

3. *LaPlanche L. A., Tonson H. B., Rogers M. T.* — *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 1482.
4. *Маркарян Ш. А., Дагтян В. С., Бейлерян Н. М.* — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 6, с. 343.
5. *Markarian Sh. A., Beylerian N. M.* — *Spectrochimica Acta*, 1985, v. 41, № 10 p. 1173.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 751—755 (1990 г.)

УДК 541.144.8+542.943.6

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОГО РАСПАДА ОЛИГОПЕРОКСИДОВ ХЛОРОПРЕНА

К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XI 1989

Исследован термический и лазерностимулированный распад олигопероксидов: хлоропрена в растворе. Показано, что при облучении длиной волны $\lambda = 337,1$ нм лазерного облучения разложение олигопероксидов происходит вследствие однофотонного, а при $\lambda = 694,3$ нм — вследствие двухфотонного поглощения лазерного излучения.

Рис. 4, библиографические ссылки 8.

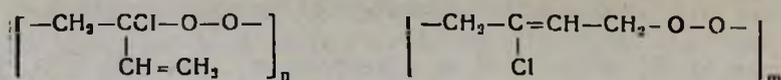
Фотостимулированный распад ароматических и алифатических пероксидов исследовался достаточно подробно, однако механизм разрыва связи кислород-кислород до сих пор неясен. Для ароматических эндоперекисей разработаны положения, согласно которым, заселение низших π_{00}^* , σ_{01}^* — электронновозбужденных состояний приводит к гомолитической диссоциации связи O-O, а заселение более высоко-расположенных состояний π_{cc}^* , σ_{cc}^* приводит к отщеплению молекулы кислорода и образованию ароматического углеводорода [1, 2]. Для простых ароматических перекисей подобной теории не существует. Одной из первых является работа [3], где для ароматических ацилпероксидов исследован механизм фотодиссоциации пероксидной связи.

В настоящей работе поставлена задача изучения кинетики термического и лазерностимулированного разложения олигопероксидов хлоропрена, которые образуются при окислении мономера.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очищенный хлоропрен [4] окислялся на волюмометрической установке, после чего остаточный мономер отгонялся на вакуумной установке. Концентрации пероксидных соединений определялись йодометрически и контролировались на спектрофотометре «SPECORD-M40». Методом криоскопии определена молекулярная масса пероксидных соединений в бензольном растворе, равная 960 ± 50 , что сравнимо со значением, полученным в работе [5]. Количество активного кислорода

в различных образцах свежесоздаваемых пероксидных соединений составило 97—98% в расчете на звено:



Степень полимеризации $n + m \sim 8$.

Кинетика термораспада олигопероксидов хлоропрена изучалась измерением изменения концентрации пероксидов со временем в растворе трихлорметана в интервале температур 298—323 К (концентрация олигопероксидов $[\text{ROOR}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). Разложение проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона.

Температурная зависимость константы скорости распада олигопероксидов хлоропрена (ХП) выражается уравнением:

$$K_d = 1,1 \cdot 10^7 \exp(-31200 \pm 2000)/RT, \text{ с}^{-1}$$

При изучении кинетики лазернотимулированного распада олигопероксидов ХП источником света служил азотный лазер «АЛ-202» с длиной волны излучения $\lambda = 337,1 \text{ нм}$, частотой следования импульсов $\nu = 10 \text{ Гц}$ и пиковой мощностью излучения до 500 кВт. Облучение проводилось в кварцевых кюветах ($l = 1,2 \text{ см}$, $S = 2,5 \text{ см}^2$) при 293 К. Доля поглощенного излучения определялась измерителем мощности «ИМО-2» с точностью до 6%. Термический фон распада в расчетах учитывался сравнением изменения концентрации облученных растворов с необлученными. Как видно из рис. 1, спектр поглощения олигопероксидов ХП в растворе хлороформа ($[\text{ROOR}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) в сравнении с чистым хлоропреном имеет плечо при $\lambda > 300 \text{ нм}$, интенсивность которого уменьшается при облучении лазером с $\lambda = 337,1 \text{ нм}$ (коэффициент экстинкции на линии лазера для олигопероксидов ХП равен $\epsilon = 8,7 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$). Длинноволновая область поглощения может быть обусловлена переходом $\pi_{00} \rightarrow \sigma_{00}^*$, локализованным на пероксигруппе [3, 6]. Синглетное состояние $S_1(\pi, \sigma^*)$ пероксигруппы, которое, согласно представлениям [6], соответствует антисвязывающему терму, является самым низшим синглетным состоянием. Это подтверждается спектрами поглощения и флуоресценции ХП [4].

На основании зависимости изменения концентрации олигопероксидов ХП от интенсивности поглощенного излучения (рис. 2) был определен квантовый выход фотораспада, равный $\beta = 0,15 \pm 0,01$. Линейность этой зависимости показывает, что распад олигопероксидов ХП под действием света с $\lambda = 337,1 \text{ нм}$ происходит с прямым возбуждением синглетного состояния $S_1(\pi, \sigma^*)$, локализованного на О-О связи, что приводит к ее разрыву.

Рассмотрим воздействие рубинового лазера (длина волны излучения $\lambda = 694,3 \text{ нм}$) на распад олигопероксидов ХП. Коэффициент экстинкции на этой длине волны равен $\epsilon = 0$, т. е. поглощения излучения длиной волны $\lambda = 694,3 \text{ нм}$ олигопероксидами ХП не происходит. Но, как показано на рис. 3, при воздействии рубинового лазера

наблюдается распад как олигопероксидов ХП, так и пероксида бензоила в растворах бензола и CCl_4 . Аналогичное явление наблюдалось нами при воздействии рубинового лазера на АИБН [7].

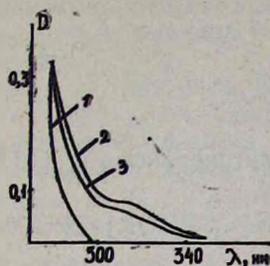


Рис. 1. УФ спектры поглощения чистого ХП (1) и олигопероксидов ХП в растворе хлороформа: 2 — необлученный ($[ROOR] = 2.5 \cdot 10^{-3} M$), 3 — после облучения азотным лазером.

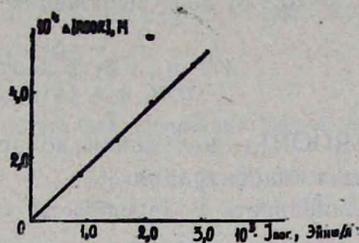


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации олигопероксидов ХП от интенсивности поглощенного лазерного излучения ($\lambda = 337,1 \text{ н.м.}$).

Облучение производилось в интервале плотностей мощности падающего лазерного излучения $P = 2-20 \text{ МВт/см}^2$ несфокусированным излучением, т. е. в условиях, когда, в отличие от данных авторов работы [8], не может наблюдаться пробойных явлений в среде. Следовательно, распад олигопероксидов ХП при воздействии излучения рубинового лазера должен описываться только лишь закономерностями двухфотонного поглощения.

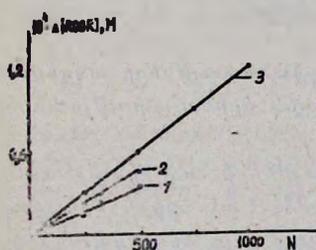


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации перекисей от дозы облучения ($\lambda = 694,3 \text{ н.м.}$): 1 — перекись бензоила в бензоле, 2 — перекись бензоила в CCl_4 , 3 — олигопероксиды ХП в CCl_4 . $P = 20 \text{ МВт/см}^2$.

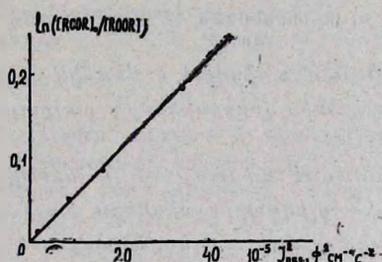


Рис. 4. Зависимость функции $\ln([ROOR]_0/[ROOR])$ от квадрата интенсивности падающего лазерного излучения ($\lambda = 694,3 \text{ н.м.}$).

При двухфотонном поглощении изменение концентрации выражается уравнением:

$$-\frac{d[ROOR]}{dt} = \sigma_2 [ROOR] I_{\text{пад}}^2, \quad (1)$$

где σ_2 — квантовый выход двухфотонного поглощения, $I_{\text{пад}}$ — интенсивность падающего лазерного излучения.

Для получения измеримых значений изменения концентрации олигопероксидов увеличивалась доза облучения. При дозе облучения N (число импульсов) уравнение (1) имеет вид:

$$-\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = N_{\Sigma_2}[\text{ROOR}]I_{\text{пад}}^2 \quad (2)$$

Интегрирование уравнения (2) в пределах длительности импульса ($\tau = 35 \cdot 10^{-9}$ с) дает выражение:

$$\ln \frac{[\text{ROOR}]_0}{[\text{ROOR}]} = N_{\Sigma_2} \tau I_{\text{пад}}^2$$

где $[\text{ROOR}]_0$ —начальная концентрация олигопероксидов, $[\text{ROOR}]$ —текущая концентрация.

Линейность зависимости функции $\ln ([\text{ROOR}]_0/[\text{ROOR}])$ от $I_{\text{пад}}^2$, экспериментально полученной нами (рис. 4), указывает на двухфотонный механизм поглощения лазерного излучения олигопероксидами ХП. По тангенсу угла наклона этой зависимости определен квантовый выход двухфотонного поглощения $\sigma_2 = 1,69 \cdot 10^{-48} \text{ с}^{-1} \text{ ф}^{-2}$.

