

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.1044+547.44.2+547.284.3

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР АЦЕТИЛЬНЫХ И
 АЦЕТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ, ВЫМОРАЖИВАЕМЫХ
 ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

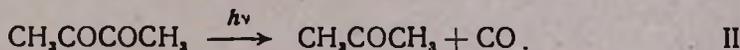
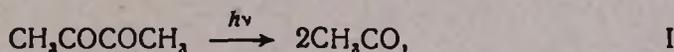
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VI 1973

Обнаружены ацетильные и ацетилперекисные радикалы в газофазных реакциях термического и фотохимического распада диацетила и фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида. Записаны их ЭПР спектры.

Рис. 4, библиографических ссылок 9.

Рядом авторов в результате масс-спектроскопических исследований [1,2], а также изучения спектров поглощения и испускания [3, 4а, 5] было показано, что экспериментальные данные по фотохимическому распаду диацетила могут быть объяснены с привлечением следующих первичных процессов распада:



Предполагалось далее [4], что один из ацетильных радикалов быстро разлагается с образованием метильного радикала и СО.

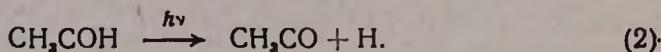
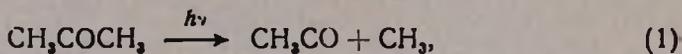
Проведение ингибированного йодом фотолиза диацетила в коротковолновой области подтвердило, хотя и косвенно, предположение радикального его распада с образованием радикалов CH_3CO [2].

В настоящей работе сделана попытка, используя метод вымораживания радикалов из зоны газофазной фотохимической реакции, получить прямое доказательство существования ацетильных и ацетилперекисных радикалов и записать их ЭПР спектры.

С целью исключения вторичных процессов исследования проводились при давлениях, не превышающих 0,05 тор, и больших линейных скоростях. Согласно методике, описанной в работах [6, 7, 8], пары диацетила, глубоко очищенного от кислорода, с большой скоростью пропускались через трубку из оптически прозрачного кварца, облучаемую сбоку УФ светом. Выходящий из зоны облучения поток омывал охлаждаемую

жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор спектрометра ЭПР. Полученный ЭПР спектр ацетильных радикалов, накопленных за 15 мин. эксперимента, приводится на рис. 1.

Для идентификации ацетильных радикалов нами было проведено также изучение продуктов распада ацетона и уксусного альдегида. Согласно литературным данным [5,9], фотолиз ацетона и уксусного альдегида прстекает по следующим схемам:



На рис. 2 приводятся ЭПР спектры радикалов, полученных нами при вымораживании продуктов газозафазного фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида. Как видим, спектры по общей ширине, по числу и месту расщеплений очень похожи друг на друга и на спектр радикалов, полученных при разложении диацетила (рис. 1).

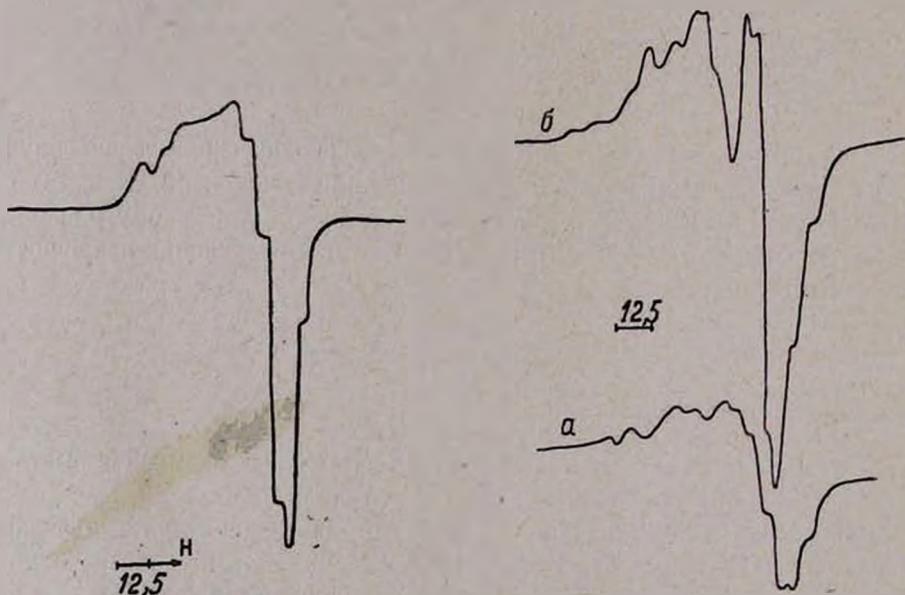


Рис. 1. Спектр ацетильных радикалов, полученных при облучении глубоко очищенного от кислорода диацетила.

Рис. 2. Спектры ацетильных радикалов, полученных при облучении: а—ацетона, б—уксусного альдегида.

На рис. 3а приводятся ЭПР спектр ацетилперекисных радикалов, полученных в результате облучения смесей диацетила, ацетона или уксусного альдегида с молекулярным кислородом. Такой же спектр был получен в работе [46].

Чтобы убедиться, что перекисные радикалы, полученные нами, принадлежат радикалам CH_3CO_2 , а не радикалам HO_2 , возникшим в ре-

зультате реакции диацетила с возбужденными молекулами кислорода, нами был проделан следующий эксперимент. Пары глубоко очищенного от кислорода диацетила, как описано выше, пропускались через оптически прозрачную кварцевую трубку, облучаемую сбоку УФ светом. Одновременно, по внутренней стеклянной трубке при давлениях, не превышающих давление диацетила, пропускался молекулярный кислород.

