

УДК 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Я. МЕЛЬНИКОВ, Н. В. ФОК

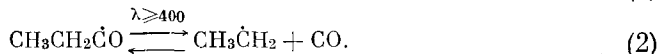
ФОТОЛИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ ПРИ 77° К

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 VI 1972)

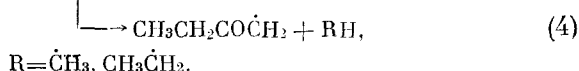
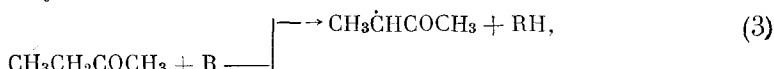
В настоящей работе методом э.п.р. с использованием у.-ф. спектроскопии и масс-спектрометрического анализа газовых продуктов (H_2 , CO , CH_4) исследован прямой и сенсibilизированный ароматическими соединениями (нафталин, трифениламин) фотолиз метилэтилкетона (МЭК) и метилизопропилкетона (МИПК) при 77° К. Следует отметить, что хотя фотохимические превращения алифатических кетонов, протекающие в газовой и жидкой фазе, детально исследованы (¹⁻³), механизм их фотолиза в твердой фазе в настоящее время является неизученным. В литературе (⁴⁻⁶) имеются отдельные сведения о прямом фотолизе кетонов при 77° К, однако они получены только с использованием метода э.п.р. и касаются в основном фотолиза ацетона.

Чистота использованных кетонов контролировалась спектрофотометрически и методом газо-жидкостной хроматографии и составляла не менее 99%. Облучение образцов, обезгаженных до давления 10^{-3} мм рт. ст., проводилось в кварцевых ампулах светом ртутной лампы ДРШ-500. Для выделения отдельных областей спектра использовались стеклянные светофильтры. Необходимо отметить, что алифатические кетоны при замерзании не образуют прозрачных стекол, а являются поликристаллическими образцами, в которых фотохимические процессы протекают преимущественно на поверхности. Запись спектров э.п.р. производилась на радиоспектрометре Е-3 фирмы «Varian». Запись у.-ф. спектров в отраженном свете производилась на модифицированном приборе «Unicam SP-800».

При облучении МЭК при 77° К светом $260 \leq \lambda \leq 380$ мк наблюдается спектр э.п.р., обусловленный в основном этильными радикалами $CH_3\dot{C}H_2$. На центральную часть спектра этильного радикала накладывается синглетная линия с g -фактором ($\sim 2,001$) меньшим g -фактора свободного электрона, которая принадлежит радикалам типа $R - \dot{C} = O$ (рис. 1, Ia). Наличие метана среди газовых продуктов служит доказательством образования при фотолизе метильных радикалов. Последующее облучение образца светом с $\lambda \geq 400$ мк приводит к уменьшению синглетной линии в спектре э.п.р. и одновременному увеличению компонент этильного и метильного радикалов, что связано с фотолизом радикалов типа $R - \dot{C} = O$ (⁷) (рис. 1, Ib)



Образующиеся при фотолизе алкильные радикалы могут вновь в темновом процессе реагировать с CO (^{8, 9}), приводя к появлению в спектре э.п.р. синглетной линии, принадлежащей радикалам типа $R - \dot{C} = O$, или прореагировать с молекулой кетона



При облучении МИПК при 77° К светом с $260 \leq \lambda \leq 380$ мμ наблюдается сложный спектр э.п.р. (рис. 1, IIa), который мы интерпретируем как наложение спектров следующих радикалов: октет компонент с расщеплением 22—23 э, принадлежащий радикалу $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$; септет компонент с расщеплением ~22 э, принадлежащий радикалу $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$; кватерт компонент, принадлежащий радикалу CH_3 и синглетная линия в центре спектра, принадлежащая радикалу типа $\text{R} - \dot{\text{C}} = \text{O}$. Последующее облучение образца светом с $\lambda \geq 400$ мμ приводит к уменьшению синглетной ли-

