

В. К. ПОТАПОВ, В. В. СОРОКИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 31 VII 1969)

В работе (1) был рассмотрен вопрос о механизме ионно-молекулярных реакций, протекающих с участием колебательно-возбужденных катион-радикалов молекул с гетероатомами. Настоящее сообщение посвящено изучению различных путей протекания ионно-молекулярных реакций в метаноле и этаноле, приводящих к образованию утяжеленных ионов путем перехода атома водорода (протона) от различных групп молекулы (иона). Исследование ионно-молекулярных реакций проводилось на химическом масс-спектрометре с фотоионизацией MX-1311 в области энергий ионизи-

Таблица 1

Ионно-молекулярные реакции в метаноле и этаноле

№№ п. п.	Реакция	Q^{298° , эв	Сечение реакции*, отн. ед.	
			$h\nu > I_p$	$h\nu = 12,4$ эв
1	$\text{CH}_3\text{OD}^+ + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}$	$0,6 \pm 0,1$	1,0	1,0
2	$\rightarrow \text{CH}_3\text{ODH}^+ + \text{CH}_2\text{OD}$	$1,0 \pm 0,1$	0,6	0,6
3	$\text{CH}_2\text{OD}^+ + \text{CH}_3\text{OD} \rightarrow \text{CH}_3\text{OD}_2^+ + \text{CH}_2\text{O}$	$0,4 \pm 0,1$	—	2,7
4	$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{O}$	$0,9 \pm 0,4$	1,0	1,0
5	$\rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OHD}^+ + \text{CH}_3\text{CDOH}$	$1,2 \pm 0,4$	0,3	0,3
6	$\rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}_2^+ + \text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$	$1,0 \pm 0,4$	0,06	0,06
7	$\text{CD}_2\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}_2^+ + \text{CD}_2\text{O}$	$0,8 \pm 0,4$	—	1,5
8	$\text{CH}_3\text{CDOH}^+ + \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{CDO}$	$0,15 \pm 0,4$		
9	$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{CD}_3\text{CH}_2\text{O}$			
10	$\rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{CD}_3\text{CHON}$			
11	$\rightarrow \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OHD}^+ + \text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$			

* Указанные в таблице относительные сечения каналов реакций соответствуют значениям, приходившимся на одну разрываемую связь.

рующих фотонов от первых потенциалов ионизации до 13 эв. В качестве объектов исследования реакций и масс-спектров молекул спиртов были применены дейтерированные соединения CH_3OD , CD_3OH , $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ и $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ с содержанием основного продукта не менее 95%.

Ионно-молекулярные реакции в метаноле и этаноле являются экзотермическими реакциями, так как потенциалы появления утяжеленных ионов

с точностью 0,02 эв совпадают с потенциалами появления исходных катион-радикалов метанола и этанола. Этот факт согласуется с данными по ионно-молекулярным реакциям, полученными методом электронного удара в работе (2). Для каждого канала ионно-молекулярной реакции данного соединения, соответствующего образованию утяжеленного иона и радикала, были определены тепловые эффекты Q (см. табл. 1).

Расчеты тепловых эффектов реакций были выполнены с использованием данных по сродству к протону молекул метанола и этанола (2) и теплот образования радикалов различного строения (см. табл. 2). Теплоты образования ионов $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ были определены из потенциалов появления соответствующих осколочных ионов из молекул дейтерированных соединений $A(\text{CD}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}) = 11,60$ эв из CD_3OH ; $A(\text{CH}_3\text{CD}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}) = 10,8$ эв из $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$.

Анализ масс-спектров дейтерированных соединений при повышенных давлениях в ионизационной камере, снятых вблизи первых потенциалов ионизации, позволил определить относительные сечения различных каналов ионно-молекулярных реакций как для метанола, так и для этанола. Общей особенностью реакций, протекающих с участием исходных катион-радикалов, как видно из данных табл. 1, является то, что с наибольшей ве-

Т а б л и ц а 2

Теплоты образования ионов, радикалов и молекул

Частица	$\Delta H_f^{298^\circ}$, эв	Источник	Частица	$\Delta H_f^{298^\circ}$, эв	Источник
H	+2,26	(3)	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	$6,0 \pm 0,13$	Расчет (2)
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}$	$+0,09 \pm 0,09$	}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	$5,0 \pm 0,4$	
$\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$-0,35 \pm 0,43$		(4)	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-2,08
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}$	$-0,3 \pm 0,09$		}	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-2,44
CH_3CHOH	$-0,78 \pm 0,43$			(5)	$\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}$
$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$+7,25 \pm 0,05$	Расчет	CH_3CHO	-1,71	}
$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$+6,10 \pm 0,05$	} Наша работа			
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$+8,77 \pm 0,02$				
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	$+8,04 \pm 0,02$				

роятностью идут процессы перехода атома водорода (протона) из группы OH с образованием утяжеленных ионов $\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{D}_2$ из CH_3OD и $\text{CH}_3\text{CD}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ из $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ и соответствующих алкилокси-радикалов $\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}$ и $\text{CH}_3\text{CD}_2\overset{+}{\text{O}}$ по сравнению с процессами образования утяжеленных ионов того же строения и радикалов $\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ из CH_3OH и CH_3CDOH из $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$, хотя последние реакции являются наиболее энергетически выгодными на 0,4—0,5 эв. В этиловом спирте наблюдается также реакция образования утяжеленных ионов и радикалов $\text{CH}_2\text{CD}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$, которая идет с еще меньшей вероятностью по сравнению с указанными выше процессами.

