

УДК 535.217

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА НА МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ $C_3H_5X(CH_3)_3$ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ИК-ЛАЗЕРНОМ ИНИЦИИРОВАНИИ (X: C, Ge, Sn)

Г. П. Житнева*, Ю. Н. Житнев

(кафедра физической химии; e-mail: zhitnev@kge.msu.ru)

Исследовано влияние природы центрального атома в молекулах $C_3H_5X(CH_3)_3$ (X: C, Ge, Sn) на характер внутримолекулярного распределения колебательной энергии и механизм химических превращений методом импульсного ИК-лазерного воздействия. Анализ закономерностей ИК-многофотонной диссоциации молекул и расчеты по статистической теории РРKM привели к выводу о блокировке тяжелым атомом (Ge, Sn) процесса перераспределения колебательной энергии между возбуждаемым (C_3H_5) и невозбуждаемым $[X(CH_3)_3]$ фрагментами молекулы. Установлено, что замена атома C на Ge или Sn приводит к превращению двухканального молекулярного процесса (разрыв связей C_3H_5-X и элиминирование C_3H_6) в одноканальный (разрыв связей C_3H_5-X). Рассмотрены причины этого селективного эффекта.

Проблема селективного (по возбуждаемой моде или по одному из возможных каналов превращений) протекания мономолекулярных реакций важна как для теоретической, так и для прикладной химии. Возможность направленного превращения молекул зависит прежде всего от их строения, определяющего реакционные характеристики элементарных каналов превращений и влияющего на внутримолекулярную динамику колебательной энергии. Информативным методом исследования кинетики и механизма химических превращений молекул является метод импульсного ИК-лазерного воздействия, так как он обеспечивает:

1) селективный по моде (или по группе мод) ввод колебательной энергии в молекулу;

2) прямую колебательную активацию молекул в реакционноспособные состояния в бесстолкновительном режиме;

3) возможность протекания реакции как в бесстолкновительном неравновесном режиме, так и в режиме теплового равновесия.

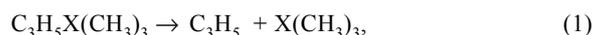
Реализация обоих режимов позволяет дифференцировать влияние строения молекул на реакционные параметры элементарных каналов превращений, определяющих механизм реакции в условиях теплового равновесия, и на распределение энергии по молекуле, специфика которого может проявиться только в бесстолкновительном режиме.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны молекулы $C_3H_5X(CH_3)_3$ (X: C, Ge, Sn) по следующим соображениям:

1) излучение CO_2 -лазера ($\nu = 985 \text{ см}^{-1}$) резонансно деформационным колебаниям в $CH_2=CH$ -группе, что делает возможным селективный ввод энергии в молекулу через эту группу;

2) природа атома X может оказывать влияние на скорость внутримолекулярной релаксации колебательной энергии; результаты спектроскопических исследований молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$ и $(CH_3)_4X$ (X: C, Ge, Sn) [1–3], а также результаты экспериментов по химической активации молекул с тяжелым центральным атомом Ge или Sn [4–7] дают основание полагать, что тяжелый атом (Ge или Sn) препятствует распространению колебательной энергии по молекуле;

3) природа атома X может влиять на реакционные характеристики каналов превращений молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$, т.е. на характеристики реакций диссоциации связей C_3H_5-X , CH_3-X и реакции ретроенового элиминирования C_3H_6 :



Как показано в табл. 1, при переходе от атома C к атому Ge энергии диссоциации связей C_3H_5-X , $D(C_3H_5-X)$, и CH_3-X , $D(CH_3-X)$ почти не изменяются, однако при переходе от Ge к Sn, существенно уменьшаются. Энергия активации реакции элиминирования C_3H_6 , E_3 , по-видимому, должна возрастать в ряду $C \rightarrow Ge \rightarrow Sn$, так как в этом направлении возрастает эндотермичность реакции.

Задача настоящей работы состояла в выяснении влияния природы центрального атома X (C, Ge, Sn) в молекулах $C_3H_5X(CH_3)_3$ на направленность их мономолекулярных превращений методом импульсного ИК-лазерного воздействия.

Методика эксперимента

Многофотонное ИК-возбуждение, а также диссоциацию молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$, $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$

*ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова».

Т а б л и ц а 1

Энергии диссоциации связей $\text{CH}_3\text{-X}$ и $\text{C}_3\text{H}_5\text{-X}$ (кДж/моль); предэкспоненциальные множители реакций (1), (2); энергии активации реакций (14а), (18), (19); тепловые эффекты реакций элиминирования C_3H_6 из молекул $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$ и энергии π -связей $\text{C}=\text{X}$

Атом X	D(CH ₃ -X)	D(C ₃ H ₅ -X)	lgA ₁	lgA ₂	E _{14a}	E ₁₈	E ₁₉	Q	D _{πC=X}
C	338 [8]	286 ^a [8]		17,3 [8,11]	167 [21]			72 ^c	249 [26]
	327 [9]	275 ^a [9]	15,9±0,2 [17]	17,6±0,3 [20]	182 [21]				
	330 [10]	278 ^a [10]	15,5 [18]	17,0±0,3 [12]					
	351 [11]	299 ^a [11]							
		298 [17]							
Ge	322 [12]	270 ^a [12]	15,6±0,5 [14]	17,5 [13]		169 ^b		205 ^d	130 [29]
	326 [13]	274 ^a [12]	15,9±0,4 [19]	17,0 [12]					
	337 [13]	285 ^a [13]							
	339 [13]	287 ^a [13]							
Sn	288 [8]	236 ^a [8]	15,6±0,5 [14]	17,3 [8]			130 ^b	213 ^d	79 [29]
			15,9±0,4 [19]						

Примечания. ^aD(C₃H₅-X) = D(CH₃-X) - E_π, где E_π - энергия π-сопряжения электронов в радикалах C₃H₅ (E_π=52±8 кДж/моль [14-16]).

^bE₁₈ и ^bE₁₉ равны разности между D(CH₃-X) (X: Ge или Sn) и энергией стабилизации Ge(CH₃)₂ = 162±16 [22-24] или Sn(CH₃)₂ = 159±16 [24, 25] соответственно.

^cQ = ΣΔH_f⁰(прод) - ΣΔH_f⁰(исх), где ΔH_f⁰(прод) и ΔH_f⁰(исх) - теплоты образования продуктов и исходных веществ. Для определения ΔH_f⁰(прод) и ΔH_f⁰(исх) использовали метод аддитивности свойств групп атомов [26], значения групповых вкладов в ΔH_f⁰ были взяты из [27].

^dQ для молекул C₃H₅X(CH₃)₃ (X: Ge, Sn) рассчитывали по уравнению Q = D(C₃H₅-X) + D(CH₂-H) - D(C₃H₅-H) - D_{πC=X}.

При расчете принимали: D(C₃H₅-Ge) = 279±10, D(C₃H₅-Sn) = 236±10, D(CH₂-H) = 416±20 [20], D(C₃H₅-H) = 360±8 [28], D_{π C=Ge} = 130±10 [29], D_{π C=Sn} = 79±8 [29].

осуществляли ТЕА-СО₂-лазером на частотах 985 см⁻¹, 10R(36) и 932 см⁻¹, [10R(32)], резонансных деформационным колебаниям в группе CH₂=CH. Использовали два типа импульсов: «длинный», состоящий из основного пика длительностью на полувысоте 100 нс и «хвоста» длительностью 1,8 мкс с равным распределением энергии между ними, и «короткий», состоящий из пика, длительностью на полувысоте 100 нс (~ 85% всей энергии) и небольшого «хвоста», длительностью 0,75 мкс (~15% всей энергии). Энергия импульсов варьировалась в пределах от 0,03 до 0,25 Дж; давление паров реагентов - от 2 до 850 Па. Использовали кюветы с окнами из ВаF₂ длиной от 4,5 до 7,5 см и диаметром от 1,5 до 2,3 см. Для формирования зоны реакции применяли линзы из ВаF₂ с фокусными расстояниями 5; 13,5; 15 и 30 см.

Анализ продуктов ИК МФД молекул C₃H₅X(CH₃)₃ проводили методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. В качестве адсорбентов использовали полисорб-1, порapak-Q, карбосита, молекулярные сита 13X; в качестве газа-носителя использовали гелий или азот.

Измерение поглощенной энергии при бесстолкновительной ИК МФД молекул C₃H₅C(CH₃)₃ и C₃H₅Ge(CH₃)₃, имеющих малое сечение ИК-поглощения, проводили оптико-акустическим методом [30]. Применение оптико-акустического детектора (ОАД) с пространственным разрешением обусловлено его высокой чувствительностью, линейностью в широком динамическом диапазоне, а также возможностью обеспечить селекцию сигнала из области перетяжки в экспериментах со сфокусированным лазерным пучком [31]. В работе использовали ОАД с пространственным разрешением, представляющий собой конденсаторный микрофон диаметром 2 см с мембраной из алюминированной лавсановой пленки, помещенный в кювету диаметром 4, длиной 16,2 см, с окнами из NaCl, расположенными под углом Брюстера. Микрофон находился в боковом ответвлении кюветы на расстоянии 3 см от оптической оси. Для выделения сигнала из области перетяжки использовали диафрагмы диаметром 4 мм, расположенные на расстоянии 8 мм друг от друга. Чувствительность ОАД зависит от природы поглощающих излучение молекул. Поэтому была проведена индивидуальная калибровка по

каждой из молекул. Для калибровки ОАД были проведены одновременные измерения поглощенной энергии (методом прямого калориметрирования с помощью измерителя мощности ИМО) и оптико-акустического сигнала (ОАС) при параллельной геометрии лазерного пучка для различных давлений паров исходных веществ (30–500 Па). Плотность энергии излучения при этом была достаточно низкой (0,2–0,3 Дж/см²). Было установлено, что зависимость энергии, поглощенной парами молекул C₃H₅C(CH₃)₃ и C₃H₅Ge(CH₃)₃, от давления паров реагентов подчиняется закону Ламберта–Бэра. Сечение поглощения оказалось одинаковым для обеих молекул и равным (7,4±1,0)·10⁶ Па⁻¹ см⁻¹. Независимость сечения поглощения от природы атома X является следствием того, что колебания CH₂=CH-группы слабо связаны с колебаниями групп, включающими атом X [1]. Сравнительный анализ зависимостей ОАС и поглощенной энергии от давления паров реагентов позволил получить значения калибровочных коэффициентов ОАС: (0,45±0,07)·10⁻⁴ и (0,25±0,04)·10⁻⁴ Дж/Вольт для C₃H₅C(CH₃)₃ и C₃H₅Ge(CH₃)₃ соответственно.

Измерения выходов диссоциации молекул и поглощенной энергии методом ОАС проводили при давлениях 15–40 Па.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Закономерности бесстолкновительной ИК МФД молекул C₃H₅X(CH₃)₃ (X: C, Ge, Sn)

1.1. Мономолекулярные реакции при ИК МФД молекул C₃H₅X(CH₃)₃

Критерием бесстолкновительного режима протекания реакции при ИК-лазерном воздействии является независимость выходов продуктов (Y), отнесенных к единице давления и одному импульсу, от давления паров реагента (P). На рис. 1 приведены типичные зависимости Y от P для молекул C₃H₅Ge(CH₃)₃. Постоянство Y при увеличении P до ~6 Па указывает на то, что превращения

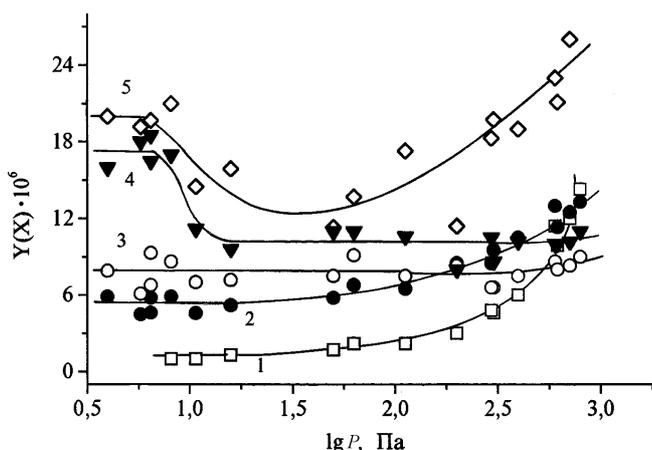


Рис. 1. Зависимость выходов продуктов Y(X) [X: CH₄ (1); C₂H₆ (2); C₃H₄ (3); C₆H₁₀ (4); C₄H₈ (5)] от давления пара C₃H₅Ge(CH₃)₃ (f = 5 см)

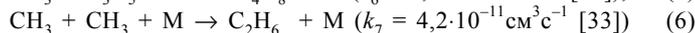
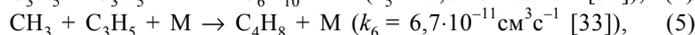
Таблица 2

Относительные выходы продуктов бесстолкновительной ИК МФД молекул C₃H₅X(CH₃)₃, где X = C, Ge, Sn (f = 5 см)

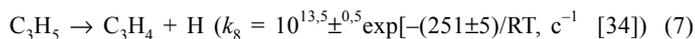
Продукты	Исходные молекулы		
	C ₃ H ₅ C(CH ₃) ₃	C ₃ H ₅ Ge(CH ₃) ₃	C ₃ H ₅ Sn(CH ₃) ₃
Этан	0,01	0,20	0,31
Пропилен	0,60	0,40	0,26
Аллен	0,14	0,31	0,22
Бутен-1	0,02	0,80	0,78
Изобутен	1,00	–	–
Диаллил	0,12	1,00	1,00

возбужденных молекул успевают протекать до дезактивации их при соударениях, т. е. в бесстолкновительном режиме. Изменение Y при дальнейшем росте P является признаком перехода реакции в столкновительные условия.

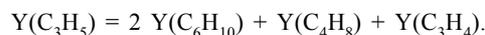
Состав продуктов для бесстолкновительной ИК МФД различен для молекул с легким и тяжелым центральными атомами (табл. 2). В первом случае основными продуктами являются изобутен, пропилен. Во втором – диаллил и бутен-1. Для выяснения механизма образования продуктов было исследовано влияние кислорода в качестве акцептора радикалов на выходы продуктов. Добавление кислорода приводит к уменьшению Y(C₆H₁₀), Y(C₄H₈), Y(C₂H₆) при ИК МФД молекул C₃H₅X(CH₃)₃ (X: C, Ge, Sn) и не влияет на Y(изо-C₄H₈) и Y(C₃H₆) при ИК МФД молекул C₃H₅C(CH₃)₃. Так, например, добавление ~30 Па кислорода к C₃H₅Ge(CH₃)₃ приводит к уменьшению выходов C₂H₆ в ~1,5 раза, а выходов C₄H₈ и C₆H₁₀ ~ в 3 раза. Природа продуктов C₆H₁₀, C₄H₈ и C₂H₆ и уменьшение их выходов в присутствии кислорода указывают на радикальный механизм их образования:



и протекание реакций разрыва связей C₃H₅-X и CH₃-X. Выходы радикалов C₃H₅-X и CH₃-X могут быть рассчитаны по уравнениям Y(C₃H₅) = 2 Y(C₆H₁₀) + Y(C₄H₈) и Y(CH₃) = 2 Y(C₂H₆) + Y(C₄H₈). При облучении сфокусированным пучком образуется аллен (табл. 2) – продукт фрагментации радикалов C₃H₅



и в этих условиях



Из табл. 2 видно, что этан и бутен-1 образуются при ИК МФД молекул C₃H₅C(CH₃)₃ с незначительным выходом.

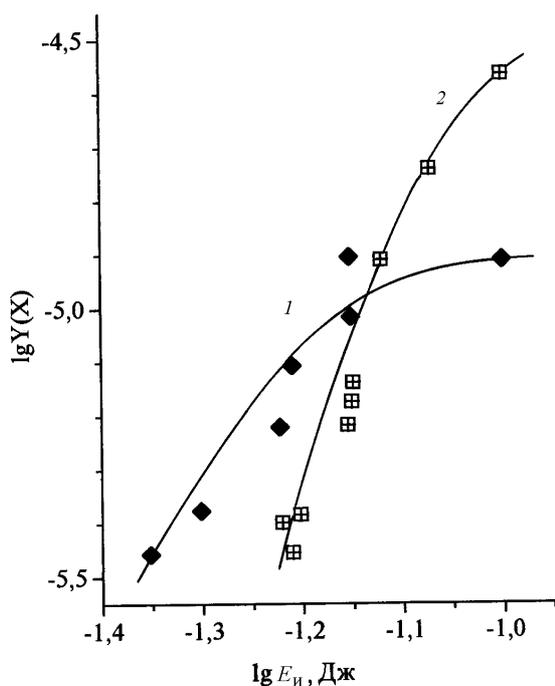
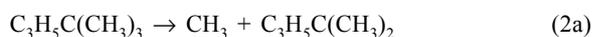


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов C_3H_6 (1) и C_3H_5 (2) от энергии импульса лазерного излучения при бесстолкновительной ИК МФД молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ ($f = 30$ см)

Оценка $Y(CH_3)$ и $Y(C_3H_5)$ в этом случае приводит к отношению $Y(CH_3)/Y(C_3H_5) \leq 0,1$. Это значит, что основную роль в реакциях диссоциации связей C_3H_5-C и CH_3-C



играет реакция (1a).

Рассмотрим вопрос о механизме образования пропилена и изобутена при ИК МФД молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$. Независимость выходов $Y(C_3H_6)$ и $Y(изо-C_4H_8)$ от присутствия кислорода свидетельствует о том, что C_3H_6 и *изо*- C_4H_8 не являются продуктами рекомбинации радикалов. Наиболее вероятным каналом образования этих продуктов является реакция ретроенового элиминирования C_3H_6 , которая, как известно [17, 18], протекает при термоллизе олефинов:

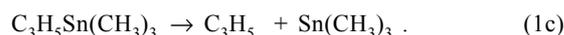


На рис. 2 приведены зависимости $Y(C_3H_6)$ и $Y(C_3H_5)$ от энергии импульса лазерного излучения $E_{имп}$. Видно, что энергетический порог, $E_{пор}$, появления C_3H_6 ($lg E_{пор} = -1,35$) ниже, чем порог появления C_3H_5 ($lg E_{пор} = -1,22$), т.е. энергия активации образования C_3H_6 меньше, чем энергия активации образования радикалов C_3H_5 , E_{1a} . При достаточно высоких энергиях $E_{имп}$ ($lg E_{имп} > -1,1$) выход $Y(C_3H_5)$ превышает $Y(C_3H_6)$, что при выполнении установленного выше неравенства для энергии активации образования C_3H_6 и радикалов C_3H_5 , возможно лишь при условии, что и предэкспоненциальный множитель реакции образования C_3H_6 меньше, чем предэкспоненциальный

множитель реакции (1a) [35]. Сопоставление параметров активации реакции разрыва связей C_3H_5-C : $E_{1a} = 287 \pm 10$ кДж/моль, $lg A_{1a} = 15,6 \pm 0,5$ (табл. 1) – с параметрами активации реакции элиминирования C_3H_6 из олефинов: $E_{3a} = 210 \pm 15$ кДж/моль, $lg A_{3a} = 11,6 \pm 0,5$ [36, 37, 38] показывает, что экспериментальные неравенства для энергий активации реакций и предэкспоненциальных множителей действительно выполняются в случае образования C_3H_6 по реакции элиминирования (3a): $E_{3a} < E_{1a}$ и $A_{3a} < A_{1a}$.

Таким образом, механизм мономолекулярных превращений $C_3H_5C(CH_3)_3$ включает в себя реакции элиминирования C_3H_6 и разрыва связей C_3H_5-C , относительная роль которых зависит от плотности энергии лазерного излучения.

При ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ продукты реакции (табл. 2) состоят в основном из продуктов рекомбинации радикалов C_3H_5 и CH_3 , образуемых по реакциям (4) – (6). При оценке отношения выходов $Y(CH_3)/Y(C_3H_5)$ получены значения $\sim 0,4-0,5$. Это свидетельствует о том, что основную роль при ИК МФД молекул с тяжелым центральным атомом играют реакции разрыва связей C_3H_5-Ge и C_3H_5-Sn :



Образование радикалов CH_3 при ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ может происходить в результате диссоциации связей CH_3-X не только в молекулах:



но и в радикалах $Ge(CH_3)_3$ и $Sn(CH_3)_3$, продуктах реакций (1b) и (1c). Низкое значение ($\leq 0,1$) относительного выхода молекулярной реакции разрыва связей CH_3-X , т.е. $Y(2a)/Y(1a)$, полученное при ИК МФД молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$, указывает на незначительную роль этой реакции и при ИК МФД молекул с тяжелым атомом. Возможность использования отношения $Y(2a)/Y(1a)$ для оценки относительной роли молекулярных реакций диссоциации связей CH_3-X и C_3H_5-X при ИК МФД молекул с тяжелым центральным атомом связана с независимостью этого отношения от природы атома X. Отношение $Y(2)/Y(1)$, действительно, не должно изменяться при переходе $C \rightarrow Ge \rightarrow Sn$, так как при этом остаются постоянными как разность энергий активации реакций (2) и (1), так и предэкспоненциальные множители A_1 и A_2 (табл. 1). Таким образом, вклад молекулярных реакций диссоциации связей CH_3-Ge и CH_3-Sn в образование радикалов CH_3 невелик.

Образование пропилена при ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ (табл. 2) происходит с меньшим выходом, чем в случае молекул с легким атомом. Отношение выхода пропилена к выходу продуктов основных реакций (1b) или (1c), т.е. к выходу радикалов

C_3H_5 , равно $\sim 0,1$ при ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$.

Возникает вопрос, является ли пропилен продуктом молекулярного элиминирования или какой-либо другой реакции. На рис. 3 приведены зависимости выходов радикалов $Y(C_3H_5)$, расходуемых только в реакциях рекомбинации (4) и (5), и выходов продуктов, $Y(C_3H_6)$ и $Y(C_3H_4)$ от $E_{имп}$ при ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$. Эти зависимости на начальном участке кривых могут быть представлены уравнениями:

$$Y(C_3H_5) \approx E^{3,5 \pm 0,5}, \quad (8)$$

$$Y(C_3H_6) = Y(C_3H_4) \approx E^{5,5 \pm 0,5}, \quad (9)$$

так как тангенсы углов наклона начальных участков кривых составляют $3,5 \pm 0,5$ для радикалов C_3H_5 и $5,5 \pm 0,5$ для C_3H_6 и C_3H_4 . Выходы пропилена и аллена проявляют одинаковую зависимость от $E_{имп}$, более сильную, чем радикалы C_3H_5 . Энергетические пороги появления C_3H_6 и C_3H_4 совпадают между собой и превышают $E_{пор}$ для радикалов C_3H_5 . Более высокий энергетический порог и более сильная зависимость $Y = f(E_{имп})$ для аллена по сравнению с радикалами C_3H_5 свидетельствуют о том, что в реакции фрагментации радикалов C_3H_5 (7) участвуют лишь те из них, которые образуются во время лазерного импульса и могут претерпевать многофотонное ИК-возбуждение колебательных состояний, энергия которых достаточна для диссоциации. Для определения временных характеристик процессов образования радикалов C_3H_5 , расходуемых в реакциях рекомбинации, а также пропилена и аллена были исследованы зависимости выходов этих продуктов от давления ксенона. В табл. 3 приведены выходы продуктов в смесях с ксеноном, отнесенные к их выходам в его отсутствие ($Y_{отн}$). Уменьшение $Y_{отн}(C_3H_5)$ в ~ 3 раза имеет место при увеличении P_{Xe} от ~ 30 до 250 Па, в то время как при $P_{Xe} = 250$ Па уменьшение $Y_{отн}(C_3H_6)$ и $Y_{отн}(C_3H_4)$ происходит лишь на 10–20 %. Время между соударениями частиц может быть оценено по уравнению (11) [39]:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{01}N_1 + \alpha\omega_{02}N_{Xe}}, \quad (10)$$

где ω_{01} и ω_{02} – удельные частоты соударений между

Т а б л и ц а 3

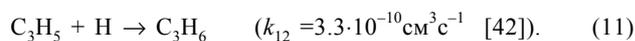
Влияние давления ксенона на $Y_{отн}(X)$
($t_{имп} \sim 1,8 \cdot 10^{-6}$ с; $f = 5$ см)

P_{Xe} , Па	$Y_{отн}(C_3H_5)$	$Y_{отн}(C_3H_4)$	$Y_{отн}(C_3H_6)$	$Y_{отн}(CH_3)$
0	1,0	1,0	1,0	1,0
26	0,9	1,1	1,1	1,0
53	0,73	1,1	1,0	0,95
114	0,62	1,0	1,0	0,9
246	0,35	0,9	0,8	0,7

молекулами $C_3H_5Ge(CH_3)_3$, а также между молекулами $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и атомами ксенона соответственно; N_1 и N_{Xe} – числа молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и атомов ксенона в 1 см³; α – эффективность дезактивации исходных молекул при соударении с атомами ксенона ($\alpha \approx 0,06$ [40, 41]).

При увеличении P_{Xe} от 30 до 250 Па времена между соударениями Xe и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ изменяются от $2 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ с. Таким образом, образование C_3H_6 и C_3H_4 происходит при временах $\leq 5 \cdot 10^{-7}$ с, соответствующих наиболее высокоэнергетической части лазерного импульса, а образование радикалов C_3H_5 , расходуемых в реакциях рекомбинации, происходит при временах $5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ с, соответствующих низкоэнергетическому хвосту импульса.

Совпадение энергетических порогов появления C_3H_6 и C_3H_4 , а также совпадение зависимостей $Y(C_3H_4) = Y(C_3H_6) = f(E_{имп})$ и временных характеристик образования C_3H_6 и C_3H_4 дает основание предполагать, что возможным механизмом образования C_3H_6 является рекомбинация радикалов C_3H_5 , возникающих во время импульса, и атомов H – продуктов фрагментации C_3H_5 радикалов по реакции (7):



Таким образом, при ИК МФВ молекул с тяжелым атомом образование пропилена происходит не в результате низкоэнергетической реакции его мономолекулярного элиминирования, как при ИК МФВ молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$, а в результате высокоэнергетического процесса, протекающего только при высоких плотностях лазерного излучения.

Сопоставление результатов, полученных для ИК МФД молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$, (X: C, Ge, Sn), приводит к выводу, что при переходе от легкого центрального атома C к тяжелому атому Ge или Sn происходит превращение двухканального мономолекулярного процесса (элиминирование C_3H_6 и диссоциация связей C_3H_5-C) в одноканальный (разрыв связей C_3H_5-Ge или C_3H_5-Sn).

1.2. Механизм фрагментации радикалов $X(CH_3)_3$ (X: C, Ge, Sn)

Мономолекулярные реакции разрыва связей C_3H_5-X (1) приводят к образованию радикалов $X(CH_3)_3$. Радикалы $C(CH_3)_3$ могут принимать участие в реакциях диспропорционирования и фрагментации [21]:



Основным направлением фрагментации радикалов $C(CH_3)_3$ (до 90% [11, 21]) является отщепление атомов H и образование изобутена по реакции (13a). На долю реакции (13b) приходится ~ 10 %.

Экспериментально установленное отсутствие изобутана $CH(CH_3)_3$ среди продуктов реакции при использовании линз с различным фокусным расстоянием ($f = 5; 15;$

Таблица 4

Сопоставление $Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8)$ и суммы $Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ при разной энергии импульса лазерного излучения для $f = 5$ и $f = 15$ см

f , см	$E_{\text{имп}}$, Дж	$Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8) \cdot 10^5$	$[Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5)] \cdot 10^5$
5	0,050	1,4	1,3
	0,064	1,9	1,8
	0,089	3,4	3,2
	0,105	4,4	4,4
	0,108	4,8	4,9
	0,125	6,2	6,0
	0,134	7,1	7,1
15	0,028	0,17	0,16
	0,030	0,37	0,34
	0,042	1,3	1,1
	0,062	2,7	2,5
	0,062	2,8	2,6

30 см) и при различных $E_{\text{имп}}$ говорит о том, что расходование радикалов $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ по реакции диспропорционирования (12) не происходит.

Превышение выхода $Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8)$ над выходом $Y(\text{С}_3\text{H}_6)$ (табл. 2) свидетельствует о том, что образование изобутена происходит не только по реакции элиминирования пропилена (3а), но и в результате реакции (13а). Возникает вопрос, протекает ли полная фрагментация радикалов $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ по каналам (13а) и (13б). В случае полной фрагментации этих радикалов должны выполняться следующие соотношения:

$$Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8) = Y(3а) + Y(14а) = Y(3а) + 0,9Y(\text{С}_3\text{H}_5), \quad (14)$$

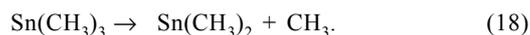
$$Y(\text{С}_3\text{H}_6) = Y(3а) + Y(14б) = Y(3а) + 0,1Y(\text{С}_3\text{H}_5) \quad (15)$$

и, как следствие этого, – соотношение

$$Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8) = Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5). \quad (16)$$

В табл. 4 приведены значения $Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8)$ и сумма $Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ для различных энергий импульса лазерного излучения. Видно, что соотношение (17) действительно выполняется. Это означает, что все радикалы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, образующиеся в реакции (1а), претерпевают фрагментацию по реакциям (14а) и (14б) независимо от условий эксперимента (f , $E_{\text{имп}}$), т.е. доля фрагментации радикалов $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($m = [Y(14а) + Y(14б)]/Y(1а)$) равна 1.

Радикалы $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, образующиеся в результате мономолекулярных реакций (1б) и (1с) соответственно, могут претерпевать реакции фрагментации с отщеплением радикалов CH_3 :



Энергия активации реакций (17) и (18) (табл. 1) в ~2 раза ниже энергии активации реакций разрыва этих же связей в исходных молекулах, что должно благоприятствовать фрагментации радикалов $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Продукты фрагментации радикалов $\text{X}(\text{CH}_3)_3$ с тяжелым атомом (C_2H_6 , C_4H_8) отсутствуют при энергетическом пороге диссоциации исходных молекул (табл. 5). Энергетический порог появления радикалов CH_3 выше, чем $E_{\text{пор}}$ диссоциации молекул (рис. 3). Увеличение плотности энергии лазерного излучения (Φ) приводит к увеличению доли фрагментации радикалов $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, т.е. к увеличению $m = Y(\text{CH}_3)/Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ (табл. 5).

