

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра электрохимии  
*Лаборатория химии высоких энергий*

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛА В МАТРИЦАХ ТВЁРДЫХ ИНЕРТНЫХ  
ГАЗОВ**

Дипломная работа  
студентки 619 группы  
Лукьяновой Марии Антоновны

Научный руководитель:  
к. х. н., н. с. Саночкина Е. В.

Москва, 2018

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Обзор литературы</b>	<b>3</b>
1.1	Радиолиз бензола . . . . .	3
	<b>Список литературы</b>	<b>9</b>

# 1 Обзор литературы

В данном обзоре проведён анализ имеющихся работ по изучению

## 1.1 Радиолиз бензола

Радиолизу бензола посвящено множество работ. Многие из них направлены на установление конечных продуктов разложения бензола, но не на установление детального механизма.

Показано, что при радиолизе бензола в газообразном состоянии радиационно-химический выход разложения составляет 4–6 молекул/100 эВ [1, 2]. В работе [1] изучен радиолиз бензола при температурах 260–390°C. Наблюдалось образование водорода, метана, ацетилен, этана, этилена, бифенила и полимерных продуктов. Были установлены зависимости выходов от плотности и температуры. Сильнее всего от температуры менялся выход водорода (от 0.1 до 3 молекул/100 эВ). При повышении плотности выход разложения бензола снижался из-за конкуренции между дезактивацией возбуждённых состояний и их превращением в продукты.

При радиолизе бензола в конденсированном состоянии наблюдаются низкие выходы газообразных продуктов. Так при облучении  $\gamma$ -лучами или электронами жидкого бензола выход водорода составляет около 0.04 молекул/100 эВ, ацетилен — 0.02 молекул/100 эВ [3, 4]. При радиолизе твёрдого бензола при 160 К выходы становятся ещё меньше:  $G(\text{H}_2) = 0.0085$  молекул/100 эВ,  $G(\text{CH}_4) = 0.008$  молекул/100 эВ,  $G(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.0016$  молекул/100 эВ [5]. При радиолизе жидкого дейтерированного бензола образуется молекулярный дейтерий, его радиационно-химический выход меньше, чем молекулярного водорода (0.017 молекул/100 эВ). Выход дейтерированного ацетилена не сильно отличается от его недейтерированного аналога (0.0133 молекул/100 эВ) [5].

Выход тяжёлых продуктов при радиолизе бензола на несколько порядков выше. Основным продуктом является так называемый «полимер» — смесь веществ, полученных объединением нескольких

молекул бензола. Радиационно-химический выход превращения бензола в «полимер» составляет 0.75 молекул/100 эВ [6]. Отношение содержания углерода и водорода варьируется в «полимере» от 1.0 до 1.6, средняя молекулярная масса растёт с поглощённой дозой и может достигать 430 при дозе около  $10^7$  Гр [6]. Показано, что при радиоллизе бензола образуются бифенил, циклогексадиены, фенилциклогексадиены, бициклогексадиены, а так же различные терфенилы [1].

Перейдём к рассмотрению промежуточных частиц, образующихся в процессе радиолиза бензола. Так, радиационно-химический выход ионных пар составляет по разным оценкам от 0.052 до 0.081 и.п./100 эВ [7–9].

Были предприняты попытки оценить выходы возбуждённых состояний при радиоллизе бензола различными способами. Так, оценку выхода триплетных возбуждённых состояний проводили с использованием *цис-транс*-изомеризации алкенов. Считалось, что изомеризация происходит при передаче возбуждения с бензола на алкен. Были получены значения выходов триплетно-возбуждённых молекул бензола 4.0–4.7 молекул/100 эВ [1]. Однако эти результаты стоит подвергнуть сомнению, так как было показано, что акцептор понижает выход триплетных состояний [10], а изомеризация *цис*-бутена-2 является цепным процессом (выход около  $4 \cdot 10^3$  молекул/100 эВ) [11].

Другой подход к определению выходов возбуждения — метод импульсного радиолиза. Флуоресценцию облучённого бензола с максимумами на длинах волн 279 и 285 нм относят к синглетному возбуждённому состоянию мономера бензола, а с максимумом на длине волны 320 нм — к эксимерному возбуждённому состоянию [12, 13]. В работе [14] с помощью наносекундного радиолиза бензола с добавками нафталина и антрацена радиационно-химический выход первого синглетного возбуждённого состояния бензола оценён как 1.6–1.7 молекул/100 эВ. Позднее с помощью пикосекундного импульсного радиолиза было изучено образование возбуждённых состояний в бензоле [15]. Показано, что синглетное возбуждённое состояние образуется за время меньше 10 пс и имеет время жизни около  $2 \cdot 10^{-8}$  с. Зафиксировано образование эксимерного возбуждённого

состояния бензола. Характерное время его формирования оценено как 7 пс.

Из экспериментальных данных по взаимодействию с акцепторами (COS и N<sub>2</sub>O) был оценён выход первых синглетных возбуждённых состояний, образующихся не при рекомбинации электронов с катион-радикалами, а путём прямого возбуждения. Он составляет не более 0.2 молекул/100 эВ [16].

В работе [17] выход первых синглетных возбуждённых состояний, образующихся при прямом возбуждении и путём внутримолекулярной конверсии, оценён с использованием добавок с низколежащими уровнями возбуждённых состояний. Выход составил 0.4 молекул/100 эВ.

В работе [18] был оценён выход триплетно-возбуждённых молекул бензола при помощи техники импульсного радиолиза. Авторы использовали эксперименты с акцепторами (бифенил, антрацен, нафталин). Зависимости выходов триплетных от концентрации акцептора спрямляется в координатах  $1/G(T)-1/C$  (кинетика Штерна-Вольмера). Начальный выход триплетных состояний составил 4.2 молекул/100 эВ. Период полураспада оценён как 20 нс.

Существуют другие оценки выходов триплетных и синглетных возбуждённых состояний. Так, в работе [19] по фосфоресценции биацетила при микросекундном импульсном радиолизе получены оценки: выход триплетов 1.24 молекул/100 эВ, синглетов — 1.43 молекул/100 эВ. В работе [20] при помощи наносекундного импульсного радиолиза бензола с добавкой пиперилина выход триплетов оценён как 1.85 молекул/100 эВ, синглетов — 1.62 молекул/100 эВ.

В работе [21] исследовали зависимость выхода триплетно-возбуждённых состояний от концентрации добавки (нафталина, антрацена или бифенила) в бензоле. Авторы делают вывод о том, что при концентрациях ниже 0.1 М в основном происходит перенос энергии от возбуждённых молекул бензола на молекулу акцептора, однако при более высоких концентрациях возможно формирование дополнительного количества триплетно-возбуждённых молекул акцептора за счёт нейтрализации ионов добавки.

Несмотря на неоднозначность данных о выходах возбуждённых

состояний при радиолизе бензола, автор [22] называет наиболее вероятными значения радиационно-химических выходов триплетно-возбуждённых состояний бензола 4.2 молекул/100 эВ, синглетно-возбуждённых — 1.5–1.6 молекул/100 эВ.

Существует ряд работ, направленных на идентификацию радикалов, образующихся при радиолизе бензола и определении их выходов. Эксперименты с акцепторами приводят к значениям суммарного выхода радикалов 0.7–0.9 радикалов/100 эВ [1]. В качестве акцепторов использовались иод и дифенилпикрилгидразил. Однако данные не точны, так как данные молекулы являются акцепторами не только радикалов, но и возбуждённых состояний. Кроме того, образующиеся радикалы способны вступать в реакции с бензольным кольцом. Методом ЭПР в облучённом замороженном бензоле найдены фенильные и циклогексадиенильные радикалы [1].

Состав и выходы радикалов в жидком бензоле исследовали при помощи метода спиновых ловушек. При использовании в качестве ловушки 2,4,6-три-*трет*-бутилнитрозобензола зафиксированы аддукты ловушки с фенильным и циклогексадиенильным радикалами [1]. Суммарный выход радикалов оценён как 0.04–0.06 радикалов/100 эВ. Однако позднее было показано, что наблюдаемый спектр связан не с наличием в системе  $C_6H_7$  радикалов, а с продуктами радиолиза спиновой ловушки [1]. При использовании в качестве ловушек нитрозодурола и фенилбутилнитрона выход фенильных радикалов составляет 0.05–0.06 радикалов/100 эВ [1]. Однако спиновые ловушки могут участвовать не только в захвате радикалов, но и в других конкурентных процессах, а значит данные могут быть не достоверны.

Р. Х. Шулер и Дж. А. ЛаВерне проверили систематические исследования радиолиза бензола тяжёлыми ионами. Изучен выход водорода при бомбардировке протонами, дейтронами, ионами гелия [23],  $^7Li$  [24],  $^9Be$ ,  $^{11}B$ ,  $^{12}C$  [25]. Показано, что даже при малых энергиях тяжёлых частиц выход водорода значительно превышает выход при облучении электронами или  $\gamma$ -лучами. Получены зависимости выхода водорода от энергии частиц и от ЛПЭ.

Новая волна интереса к радиолизу бензола возникла в конце

1990х — начале 2000х в связи с астрохимическими исследованиями. Появилось большое количество работ, в которых изучалось облучение бензола тяжёлыми ионами с большой величиной ЛПЭ. Так, в работе группы Страццоллы [26] замороженный бензол облучали ионами гелия с энергией 3 кэВ. По ИК-спектру облучённых образцов сделаны предположения о составе продуктов радиолиза. Широкие полосы молекулярной матрицы не дали данных для точного отнесения. Однако авторы называют одними из основных продуктов ацетилен и монозамещённый ацетилен, кроме того наблюдают полосы, относимые к C=C и C–H колебаниям в замещённом бензольном кольце, C–H колебаниям в алифатических фрагментах. Сделано предположение о существовании продукта со структурой  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ .

В работе [27] проведено сравнение радиолиза бензола  $\gamma$ -лучами и тяжёлыми ионами. Показано, что несмотря на то, что при  $\gamma$ -радиолизе почти все возбуждённые состояния релаксируют до основного электронного состояния, при облучении тяжёлыми ионами возбуждённые состояния приводят к значительным выходам продуктов. Основными зафиксированными продуктами названы бифенил, молекулярный водород и фенильный радикал. Последний фиксировали в экспериментах с добавками иода. Показано, что фенильный радикал может образовывать с бензолом относительно долгоживущий аддукт, который затем ведёт к образованию «полимеров». Выход бифенила не зависел от типа облучения и составлял 0.075 молекул/100 эВ. Кроме того, авторы делают вывод о том, что предшественником молекулярного водорода является синглетное возбуждённое состояние на основании сходства зависимостей флюоресценции и выхода  $\text{H}_2$  от ЛПЭ.

В 2005 году опубликована работа [28], в которой было проведено сравнение УФ-фотолиза и бомбардировки протонами бензола. Кроме облучения чистого бензола были проведены исследования поведения молекул бензола, изолированных в матрице твёрдого аргона, а также в модельных кислородсодержащих астрохимических льдах. Идентификацию продуктов и оценку эффективности разложения бензола проводили при помощи ИК-спектроскопии. Точное определение продуктов радиолиза и фотолиза не было основной целью работы.

Однако авторы полагают, что основными продуктами в случае матрично-изолированного бензола являются продукты распада: ацетилен и метилацетилен. Кроме того, часть полос поглощения авторы относят к ассоциатам ацетилена и предположительно к комплексам ацетилен-метилацетилен. В спектре облучённого бензола в аргоновой матрице появляются значительные количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Авторы объясняют это загрязнением, появляющимся в процессе долгого эксперимента. Кроме того, в спектре имеется большое количество не отнесённых полос. Сделан вывод, что передача энергии происходит намного эффективнее при радиоллизе, чем при фотолизе: бензол разлагается примерно в 300 раз эффективнее при радиоллизе, чем при фотолизе в расчёте на один поглощённый протон или фотон.



## Список литературы

- [1] Burns W. G., Marsh W. R.  $\gamma$ -radiolysis of benzene at high temperatures and pressures // Trans. Faraday Soc. — 1969. — Vol. 65. — P. 1827–1841.
- [2] Wilzbach K. E., Kaplan L. Vapor-phase  $\gamma$ -radiolysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and the xylenes // Advances in Chemistry. — 1968. — Vol. 82. — P. 134–141.
- [3] Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A. M., Lelievre G. "Molecular" products in the radiolysis of vinyl monomers // Faraday Discuss. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 63. — P. 134–140.
- [4] Cherniak E. A., Collinson E., Dainton F. S. Beta-radiolysis of liquid benzene // Trans. Faraday Soc. — 1964. — Vol. 60. — P. 1408–1423.
- [5] Gordon S., Burton M. Radiation chemistry of pure organic compounds: benzene and benzene- $d_6$  // Discuss. Faraday Soc. — 1952. — Vol. 12. — P. 88–98.
- [6] Patrick W. N., Burton M. Polymer production in radiolysis of benzene // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76, no. 10. — P. 2626–2629.
- [7] Schmidt W. F., Allen A. O. Yield of free ions in irradiated liquids; determination by a clearing field // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3730–3736.
- [8] Schmidt W. F., Allen A. O. Free-ion yields in sundry irradiated liquids // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 52, no. 5. — P. 2345–2351.
- [9] Shinsaka K., Freema G. R. Epithermal electron ranges and thermal electron mobilities in liquid aromatic hydrocarbons // Can. J. Chem. — 1974. — Vol. 52. — P. 3495–3506.
- [10] Hentz R. R., Sherman W. V. Charge scavenging and energy transfer in  $\gamma$ -radiolysis of benzene solutions // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 75, no. 8. — P. 2676–2680.

- [11] Harata Y., Matsui M., Imamura M. Radiation-induced chain isomerization of *cis*-2-butene in benzene solution // Chem. Lett. — 1977. — Vol. 6, no. 2. — P. 199–202.
- [12] Horrocks A. R. Emission from benzene excited by pulse radiolysis // Canad. J. Chem. — 1970. — Vol. 48. — P. 1000–1002.
- [13] West M. L., Nichols L. L. Fluorescence of liquid benzene under proton and electron impact // J. Phys. Chem. — 1970. — Vol. 74, no. 11. — P. 2404–2406.
- [14] Thomas J. K. Formation of excited singlet states in the nanosecond pulse radiolysis and nanosecond flash photolysis of aromatic molecules in liquid and solid solutions // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51. — P. 770–778.
- [15] Beck G., Thomas J. K. Picosecond observations of some ionic and excited-state processes in liquids // J. Phys. Chem. — 1972. — Vol. 76, no. 25. — P. 3856–3863.
- [16] Sato S., Hosoya K., Shishido S., Hirokami S. Energy transfer in the  $\gamma$ -irradiated benzene solutions of carbonyl sulfide, nitrous oxide, and carbon dioxide // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1972. — Vol. 45, no. 8. — P. 2308–2312.
- [17] Horrocks D. L. Scintillation efficiencies at high solute concentrations: Possible energy transfer from  $s_3$  states of excited aromatic solvents // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 52, no. 3. — P. 1566–1572.
- [18] Baxendale J. H., Fiti M. Yield of triplet state benzene in the pulse radiolysis of solutions of some aromatics // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. — 1972. — Vol. 68, no. 4. — P. 218–222.
- [19] Cundall R. B., Evans G. B., Griffiths P. A., Keene J. P. The pulse radiolysis of benzene-biacetyl solutions // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72, no. 11. — P. 3871–3877.

- [20] Cooper R., Thomas J. K. Formation of excited states in the nanosecond-pulse radiolysis of solutions of benzene and toluene // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48, no. 11. — P. 5097–5102.
- [21] Land E. J., Swallow A. J. Formation of excited states in the pulse radiolysis of solutions of aromatic compounds in cyclohexane and benzene // Trans. Faraday Soc. — 1968. — Vol. 64. — P. 1247–1255.
- [22] Сараева В. В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — Москва : Издательство Московского Университета, 1986.
- [23] Schuler R. H. Radiolysis of benzene by heavy ions // Trans. Faraday Soc., 61, 100. — 1965. — Vol. 61. — P. 100–109.
- [24] LaVerne J. A., Schuler R. H. H<sub>2</sub> production in the <sup>7</sup>Li<sup>3+</sup> ion radiolysis of benzene // J. Phys. Chem. — 1982. — Vol. 86. — P. 2284–2286.
- [25] LaVerne J. A., Schuler R. H. Track effects in radiation chemistry: Core processes in heavy-particle tracks as manifest by the H<sub>2</sub> yield in benzene radiolysis // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 1200–1205.
- [26] Strazzulla G., Baratta G. A. Laboratory study of the ir spectrum of ion-irradiated frozen benzene // Astron. Astrophys. — 1991. — Vol. 241. — P. 310–316.
- [27] LaVerne J. A., Araos M. S. Heavy ion radiolysis of liquid benzene // J. Phys. Chem. A. — 2002. — Vol. 106. — P. 11408–11413.
- [28] Ruiterkamp R., Peeters Z., Moore M. H. et al. A quantitative study of proton irradiation and UV photolysis of benzene in interstellar environments // Astron. Astrophys. — 2005. — Vol. 440. — P. 391–402.