

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Ф. СУХОВ, Н. А. СЛОВОХОТОВА, Л. С. БОРШАГОВСКАЯ,  
А. А. КАРАТУН, А. Н. ПАНКРАТОВ

### ОБ ОБРАЗОВАНИИ ИОНОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАДИОЛИЗЕ ИЗОПРОПИЛХЛОРИДА

(Представлено академиком И. В. Петрановым-Сокловым 23 VII 1974)

Ранее <sup>(1)</sup> нами было обнаружено, что под воздействием ионизирующего излучения при низких температурах на некоторые алкилхлориды в них образуются продукты, которые характеризуются интенсивным поглощением в области 2000—2600 см<sup>-1</sup>, причем эти продукты устойчивы при температуре не выше 100—150° К, т. е. в области, в которой еще не происходит размораживания подвижности исследуемых молекул. Было высказано предположение, что этими продуктами могут быть карбониевые непарамагнитные ионы, образующиеся в результате гетеролитического распада исходной молекулы по связи С—Cl.

Для доказательства этого предположения мы попытались получить эти же ионы действием хлористого водорода на изопропилхлорид (ИПХ) при низких температурах. Поскольку известно <sup>(2)</sup>, что хлористый водород является эффективным агентом, вызывающим образование карбониевых ионов из хлорпроизводных, мы исследовали и.-к. спектры образцов, полученных перекоденсацией на холодную поверхность заранее приготовленной смеси ИПХ с HCl. Было обнаружено, что максимум полосы поглощения хлористого водорода, растворенного в ИПХ при 80° К, находится при 2680 см<sup>-1</sup>, а ее полуширина составляет 80 см<sup>-1</sup>. Разогревание образца до 160° К ведет к исчезновению в спектре полосы при 2680 см<sup>-1</sup> и появлению полосы с максимумом при 2550 см<sup>-1</sup> и полушириной 160 см<sup>-1</sup>, при этом по спектру видно, что ИПХ кристаллизуется. В спектре указанной смеси при 80° К кроме полосы при 2680 см<sup>-1</sup> возникает широкая ( $\Delta\nu_{1/2}=200$  см<sup>-1</sup>) полоса с максимумом при 2450 см<sup>-1</sup>. Кроме того, одновременно с полосами 2550 и 2450 см<sup>-1</sup> в спектре появляется полоса при 740 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о возникновении ионов HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> <sup>(3)</sup>. Высокая стабильность этого иона создает условия для стабилизации карбониевого иона, который образуется, очевидно, в результате реакции:



В зависимости от того, в каком фазовом состоянии находится ИПХ, карбониевому иону (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>+</sup> соответствуют полосы 2450 или 2550 см<sup>-1</sup>.

В связи с этим, мы по ранее описанной методике провели облучение и измерили и.-к. спектры ИПХ в стеклообразном (сразу после перекоденсации на охлажденную поверхность) и в кристаллическом (после кристаллизации стеклообразного образца при температуре на 5—10° ниже точки плавления) состояниях. При облучении ИПХ в стеклообразном состоянии в его спектре возникает очень широкая ( $\Delta\nu_{1/2}=320$  см<sup>-1</sup>) полоса поглощения с максимумом при 2300—2400 см<sup>-1</sup>, а облучение кристаллического ИПХ ведет к появлению в его спектре более узкой ( $\Delta\nu_{1/2}=50$  см<sup>-1</sup>) полосы с максимумом при 2550 см<sup>-1</sup>. Если кристаллизацию образца ИПХ прервать в самом начале, быстро охладив его, облучение приводит к появлению в спектре полосы с максимумом при 2680 см<sup>-1</sup> и полушириной

100 см<sup>-1</sup>. Сравнивая приведенные результаты, можно сделать заключение о том, что полосы 2300 и 2550 см<sup>-1</sup> в облученном ИПХ относятся к изопротильному карбониевому иону (СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СН<sup>+</sup>.

Однако образованием таких ионов нельзя объяснить исключительно высокую наблюдаемую интенсивность рассматриваемых полос и зависимость их интенсивности от дозы облучения. Зависимость от дозы облучения, приведенная на рис. 1, резко отличается от обычного характера накопления ионов (или радикалов) при радиоллизе (4). Интенсивность полосы 2300 см<sup>-1</sup> в спектре облученного стеклообразного ИПХ возрастает почти с постоянной скоростью вплоть до поглощенной дозы 700 Мрад. При дозе 1000 Мрад интегральная интенсивность этой полосы в спектре достигает 2 · 10<sup>5</sup> см<sup>-2</sup> и превышает суммарную интегральную интенсивность всех остальных полос

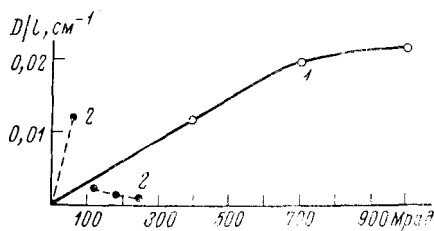


Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $D$  полос поглощения при 2300 см<sup>-1</sup> (1), 2550 см<sup>-1</sup> (2) в спектрах облученного стеклообразного и кристаллического изопротилхлорида, соответственно

ИПХ в спектральной области от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. По этой интенсивности можно оценить концентрацию накопленных в образце частиц. Если принять максимально возможный коэффициент поглощения, рассчитанный в предположении о полном разделении заряда у связи С—Н в карбониевом ионе, получается, что концентрация ионов в образце должна составлять не менее 10 мол. %. О стабилизации ионов в таких концентрациях при 77° К сведений в литературе мы не нашли.

Из теории электролитов известно (5), что в растворителях с небольшой диэлектрической постоянной ионы растворенного вещества часто ассоциированы в тройники, квадруполь и т. д. Такая ассоциация ионов приводит к выигрышу энергии, который сравним в предельном случае (для полного кристалла) с энергией химической связи. Если предположить, что ИПХ может распадаться на ионы СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> и СI<sup>-</sup>, которые могут образовывать ассоциаты различной величины, то рассчитанная энергия образования их в вакууме равна: для диполя 2,8, для квадруполья 1,8, для октуполья 1,3, для бесконечного кубического кристалла 0,3 эв. Следовательно, с энергетической точки зрения существенно выгоднее образование ассоциатов ионов размером не менее октуполья. Принимая это во внимание, можно выдвинуть предположение, что в определенных условиях одним из основных процессов радиолиза некоторых галогенпроизводных может быть образование ассоциатов ионов (областей), построенных подобно ионным кристаллам, в результате согласованного гетеролитического распада связей С—Х-группы соседних молекул.

На основе этого предположения можно объяснить необычно высокую концентрацию ионов, образующихся при облучении ИПХ и зависимость их накопления в процессе облучения. Когда ионы возникают группами, образуя полностью ионизированные области, накопление их в облучаемом веществе должно происходить до более высоких концентраций, ибо если процесс рекомбинации характеризуется некоторым минимальным расстоянием между рекомбинирующими частицами или областями, то их предельная концентрация будет увеличиваться с ростом числа ионов в области.

С точки зрения выдвинутого предположения сильное различие хода радиолиза стеклообразного и кристаллического ИПХ может быть обусловлено различием в структуре и размерах ионизированных областей. В кристаллическом и аморфном образцах условия, необходимые для осуществления миграции энергии, сильно различаются. Если в силу каких-либо причин в облучаемом кристаллическом ИПХ произойдет нейтрализация пары ионов, то в регулярно построенной ионизированной области это повлечет

за собой нейтрализацию всех ионов в области. При облучении до доз 80—90 Мрад расстояние между областями достигает такого предела, при котором энергия, выделившаяся при нейтрализации ионов в одной из областей, может промигрировать по кристаллической решетке к соседней области, инициируя в ней также реакцию нейтрализации. В результате в облучаемом образце протекает реакция нейтрализации взрывного типа, которая приводит к резкому уменьшению количества ионов, а, следовательно, интенсивности полосы  $2550\text{ см}^{-1}$  в спектре, и наблюдаемому при этом частичному испарению и аморфизации образца. В стеклообразном ИПХ менее регулярная структура ионизированных областей должна препятствовать протеканию реакции по области, а вследствие малой вероятности миграции энергии по стеклообразной матрице реакция не может распространяться с такой же скоростью, как в кристаллическом ИПХ. Можно себе представить также, что взрывная реакция в кристаллическом ИПХ происходит в силу того, что в нем накапливается большая концентрация ионов, чем в стеклообразном, так как образование ионизированных областей в этом случае энергетически выгоднее и, возможно, они имеют большие размеры, чем в стеклообразном образце. Можно предположить, что в последнем случае области ионизации имеют сильный разброс по размерам и по взаимному расположению, поэтому взрывная реакция не распространяется на весь образец.

Предположение об образовании ионизированных областей согласуется с наблюдаемой шириной полос поглощения. Возникновение в образце областей, резко различающихся по свойствам, фактически означает образование новой фазы, которая обладает очень сильным поглощением в инфракрасной области спектра. Как известно (<sup>6-8</sup>), и.к. спектр мелкодисперсных образцов, имеющих сильное поглощение, определяется явлениями отражения, поглощения, а также ориентацией, размерами и формой частиц. Исходя из этого, очень большая полуширина полосы  $2300\text{ см}^{-1}$  в спектре облученного стеклообразного ИПХ свидетельствует о широком распределении ионизированных областей по размерам и по взаимному расположению. В спектре облученного кристаллического ИПХ полуширина полосы  $2550\text{ см}^{-1}$  гораздо меньше, что, вероятно, связано с тем, что соответствующие ей области ионизации имеют примерно одинаковые размеры и более регулярное строение. Из сказанного следует, что форма полосы в облученном ИПХ должна сильно зависеть от структуры образца и, следовательно, от условий его приготовления. Эта зависимость в действительности наблюдается. В различных опытах со стеклообразным ИПХ мы наблюдали изменение положения максимума полосы поглощения от  $2200$  до  $2400\text{ см}^{-1}$ , а в кристаллическом — от  $2545$  до  $2570\text{ см}^{-1}$ .

Если высказанное предположение справедливо, то увеличение среднего расстояния между молекулами алкилхлорида должно привести к повышению энергии образования ионов в областях, что может изменить направление радиационно-химического превращения. С целью проверки этого следствия мы облучили образец, приготвленный переконденсацией смеси ИПХ (1 часть) с Ag (6 частей) на поверхность германия при температуре  $25^\circ\text{ К}$ . В спектре облученного образца наблюдалась новая полоса с частотой  $2680\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса обусловлена поглощением хлористого водорода, так как именно при этой частоте поглощает HCl, растворенный в ИПХ. Из этого следует, что при нарушении сплошности образца основным процессом радиолитического становится реакция дегидрохлорирования. С этой точки зрения становятся понятными результаты, полученные при облучении ИПХ, кристаллизация которого прервана в самом начале быстрым охлаждением. Такой образец видимо имеет сильные внутренние напряжения или, возможно, микротрещины за счет уменьшения объема закристаллизованных областей. При облучении такого образца они препятствуют образованию ионизированных областей и главной реакцией радиолитического становится дегидрохлорирование.

Предположение о возникновении во время облучения ИПХ ионизированных областей объясняет непонятный, на первый взгляд, факт отсутствия в его спектре поглощения полосы хлористого водорода, тогда как пропилен образуется в этих условиях в заметных количествах. По-видимому, реакция отщепления хлористого водорода при облучении ИПХ происходит согласованно с гетеролитическим распадом соседних молекул по схеме:



Подтверждением этой схемы служит появление в спектрах облученных образцов полосы, относящейся к аниону  $\text{HCl}_2^-$ , с максимумом при  $740 \text{ см}^{-1}$ , а в облученных дейтерированных производных ИПХ  $\text{CH}_3\text{CDClCH}_3$  и  $\text{CD}_3\text{CHClCD}_3$  полосы при  $560 \text{ см}^{-1}$ .

Мы благодарим профессора Н. Ф. Бакеева за постоянную поддержку и интерес к работе, А. Г. Котова и Б. В. Котова за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

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

Поступило  
3 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Химия высоких энергий, т. 5, 364 (1971). <sup>2</sup> М. Е. Пич, Т. Ваддингтон, В сб.: Неводные растворители, М., 1971, стр. 80. <sup>3</sup> J. C. Evans, G. Y. S. Lo, J. Phys. Chem., v. 70, 11 (1966). <sup>4</sup> С. Я. Швейцкий, Механизм радиационно-химических реакций, М., 1968. <sup>5</sup> