радикала (или за счет внутримолекулярной перегруппировки образуется бирадикал):



В качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации обычно используются ароматические карбонильные соединения, спектр поглощения которых хорошо согласуется со спектром испускаемого света доступных источников УФ-излучения. К ним относятся бензофенон, пероксид бензоила, антрахинон, метиловый эфир бензоин и т. д. Так молекула бензофенона под воздействием УФ-света подвергается фотодиссоциации на свободные радикалы — бензильный (I) и кетильный (II):

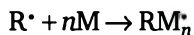


В ряде случаев наряду с фотоинициатором используются специальные добавки — фотосенсибилизаторы (тема 8 части I). Возбужденный фотосенсибилизатор передает поглощенную

энергию фотоинициатору, либо взаимодействует с ним, образуя пару свободных радикалов.

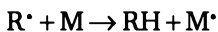
Фотоиницирование зависит от интенсивности освещения и от температуры. Скорость фотополимеризации пропорциональна квадратному корню из величины интенсивности облучения. В отличие от других методов инициирования, при фотоиницировании степень полимеризации возрастает с повышением температуры реакционной среды. При повышении температуры фотополимеризации скорость реакции роста увеличиваются, скорость же реакции инициирования не изменяется, что приводит к увеличению молекулярной массы полимера.

Образовавшиеся свободные радикалы способны присоединяться по двойной связи мономера углерод-углерод (виниловые и акриловые мономеры), раскрывая эту связь и образуя новый радикал с большей молекулярной массой, который, в свою очередь, будет взаимодействовать со следующей молекулой мономера. Так происходит рост цепи, в результате которого возникают полимерные молекулы со свободной валентностью на конце:



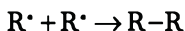
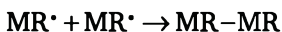
Если в качестве мономера использовать полифункциональное соединение, имеющее в своем составе более одной ненасыщенной связи, в процессе полимеризации будет формироваться не набор линейных полимерных молекул, а единая трехмерная сшитая полимерная молекула.

Свободный радикал может взаимодействовать с молекулой мономера, не раскрывая двойной связи, а путем отрыва атома водорода. При этом происходит передача цепи на мономер:

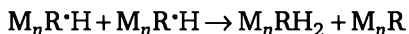


Обрыв цепи происходит в результате захвата свободной валентности и ее исчезновения вследствие, например, взаимодействия двух свободных радикалов (путем рекомбинации или диспропорционирования).

Рекомбинация радикалов:



Диспропорционирование радикалов:

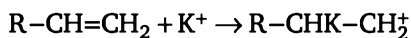


Обрыв цепной радикальной реакции также происходит, когда радикал взаимодействует с ингибитором радикальной полимеризации. При этом образуется радикал с очень низкой реакционной способностью. Классическим ингибитором полимеризации является кислород, проникающий из атмосферы в реакционную смесь, если перед началом процесса не проводить процедуру дегазации смеси.

Цепная реакция ионной полимеризации инициируется взаимодействием иона с реакционно-способной группой в мономере или олигомере. В зависимости от типа иона выделяют анионную и катионную фотополимеризацию. В качестве фотоинициаторов ионной полимеризации обычно используются иониевые соли (арилдиазониевые, сульфониевые и фосфониевые). Поскольку при фотодиссоциации ионных фотоинициаторов образуется активный катион и малоактивный анион, то под ионной фотополимеризацией подразумевают, как правило, катионную фотоиницированную полимеризацию.

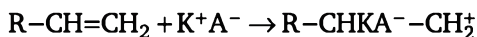
К фотополимеризации по катионному механизму способны виниловые и диеновые мономеры, а также олигомеры, акрилаты и их производные, соединения с гетероциклами.

Кинетическая схема ионной фотополимеризации выглядит следующим образом. Первая стадия — это взаимодействие фотоинициатора с УФ-излучением. На данной стадии фотоинициатор I под действием поглощенного кванта образует ионную пару K^+A^- . Эта ионная пара может остаться в виде соединения с ионной связью либо продиссоциировать на катион и анион. Обычно один из ионов превосходит другой по реакционной способности, и даже несмотря на потенциальную возможность мономера или олигомера полимеризоваться по любому (ионному и катионному) механизму, только один ион из пары взаимодействует с ними. Механизм такого процесса для соединений содержащих, например, винильную группу:



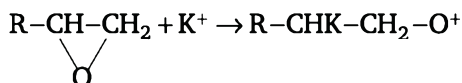
Образовавшийся катион взаимодействует со следующей молекулой мономера или олигомера и т. д.

Если не происходит диссоциации ионной пары на анион и катион, имеет место следующее взаимодействие:



Обрыв цепи за счет рекомбинации полимерного катиона с анионом происходит очень редко. Как правило, обрыв цепи происходит либо путем передачи цепи на мономер с отщеплением атома водорода и образованием малоактивного катиона, либо цепная реакция прекращается, когда полимерная молекула теряет подвижность и катион оказывается пространственно изолированным в окружающей полимерной матрице.

Для случая соединений, имеющих в своей структуре гетероциклы, взаимодействие с катионом происходит с раскрытием цикла:



Образовавшийся катион взаимодействует с другой молекулой мономера, что так же приводит к раскрытию цикла и т. д.

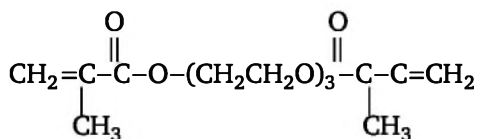
В лабораторной практике фотополимеризацию используют для определения элементарных констант скорости радикальных реакций. В промышленности фотополимеризацию применяют для получения оптически однородных изделий, например, органического стекла (так как макромолекулы, полученные фотополимеризацией, не содержат частиц инициаторов) и некоторых стереорегулярных полимеров. Получила распространение фотополимеризация в тонких пленках с целью отверждения покрытий и изготовления микросхем (подп. 3.2.2 части II).

Реакция фотополимеризации является одной из важных фотохимических реакций, используемых в полиграфическом производстве для изготовления печатных форм по современным цифровым технологиям, а также при печати УФ-отверждаемыми красками (УФ-красками) и отделке полиграфической продукции УФ-отверждаемыми лаками (УФ-лаками). Основу УФ-красок и УФ-лаков составляют фотополимеризующиеся композиции.

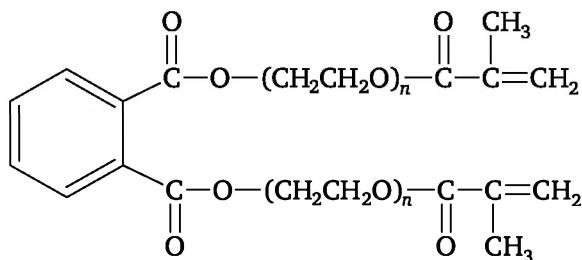
В последние годы для инициирования фотополимеризации часто используется лазерное излучение. Наиболее важное практическое значение лазерно-стимулированная полимеризация имеет в процессах стереолитографии.

9.2. Фотополимеризующиеся композиции

Фотополимеризующиеся композиции — это многокомпонентные системы, которые состоят из смеси мономеров, олигомеров, фотоинициаторов, наполнителей, пластификаторов, красителей и других компонентов. В качестве фотополимеризующихся олигомеров используются соединения, содержащие не менее двух групп $>C=CH_2$. К таким соединениям относятся полиэфиракрилаты, например, диметакрилат триэтиленгликоля



и диметакрилат-бис-(диэтиленгликоль)-фталат



Фотополимеризующиеся композиции, как основа УФ-красок и УФ-лаков, применяемых соответственно для печати и отделки полиграфической (и другой) продукции, не содержат испаряющихся компонентов. При этом все УФ-краски или УФ-лака образуют на материале твердые соответственно красочные или прозрачные пленки. К их достоинствам также относятся:

- мгновенное отверждение (в доли секунды), что позволяет достичь максимальной производительности процесса;
- высокий глянец, придающий продукции привлекательный вид;
- устойчивость к воздействию высоких и низких температур;
- высокая прочность к истиранию;
- устойчивость к действию химических веществ.

Благодаря названным неоспоримым преимуществам доля УФ-лаков в Западной Европе составляет 25 % от общего объема, и ежегодный прирост составляет 3 %.

В зависимости от механизма реакции фотополимеризации УФ-лаки делятся на две группы: с радикальным отверждением и катионным отверждением. Достоинствами УФ-лаков катионного отверждения являются хорошая адгезия к широкому спектру материалов, отсутствие остаточного запаха и высокая эластичность красочной пленки. Однако по сравнению с лаками радикального отверждения они отличаются более высокой стоимостью и большим временем закрепления, зависящим к тому же от характера отделяемого материала. Поэтому УФ-лаки радикального отверждения пока нашли гораздо более широкое применение, чем катионные лаки.

