

В. К. ПОТАНОВ, В. В. СОРОКИН

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ С ГЕТЕРОАТОМАМИ С УЧАСТИЕМ ТЕПЛОВЫХ ИОНОВ

(Представлено академиком Н. В. Петряновым-Соколовым 6 V 1971)

Для изучения механизма ионно-молекулярных реакций, протекающих при фотоионизации молекул с гетероатомами, важно знать как перераспределяется энергия возбуждения первичных ионов по внутренним и поступательным степеням свободы сталкивающихся частиц. При этом также важно знать, как зависят сечения ионно-молекулярных реакций от кинетической энергии первичных ионов, имеющих определенное колебательное возбуждение.

С целью получения этих сведений исследованы ионно-молекулярные реакции в аммиаке и простейших алифатических кетонах и спиртах на масс-спектрометре с фотоионизацией МХ-1311 (1). Ионы получались при

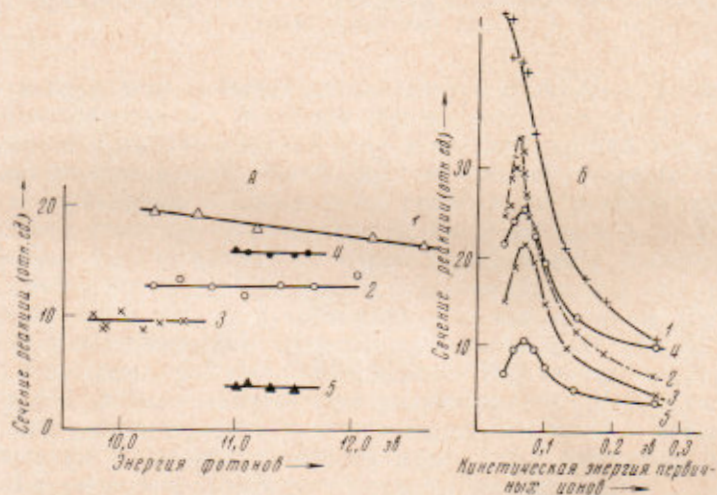


Рис. 1. Зависимости сечений ионно-молекулярных реакций от энергии фотонов (А) и от кинетической энергии первичных ионов (В): 1 — $I[\text{NH}_4^+]/I[\text{NH}_3^+]$ из аммиака; 2 — $I[\text{CH}_3\text{CHOH}^+]/I[\text{CH}_3\text{CHO}^+]$ из ацетальдегида; 3 — $I[(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+]/I[(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+]$ из ацетона; 4 — $I[\text{CH}_3\text{ODH}^+]/I[\text{CH}_3\text{OD}^+]$; 5 — $I[\text{CH}_3\text{OD}_2^+]/I[\text{CH}_3\text{OD}^+]$ из метанола CH_3OD

взаимодействии молекул с монохроматическими фотонами (с разбросом 0,01—0,03 эВ) в диапазоне энергий от 9 до 13 эВ. Конструкция применяемого источника ионов обеспечивала изучение ионно-молекулярных реакций при тепловых скоростях первичных ионов. Отметим, что распределение первичных молекулярных ионов по энергиям в ионизационной камере подчинялось закону Максвелла — Больцмана с точностью не хуже чем 0,005 эВ. Это было показано путем снятия распределения ионов по энергиям при комнатной температуре методом задерживающего потенциала.

Изменение кинетической энергии первичных ионов от тепловой от 0,04 до 0,3 эв осуществлялось путем увеличения напряжения на вытравливающем электроде от нуля и выше.

Определение избыточных кинетических энергий вторичных ионов производилось по методу отклоняющего поля путем снятия распределения ионов по составляющей скорости, перпендикулярной плоскости траектории в масс-анализаторе (², ³). Отметим, что как показали наши эксперименты, метод задерживающего потенциала можно использовать для определения избыточных кинетических энергий вторичных и осколочных ионов при фотоионизации.

Для ионно-молекулярных реакций, протекающих с участием тепловых молекулярных ионов при комнатной температуре, на рис. 1 приведены зависимости сечений от энергии фотонов, а на рис. 2 и в табл. 1 — данные по выделяемому в реакциях кинетическим энергиям вторичных ионов и радикалов в системе центра масс $\bar{T}_{кин}$.