Таким образом, лазерностимулированный распад олигопероксидов ХП на длине волны лазерного излучения $\lambda = 337,1 \text{ нм}$ протекает вследствие однофотонного поглощения, а при $\lambda = 694,3 \text{ нм}$ —вследствие двухфотонного поглощения излучения. В обоих случаях возбуждается электронное состояние $S_1(\pi, \sigma^*)$, локализованное на пероксигруппе.

ՔՆՈՐՈՊՐԵՆԻ ՕԼԻԳՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԹԵՐՄԻԿ ԵՎ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱԶԻՅՑՈՒԹՅԱՄԲ

Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ե. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թերմիկ և լազերային ճառագայթների ազդեցությամբ քլորոպրենի պերօքսիդների քայքայման կինետիկ օրինաչափությունները լուծույթում:

Ցույց է տրված, որ լազերային ճառագայթների ազդեցությամբ քլորոպրենի օլիգոպերօքսիդների քայքայումը $\lambda = 337,1 \text{ նմ}$ ալիբի երկարությամբ ճառագայթների ազդեցությամբ տեղի է ունենում այդ ճառագայթների միաֆոտոն կլանման հեռանքով, իսկ $\lambda = 694,3 \text{ նմ}$ դեպքում՝ երկֆոտոն կլանման հետևանքով:

THE REGULARITIES OF THE DECOMPOSITION OF CHLOROPRENE OLIGOPEROXIDES INDUCED BY THERMIC AND LASER IRRADIATION

K. A. NERISSIAN, R. H. CHALTIKIAN, N. M. BEYLERIAN
and L. E. TER-MINASSIAN

The kinetics of the decomposition of chloroprene oligoperoxides induced by thermic and laser irradiation in the solutions have been studied.

It has been shown that under laser irradiation at $\lambda = 337,1 \text{ nm}$ the process proceeds by one photon mechanism and at $\lambda = 694,3 \text{ nm}$ by two photons mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Brauer H. D., Schmidt R. S. — J. Photochem., 1981, v. 27, № 1, p. 17.
2. Brauer H. D., Schmidt R. S. — Photochem. and Photobiol., 1985, v. 41, № 2, p. 1191.
3. Малкин Я. Н., Шепелин Е. В. — ЖОХ, 1987, т. 57, с. 1176.
4. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1 (161), с. 155.
5. Bailey H. C. — ACS Publ. Washington, 1958, v. 1, № 75, p. 138.
6. Euleth E. M. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 6, p. 1637.
7. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Сб. материалов юбилейных научн. сессий к: 60-летию ЕГУ, Ереван, 1981, с. 170.
8. Аплеталян В. Н., Гайдук В. И., Демин В. Е., Кудряшова В. А., Михеев Ю. А., Шлитерис Э. П. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 6, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 755—759 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI).

IV*. СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГЛИЦИНБИСМЕТИЛФОСФОНАТОВ ВОЛЬФРАМА (VI).

Н. В. АСАТРЯН, З. Ш. МГОЯН, М. Г. АВЕТИСЯН и Е. К. КОЛОВА

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 30 IX 1988

Методами ИК спектроскопии, ЭПР, элементного анализа и термогравиметрии исследованы комплексы вольфрама с глицинбисметилфосфоновой (H_5L) кислотой. Комплексы получены в водных растворах при молярных соотношениях $NaOH:WO_3:H_5L = 2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III), $5:1:1$ (IV) и выделены с помощью этанола. Комплекс I—димер с оксогруппой состава $W_2O_5^{2+}$, в соединении II—IV центральный атом входит в виде группы WO_3 . Лиганд в I—IV тридентатен: в координации участвуют атом азота и по одному атому кислорода двух фосфоновых групп, ионизированная карбоксильная группа свободна. Комплексам соответствуют формулы: I — $Na_4[W_2O_5(H_2L)_2] \cdot H_2O$, II — $Na_3[WO_3(H_2L)] \cdot 2H_2O$, III — $Na_1[WO_3(HL)]$, IV — $Na_3[WO_3L] \cdot 0.5H_2O$.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В плане изучения комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с фосфорсодержащими комплексонами ранее было проведено исследование строения иминодиацетатометилфосфонатов вольфрама (VI) и установлено, что центральный атом W^{VI} в зависимости от pH растворов входит в состав комплексов в виде групп $W_2O_5^{2+}$ или WO_3 и что в координации принимают участие атом азота и атомы кислорода однодентатных фосфоновой и карбоксильной групп лиганда, а вторая карбоксильная группа ионизирована и свободна [1].

* Сообщение III см. в [1].