Фотополимеризующиеся композиции на основе мономеров, олигомеров или мономернополимерных смесей в настоящее время нашли применение в полиграфии для создания печатных форм. Так для изготовления фотополимерных форм для флексографского способа печати по цифровой технологии «компьютер — печатная форма» используются формные пластины различной толщины (от 1 до 6 мм). Структура такой пластины показана на рис. 9.1. *Фотополимеры* — продукты индуцированной светом полимеризации мономеров и олигомеров.

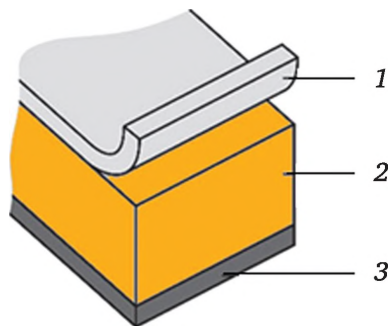


Рис. 9.1. Структура пластин для изготовления фотополимерных форм для флексографского способа печати:

1 — защитная пленка; 2 — фотополимерный слой;
3 — полиэфирная основа (подложка)

Основной технологической операцией изготовления фотополимерных печатных форм является экспонирование фотополимеризующейся композиции, в ходе которого в ней протекает реакция фотополимеризации и образуется скрытое рельефное изображение. Фотополимеризация происходит только на тех

участках пластины, которые подвергаются облучению. Поэтому для экспонирования обычно используются негативные фотоформы (как правило, в виде фотопленки) или их аналоги в виде масочного слоя.

На первом этапе фотоинициированной радикальной полимеризации степень сшивки материала формных пластин относительно небольшая, особенно в случае пластин толщиной 3—6 мм. На втором этапе происходит достаточно сильная сшивка тонких пластин (толщиной до 3 мм) и образование трехмерно сшитого каркаса сравнительно толстых формных материалов. Для пластин же толщиной до 6 мм время формирования пространственного каркаса приблизительно в два раза больше при той же интенсивности света.

Проявление рельефного изображения, в результате которого удаляются незаполимеризовавшиеся участки формной пластины, осуществляется их вымыванием спиртовым и щелочным раствором или водой в зависимости от типа пластин, а для некоторых типов пластин — путем сухой термообработки.

9.3. Лазерная стереолитография

Лазерная стереолитография — перспективная технология быстрого и точного получения полимерных изделий любой сложной конфигурации, которая включает лазерную технологию, оптическое сканирование, фотохимию и программное обеспечение. Революционная идея этой технологии была сформулирована в середине 1980-х гг. в ряде патентов США. Данная прогрессивная технология освоена многими ведущими авиа-, автомобиле- и машиностроительными фирмами Запада, такими как Boeing, Ford, Metamora Products Laserform и т. д. В настоящее время она широко используется в разрабатываемых и серийно выпускаемых установках.

В основе лазерной стереолитографии лежит процесс локального отверждения жидких фотополимеризующихся (как правило, акриловых или эпоксидолигомерных) композиций под воздействием лазерного излучения. Для этого используется непрерывное излучение гелий-кадмиевого, аргонового и других лазеров.

При создании трехмерного компьютерного образа оригинала (в виде загружаемого файла) последний разделяется на

поперечные слои толщиной 0,1—0,2 мм. Двухмерная форма каждого поперечного слоя соответствует площади текущего поперечного сечения изделия и определяется данными предварительного трехмерного проектирования. Сущность процесса лазерной стереолитографии: спроектированный на компьютере трехмерный объект «выращивается» под действием лазерного излучения из жидкой фотополимеризующейся композиции последовательными тонкими слоями, формируемыми на подвижной платформе.

Схема установки для осуществления процесса лазерной стереолитографии показана на рис. 9.2. По заданной компьютером 1 программе луч от лазера 2, фокусируемый с помощью зеркала 3, последовательно очерчивает контуры слоя на поверхности жидкой фотополимеризующейся композиции 4, помещенной в ванну 5. Под действием лазерного луча слой композиции мгновенно отверждается. Первый заполимеризованный слой сцепляется с платформой 6. После его формирования платформа 6 опускается в ванне с композицией на величину затвердевшего слоя для формирования нового слоя получаемого полимерного изделия 7.

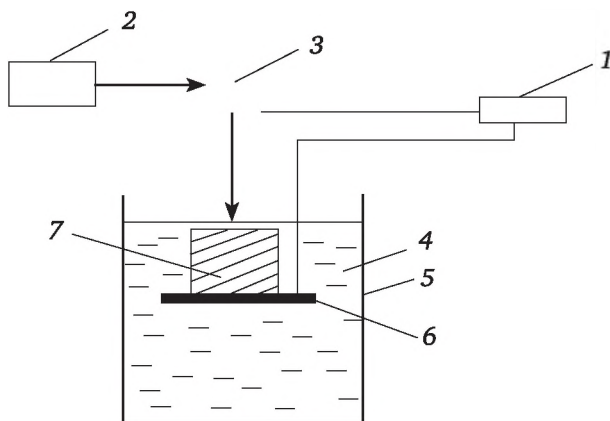


Рис. 9.2. Схема установки для осуществления процесса лазерной стереолитографии:

1 — компьютер; 2 — лазер; 3 — зеркало; 4 — жидкая фотополимеризующаяся композиция; 5 — ванна; 6 — платформа; 7 — изделие

Таким образом, образование полимера происходит послойно — фотополимеризация нового объема композиции проис-

ходит через образовавшийся полимерный слой, то есть фронт фотополимеризации распространяется вглубь, перпендикулярно поверхности композиции в соответствии с программой формирования трехмерного полимерного изделия. После полного изготовления изделия платформа извлекается из ванны и производится промывка готового изделия.

Особенностью лазерно-стимулированной полимеризации является ее локальность — полимеризация идет не во всем объеме, а в месте воздействия лазерного луча. Кроме того, высокая плотность лазерного излучения позволяет за короткое время создать в системе очень высокую концентрацию иницирующих радикалов, что существенно интенсифицирует процесс полимеризации.

Лазерная стереолитография позволяет в кратчайшие сроки (от нескольких часов до нескольких дней) пройти путь от конструкторской или дизайнерской идеи до реальной модели. Получаемые изделия обладают прочностью, прозрачностью, легкостью обработки поверхности, выдерживают температуру нагрева до 100 °С и являются влагостойкими. Максимальные размеры изготавливаемых объектов определяются размерами установки. Таким способом можно изготавливать копии самых сложных объектов с точностью 0,1 мм. Выращивая детали по частям, можно создавать модели больших размеров.

Объекты, созданные с помощью лазерной стереолитографии, находят применение

- как конструкторские и дизайнерские прототипы при создании макетов изделий и сборок;
- в качестве формообразующей оснастки при различных видах точного литья;
- для исследовательских работ;
- при восстановлении объектов по данным рентгеновской или ЯМР-томографии для медицины, криминалистики, археологии и т. д.

Контрольные вопросы и задания

1. Что понимают под фотоиницированной полимеризацией?
2. Какие основные стадии включает фотополимеризация?
3. По каким механизмам может протекать фотополимеризация?
4. Приведите примеры соединений, для которых характерен тот или иной механизм фотополимеризации.

5. Приведите кинетическую схему процесса фотоиницированной радикальной полимеризации.
6. Какие соединения обычно используют в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации?
7. Какие соединения могут являться фотоинициаторами ионной полимеризации?
8. Приведите кинетическую схему ионной фотополимеризации.
9. Каково практическое значение процессов фотополимеризации?
10. Каков состав типичной фотополимеризующейся композиции?
11. Перечислите преимущества применения УФ-красок и УФ-лаков перед традиционными красками и лаками.
12. Что понимают под фотополимерами и где они применяются?
13. Что понимают под лазерной стереолитографией и в чем ее сущность?
14. Где применяется лазерная стереолитография?
15. Как выглядит схема установки для осуществления процесса лазерной стереолитографии и как происходит этот процесс?

Тема 10

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Основные преимущества фотохимического синтеза, или *фотосинтеза* (от греч. *photo* — свет и *synthesis* — соединение) заключаются в том, что свет может вызывать высокоселективные реакции, приводящие к образованию продуктов, которые было бы трудно или невозможно получить с помощью термических реакций. Следовательно, фотохимический процесс должен превосходить по выходу или чистоте продукта обычные методы производства, чтобы конкурировать с ними. Вместе с тем по сравнению с применяемыми в промышленности термическими реакциями фотохимические процессы долгое время играли второстепенную роль. Считалось, что они могут использоваться лишь для синтеза сложных и ценных промежуточных фармацевтических (например, витамина D₂) и других препаратов, но не в крупнотонажных производствах. Перспективы осуществления фотосинтезов в промышленных масштабах взамен термических химических процессов зависят от их эффективности. От чего же зависит эффективность фотохимических превращений?

Эффективность любого фотохимического процесса зависит от его квантового выхода ($\phi = N_{\text{мол}}/N_{\text{кв}}$). Для радикальных цепных фотохимических реакций величина ϕ намного больше единицы. Поэтому они могут быть весьма экономичными. Подобные процессы можно внедрять в крупномасштабное производство, поскольку они не вызывают существенного прироста себестоимости продукта. Так, наиболее подходящими для промышленного применения являются цепные радикальные реакции с фотохимической начальной стадией — фотохлорирование и фотосульфохлорирование парафинов (см. тему 4 части II), а также фотополимеризация (см. тему 9 части II), например, метилметакрилата в производстве органического стек-

ла. В крупнотоннажных производствах внедрены такие оправданные экономически фотохимические процессы, как фотонитрозирование циклогексана (см. тему 4 части II), важное для производства полиамидного волокна, и фотоприсоединение галогена к бензолу (см. тему 3 части II).

Если $\phi < 1$, экономичность процесса существенно зависит от КПД источника света (η). Большинство применяемых источников света дают много бесполезного тепла и имеют широкие полосы излучения. Если полоса поглощения облучаемого вещества узкая, то фотохимическая отдача может быть небольшой. Хорошие экономические показатели достигаются, если облучаемое вещество имеет широкие полосы поглощения. Кроме того, сроки работы многих источников света малы, что негативно сказывается на производственных расходах.

Следует отметить, что в промышленном фотосинтезе в качестве источников света все более широкое применение находят лазеры, которые давно успешно используются для фотохимического избирательного разделения изотопов.

В соответствии с законом эквивалентности Эйнштейна, количество энергии, поглощенное одним молекул прореагировавшего вещества, выражается уравнением:

$$E = h\nu N,$$

где N — число молекул вещества, претерпевших фотохимические превращения.

Число N при поглощении единицы световой энергии составляет:

$$N = 1/h\nu = \lambda/hc.$$

Из этого уравнения получено соотношение:

$$N = 0,302\lambda\phi\eta\alpha,$$

где η — КПД источника света; α — количество света, поглощенного исходным веществом; 0,302 — пересчетный коэффициент.

Исходя из данного соотношения, для увеличения квантового выхода фотохимической реакции желательно использовать источник длинноволнового света вместо коротковолнового УФ-излучения. Так, реакция фотонитрозирования циклогексана (см. тему 4 части II) хлористым нитрозимом (с целью синтеза

капролактама) характеризуется хорошими экономическими показателями, что в значительной степени обусловлено широкой полосой поглощения последнего, которая распространяется почти на всю видимую область спектра.

Важную роль для осуществления фотохимического процесса играет и величина α . Согласно закону Бургера — Ламберта — Бера

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

где c — концентрация раствора, моль/л; l — толщина его слоя, см; ε — молярный коэффициент экстинкции, л·моль⁻¹·см⁻¹.

Примерно 90% падающего света (при $D \approx 1$) поглощается в слое толщиной

$$l = \frac{1}{\varepsilon \cdot c}.$$

Это означает, что вещество, имеющее $\varepsilon = 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, при концентрации $c = 10^{-3}$ моль/л (в очень концентрированном растворе) поглощает ~90 % света в очень тонком слое толщиной $l \approx 1$ см. Поэтому применение в фотохимической технологии высококонцентрированных растворов вызывает необходимость использования пленочных реакторов непрерывного действия.

Величина α уменьшается, если промежуточные и конечные продукты или растворитель поглощают фотохимический активный свет, то есть служат внутренним фильтром. В этой связи необходима тщательная очистка растворителя и исходных веществ от поглощающих свет примесей. Поглощение света ухудшается и тогда, когда образующиеся продукты создают налет на стенках реактора, примыкающих к источнику света. Процесс фотохимического синтеза становится экономически выгодным, когда удастся избежать образования такого налета.

Экономические показатели фотохимических синтезов также зависят от стоимости преобразования электрической энергии в световое излучение определенного спектра. В фотохимическом способе получения продуктов тонкой химической технологии (представленном производством витамина D₃ и ряда физиологически активных соединений, например, гормонов простогландинов, имеющих большое химиотерапевтическое значение) расходы на свет составляют незначительную часть общей стоимости продукта высокого качества. Более того,

вследствие относительно малых количеств используемого материала серийный процесс часто может представлять увеличенную копию лабораторного метода.

При использовании фотохимии в широкомасштабном валовом химическом производстве возникают несколько большие трудности, так как плата за энергию может составлять существенную часть стоимости конечного продукта. Применение в широкомасштабном производстве реакторов непрерывного действия часто ставит перед фотохимией проблемы, связанные с их конструкцией. Так, например, необходимо использовать прозрачные реакторы или прозрачные кожухи ламп, стенки которых часто загрязняются образующимися смолообразными (и светопоглощающими) побочными продуктами. Размер реактора также может серьезно ограничиваться поглощением света реагентами. Этим недостаткам фотохимического синтеза должна быть противопоставлена более высокая селективность получения продуктов и лучший контроль за их образованием.

Разработанные технологии преодоления проблем, связанных с фотохимическими реакторами, включают: освещение поверхности падающих тонких слоев реагентов; использование ламинарных потоков несмешивающихся жидкостей, причем ближайшей к стенке реактора должна быть жидкость, поглощающая свет; применение пузырьков газа, вызывающих турбулентность, для улучшения обмена реагента.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоят основные преимущества фотохимического синтеза?
2. Чем обусловлены перспективы осуществления фотосинтезов в промышленных масштабах?
3. Перечислите факторы, от которых зависит эффективность фотохимического процесса.
4. Какие фотохимические процессы в настоящее время внедрены в крупномасштабное производство?
5. Назовите трудности на пути использования фотохимии в широкомасштабном химическом производстве и пути их преодоления.

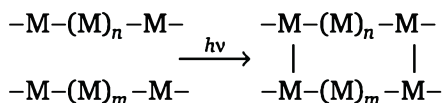
Тема 11

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

11.1. Реакции фотодеструкции и фотоструктурирования полимеров

При эксплуатации полимеры почти всегда подвергаются действию света. Фотохимические реакции, протекающие при облучении полимеров, играют большую роль в процессах старения полимерных материалов и часто определяют срок службы изделий из пластмасс, резины, синтетических волокон, лакокрасочных покрытий. Фотостарение полимеров проявляется в фотодеструкции или фотоструктурировании (фотосшивании) макромолекул.

Фотоструктурирование (фотосшивание) макромолекул — это процесс образования под действием света из полимера линейного строения пространственного трехмерного (сшитого) полимера:

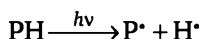


Реакции фотосшивания полимеров имеют большое значение в производстве деталей для микроэлектроники, интегральных схем и в других промышленных процессах (см. подп. 3.2.2 части II).

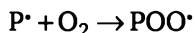
Реакциями фотодеструкции называются реакции, приводящие к разрыву связей основной макромолекулярной цепи и понижению молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. Это очень важные реакции в химии высокомолекулярных соединений. Ими пользуются для определения строения полимеров, получения из природных полимеров

низкомолекулярных веществ, например, глюкозы из целлюлозы и крахмала. Фотодеструкцию используют для частичного понижения молекулярной массы полимера, чтобы облегчить его переработку в изделия.

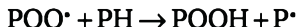
В большинстве случаев основным процессом, вызывающим изменение свойств полимера, является цепная фотохимическая реакция расщепления молекулярных цепей, активированная кислородом воздуха — фотоокисление. Для фотоокисления полимера (РН) необходимо быстрое образование макрорадикалов (это первая стадия процесса):



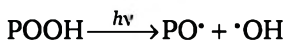
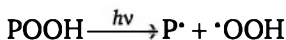
где P^{\bullet} — алкильный макрорадикал, который легко взаимодействует с молекулами кислорода воздуха, образуя пероксидные радикалы полимера:



Пероксидные радикалы могут легко отрывать водород (обычно третично связанный) от другой молекулы полимера с образованием полимерных гидропероксидов:

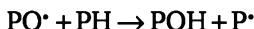


При облучении светом полимерные гидропероксиды распадаются в соответствии со следующим уравнением:



где PO^{\bullet} — алкоксильный радикал.

Образующиеся алкильные и алкоксильные радикалы далее взаимодействуют с другими молекулами полимера — так происходит рост цепи:



Обрыв цепи осуществляется при взаимодействии радикалов друг с другом с образованием неактивных продуктов:



Эффективность процессов, протекающих при облучении полимеров, зависит от длины волны, интенсивности облучения, наличия инициатора и природы полимера.

11.2. Фотостабилизация полимеров

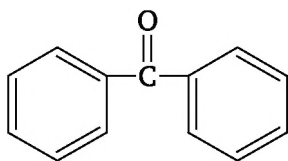
Скорость старения полимерного материала под воздействием света существенно снижается при введении свето- или фотостабилизаторов. Соответственно процесс повышения стойкости полимеров к световому старению называется свето- или фотостабилизацией.

Фотостабилизация полимеров может осуществляться тремя путями:

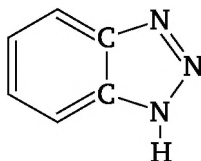
- экранированием полимера от действия света;
- тушением возбужденных состояний макромолекул;
- ингибированием.

Первый путь — экранирование — предполагает отражение или поглощение света добавками фотостабилизатора. При этом образующееся при поглощении света возбужденное состояние фотостабилизатора дезактивируется в результате преобразования принятой им энергии в колебательную энергию либо в излучение, не поглощаемое данным полимерным материалом. Важным условием эффективности данного пути фотостабилизации является как можно большее перекрытие спектра поглощения полимера со спектром фотостабилизатора, особенно в области солнечного ультрафиолета. Очевидно, фотостабилизаторы данного типа универсальны и могут применяться вне зависимости от природы полимера и механизма его фотодеструкции.

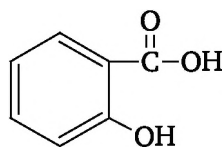
Примерами УФ-абсорберов, защищающих полиолефины, полиамиды и другие полимеры от действия УФ-света являются соединения на основе бензофенона (I), бензотриазола (II) и салициловой (оксисбензойной) кислоты (III):



I

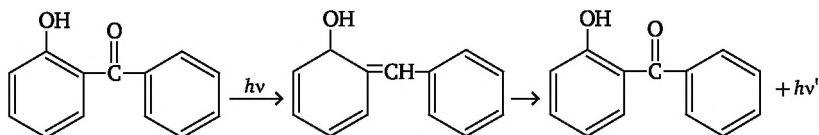


II



III

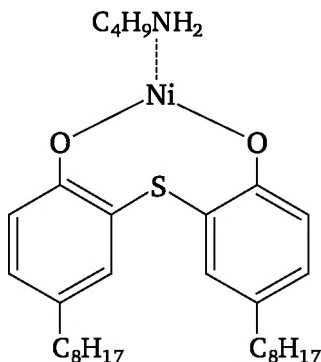
Например, оксибензофенон трансформирует поглощенную им световую энергию так, что она излучается квантами меньшей энергии, безопасными для полимера. Это происходит через стадию образования хиноидной структуры по следующей схеме:



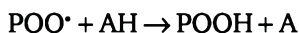
где $h\nu' < h\nu$.

Второй путь стабилизации — тушение возбужденных состояний макромолекул — заключается в том, что фотостабилизатор (тушитель) дезактивирует возбужденное состояние полимера по механизму переноса энергии с последующей ее диссипацией, как и в предыдущем случае. Полимер при этом играет роль донора, а тушитель — роль акцептора энергии. Тушители, в противоположность стабилизаторам первого типа, могут не обладать высоким поглощением фотохимически активного для полимеров света. Эффективность их фотостабилизации связана с соотношением скоростей переноса энергии и конкурентных фотохимических реакций, что в свою очередь во многом зависит от относительного положения энергетических уровней полимера и фотостабилизирующей добавки.

Тушители представляют собой комплексные соединения различных переходных металлов. Так примером тушителя является никелевый (II) комплекс 2,2-сульфандиил-ди-4-треот-октилфенола с бутиламином, который применяется в полиолефинах:



В том случае, когда основная причина фотостарения полимеров при облучении на воздухе состоит в их окислении молекулярным кислородом, эффективен третий путь фотостабилизации. В отличие от приведенных он состоит не в подавлении фотохимических стадий, а в ингибировании темновых (обычно цепных радикальных) реакций. Для этого полезно применять антиоксиданты — соединения, ингибирующие цепные окислительные процессы, и тем самым придающие полимерам стойкость к фотоокислительной деструкции. Практическое значение для защиты полимеров от фотоокисления, имеют ингибиторы, обрывающие окислительные цепи, взаимодействуя с пероксидными радикалами. Наиболее распространенными антиоксидантами (АН) являются замещенные фенолы (ионол) и ароматические амины (неозон Д). Их ингибирующее влияние основано на взаимодействии с пероксидными радикалами с образованием неактивных продуктов (А):



К антиоксидантам, взаимодействующим с гидропероксидами и разрушающими их без образования радикалов, относятся и органические серусодержащие соединения — тиоспирты, тиоэфиры, дисульфиды.

Ко всем типам фотостабилизаторов предъявляются специальные требования: они должны эффективно распределяться в полимерном материале; не должны мигрировать из него; не должны влиять на цвет полимерных материалов и получаемых из них изделий.

С целью повышения эффективности фотостабилизации разумно использовать комбинации фотостабилизаторов различного типа, например, смесь вещества, поглощающего УФ-свет, и соединения, служащего антиоксидантом. В этих случаях при фотостабилизации полимеров нередко наблюдается синергический эффект. В последние годы уделяется большое внимание созданию и применению многофункциональных фотостабилизаторов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие фотохимические реакции являются причинами фотостарения полимеров?

2. Объясните сущность реакций фотоокисления и приведите в общем виде схему реакций фотоокисления полимеров.
3. Что понимают под фотостабилизацией полимеров?
4. Перечислите основные направления фотостабилизации полимеров и их сущность.
5. Приведите примеры соединений, используемых в качестве УФ-абсорберов, «тушителей» возбужденных состояний макромолекул и антиоксидантов.

Библиографический список

1. Комиссаров, Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход / Г. Г. Комиссаров. — Москва : УРСС, 2003. — 224 с.
2. Уэйн, Р. Основы и применения фотохимии : перевод с английского / Р. Уэйн. — Москва : Мир, 1991. — 304 с.
3. Калверт, Д. Г. Фотохимия : перевод с английского / Д. Г. Калверт, Д. Н. Питтс, Дж. Питтс. — Москва : Мир, 1968. — 671 с.
4. Турро, Н. Молекулярная фотохимия : перевод с английского / Н. Турро. — Москва : Мир, 1967. — 328 с.
5. Беккер, Г. О. Введение в фотохимию органических соединений : перевод с немецкого / Г. О. Беккер [и др.]. — Ленинград : Химия, 1976. — 379 с.
6. Барлтроп, Д. Возбужденные состояния в органической химии / Д. Барлтроп, Д. Койл. — Москва : Мир, 1978. — 446 с.
7. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г. В. Майер [и др.]. — Новосибирск : Наука, 1997. — 230 с.
8. Барковский, В. Ф. Основы физико-химических методов анализа / В. Ф. Барковский, Т. Б. Городенцев, Н. Б. Топорова. — Москва : Высшая школа, 1983. — 247 с.
9. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. — Москва : Химия, 1984. — 592 с.
10. Рабек, Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. В 2 томах. Т. 1 : перевод с английского / Я. Рабек. — Москва : Мир, 1985. — 608 с.
11. Айрапетян, В. С. Физика лазеров : учебное пособие / В. С. Айрапетян, О. К. Ушаков. — Новосибирск : СГТА, 2012. — 134 с.
12. Беднарж, Б. Светочувствительные полимерные материалы / Б. Беднарж [и др.]. — Ленинград : Химия, 1985. — 296 с.
13. Могильный, В. В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение / В. В. Могильный. — Минск : БГУ, 2003. — 116 с.

14. Барачевский, В. А. Фотохромизм и его применение / В. А. Барачевский, Г. И. Лашков. — Москва : Химия, 1977. — 280 с.

15. Грищенко, В. К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции / В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюк, С. С. Гудзер. — Киев : Наукова думка, 1985. — 206 с.

17. Говырин, А. Расходные материалы для лакирования / А. Говырин // КомпьюАрт. — 2008. — № 48.

18. Чибисов, А. К. Фотохимические процессы в полиграфическом производстве / А. К. Чибисов. — Москва : МПИ «Мир книги», 1993. — 84 с.

19. Климова, Е. Д. Фотополимеризующиеся композиции для печатных и отделочных процессов / Е. Д. Климова. — Москва : Изд-во МГУП, 2000. — 200 с.

20. Бобров, В. И. Технология послепечатных процессов: лакирование продукции : учебное пособие для вузов / В. И. Бобров, Л. О. Горшкова. — 2-е изд., пер. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 261 с.

21. Серова, В. Н. Фотохимия светочувствительных систем : тексты лекций / В. Н. Серова. — Казань : РИО КГТУ, 2002. — 56 с.

22. Серова, В. Н. Полимерные оптические материалы : монография / В. Н. Серова. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2011. — 384 с.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Серова Валентина Николаевна

ФОТОХИМИЯ

Учебное пособие для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 9,81

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru