ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 7, 1974

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543.51+547.281.2

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

При термическом окислении ацетальдегида [1,2] промежуточным продуктом, ответственным за разветвление, является надуксусная кислота. Однако, если при низких температурах ($T<300°$) наличие ее в продуктах реакции не вызывало сомнений, то в области высоких ($T>300°$) были получены противоречивые результаты [3—6].

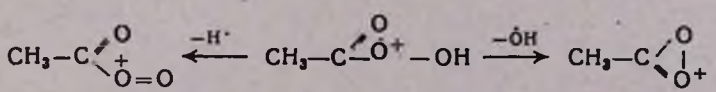
В данном сообщении приводятся результаты масс-спектрального анализа продуктов реакции, полученные при окислении ацетальдегида при 325° при атмосферном давлении и времени контакта, составляющем около 1 сек. От основного потока прореагировавших газов с помощью капилляра бралась небольшая часть и вымораживалась в ловушке, погруженной в сухой лед в течение 2—3 час.

Масс-спектральный анализ проведен на приборе МХ-1303 при комнатной температуре на шкале наибольшей чувствительности (0,15 *в*) с ионизирующим напряжением 50 *в*. Давление в источнике ионов при анализе составило $(2—3)\cdot10^{-6}$ *мм* рт. ст.

В масс-спектре продуктов обнаружены пики, соответствующие массовым числам 76, 75, 61, 60, 59, 47, 45, 44, 43, 42 и т. д.

Предположение, что 76 масса является ионом типа M^+, а 75—типа $(M—H)^+$, подтверждается тем, что при уменьшении ионизирующего напряжения отношение интенсивностей $M^+/(M—H)^+$ увеличивается. Наиболее вероятной молекулой в данной системе с массой 76 является молекула надуксусной кислоты CH_3CO_3H [6].

Образование ионов типа 75 и 59 можно представить следующим образом:



$(M—H)^+$, m/e 75 M^+, m/e 76 $(M—OH)^+$, m/e 59

Присутствие иона с массовым числом 61 объясняется отрывом CH_3-группы от надуксусной кислоты с образованием иона $(M-CH_3)^+$. Ион с массовым числом 60 является молекулярным пиком уксусной кислоты $(M)^+$,

что подтверждается хроматографическим анализом [6], а также присутствием ионов с массовым числом 45 и 43 [7]. Пик с массовым числом 43 в масс-спектре является суммарным. Он может образоваться как от надуксуоной кислоты $(M\text{-}HO_2)^+$, так и от ацетальдегида $(CH_3COH—H)^+$. Косвенным доказательством присутствия надуксусной кислоты в продуктах является уменьшение интенсивностей пиков 76 и 75 во времени (1 час) [6,8]. При этом интенсивности масс 60 и 40 увеличиваются. Это говорит о том, что имеем дело с неустойчивым веществом. Таким образом, согласно [6], масс-спектральный анализ показал, что при высокотемпературном окислении ацетальдегида ($T>300°$) обнаруженная с помощью химического анализа органическая перекись является надуксусной кислотой.

Э. А. ОГАНЕСЯН,
Р. В. ПАРОНЯН,
И. А. ВАРДАНЯН

Лаборатория химической физики
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Эмануэль*, Кинетика окисления альдегидов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
2. *J. F. Griffiths, G. S. Skirrow*, Oxidation and Combustion Reviws, 3, 47 (1968).
3. *Штерн*, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
4. *R. R. Baldwin, M. J. Matchan, R. W. Walker*, Combustion and Flame, 15, 109 (1970).
5. *J. W. Braddey, G. S. Skirrow, C. F. H. Tipper*, Tenth Symposium on Comb., 139 1965.
6. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 212, 1531 (1973).
7. *Дж. Бейнон*, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд. «Мир», М., 1964.
8. *C. A. McDowell, J. H. Thomas*, J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).