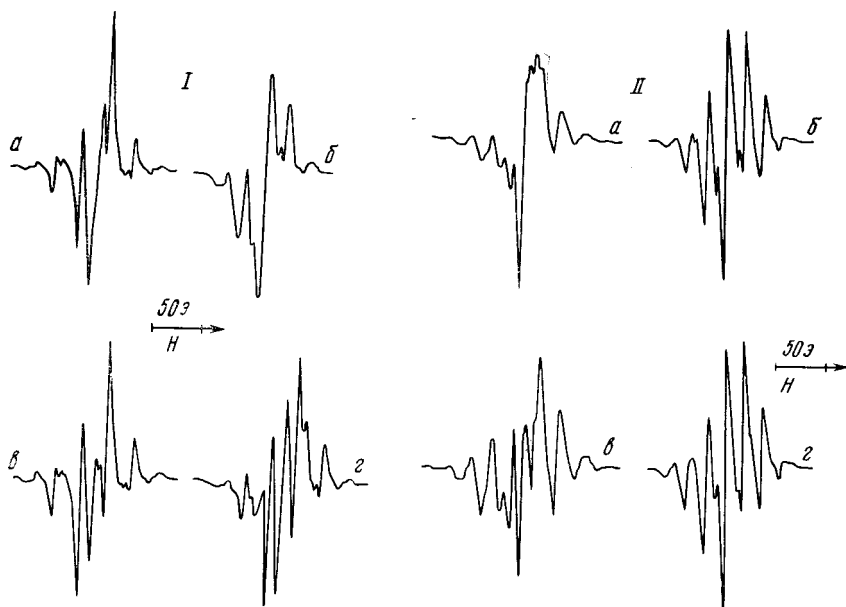
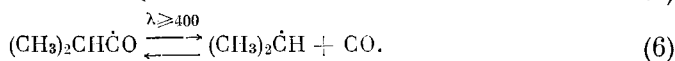
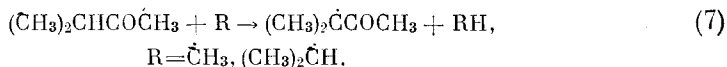


Рис. 1. Спектры э.п.р., наблюдающиеся при облучении МЭК (I) и МИПК (II) при 77° К. а — $260 \leq \lambda \leq 380$ мμ, б — то же в присутствии трифениламина (10^{-2} мол/л); в — $\lambda \geq 260$ мμ, г — то же в присутствии нафталина (10^{-2} мол/л)

нии в спектре э.п.р. и одновременному увеличению компонент, принадлежащих радикалам $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, что связано с фотолизом радикалов типа $\text{R} - \dot{\text{C}} = \text{O}$ (7) (рис. 1, IIв)

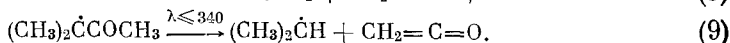
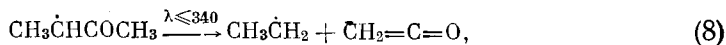


Образующиеся при фотолизе алкильные радикалы могут вновь реагировать с CO в темновом процессе (8, 9) или прореагировать с молекулой кетона, приводя преимущественно к появлению радикала $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.



При облучении МЭК и МИПК при 77° К светом с $260 \leq \lambda \leq 380$ мμ в присутствии трифениламина ($10^{-2} - 10^{-3}$ мол/л) в спектрах э.п.р. (рис. 1, Iб, IIб) наблюдается соответственно: квинтет линий с расщеплением ~22 э, принадлежащий радикалу $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$, а также этильные радикалы; септет линий с расщеплением ~22 э, принадлежащий радикалу $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Дополнительные исследования γ -облученных (доза 0,3—1,0 Мрад) образцов МЭК и МИПК показали, что радикалы $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COCH}_3$, преимущественно образующиеся при облучении, эффективно фотолизируются под действием света с $\lambda \leq 340$ м, приводя к появлению, соответственно, этильных и изопропильных радикалов (рис. 2), причем общее число свободных валентностей увеличивается на 25—30%.

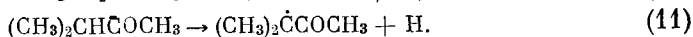
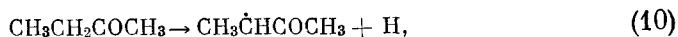


При исследовании γ -облученных образцов МЭК с использованием у.-ф. спектроскопии в отраженном свете было показано, что при облучении их светом с $\lambda \geq 320$ м исчезает полоса поглощения с максимумом в районе 315 м, которая, как мы считаем, относится к радикалу $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$. Эти данные достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными для спектра поглощения радикала CH_2COCH_3 при радиоллизе ацетона при 77° К⁽⁴⁾ и при импульсном фотоллизе ацетона в жидкой фазе⁽¹⁰⁾.

