
LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

К ДОЗИМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3,4-БЕНЗПИРЕНА В РАСТВОРАХ

L. PAALME, M. GUBERGRITS. 3,4-BENSPÜRENI FOTOKEEMILISE MUUNDUMISE DOSIMEET-
RILISEST HINDAMISEST ERINEVATES LAHUSTES

L. PAALME, M. GOUBERGRITS. EVALUATION DOSIMÉTRIQUE DE LA TRANSFORMATION
PHOTOCHEMIQUE DU BENZO(3,4)PYRENE

В наших последних сообщениях [1,2] по макрокинетике фотолиза 3,4-бензпирена, растворенного в бензоле или октане, при ограниченном доступе воздуха (кислорода) в систему для энергетической оценки эффективности процесса был избран широко распространенный в радиационной химии прием — отнесение количества молекул превращенного вещества к 100 эв поглощенной энергии. Для определения величины G радиационно-химического (или, как правильное называть в данном случае, энергетического) выхода необходимо наряду с изменением концентрации облучаемого вещества установить величину дозы поглощенной энергии.

С этой целью была использована химическая дозиметрическая система Фрике [3], получившая в радиационной химии почти универсальное применение. О величине поглощенной дозы судят по количеству ионов железа, окисленного до трехвалентного состояния, в сравнении с показателем для аэрированной системы — 15,5 иона на 100 эв.

При оценке показателей фотохимического процесса, т. е. воздействия на облучаемый объект частиц с более низким уровнем энергии по сравнению с обычной проникающей радиацией (например, гамма-излучением), целесообразно прибегнуть также к определению количества квантов энергии, поглощенных системой и «израсходованных» в ходе происшедших физико-химических изменений. Полученные значения дозы и квантового выхода φ полезно сопоставить с данными, приведенными в работах [1,2] и базирующимися на радиационно-химической дозиметрии.

Для их установления был использован актинометрический раствор следующего состава: 0,05 М $\text{Fe}(\text{NH}_4) \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 0,015 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,1 N H_2SO_4 . Величина дозы облучения определяется по выходу ионов железа, восстановленного до двухвалентного состояния, из расчета 1,2 иона на каждый квант поглощенной энергии [4,5].

В итоге обработки результатов актинометрического и дозиметрического исследований для данной системы (добавим, что для нее характерно облучение во всем диапазоне длины волн, соответствующих ультрафиолетовой области) предлагается следующая формула пересчета:

$$D_{кв} = 11,7 D_{эв} + 27,2 \cdot 10^{17} \text{ квант/мл.}$$

Здесь $D_{кв}$ и $D_{эв}$ — соответственно значения дозы поглощенной энергии, выраженной в квантах или электронвольтах и отнесенной к 1 мл раствора при облучении в течение 1 часа. Некоторые результаты пересчета, произведенного по этой формуле, приведены в таблице. Эти примеры относятся к случаям фотолиза растворов 3,4-бензпирена в бензоле различной чистоты (ч. д. а., т. е. с примесью влаги и тиофена, и х. ч.), в химически чистых октане и ацетоне (последние данные не опубликованы, и их подробное изложение явится предметом специального сообщения) при двух значениях исходной концентрации растворенного вещества. Значения мощности дозы ($3,2 — 4,5 — 7,9 \cdot 10^{13}$ эв/мл·сек), фигурировавшие в [1, 2] при проведении этих экспериментов, в результате пересчета выражаются соответственно в 1,12; 1,25; $1,66 \cdot 10^{15}$ кв/мл·сек. Напомним, что изменение этого показателя в указанных пределах не отражается на величине энергетического или квантового выхода превращенного бензпирена.

Данные актинометрических расчетов (см. таблицу) свидетельствуют также четко, как и показатели энергетического выхода, о влиянии рода растворителя и исходной концентрации бензпирена в растворе на эффективность и характер превращения последнего в фотохимическом процессе.

Квантовый и энергетический выходы продуктов превращения 3,4-бензпирена в различных растворителях

Растворитель	Выход, г/мл при концентрации			
	10^{-5}		10^{-4}	
	энергетический G, мол/100 эв	квантовый φ, мол/кв	энергетический G, мол/100 эв	квантовый φ, мол/кв
Бензол ч. д. а. [1]	1,00	0,00047	12,60	0,0069
„ чистый [2]	0,795	0,00038	4,46	0,00205
Октан чистый [2]	0,795	0,00038	2,00	0,00095
Ацетон	3,16	0,0015	14,50	0,00687

Так, с повышением концентрации бензпирена на один порядок квантовый выход продуктов его превращения возрастает при использовании в качестве растворителя чистого бензола в 5,6 раза; бензола ч. д. а. — в 14,7 раза; ацетона — в 4,7 раза; октана — всего лишь в 2,5 раза. Напомним, что бензол в указанных условиях непосредственно не подвергается фотоокислению; однако его молекулы в возбужденном состоянии принимают участие в формировании «полимеров» — уплотненных молекул с повышенным молекулярным весом (так, при облучении чистого бензола, без растворенного в нем бензпирена, одним из основных продуктов превращения в данных условиях, судя по результатам спектрального анализа в ультрафиолетовой области, является 9,10-дифенилантрацен) и вовлекают в процесс «полимеризации» молекулы растворенного вещества либо передают им свою избыточную энергию и тем самым стимулируют реакции взаимодействия молекул бензпирена.

Напротив, октан активно участвует в процессе фотоокисления, который, по-видимому, сенсibilизируется 3,4-бензпиреном [2]; значительная часть энергии ультрафиолетового излучения расходуется при этом на превращение растворителя, а не растворенного вещества. В случае же ацетона на разложение последнего, по-видимому, также расходуется известная доля подводимой энергии, но получаемые при этом продукты обладают высокой реакционной способностью и ускоряют процесс превращения бензпирена, содействуя повышению эффективности суммарного процесса фотолиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 1, 32 (1967).
2. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 2, 99 (1968).
3. Аллен А. О., Радиационная химия воды и водных растворов. М., 1963.
4. Waxendale J. H., Bridge N. K., J. Phys. Chem., 59, No. 8, 787 (1955).
5. Parker C. A., Proc. Roy. Soc., A 220, 104 (1953).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/VI 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KOIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1968, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 4

К. ЛЭАТС, А. ЭРМ, Э. ЛИППМАА, Ю. ПУСКАР

О СОСТАВЕ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

K. LAATS, A. ERM, E. LIPPMAA, J. PUSKAR. ISOPRENI JA AADIKHAPPE TELOMERISATSIONIPRODUKTI KOOSTISEST

K. LAATS, A. ERM, E. LIPPMAA, J. PUSKAR. ON THE COMPOSITION OF THE ISOPRENE AND ACETIC ACID TELOMERIZATION PRODUCT

Исследовались спектры ядерного магнитного двойного резонанса (ЯМДР) высокого разрешения препаративно выделенных фракций монотерпеновых оксипроизводных (пики 8, 9 и 17 на хроматограмме, приведенной в [1]) в виде 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде с прибавкой 1—3% тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Спектры были сняты на универсальном спектрометре ЯМР [2] при комнатной температуре, на частоте 40 Мгц. Выяснилось, что данные фракции являются продуктами нерегулярного присоединения карбониевого иона к изопрену в положениях 3 и 4.

Вещество (пик 8): 2,7-диметиллоктадиен-1,6-ол-3, т. кип. 76—78° (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4676, d_4^{20} 0,8770, чистота не менее 95%, химические сдвиги протонов в миллионных долях и число протонов соответствующих групп: