Доклады Академии наук СССР
1972. Том 206, № 1

УДК 541.14

ХИМИЯ

М. Я. МЕЛЬНИКОВ, Л. М. БАЙДЕР, Н. В. ФОК

ФОТОЛИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ПРИ 77° К

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 31 III 1972)

В данной работе методом э.п.р. с использованием масс-спектрометрического анализа газовых продуктов (H_2, CO, CH_4) исследован механизм прямого и сенсибилизированного ароматическими соединениями (трифениламин, нафталин) фотолиза алифатических альдегидов в твердой фазе при 77° К. Работы по фотолизу алифатических альдегидов в твердой фазе в литературе практически отсутствуют, хотя процессы эти хорошо изучены для газовой и жидкой фазы ([1, 2]).

Нами был изучен фотолиз при 77° К уксусного (УА), пропионового (ПА), изомасляного (ИМА), изовалерианового (ИВА) и триметилуксусного (ТМА) альдегидов. Чистота использованных соединений контролировалась спектрофотометрически и методом газо-жидкостной хроматографии и составляла не менее 99%. Концентрация сенсибилизаторов составляла 10^{-2}—10^{-3} мол/л. 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. Запись спектров э.п.р. производилась на радиоспектрометре Е-3 фирмы «Varian» (в отдельных случаях облучение производилось непосредственно в резонаторе прибора Е-3 или в криостате при повышенной температуре).

При исследовании зависимости скорости накопления радикалов от интенсивности света ($260 \leqslant \lambda \leqslant 380$ мμ) было установлено, что в исследованных системах имеют место двухквантовые сенсибилизированные ароматическими соединениями реакции.

Данные, полученные методом э.п.р., показывают, что прямой и сенсибилизированный ароматическими соединениями фотолиз алифатических альдегидов при 77° К приводит к одним и тем же радикальным продуктам. При облучении всех исследованных альдегидов светом с $260 \leqslant \lambda \leqslant 380$ мμ оказалось, что спектры э.п.р. идентичны и представляют собой синглетные линии (рис. 1) шириной 13—16 э и g-фактором ($\sim$2,001), меньшим g-фактора свободного электрона. Эти спектры естественно отнести к радикалам типа R—$\dot{C}$=O, образующихся при отрыве атома водорода от альдегидной группы.

$$RCHO \rightarrow R\dot{C}O + \dot{H}, \qquad (1)$$

R=CH_3, C_2H_5, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $(CH_3)_3C$.

Анализ газовых продуктов позволил зафиксировать при прямом и сенсибилизированном фотолизе альдегидов водород.

Таким образом, в отличие от процессов фотолиза алифатических альдегидов в газовой и жидкой фазе ([1, 2]), их прямой и сенсибилизированный фотолиз в твердой фазе сопровождается в первичном акте отрывом атома водорода от альдегидной группы.

Известно ([3–6]), что радикалы типа R—$\dot{C}$=O имеют полосы поглощения в длинноволновой области и при действии видимого света фотолизуются с образованием углеводородных радикалов. В настоящей работе также было обнаружено, что во всех альдегидах радикалы R—$\dot{C}$=O чувствительны к действию видимого света.

При действии света с $\lambda \geqslant 400$ мμ на радикалы типа R—Ċ=O в ПА, ИВА, ТМА в спектрах э.п.р. наблюдаются изменения, связанные с появлением соответствующих углеводородных радикалов (рис. 2 *б*, *г*, *д*):

$$CH_3CH_2\dot{C}O \rightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CO, \quad (2)$$

$$(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}O \rightarrow (CH_3)_2CH\dot{C}H_2 + CO, \quad (3)$$

$$(CH_3)_3C\dot{C}O \rightarrow (CH_3)_3\dot{C} + CO. \quad (4)$$

В случае ИМА последующее облучение образца светом с $\lambda \geqslant 400$ мμ приводит к превращению радикала $(CH_3)_2CH\dot{C}O$ в основном в радикал $(CH_3)_2\dot{C}CHO$ (рис. 2*в*), спектр э.п.р. которого представляет собой септет с расщеплением между компонентами ~20 э и соотношением интенсивностей, близким к биноминальному.

В литературе ([7]) есть данные о возможности изомеризации радикалов типа R—Ċ=O, однако анализ газо-

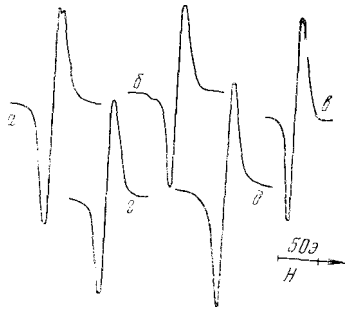

Рис. 1. Спектры э.п.р. после действия света с $260 \leqslant \lambda \leqslant 380$ мμ при 77° К. *а* — УА, *б* — ПА, *в* — ИМА, *г* — ИВА, *д* — ТМА

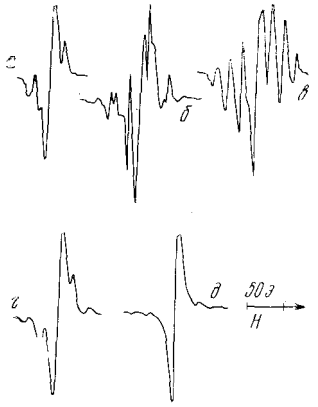

Рис. 2. Спектры э.п.р., полученные при последующем действии света с $\lambda \geqslant 400$ мμ. *а* — УА, *б* — ПА, *в* — ИМА, *г* — ИВА, *д* — ТМА

вых продуктов в ИМА показал наличие в образцах окиси углерода, количество которой увеличивалось при последующем облучении светом с $\lambda \geqslant 400$ мμ. Таким образом, в ИМА протекает фотолиз радикала $(CH_3)_2CH\dot{C}O$ с образованием радикала $(CH_3)_2\dot{C}H$, который вступает в реакцию с молекулой альдегида, приводя к образованию радикала $(CH_3)_2\dot{C}CHO$.

В случае УА при последующем облучении образца в резонаторе э.п.р. спектрометра светом с $\lambda \geqslant 400$ мμ в спектре были зафиксированы метильные радикалы $\dot{C}H_3$, которые быстро гибнут в поликристаллической матрице. При исследовании *X*-облученных растворов CH_3J в УА (соотношение CH_3J/УА изменялось от 9 : 1 до 1 : 9 по объему) в спектре э.п.р. наблюдается синглетная линия с *g*-фактором (~2,001), принадлежащая радикалу $CH_3\dot{C}O$. Это указывает на то, что реакция метильных радикалов с атомом водорода в альдегидной группе является основным процессом, приводящим к их гибели:

$$CH_3J + e^- \rightarrow \dot{C}H_3 + J^-, \quad (5)$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_3\dot{C}O + CH_4. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что ни в одном из исследованных альдегидов не удается полностью фотолизовать радикал R—C=O. По-видимому, это связано с реакцией алкильного радикала с атомом водорода в альдегидной группе, а также с протеканием обратной реакции присоединения молекулы CO к углеводородному радикалу ([4–6]).

В УА и ПА, так же как и в ИМА, алкильные радикалы, образующиеся при фотолизе радикалов $R-\dot{C}=O$, помимо реакции с атомом водорода в альдегидной группе могут отрывать атом водорода от углеродного атома, находящегося в α-положении по отношению к карбонильной группе (рис. 2 *а*, *б*):

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2CHO, \quad (7)$$

$$CH_3\dot{C}H_2 + CH_3CH_2CHO \rightarrow C_2H_6 + CH_3\dot{C}HCHO. \quad (8)$$

При этом с повышением температуры в определенном интервале и одновременным облучением светом $\lambda \geqslant 400$ мμ эти реакции становятся преобладающими (рис. 3 *а*, *б*). Спектр э.п.р. образующегося в ПА радикала $CH_3\dot{C}HCHO$ представляет собой квинтет линий с расщеплением между компонентами ~20 э и соотношением интенсивностей, близким к биноминальному (спектр э.п.р. образующегося в УА радикала $\dot{C}H_2CHO$ не удается получить в чистом виде).

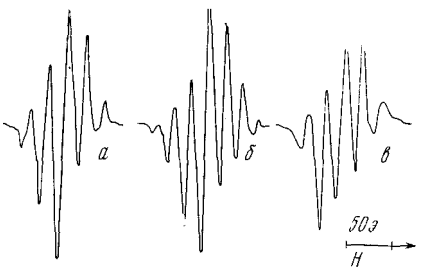

Рис. 3. Спектры э.п.р., полученные при последующем действии света с $\lambda \geqslant 400$ мμ при повышенной температуре. *а* — ПА при 108° К, *б* — ИМА при 97° К, *в* — ИВА при 113° К

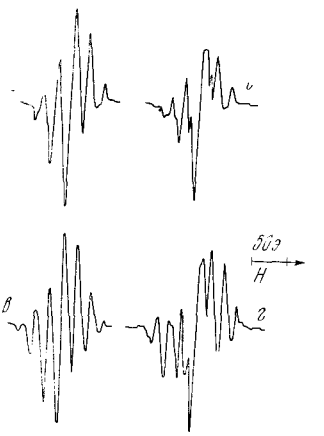

Рис. 4. Спектры э.п.р. до (*а*, *в*) и после (*б*, *г*) облучения светом $\lambda \geqslant 320$ мμ (4 мин.). *а*, *б* — ПА, *в*, *г* — ИМА

В ИВА и ТМА образующиеся при фотолизе алкильные радикалы не вступают в подобные реакции. При повышении температуры и одновременном облучении светом $\lambda \geqslant 400$ мμ в ИВА наблюдается спектр э.п.р. изобутильного радикала, представляющий собой квинтет линий с расщеплением ~20 э и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 2 : 1 (рис. 3 *в*).

Радикалы отрыва атома водорода от углеродного атома, находящегося в α-положении к карбонильной группе, образующиеся в ПА и ИМА, фотолизируются под действием света с $\lambda \leqslant 340$ мμ, приводя к появлению в спектре э.п.р. компонентов соответствующих алкильных радикалов. Фотолиз не сопровождается заметным изменением числа свободных валентностей и протекает, по-видимому, по следующему механизму:

$$CH_3\dot{C}HCHO \rightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CO, \quad (9)$$

$$(CH_3)_2\dot{C}CHO \rightarrow (CH_3)_2\dot{C}H + CO. \quad (10)$$

Вероятно, что подобный процесс протекает и в УА:

$$\dot{C}H_2CHO \rightarrow \dot{C}H_3 + CO. \quad (11)$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Калверт, Д. Питтс, Фотохимия, М., 1968, стр. 294. [2] The Chemistry of the Carbonyl Group, 1, N. Y., 1966, p. 825. [3] S. Noda, K. Fueki, Z. Kuri, J. Chem. Phys., 49, № 7, 3287 (1968). [4] G. Chachaty, A. Forchioni, J. chim. phys., 66, № 5, 929 (1969). [5] В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Хим. высоких энергий, 4, № 5, 450 (1970). [6] В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Хим. высоких энергий, 5, № 5, 476 (1971). [7] J. Hama, K. Shikohara, Mol. Phys., 18, № 2, 279 (1970).