Сечение ионно-молекулярной реакции в аммиаке с увеличением энергии фотонов от первого потенциала ионизации 10,16 эв, отвечающего удалению электрона с орбитали неподеленной пары электронов $3a_1$, до 12,7 эв уменьшается примерно на 20%. Это говорит о том, что выход ионов NH_4^+ уменьшается с ростом колебательного возбуждения первичных катион-радикалов NH_3^+ . Для первичных катион-радикалов NH_3^+ с кинетической энергией в несколько десятых электроновольт сохраняется такой же характер изменения сечения ионно-молекулярной реакции от колебательного возбуждения, что согласуется с данными работ (⁸, ⁹). С другой стороны,



Рис. 2. Зависимости кинетической энергии продуктов ионно-молекулярных реакций в системе центра масс $\bar{T}_{кин}$ от энергии фотонов: 1 — аммиак; 2 — ацетальдегид; 3 — ацетон; 4 — ацетон + метанол CD_3OH (см. реакции №№ 1, 2, 3 и 5 в табл. 1)

Таблица 1

Избыточные кинетические энергии продуктов ионно-молекулярных реакций, протекающих с участием тепловых молекулярных ионов

№ № п. п.	Реакция	$-Q_{298^\circ K}^*$, эв	$\bar{T}_{кин}$, эв**
1	$NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$	1,0	0,065
2	$CH_3CHO^+ + CH_3CHO \rightarrow CH_3CHON^+ + CH_3CO$	0,9	0,030
3	$(CH_3)_2CO^+ + (CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2CON^+ + CH_3COCCH_3$	0,46	0,014
4	$CH_3COC_2H_5^+ + CH_3COC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CON^+ + CH_3COC_2H_4$		0,012
5	$(CH_3)_2CO^+ + CD_3OH \rightarrow (CH_3)_2COD^+ + CD_2OH$	0,7	0,024
6	$CH_3OH^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3ON^+ + CH_2OH$		0,060
7	$C_2H_5OH^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5ON^+ + C_2H_4OH$		0,028

* Для расчета тепловых эффектов ионно-молекулярных реакций Q были использованы следующие значения теплот образования при 298°K: $\Delta H_f(NH_2) = +1,78$ эв, $\Delta H_f(NH_3) = -0,48$ эв; $\Delta H_f(CH_3OH) = -2,08$ эв, $\Delta H_f(CH_3COCCH_3) = -2,24$ эв, $\Delta H_f(CH_3COC_2H_5) = -0,33$ эв, $\Delta H_f(CH_3CO) = -0,2$ эв, $\Delta H_f(CH_3CHO) = -1,72$ эв (*); $\Delta H_f(CH_3CHO) = -0,35$ эв (*); $\Delta H_f(NH_4^+) = +6,4$ эв (*); $\Delta H_f(CH_3CHON^+) = +6,10$ эв $\Delta H_f[(CH_3)_2CON^+] = +5,10$ эв (*).

** Кинетические энергии продуктов в системе центра масс $\bar{T}_{кин}$ рассчитывались из данных по средним кинетическим энергиям вторичных ионов при предположении, что ионно-молекулярная реакция в аммиаке идет через комплекс, а в алифатических кетонах и спиртах — по прямому механизму.

как видно, из рис. 2, выделяемая в ионно-молекулярной реакции кинетическая энергия продуктов (в системе центра масс) в этом диапазоне энергий фотонов растет от 0,065 эв до 0,090 эв. Это свидетельствует о том, что часть колебательной энергии первичных тепловых катион-радикалов в процессе столкновения переходит в поступательную энергию продуктов реакции — ионов NH_4^+ и радикалов NH_2 . Эти факты позволяют сделать вывод, что ионно-молекулярная реакция в аммиаке при тепловых скоростях первичных ионов идет через образование промежуточного «комплекса», обеспечивающего перераспределение исходного возбуждения первичных ионов по внутренним и поступательным степеням свободы продуктов. Этот вывод согласуется с данными по изучению ионно-молекулярной реакции в аммиаке методом импульсного вытягивания ионов (¹⁰).

Для ионно-молекулярных реакций в ацетальдегиде и ацетоне, протекающих, как было показано в работе (⁸), путем перехода атома водорода от молекулы к катион-радикалу, характерно, что сечение не зависит от энергии фотонов в области первого потенциала ионизации (10,22 и 9,71 эв) и выше, а следовательно, и от колебательного возбуждения первичных катион-радикалов (см. кривые 2 и 3 на рис. 1). При этом выделяемая в этих реакциях кинетическая энергия продуктов также не зависит от внутренней энергии первичных катион-радикалов ацетальдегида или ацетона (см. кривые 2 и 3 на рис. 2). Эти данные говорят о том, что ионно-молекулярные реакции в ацетальдегиде и ацетоне при тепловых скоростях первичных ионов идут путем присоединения атома водорода с образованием соответствующих вторичных ионов CH_3CHSO^+ (ацетальдегид) и $(\text{CH}_3)_2\text{CSOH}^+$ (ацетон) по прямому механизму — без перераспределения энергии по степеням свободы сталкивающихся частиц.

Интересно отметить, что для ионно-молекулярных реакций, протекающих с участием катион-радикалов ацетальдегида и ацетона (см. реакции №№ 2, 3 и 5 в табл. 1), между тепловым эффектом — Q и выделяемой в реакции поступательной энергией $T_{\text{кин}}$ существует корреляция: чем больше тепловой эффект экзотермической реакции, тем больше величина поступательной энергии продуктов. Наличие такой корреляции для ионно-молекулярных реакций в некоторых простых соединениях отмечалось в работе (⁶).

Ионно-молекулярные реакции в метаноле и этаноле с участием тепловых катион-радикалов при энергиях фотонов от первых потенциалов ионизации этих молекул 10,85 и 10,49 эв и выше также протекают по прямому механизму, поскольку сечения этих реакций и выделяемая кинетическая энергия продуктов не зависят от внутренней энергии исходных катион-радикалов. Увеличение кинетической энергии исходных катион-радикалов не изменяет характер этих зависимостей, а следовательно, и механизм ионно-молекулярных реакций. Это также находится в согласии с данными по ионно-молекулярным реакциям в спиртах, полученными нами ранее в работе (¹¹).

Сведения о зависимости сечения ионно-молекулярных реакций от кинетической энергии первичных ионов в диапазоне от 0,04 до 0,3 эв приведены на рис. 1Б. Сечение ионно-молекулярной реакции в аммиаке с участием катион-радикалов NH_2^+ , колебательное возбуждение которых составляет 0,3 эв, падает с ростом кинетической энергии первичных катион-радикалов. При энергии фотонов 12,08 эв, когда колебательное возбуждение значительно больше, сечение ионно-молекулярной реакции также падает.

Однако для кетонов и спиртов сечение ионно-молекулярной реакции с ростом кинетической энергии сначала растет до 0,06—0,07 эв, а затем падает. В метаноле, например, такой характер зависимости сечений сохраняется для перехода атома водорода как от оксигруппы, так и от метильной группы. Отметим, что приведенные зависимости сечений реакции были получены для первичных ионов, колебательное возбуждение кото-

рых составляло для ацетальдегида 0,15 эв, ацетона 0,5 эв, а для метанола CH_3OD 0,2 эв. При увеличении энергии фотонов общий характер изменения сечения ионно-молекулярных реакций от кинетической энергии первичных ионов ацетальдегида, ацетона и метанола не меняется.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что для ионно-молекулярных реакций в кетонах и спиртах существенное значение имеет электронное взаимодействие, которое за время столкновения частиц обеспечивает присоединение атома водорода от молекулы к гетероатому катион-радикала, имеющему свободную валентность, без обмена по колебательным степеням свободы.

Ион-дипольное взаимодействие осуществляет ориентацию молекулы относительно катион-радикала, необходимую для перекрывания электронных оболочек сталкивающихся частиц в направлении перехода атома водорода.

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

Поступило
3 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов и др., Хим. высоких энергий, 3, 483 (1969).
² Е. Л. Франкевич, Кандидатская диссертация, М., 1957. ³ Л. В. Сумин, Сборник лекций I Всесоюз. школы по электронным и атомным столкновениям, Харьков, 1969, стр. 76. ⁴ J. L. Franklin et al., Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, Washington, 1969. ⁵ J. R. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966). ⁶ J. L. Franklin, M. A. Haney, J. Phys. Chem., 73, 2857 (1969). ⁷ В. К. Потапов, В. В. Сорокин, Хим. высоких энергий, 4, 556 (1970). ⁸ В. К. Потапов, ДАН, 183, 386 (1968). ⁹ W. A. Churka, M. E. Russell, J. Chem. Phys., 48, 1527 (1968). ¹⁰ В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ДАН, 111, 376 (1956). ¹¹ В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН, 192, 590 (1970).