Фотолиз МЭК и МИПК при 77° К светом с $\lambda \geq 260$ м в присутствии нафталина (10^{-2} — 10^{-3} мол/л) приводит в основном к тем же радикалам, наблюдаемым в спектрах э.п.р. (рис. 1, I₂, II₂), что и фотолиз, sensibilizированный трифениламином. Имеющиеся различия в спектрах э.п.р. могут быть объяснены различием в спектрах поглощения использованных sensibilizаторов и соответственно их различным экранирующим действием в области поглощения радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COCH}_3$ и кетонов.

Анализ газовых продуктов позволил зафиксировать при прямом и sensibilizированном трифениламином и нафталином фотоллизе МЭК и МИПК водород, метан и окись углерода. Количество метана и окиси углерода превышало количество водорода и это отношение увеличивалось при увеличении времени фотолиза. Образование водорода было зафиксировано также при прямом и sensibilizированном фотоллизе ацетона. При последующем облучении образцов светом с $\lambda \geq 400$ м количество окиси углерода и метана в образцах увеличивается, что связано с протеканием реакции ((1), (2), (5), (6)).

Сопоставление данных, полученных методом э.п.р. и в результате анализа газовых продуктов, указывает на протекание в первичном акте прямого и sensibilizированного фотолиза отрыва слабейшего атома водорода от углеродного атома, находящегося в α -положении к карбонильной группе.



Образующиеся радикалы эффективно фотолизируются под действием света с $\lambda \leq 340$ м по реакции (8), (9). Увеличение числа свободных валентностей

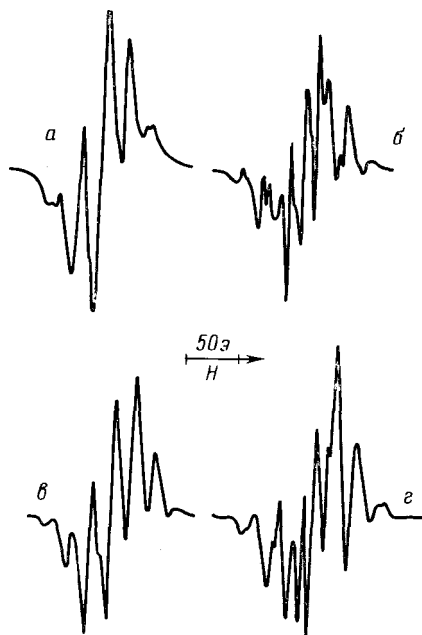
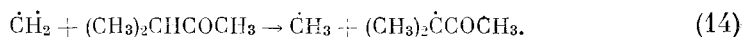
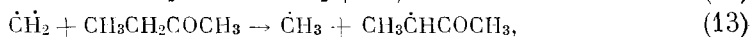


Рис. 2. Спектры э.п.р. γ -облученных (доза 1 Мрад) МЭК (а, б) и МИПК (в, г) при 77° К. а, в — $\lambda \geq 400$ м; б, г — $\lambda \geq 320$ м

при фотолизе радикалов связано, по-видимому, с фотолизом образующегося кетена.



Образование ацильных радикалов $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, наблюдающееся при прямом фотолизе, связано с вторичными реакциями (1), (2), (5), (6) алкильных радикалов и окиси углерода.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Калверт, Д. Питтс, Фотохимия, М., 1968, стр. 303. ² The Chemistry of the Carbonyl Group, 1, N. Y., 1966, p. 825. ³ J. C. Dalton, N. J. Turro, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 499 (1970). ⁴ Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, 40, № 3, 714 (1966). ⁵ В. И. Мальцев, ЖОХ, 3, № 3, 486 (1967). ⁶ J. Natta, K. Shikohara, Mol. Phys., 18, № 2, 279 (1970). ⁷ S. Noda, K. Fueki, Z. Kuri, J. Chem. Phys., 49, № 7, 3287 (1968). ⁸ C. Chachaty, A. Forchioni, J. chim. phys., 66, № 5, 929 (1968). ⁹ В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 4, № 5, 450 (1970). ¹⁰ M. Nakashima, E. Pauon, J. Phys. Chem., 75, № 44, 1910 (1971).