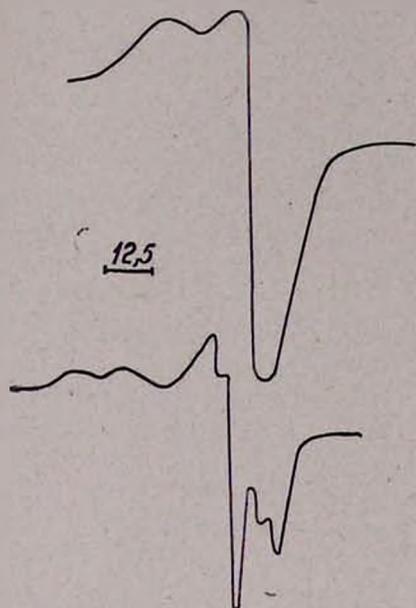


Рис. 3. Спектры радикалов: а — ацетилперекисный, б — HO_2 .

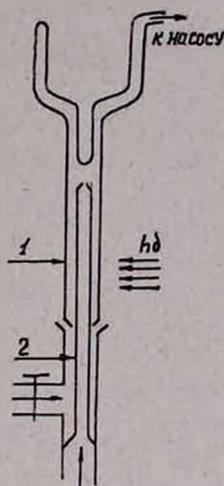


Рис. 4. Устройство, позволяющее проводить разделение облучаемых реагентов от не нуждающихся в нем: 1 — трубка из оптически прозрачного кварца, 2 — стеклянная трубка с капилляром.

Видоизмененная установка имеет вид, представленный на рис. 4. На охлаждаемой жидким азотом поверхности или в непосредственной близости от нее ацетильные радикалы могли прореагировать с молекулярным кислородом. Спектр полученных перекисных радикалов идентичен приведенному на рис. 3а.

Сравнение вида спектров радикалов HO_2 (рис. 3б) и радикалов, полученных при облучении смеси диацетила с молекулярным кислородом (рис. 3а), также показало их различие. Это дает нам право отрицать наличие реакции диацетила с возбужденной молекулой кислорода, идущей с отрывом атомарного водорода и образованием радикалов HO_2 .

Ацетильные и ацетилперекисные радикалы были нами получены и при термической газофазной реакции распада и окисления диацетила. Эксперименты проводились по методике, описанной в работе [6—8], при условии низкого давления диацетила или его смеси с молекулярным кис-

лородом ($p=0,05$ тор) и больших линейных скоростях. Температура эксперимента $T=500^\circ$. ЭПР спектры полученных радикалов согласуются с соответствующими спектрами, полученными при фотохимических реакциях распада и окисления диацетила.

Была сделана попытка стабилизировать метильные радикалы в матрице диацетила. Преследовалась цель выяснить, не принадлежит ли сверхтонкое расщепление метильным радикалам, могущим образовываться по реакции



С этой целью производилось сенсбилизированное парами ртути фотохимическое разложение метана с использованием устройства, приведенного на рис. 4. Одновременно в качестве матрицы для радикалов CH_3 по внутренней стеклянной трубке подавались пары диацетила. Взаимная диффузия исключалась. Спектр метильных радикалов зарегистрирован не был.

Таким образом, обнаружение ацетильных и ацетилперекисных радикалов позволяет сделать заключение, что в условиях наших экспериментов первичным процессом фотохимического и термического распада диацетила и фотохимического распада ацетона и уксусного альдегида является радикальный распад с образованием ацетильных радикалов.

Описанные выше опыты проводились на спектрометрах ЭПР-2 и Е-3 фирмы «Вариан». Полученные результаты находятся в хорошем согласии между собой.

ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ՄՏԱՅՎԱՄ ԱՅԵՏԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԱՅԵՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱՐԵՐՈՒՄ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Կ. Գ. ԳԱԶԱՐՅԱՆ, Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ, Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Կատարված է դիացետիլի շերմային ու ֆոտոքիմիական քայքայում և ացետոնի ու քսիցախալդեհիդի ֆոտոքիմիական քայքայում: Հետազոտությունները կատարվել են զազ ֆազում: ԷՊՌ մեթոդով սառեցման եղանակով գրանցվել են բոլոր երեք նյութերի դեպքում նույնանման ռադիկալներ, որոնք հանդիսանում են ացետիլ ռադիկալներ: Թթվածնի առկայության դեպքում ըստացվում են ացետիլպերօքսիդային ռադիկալներ: Հատուկ փորձով ցույց է տրված, որ մեթիլ ռադիկալների սառեցումը մեր փորձի պայմաններում անհնարին է:

ESR OBSERVATION OF ACETYL AND ACETYLPEROXIDE RADICALS IN GASEPHASE REACTION AT 77°K

K. G. GAZARIAN, T. A. GHARIBIAN, R. R. GRIGORIAN and
A. B. NALBANDIAN

It has been shown, that during thermic and photochemical decomposition of biacetyl and photochemical decomposition of acetone and

acetaldehyde acetyl and acetylperoxide radicals are formed and were recorded their ESR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. F. Sheat, W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 77, 1421, 4532 (1955); A. G. Harrison, E. P. Lossing, Canad. J. Chem., 37, 1478 (1959).
2. W. E. Bell, F. E. Blacet, J. Am. Chem. Soc., 76, 5322 (1954).
3. H. Ishikawa, W. L. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 84, 1502 (1962).
4. (a) W. A. Noyes, G. V. Porter, J. E. Jolley, Chem. Rev., 56, 49 (1956);
(б) Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 208, 394 (1973).
5. W. A. Noyes, W. A. Mulac, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 36, 880 (1962);
Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, Изд. "Мир", М., 1968.
6. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
7. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
8. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
9. М. Я. Мельников, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, ДАН СССР, Химия, 206, 122 (1972).