Фрагментация радикалов $\text{X}(\text{CH}_3)_3$ с образованием радикалов CH_3 протекает во время лазерного импульса. Как видно из табл. 3, в которой представлены значения $Y_{\text{отн}}(\text{СН}_3)$ для различных значений $P_{\text{Хс}}$ в смеси с $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, уменьшение $Y_{\text{отн}}(\text{СН}_3)$ начинается только при $P_{\text{Хс}} \geq 114$ Па. Эти значения давления ксенона соответствуют временам между соударениями частиц $\tau \leq 8 \cdot 10^{-7}$ с.

Рассмотрим, какому типу фрагментации радикалов («самопроизвольной» или индуцированной ИК-лазерным полем) соответствуют результаты, полученные для диссоциации радикалов с легким и тяжелым атомами. Источ-

Таблица 5

Выходы продуктов и отношения $m = Y(\text{CH}_3)/Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ при различной энергии импульса для ИК МФД молекул $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ($f = 30$ см)

Φ , Дж/см ²	$Y(\text{C}_2\text{H}_6) \cdot 10^5$	$Y(\text{C}_4\text{H}_8) \cdot 10^5$	$Y(\text{C}_6\text{H}_{10}) \cdot 10^5$	m
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$				
9,8	~0	~0	0,8	~0
10,7	~0	~0	1,5	~0
11,4	0,05	0,5	2,0	0,13
12,3	0,15	1,1	2,8	0,21
13,1	0,21	2,2	3,3	0,30
14,3	0,34	3,4	4,4	0,33
15,0	0,43	4,3	5,4	0,34
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$				
7,4	~0	~0	1,0	~0
8,3	~0	~0	1,8	~0
9,5	~0	~0	3,5	~0
10,0	0,02	0,7	4,2	0,08
10,7	0,05	0,7	5,4	0,07
11,9	0,10	1,8	7,5	0,12
13,0	0,15	3,2	10,0	0,15
14,8	0,24	5,6	13,5	0,19

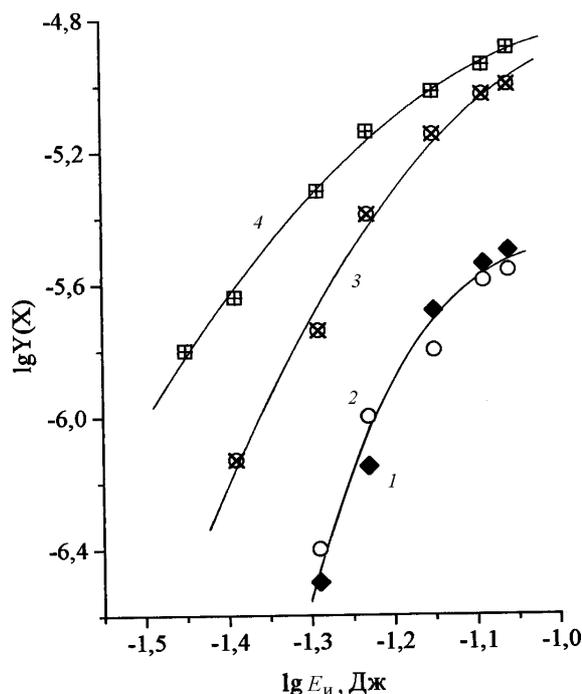


Рис. 3. Зависимость $\lg Y(X)$ от $\lg E_{и}$ при бесстолкновительной ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ [X: C_3H_6 (1); C_3H_4 (2); CH_3 (3); C_3H_5 (4)] ($f = 13,5$ см)

ником энергии для самопроизвольной фрагментации радикалов является колебательное возбуждение диссоциирующих молекул, а для индуцированной – многофотонное ИК-возбуждение самих радикалов. Это различие приводит к различным зависимостям m от плотности энергии лазерного излучения.

Самопроизвольная фрагментация радикалов сопровождается диссоциацией исходных молекул и поэтому их выходы равны друг другу ($m = 1$) независимо от Φ . Индуцированная фрагментация радикалов может сопровождать диссоциацию исходных молекул только в том случае, если плотности энергии лазерного излучения достаточны для образования радикалов во время импульса и последующего ИК МФВ их колебательных уровней, необходимых для диссоциации. Поэтому m для индуцированной фрагментации, в отличие от спонтанной, зависит от Φ . Сравнение ожидаемых закономерностей для самопроизвольной и индуцированной фрагментации радикалов с экспериментальными результатами приводит к выводу, что фрагментация радикалов $C(CH_3)_3$ является самопроизвольной, а фрагментация радикалов $Ge(CH_3)_3$ и $Sn(CH_3)_3$ – индуцированной.

Таким образом, природа центрального атома в молекулах $C_3H_5X(CH_3)_3$ (X: C, Ge, Sn) влияет не только на механизм мономолекулярных превращений, но и на вид фрагментации радикалов $X(CH_3)_3$.

Известно [43], что протекание самопроизвольной фрагментации радикалов при ИК МФД больших многоатомных молекул (число атомов больше 10) возможно благодаря их сильному колебательному перевозбуждению над

границей диссоциации. Для реализации этой возможности необходимо, чтобы константы скорости диссоциации исходных молекул k и фрагментации радикалов k_p были равны

$$k = k_p \quad (19)$$

Использование для константы скорости мономолекулярной реакции k уравнения (20) в полуклассическом приближении статистической теории РРКМ (Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса) [44, 45]

$$k = K[(1 - D/\epsilon)]^{s-1}, \quad (20)$$

дает возможность представить условие (19) в виде

$$K[(1 - D/\epsilon)]^{s-1} = K_p [(1 - D_p/\epsilon_p)]^{s_p-1}, \quad (21)$$

где K – предэкспоненциальный множитель реакции диссоциации связей, D – энергия диссоциации связей, ϵ – внутренняя энергия, s – число колебательных степеней свободы диссоциирующей частицы; символы без индекса относятся к исходной молекуле, а символы с индексом «р» – к радикалу.

Внутренняя энергия молекулы ϵ в соответствии с теорией РРКМ равна

$$\epsilon = D[1 - (k/K)^{1/(s-1)}]^{-1}. \quad (22)$$

При оценке ϵ по уравнению (23) для статистического распределения энергии по всей молекуле $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($s = 57$) можно получить значение $(3,0 - 3,3)D$ (в условиях эксперимента k по порядку величин составляет $10^6 - 10^7 c^{-1}$). С учетом того, что $\epsilon \approx 3D$, $\epsilon_p = n(\epsilon - D)$, где n – отношение теплоемкости радикалов $X(CH_3)_3$ к сумме теплоемкостей радикалов $X(CH_3)_3$ и C_3H_5 , а $K \approx K_p$ [21], уравнение (21) может быть преобразовано к виду:

$$(1 - D/\epsilon)^{s-1} = (1 - D_p/2nD_p)^{s_p-1}. \quad (23)$$

Решение уравнения (21) приводит к $D_p/D \approx 0,6$. Следовательно, условием самопроизвольной фрагментации радикалов $X(CH_3)_3$ является выполнение неравенства $D_p/D \leq 0,6$.

Из табл. 1 следует, что реальное отношение D_p/D равно $\sim 0,6$ для радикалов $X(CH_3)_3$ с любым атомом X. Следовательно, при статистическом распределении колебательной энергии возбуждения по молекулам самопроизвольная фрагментация радикалов $X(CH_3)_3$ может происходить независимо от природы атома X. Установленное экспериментально протекание самопроизвольной фрагментации радикалов $C(CH_3)_3$ отражает статистическое распределение энергии, накачиваемой в группу C_3H_5 , по всей молекуле. Действительно, в соответствии с уравнением (23) самопроизвольная фрагментация радикалов $C(CH_3)_3$ возможна лишь при «перетекании» в эти радикалы энергии $\epsilon_p = 2nD \approx 1,2D$ ($n \approx 0,6$). Молекула $C_3H_5C(CH_3)_3$ не проявляет признаков отдельного существования мод ни в фундаментальных [1], ни в обертоновых спектрах [2], и ее поведение может служить моделью поведения статистической системы при ИК МФВ.

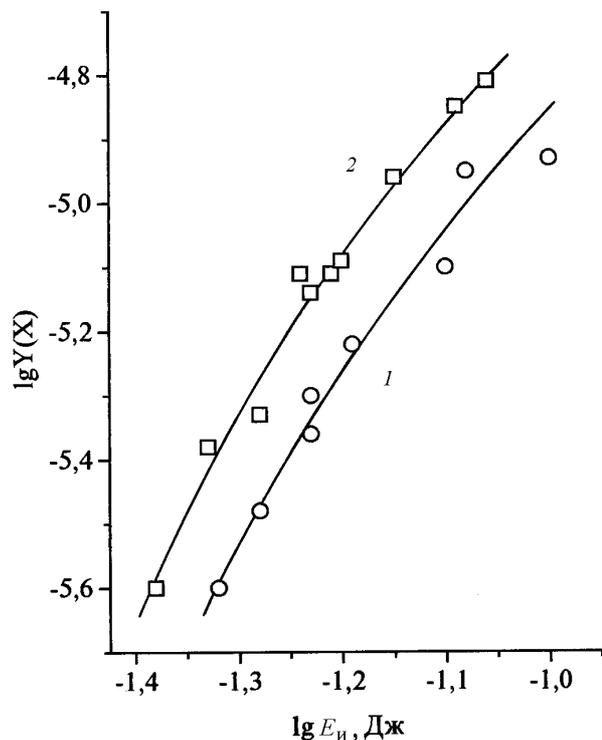


Рис. 4. Зависимость выходов ИК МФД молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ (1) и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ (2) от энергии лазерного импульса ($f = 13,5$ см)

Отсутствие самопроизвольной фрагментации радикалов $Ge(CH_3)_3$ и $Sn(CH_3)_3$ (несмотря на выполнимость ее условий при статистическом распределении колебательной энергии по молекуле) является признаком того, что эти радикалы не получают необходимую для их диссоциации энергию в процессе реального перераспределения колебательной энергии в молекулах. Это можно объяснить блокирующим действием тяжелого атома на внутримолекулярные процессы распространения колебательной энергии.

1.3. Нестатистическое распределение колебательной энергии при ИК МФВ молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($X: C, Ge, Sn$)

Характер внутримолекулярного распределения колебательной энергии влияет на закономерности ИК МФД молекул. При локализации колебательной энергии в «накачиваемом» фрагменте C_3H_5 при ИК МФД молекул с тяжелым атомом могут быть получены следующие результаты.

1. Уменьшение внутренней энергии ϵ , необходимой для бесстолкновительной диссоциации молекул, по сравнению со значением ϵ для статистического распределения энергии по молекуле. В соответствии с уравнением (22) внутренняя энергия ϵ , обеспечивающая диссоциацию молекул с константой скорости реакции k , зависит от числа колебательных степеней свободы, участвующих во внутримолекулярном энергетическом обмене. Блокировка энергии тяжелым атомом исключает из этого обмена колебательные степени свободы невозбуждаемой части

молекулы ($X-(CH_3)_3$). Поэтому число активных колебательных степеней свободы уменьшается до числа степеней свободы возбуждаемого фрагмента C_3H_5 , т.е. до $s = 18$ (вместо $s = 57$ для статистического распределения энергии по всей молекуле). Оценка ϵ по уравнению (22) для $s = 18$, т.е. для статистического распределения энергии только по фрагменту C_3H_5 , дает значение $\sim 1,5D$, что в ~ 2 раза меньше значения ϵ для статистического распределения энергии по всей молекуле.

2. Увеличение эффективности ИК МФД молекул с ростом интенсивности лазерного излучения (при постоянной энергии излучения) благодаря более успешной конкуренции процесса возбуждения «резонансной» группы C_3H_5 с процессом «перетекания» колебательной энергии через центральный атом X в невозбуждаемый фрагмент $X(CH_3)_3$.

3. Отсутствие самопроизвольной фрагментации радикалов $X(CH_3)_3$ (хотя условия для такой фрагментации при статистическом распределении энергии по всей молекуле выполняются). Блокировка тяжелым атомом процесса колебательного энергетического обмена между возбуждаемой и невозбуждаемой частями молекулы лишает радикалы $X(CH_3)_3$ источника энергии для такой фрагментации.

Таким образом, закономерности ИК МФД молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($X: Ge, Sn$) различны для статистического и нестатистического внутримолекулярного распределения энергии, и, следовательно, анализ этих закономерностей

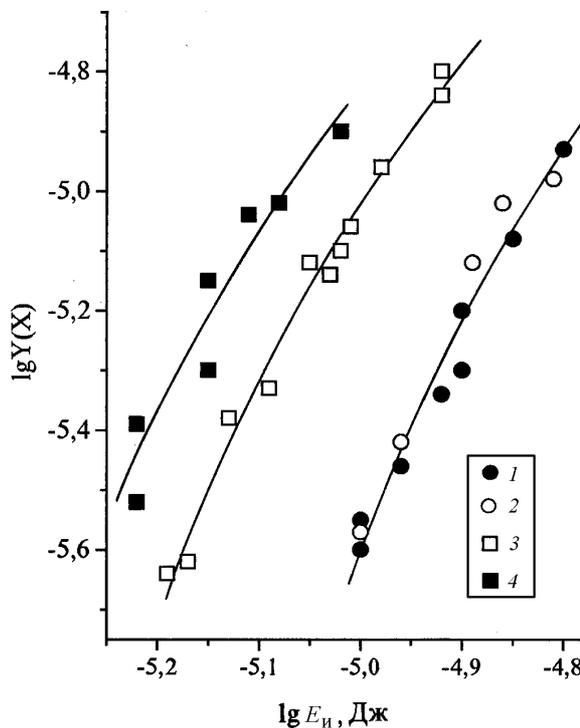


Рис. 5. Зависимость от поглощенной энергии выходов диссоциации молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ для длинного (1) и короткого (2) импульсов и выходов диссоциации молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ для длинного (3) и короткого (4) импульсов ($f = 13,5$ см)

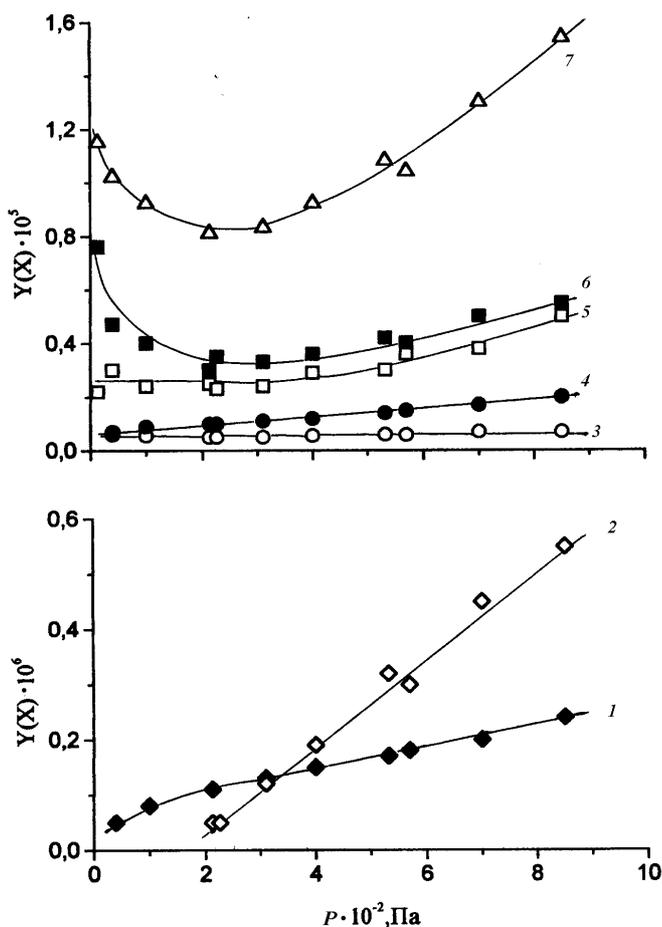


Рис. 6. Зависимость выходов продуктов $Y(X)$ [X: C_2H_6 (1); CH_4 (2); C_3H_4 (3); C_4H_8 (4); C_6H_{10} (5); C_3H_6 (6) и *изо*- C_4H_8 (7)] от давления пара $C_3H_5C(CH_3)_3$ ($f = 5$ см)

может дать информацию о характере распределения энергии.

На рис. 4 приведены зависимости выходов диссоциации молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$ от энергии импульса лазерного излучения $E_{имп}$. Кривые выходов диссоциации имеют пороговый характер по $E_{имп}$. Тангенс угла наклона кривых выходов обеих молекул на начальном участке составляет $3,5 \pm 0,5$. Поэтому зависимость Y от $E_{имп}$ на этом участке может быть представлена уравнением

$$Y = \alpha E_{имп}^{3,5}, \quad (24)$$

где α – постоянная.

Высокое значение показателя степени (3,5) в уравнении (24) указывает на протекание реакций при низких $E_{имп}$ в области каустики (области максимальной плотности лазерного излучения при фокусировке его линзой). Известно, что при насыщении каустики и протекании реакции в конической зоне показатель степени в уравнении (24) равен 1,5 [46]. При увеличении $E_{имп}$ зависимость Y от $E_{имп}$ становится более слабой. Это связано с расходом вещества в зоне каустики, а начиная с некоторых значений $E_{имп}$, и подключением к реакционному пространству конической зоны.

На рис. 5 приведены зависимости выходов молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ от поглощенной энергии при разной длительности импульса. Поглощенная энергия на пороге диссоциации молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ меньше, чем на пороге диссоциации $C_3H_5C(CH_3)_3$. Один и тот же выход диссоциации достигается при меньших значениях поглощенной энергии в случае тяжелого атома. Сокращение длительности импульса увеличивает эффективность диссоциации только молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$. Благодаря этому возрастает и разница в поглощенных энергиях молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ при одинаковых выходах диссоциации в случае короткого импульса по сравнению с длинным. Можно оценить среднюю энергию, поглощенную молекулами $C_3H_5C(CH_3)_3$ и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ на пороге диссоциации, при котором отсутствуют процессы ИК МФД радикалов C_3H_5 , а выход диссоциации $Ge(CH_3)_3$ минимален. При оценке средней энергии, поглощенной молекулами $C_3H_5X(CH_3)_3$ при пороговых энергиях и длинном импульсе, были получены значения 81 ± 3 квант/молекула ($\sim 3,3 D$) для $C_3H_5C(CH_3)_3$ и 51 ± 2 квант/молекула ($\sim 2,1 D$) для $C_3H_5Ge(CH_3)_3$. Применение короткого импульса сокращает среднюю энергию, поглощенную молекулами с тяжелым атомом при пороговой энергии лазерного импульса, до $40 \pm 1,5$ квант/молекула ($\sim 1,6 D$). Сопоставление измеренных значений $E_{ср}$ для молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$ и $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ приводит к выводу о том, что замена легкого атома на тяжелый уменьшает энергию колебательного перевозбуждения молекул над порогом диссоциации, и этот эффект наиболее выражен для короткого импульса. Эти результаты согласуются с представлениями о торможении процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии и уменьшении числа активных колебательных степеней свободы в присутствии тяжелого атома. В работе [47] было установлено, что поглощенная энергия на пороге диссоциации

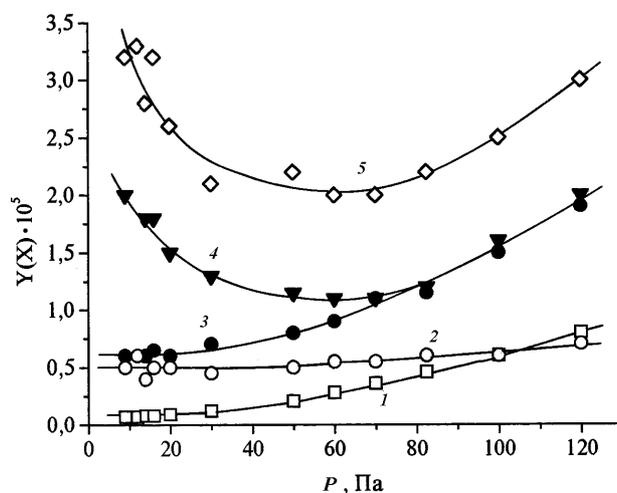


Рис. 7. Зависимость выходов продуктов $Y(X)$ [X: CH_4 (1); C_3H_4 (2); C_2H_6 (3); C_6H_{10} (4); C_4H_8 (5)] от давления пара $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ ($f = 5$ см)

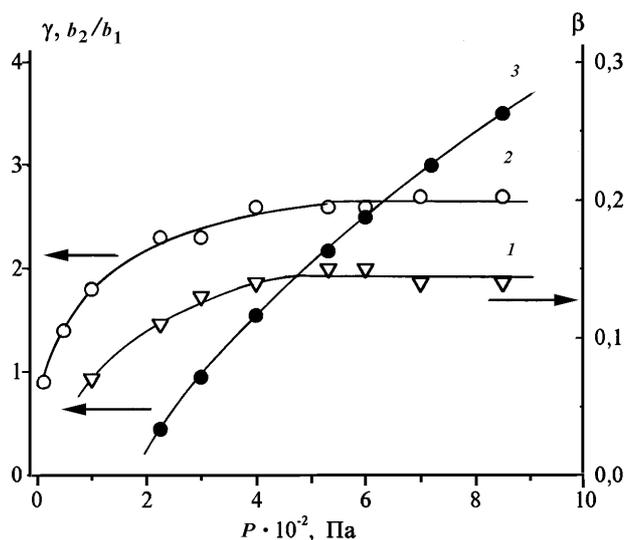


Рис. 8. Зависимость β (1), γ (2) и b_2/b_1 (3) от давления пара $C_3H_5C(CH_3)_3$

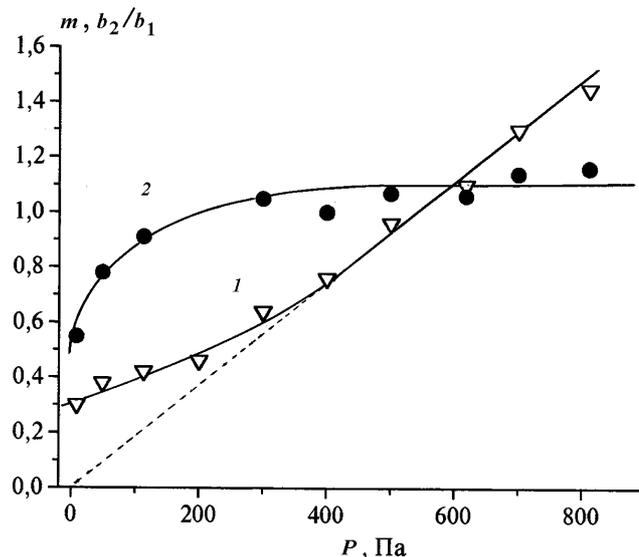


Рис. 9. Зависимость b_2/b_1 (1) и m (2) от давления пара $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ ($f = 5$ см)

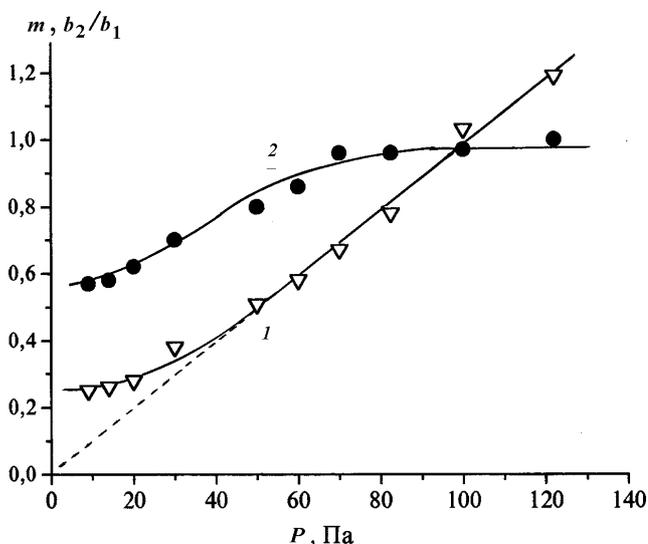


Рис. 10. Зависимость b_2/b_1 (1) и m (2) от давления пара $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ ($f = 5$ см)

молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ при применении длинного импульса совпадает с поглощенной энергией для молекул бутена-1 ($s = 30$). Таким образом, поведение молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ в этих условиях сравнимо с поведением «статистической» молекулы с числом колебательных степеней свободы $s = 30$.

Применение короткого импульса позволяет практически локализовать энергию возбуждения в накачиваемом фрагменте, признаком чего являются близость рассчитанного (для $s = 18$) и измеренного значений E_{cp} для $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и близкое к 2 отношение значений поглощенных энергий для молекул с легким и тяжелым атомами.

Таким образом, введение тяжелого атома в молекулу препятствует взаимодействию возбуждаемого и невозбуждаемого фрагментов молекулы и установлению

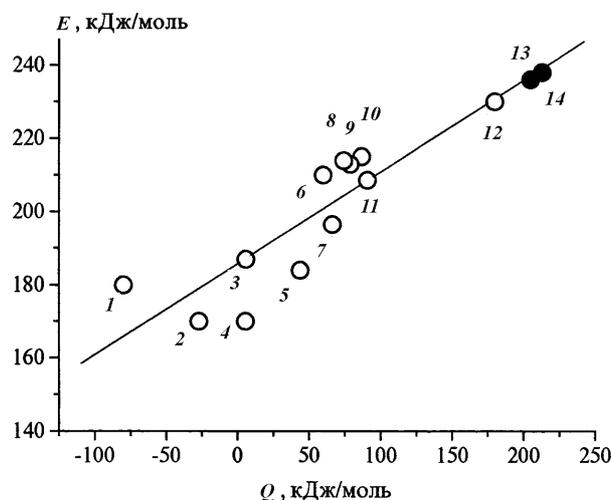


Рис. 11. Зависимость E реакции элиминирования пропилена от ее теплового эффекта для различных молекул, приведенных в табл. 7

статистического распределения энергии по молекуле при ИК МФД. Локализация энергии в возбуждаемом фрагменте делает возможной ИК МФД молекул при более низком уровне колебательного перевозбуждения над границей диссоциации и приводит к отсутствию самопроизвольной фрагментации радикалов $X(CH_3)_3$.

2. Механизм превращений молекул $C_3H_5X(CH_3)_3$ (X: C, Ge, Sn) в условиях теплового равновесия

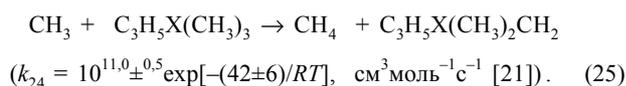
Увеличение давления паров реагента P при лазерном облучении приводит к росту скорости колебательно-поступательной $V-T$ релаксации и переходу реакции при определенном P в режим теплового равновесия. В этом режиме механизм превращений молекул зависит от их реакционных параметров и от температуры в зоне реакции.

Т а б л и ц а 6
Сопоставление $Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8)$ и суммы $Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ в условиях теплового равновесия

$P \cdot 10^{-2}$, Па	$Y(\text{изо-С}_4\text{H}_8) \cdot 10^5$	$[Y(\text{С}_3\text{H}_6) + 0,8Y(\text{С}_3\text{H}_5)] \cdot 10^5$
400	0,92	0,90
532	1,08	1,04
570	1,04	1,10
700	1,30	1,28
850	1,54	1,60

Радикалы в условиях теплового равновесия могут претерпевать в дополнение к реакциям фрагментации, протекающим в бесстолкновительном режиме, радикал-молекулярные реакции. Соударения частиц в тепловом режиме приводят к активации не только колебательных, но и поступательных степеней свободы, что и делает возможным протекание радикал-молекулярных реакций в этих условиях.

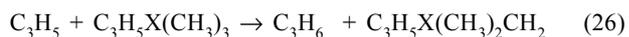
На рис. 1, 6 и 7 приведены зависимости выходов продуктов химических превращений $\text{С}_3\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$ от давления паров. Увеличение P приводит к образованию метана, который отсутствует в продуктах при бесстолкновительной ИК МФД молекул. Появление метана в столкновительном режиме и более сильная зависимость его выхода от P по сравнению с выходами продуктов рекомбинации радикалов $\text{С}_3\text{H}_5$ и СН_3 указывают на то, что образование метана происходит в результате радикал-молекулярной реакции:



Поэтому выход радикалов СН_3 в столкновительном режиме равен

$$Y(\text{СН}_3) = 2Y(\text{С}_2\text{H}_6) + Y(\text{СН}_4) + Y(\text{С}_4\text{H}_8).$$

Радикалы $\text{С}_3\text{H}_5$ взаимодействуют с исходными молекулами



в незначительной степени, так как k_{27} мала (k_{27} меньше k_{26} на ~ 2 порядка даже при температурах ~ 1000 К, ($k_{27} = k_{26} \exp(-29,3/RT)$ [48]). Пренебрежимо малый вклад реакции (26) следует и из экспериментальных результатов: продукт этой реакции (пропилен) не был обнаружен в детектируемых количествах при ИК-лазерном воздействии на молекулы $\text{С}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{С}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ в столкновительном режиме. Поэтому выход радикалов $\text{С}_3\text{H}_5$ в столкновительном режиме может быть рассчитан по такому же уравнению, как и в бесстолкновительном

$$Y(\text{С}_3\text{H}_5) = 2Y(\text{С}_6\text{H}_{10}) + Y(\text{С}_4\text{H}_8) + Y(\text{С}_3\text{H}_4).$$

Состав продуктов в столкновительном режиме проте-

кания реакций зависит от природы центрального атома в молекулах $\text{С}_3\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$. Основными продуктами превращений $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ являются продукты диссоциации связей (реакция 1а) и реакции элиминирования $\text{С}_3\text{H}_6$ (3а), т.е. диаллил, пропилен и изобутен. Превращения молекул $\text{С}_3\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$ (X: Ge, Sn) приводят только к образованию продуктов диссоциации связей $\text{С}_3\text{H}_5\text{-X}$ и $\text{СН}_3\text{-X}$, основными из которых являются диаллил, бутен-1, этан. На рис. 8 приведены зависимости отношений выходов молекулярных каналов $\beta = Y(2a)/Y(1a)$ и $\gamma = Y(1a)/Y(3a)$ от давления паров $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$, а на рис. 9, 10 – зависимости отношений выходов радикалов $m = Y(\text{СН}_3)/Y(\text{С}_3\text{H}_5)$ от давления паров $\text{С}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{С}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Видно, что доля высокоэнергетической реакции разрыва связей $\text{СН}_3\text{-C}$ при лазерном воздействии на молекулы $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ возрастает при переходе от бесстолкновительного режима к столкновительному. Возрастает и доля превращений молекул $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ по высокоэнергетическому каналу диссоциации связей $\text{С}_3\text{H}_5\text{-C}$ по сравнению с низкоэнергетическим каналом элиминирования $\text{С}_3\text{H}_6$. Рост давления паров $\text{С}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{С}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ приводит к увеличению доли диссоциации связей $\text{СН}_3\text{-X}$ (X: Ge, Sn). Рост значений β , γ и m при увеличении P продолжается до некоторого значения P , а затем устанавливается постоянное значение этих отношений. Постоянство значений β , γ и m при изменении давления паров реагентов свидетельствует об установлении теплового равновесия в зоне реакции [35].

В работах [49–51] было показано, что признаком установления теплового равновесия в зоне реакции при ИК-лазерном воздействии на пары элементоорганических соединений (X: C, Ge, Sn) является выполнение линейной зависимости

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{Y(\text{СН}_4)/Y^{0,5}(\text{С}_2\text{H}_6)}{Y(\text{С}_3\text{H}_4)/Y^{0,5}(\text{С}_6\text{H}_{10})} = aP, \quad (27)$$

где $a = \frac{k_5^{0,5} k_{26}}{k_7^{0,5} k_8 RT_{\text{эф}}}$, k_5, k_7, k_8 и k_{26} – константы скоростей

реакций (5), (7), (8) и (26) и $T_{\text{эф}}$ – эффективная температура [35] в зоне реакции.

Зависимости b_2/b_1 от P паров $\text{С}_3\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$ представлены на рис. 8–10, где показано, что установление линейной зависимости b_2/b_1 от P происходит при тех же давлениях паров реагента, при которых отношения β , γ и m перестают зависеть от P . Определение коэффициентов a , равных тангенсам углов наклона линейных участков кривых $b_2/b_1 = f(P) - (0,42 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$ для $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-(0,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$ для $\text{С}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, $-(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ Па⁻¹ для $\text{С}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, позволяет рассчитать $T_{\text{эф}}$ в зоне реакции. Расчет $T_{\text{эф}}$ дает 1050 ± 50 К для $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1100 ± 50 К для $\text{С}_3\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ и 1030 К для $\text{С}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Оценка $T_{\text{эф}}$ в зоне реакции при лазерном облучении $\text{С}_3\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ может быть проведена и другим методом [35] на основе

Т а б л и ц а 7

Предэкспоненциальные множители и энергии активации реакции ретроенового элиминирования C₃H₆ из различных молекул

Реагент	X	УН	lgA, с ⁻¹	E, кДж/моль	Ссылка	Номер реагента на рисунке
C ₃ H ₅ C(CH ₃) ₂ OH	C(CH ₃) ₂	OH	11,9	170	[53]	4
C ₃ H ₅ COOH	C=O	OH	11,1	170	[54, 36]	2
C ₃ H ₅ OC ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	11,7	187	[36]	3
C ₃ H ₅ NHCH ₃	NH	CH ₃	11,4	184	[36, 55]	5
HCOOC ₃ H ₅	O	HC=O	10,0	180	[44]	1
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃			11,2	209	[36]	11
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂			11,8	215	[36, 37]	10
CH ₂ =CH-C(CH ₃)H- C(CH ₃)H-CH ₃			11,6	210	[36, 38]	6
CH ₂ =CH-CH ₂ -C(CH ₃)H-CH ₂ -CH ₃			11,2	214	[36]	8
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃			11,0	213	[36]	9
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ -CH=CH ₂			11,3	196	[36]	7
C ₃ H ₅ Si(CH ₃) ₃			11,6	230	[14]	12
C ₃ H ₅ Ge(CH ₃) ₃			11,6	237	настоящая работа	13
C ₃ H ₅ Sn(CH ₃) ₃			11,6	239		14

экспериментально измеренного отношения выходов молекулярных реакций диссоциации связей CH₃-C и C₃H₅-C; β = Y(2a)/Y(1a) = 0,15 по уравнению

$$T_{эф} = \frac{E_{1a} - E_{2a}}{R[\ln + \ln(A_{1a}/A_{2a})]}, \quad (28)$$

где E_{1a} и E_{2a}, A_{1a} и A_{2a} – параметры Аррениуса в уравнениях для k_{1a} и k_{2a} соответственно. Значения параметров Аррениуса приведены в табл. 1. Решение уравнения (29) дает T_{эф} = 1100 ± 50 К. Сопоставление значений T_{эф} (1050 и 1100 К), полученных двумя методами, показывает их удовлетворительное согласие (среднее значение 1080 К).

Рассмотрим вопрос о возможном вкладе реакций фрагментации радикалов X(CH₃)₃ в образование продуктов реакции в тепловом режиме. Оценка времен распада радикалов X(CH₃)₃, равных обратным значениям констант скорости реакций фрагментации, дает ~10⁻⁸ с для C(CH₃)₃ (1080 К), ~10⁻⁸с для Ge(CH₃)₃ (1100 К) и 10⁻⁹с (1030 К) для Sn(CH₃)₃ (предэкспоненциальные множители A₁₄ ≈ A₁₈ ≈ A₁₉ ≈ 10^{16±1} [21, 26]). Эти времена на несколько порядков меньше времени реакции разрыва связей C₃H₅-X (10⁻²–10⁻³). Отсюда следует, что диссоциация связей C₃H₅-X в молекулах C₃H₅X(CH₃)₃ сопровождается фрагментацией радикалов X(CH₃)₃, т.е. выход фрагментации радикалов X(CH₃)₃ должен быть равен выходу радикалов C₃H₅ в реакции (1). Выше (раздел 1.2) было показано, что при протекании полной фрагментации радикалов C(CH₃)₃

выполняется соотношение (17): Y(изо-C₄H₈) = Y(C₃H₆) + 0,8Y(C₃H₅). Приведенные в табл. 6 значения Y(изо-C₄H₈) и Y(C₃H₆) + 0,8Y(C₃H₅) для условий теплового равновесия, действительно, показывают выполнимость соотношения (17) в этих условиях.

Выход реакций разрыва связей CH₃-Ge в реакции (2a) при 1100 К превышает на 10–20 % выход реакций разрыва связей C₃H₅-Ge. Оценка отношения констант скорости молекулярных реакций разрыва связей CH₃-Ge (2b) и C₃H₅-Ge (1b) при 1100 К дает k_{2b}/k_{1b} ≈ 0,2. Следовательно, основной вклад в диссоциацию связей CH₃-Ge вносит разрыв этих связей в радикалах Ge(CH₃)₃. Аналогичный результат получен и для радикалов Sn(CH₃)₃. Именно фрагментация этих радикалов вносит основной вклад в образование радикалов CH₃, экспериментальный выход которых равен ~Y(C₃H₅). Выход радикалов CH₃ в молекулярной реакции диссоциации связей CH₃-Sn незначителен, так как k_{2c}/k_{1c} ~0,1 при 1030 К.

Таким образом, переход от бесстолкновительного режима превращений молекул C₃H₅C(CH₃)₃ к тепловому приводит к увеличению доли превращений молекул по высокоэнергетическим каналам разрыва связей C₃H₅-C (1a) и CH₃-C (2a). Изменение режима протекания реакций для молекул C₃H₅Ge(CH₃)₃ и C₃H₅Sn(CH₃)₃ обеспечивает полную фрагментацию радикалов Ge(CH₃)₃ и Sn(CH₃)₃, т.е. выходы фрагментации этих радикалов равны выходам их образования при диссоциации связей C₃H₅-Ge или

C_3H_5-Sn . Однако переход от бесстолкновительного режима к условиям теплового равновесия оставляет неизменными различия в механизме превращений молекул с легким и тяжелым центральными атомами. При переходе от легкого атома к тяжелому двухканальный молекулярный процесс (разрыв связей C_3H_5-C и элиминирование C_3H_6) становится одноканальным (разрыв связей C_3H_5-X). Влияние природы центрального атома на направленность превращений молекул в условиях теплового равновесия может быть связано только с изменением параметров Аррениуса молекулярных каналов превращений. Поскольку предэкспоненциальные множители реакций разрыва связей C_3H_5-X и элиминирования C_3H_6 не зависят от природы X , ответственными за изменение направленности превращений молекул являются энергии активации конкурирующих реакций. Данные об энергиях активации элиминирования C_3H_6 из $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($X: C, Ge, Sn$) отсутствуют. Оценка энергии активации реакции элиминирования C_3H_6 из $C_3H_5C(CH_3)_3$ может быть проведена на основе отношения выходов реакции $\gamma = Y(1a)/Y(3a) = 2,6 \pm 0,3$ при $T_{эф} = 1080$ К. Поскольку

$$\gamma = \frac{A_{1a} \exp(-E_{1a}/RT_{эф})}{A_{3a} \exp(-E_{3a}/RT_{эф})}, \quad (29)$$

то

$$E_{3a} = E_{1a} + RT_{эф}[\ln \gamma - \ln (A_{1a}/A_{3a})]. \quad (30)$$

Подстановка в уравнение (30) значений E_{1a} и A_{1a} , приведенных в табл. 1, и $A_{3a} = 10^{11,6 \pm 0,5}$ [36–38] дает значение 212 ± 20 кДж/моль. Это значение удовлетворительно согласуется с энергией активации реакции элиминирования C_3H_6 из других олефинов [36–38]. Прямое экспериментальное определение E_3 реакции элиминирования C_3H_6 из молекул с $X = Ge$ или Sn затруднено вследствие нестабильности продукта $CH_2=X(CH_3)_2$. Косвенная оценка E_3 этих реакций была проведена нами ранее [52] на основе анализа связи E_3 с теплотой реакции Q_3 для различных молекул (табл. 7), которые также могут претерпевать реакцию ретроенового элиминирования C_3H_6 . На рис. 11 показано, что имеет место линейная зависимость E_3 от Q_3 . Значениям $Q_{3b} = 205 \pm 15$ кДж/моль для $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $Q_{3c} = 213 \pm 15$ кДж/моль для $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ соответствуют на графике $E_{3b} = 237 \pm 15$ кДж/моль для $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $E_{3c} = 239 \pm 15$ кДж/моль для $C_3H_5Sn(CH_3)_3$.

Итак, при изменении центрального атома в ряду $C \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ энергия активации E_1 реакции разрыва связей C_3H_5-X принимает значения 287, 282, 239 кДж/моль (табл. 1), а энергия активации E_3 реакции элиминирования C_3H_6 – 212, 237 и 239 кДж/моль. Увеличение E_3 при переходе от атома C к тяжелым атомам связано, по-видимому, с ослаблением энергии π -связи в продуктах $(CH_3)_2X=CH_2$ (табл. 1). Сопоставление энергий активаций конкурирующих процессов (1) и (3) в ряду $C \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ приводит к выводу о возрастании в нем относительной

роли реакций диссоциации связи C_3H_5-X . Оценка отношений констант скорости реакций элиминирования C_3H_6 и диссоциации связей при пиролизе $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($X: Ge, Sn$) дает $k_{3b}/k_{1b} = 0,02$ (1100 К) для $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $k_{3c}/k_{1c} \sim 10^{-4}$ (1030 К) для $C_3H_5Sn(CH_3)_3$. Это значит, что основным каналом молекулярных превращений молекул с тяжелым атомом в этих условиях должна быть диссоциация связей C_3H_5-X , что и подтверждается экспериментальными результатами. Следует отметить, что при пиролизе $C_3H_5Sn(CH_3)_3$ отношение k_{3c}/k_{1c} не зависит от температуры вследствие близости энергий активации реакций диссоциации связей C_3H_5-Sn (1c) и реакции элиминирования C_3H_6 (3c). Поэтому доминирующая роль реакции диссоциации связей C_3H_5-Sn будет сохраняться при изменении температуры зоны реакции. Оценка k_{3b}/k_{1b} для разных значений T при пиролизе $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ показывает, что вклад низкоэнергетической реакции элиминирования C_3H_6 в общий вклад превращений молекул становится заметным только при $T \leq 700$ К, т.е. при низких запасах колебательной энергии в молекулах. Поскольку энергия активации мономолекулярной реакции включает в себя только форму колебательной энергии, то и в бесстолкновительном неравновесном режиме следует ожидать протекания низкоэнергетического канала элиминирования C_3H_6 при низких плотностях энергии лазерного излучения (благодаря конкуренции с высокоэнергетической реакцией диссоциации связей C_3H_5-X). Такая картина действительно имеет место для бесстолкновительной ИК МФД молекул $C_3H_5C(CH_3)_3$. Однако при ИК МФД молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ образование пропилена не происходит ни при плотностях энергии лазерного излучения Φ более низких, чем пороговая плотность $\Phi_{пор}$ для реакции диссоциации связи C_3H_5-Ge , ни при плотностях излучения, равных $\Phi_{пор}$. Для протекания реакции элиминирования C_3H_6 необходима диссоциация связей C_3H_5-X и CH_2-N . Реализация этого условия в бесстолкновительном режиме возможна лишь при перераспределении колебательной энергии между возбуждаемым и невозбуждаемым фрагментами молекулы. Поэтому отсутствие реакции элиминирования C_3H_6 из молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ при низких Φ может быть следствием блокировки тяжелым атомом процесса колебательной релаксации.

Таким образом, природа центрального атома в молекулах $C_3H_5X(CH_3)_3$ ($X: C, Ge, Sn$) играет основную роль в определении каналов мономолекулярных превращений.

Переход от атома C к атому Ge или Sn приводит к изменению механизма процесса: превращению двухканальной молекулярной реакции (разрыв связей C_3H_5-X и элиминирование C_3H_6) в одноканальную (разрыв связей C_3H_5-X).

Замена в молекулах $C_3H_5X(CH_3)_3$ легкого атома C на тяжелый атом Ge или Sn сопровождается изменением параметров ИК-многофотонной диссоциации, определяемых характером внутримолекулярного распределения колебательной энергии:

1) уменьшением уровня колебательного перевозбуждения молекул над границей диссоциации;

2) возрастанием эффективности диссоциации молекул с ростом интенсивности (при неизменной энергии импульса);

3) отсутствием спонтанной фрагментации радикалов, образуемых из невозбуждаемой части молекулы.

Полученные результаты согласуются с представления-

ми о статистическом распределении колебательной энергии в молекулах $C_3H_5C(CH_3)_3$ и о локализации энергии в возбуждаемом фрагменте C_3H_5 молекул $C_3H_5Ge(CH_3)_3$ и $C_3H_5Sn(CH_3)_3$. В ряду молекул с центральным атомом $C \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ возрастает энергия активации реакции элиминирования C_3H_6 , делая эту реакцию неконкурентоспособной по отношению к реакции разрыва связей C_3H_5-X .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 98-03-32263).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егоров Ю.П., Лейтес Л.А., Миронов В.Ф. // Журн. структурн. химии. 1961. **2**. С. 562.
- Manzares I, Yamasaki N.L.S., Weitz E., Knudtson J.T. // Chem. Phys. Lett. 1985. **117**. P. 477.
- Kerstel E.R.Th., Lehmann K.K., Mentel T.F. et. al. // J. Phys. Chem. 1991. **95**. P. 8282.
- Rogers P.J., Montague D.S., Frank J.P. et. al. // Chem. Phys. Lett. 1982. **89**. P. 9.
- Rogers P.J., Selko J.I., Rowland F.S. // Chem. Phys. Lett. 1983. **97**. P. 313.
- Sakai Y., Iyer R.S., Rowland F.S. // J. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 3368.
- Swamy K.N., Hase W.L. // J. Phys. Chem. 1998. **82**. P. 123.
- Baldwin A.C., Lewis K.E., Golden D.M. // Int. J. Chem. Kinet. 1979. **11**. P. 529.
- Tsang W. // J. Phys. Chem. 1966. **44**. P. 4283.
- Marshall A.M., Purnell H., Storey P.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. **72**. P. 85.
- Bernfeld D., Skinner G.B. // J. Phys. Chem. 1983. **87**. P. 3732.
- Dzarnoski J., Ring M.A., O'Neal H.E. // Int. J. Chem. Kinet. 1982. **14**. P. 279.
- Smith G.P., Patrik R. // Int. J. Chem. Kinet. 1983. **15**. P. 2167.
- Barton T.J., Burns S.A., Davidson J.M.T., Wood I.J. // J. Am. Chem. Soc. 1984. **106**. P. 6367.
- Trenwith A.B. // Trans. Farad. Soc. 1970. **66**. P. 2805.
- Rossi M., King K.D., Golden D.M. // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**. P. 1223.
- Tsang W. // Int. J. Chem. Kinet. 1978. **10**. P. 1119.
- King K.D. // Int. J. Chem. Kinet. 1979. **11**. P. 1071.
- Davidson J.M.T. // J. Organomet. Chem. 1980. **2**. P. 65.
- Baldwin A.C., Davidson J.M.T., Reed M.T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. **74**. P. 2171.
- Кондратьев В.Н. // Константы скорости газофазных реакций. М., 1970. С. 178, 176.
- Das K.K., Balasubramanian K. // J. Phys. Chem. 1990. **93**. P. 5883.
- Ruscic B., Schwarz M., Berkowitz J. // J. Phys. Chem. 1990. **92**. P. 1865.
- Walsh R. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 389.
- Balasubramanian K. // J. Phys. Chem. 1988. **89**. P. 1388.
- Бенсон С. // Термохимическая кинетика. М., 1970. С. 40.
- Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. // Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. С. 216.
- Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Лебедев Ю.А. и др. // Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974. С. 82.
- Dobbs K.D., Nehre W.J. // Organometallics. 1986. **5**. P. 2057.
- Житнева Г.П., Данилов Е.О., Житнев Ю.Н. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 228.
- Антипов А.Б., Капитонов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожников В.А. // Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск, 1984. С. 128.
- Canosa-Mas C.E., Frey H.M., Walsh. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1985. **81**. P. 283.
- Pilling M.J., Robertson J.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1977. **73**. P. 970.
- Bergh H.E., Gallear A.B. // Trans. Faraday Soc. 1970. **66**. P. 2681.
- Индукцируемые лазером химические процессы / Под ред. Дж. Стейнфельда М., 1984. С. 78.
- Egger K.W., Vitins P. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. **96**. P. 2714.
- Tanevski M. // J. Chem. Soc. 1965. P. 7436.
- Tsang W. // Int. J. Chem. Kinet. 1969. **1**. P. 245.
- Молин Ю.Н., Панфилов В.Н., Петров А.К. // Инфракрасная фотохимия. Новосибирск, 1985. С. 177.
- Anicich V.G., Bowers M.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. **96**. P. 1279.
- Hippler H., Troe J., Wendelken H.J. // J. Chem. Phys. 1983. **78**. P. 6718.
- Mackve P.F., Esler M. // Int. J. Chem. Kinet. 1991. **23**. P. 733.
- Свиридов А.П., Бушуев С.А., Галкин В.Д. и др. // Химическая физика. 1989. **8**. С. 762.
- Робинсон П., Холбрук К. // Мономолекулярные реакции. М., 1975. С. 72, 240.
- Багратишвили В.Н., Ионов С.И., Кузьмин М.В. и др. // Журн. exper. и теор. физики. 1986. **91**. С. 766.
- Speiser S., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1976. **44**. P. 399.
- Житнева Г.П. // Химия высоких энергий. 1998. **32**. С. 315.
- Allara D.L., Shaw R. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. **9**. P. 523.
- Житнева Г.П., Казанкова М.А. // Химия высоких энергий. 1995. **29**. С. 390.
- Житнева Г.П. // Химия высоких энергий. 1997. **31**. С. 308.
- Житнева Г.П., Молякин А.П., Житнев Ю.Н. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 226.
- Житнева Г.П., Молякин А.П., Житнев Ю.Н. // Химия высоких энергий. 2000. **34**. С. 318.
- Smith G.G., Vates B.L. // J. Chem. Soc. 1965. P. 7242.
- Smith G.G., Blau S.E. // J. Phys. Chem. 1964. **68**. P. 1231.
- Vitins P., Egger K.W. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II. 1974. P. 1289.

Поступила в редакцию 26.03.01