

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. Е. Дридгер

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Для ряда фотохимических реакций были проведены расчеты для изотопо-, метокси- и метилзамещенных молекул, чтобы выяснить влияние заместителей на квантовый выход реакций.

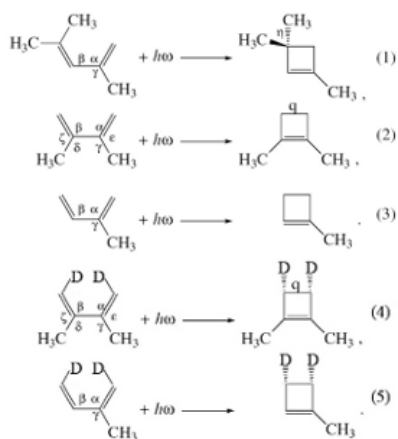


Рис. 1. Схема фотохимических реакций

Результаты расчетов полностью подтвердили сделанные ранее* выводы о характере изменений кинетики процесса изомеризации и показали, что квантовые выходы реакций существенно изменяются, в ряде случаев на порядки величин. Во всех рассмотренных случаях (4, 5) дейтерирование приводит к уменьшению квантовых выходов, что обусловлено уменьшением частот квантовых биений из-за изменения (увеличения) нормы вектора b , характеризующей величину структурной перестройки при изомеризации.

Отметим, что влияние замещений четко проявилось и в реакциях (1)-(3), отвечающих молекулам бутадиена с различными метилзамещениями (как по положению групп CH_3 , так и их числу): квантовые выходы отличаются в разы, а для реакции 1 – на несколько порядков величин.

Табл. 1. Вычисленные значения норм вектора b , квантовых выходов реакций φ_p

Реакция	$\ b\ $	φ_p
1	11,4	10^{-13}
2	6,73	0.12
3	6,34	0.09
4	7,47	$0,2 \cdot 10^{-5}$
5	6,95	$0,1 \cdot 10^{-4}$

Сложный характер изменений форм колебаний при метил- и изотопозамещении и их влияния на вероятность безызлучательного перехода (частоты квантовых биений) не позволяет проводить априорные оценки величин эффекта без выполнения необходимых расчетов количественных характеристик.

* Грибов Л.А., Баранов В.И., Дементьев В.А. Некоторые особенности проявления изотопного эффекта при структурных превращениях. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 48. № 3. С. 439-444.