Такая особенность протекания ионно-молекулярной реакции в спиртах по различным каналам с разной вероятностью определяется спецификой взаимодействия положительного иона с наведенным диполем молекулы, характерного для полярных молекул. В данном случае такое взаимодействие катион-радикала с молекулой приводит к предварительному ориентированию молекулы относительно иона, что обеспечивает протекание ионно-молекулярной реакции путем передачи атома водорода (протона) от группы O—H с максимальной вероятностью (процесс 1 — метанол, процессы 4 и 9 — этанол). Относительная вероятность протекания реакции по

этому каналу по сравнению с вероятностью канала образования утяжеленных ионов и радикалов разрывом связи $C_{\alpha}-H$ в этаноле больше, чем в метаноле, что связано, по-видимому, с большей поляризуемостью этанола.

Электронные состояния катион-радикалов метанола и этанола, образованные удалением электрона от неподеленной пары кислорода, характеризуются наличием свободной валентности гетероатома, локализованной на его атомной орбите. Этим объясняется высокая реакционная способность катион-радикалов спиртов, что отчетливо проявляется при распаде их на осколочные ионы типа $CH_2=OH^+$ (метанол) и $CH_2=OH^+$ и $CH_3CH=OH^+$ (этанол). Естественно, что эта особенность проявится и в ионно-молекулярных реакциях, протекающих с участием катион-радикалов метанола и этанола. Можно полагать, что процессы образования утяжеленных ионов и радикалов идут путем разрыва связи $O-H$ ($C-H$) в молекуле и присоединения атома водорода по свободной валентности катион-радикала. Это, однако, не исключает того, что ионно-молекулярные реакции с участием катион-радикалов могут идти путем перехода протона от иона к молекуле.

Сечение ионно-молекулярных реакций, как видно из рис. 1, вблизи первых потенциалов ионизации, отвечающих образованию исходных катион-радикалов удалением электрона от неподеленной пары электронов кислорода, практически не зависят от длины волны ионизирующих фотонов. Это говорит о том, что колебательное возбуждение катион-радикалов,

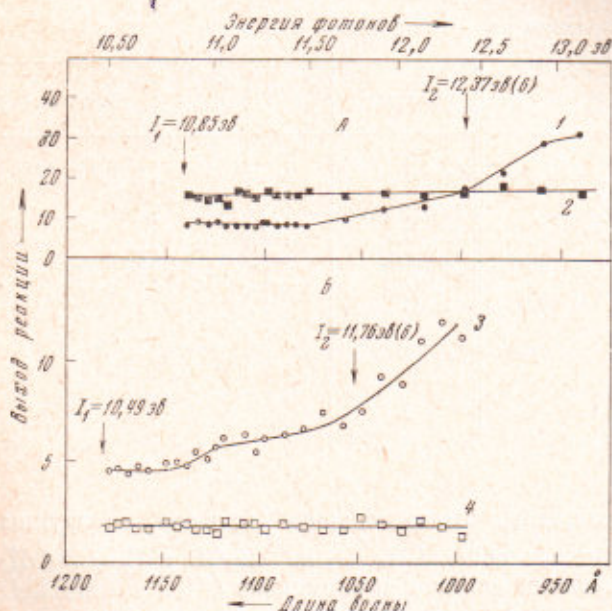


Рис. 1. Зависимость относительных сечений ионно-молекулярных реакций в метаноле CH_3OD (А) и этаноле CH_3CD_2OH (Б) от длины волны ионизирующих фотонов. 1 — $I(CH_3OD_2^+)$; 2 — $I(CH_3ODH^+)$; 3 — $I(CH_3CD_2OH_2^+)$; 4 — $I(CH_3CD_2OHD^+)$; 5 — $I(CH_3CD_2OH)$

CH_3CD_2OH (процесс 4), начинают расти в области энергий фотонов, превышающих первые потенциалы ионизации метанола и этанола на 0,8 и 0,3 эв соответственно и отвечающих появлению осколочных ионов $CH_2=OD$ из CH_3OD и $CH_3CD=OH$ из CH_3CD_2OH . Этот факт свидетельствует об участии в ионно-молекулярных реакциях в спиртах осколочных ионов этого типа. Этот вывод согласуется с предположением об участии

которые они получают при фотоионизации в этой области энергий, в частности колебания $C-O$ связи, не влияет на сечения реакций. Важно отметить, что ионно-молекулярные реакции, сопровождающиеся образованием утяжеленных ионов и радикалов CH_2OD в метаноле и CH_3CD_2OHD и CH_3CD_2OH в этаноле не зависят от энергии фотонов в исследуемом диапазоне энергий фотонов — до и выше второго потенциала ионизации спиртов, отвечающего удалению электрона с σ -орбитали (5) (см. рис. 1).

Сечения ионно-молекулярных реакций, приводящих к образованию утяжеленных ионов $CH_3OD_2^+$ из CH_3OD (процесс 1) и $CH_3CD_2OH_2^+$ из

осколочных ионов в ионно-молекулярных реакциях, сделанных в работе (8). Как видно из данных табл. 1, эти реакции являются экзотермическими и идут путем перехода протона от осколочных ионов к молекуле с образованием упомянутых утяжеленных ионов и молекул формальдегида и ацетальдегида соответственно (см. каналы реакции №№ 3, 7, 8).

В заключение авторы выражают глубокую признательность проф. Х. С. Багдасаряну за обсуждение работы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
28 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Потапов, ДАН, 183, 386 (1968). ² Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ЖФХ, 33, 1093 (1959). ³ R. R. Vernecker, F. A. Long, J. Phys. Chem., 65, 1556 (1961). ⁴ J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 464 (1966). ⁵ M. J. Dewar, S. D. Worley, J. Chem. Phys., 50, 654 (1969). ⁶ K. R. Ryan, L. L. Sieck, J. H. Futrell, J. Chem. Phys., 41, 111 (1964).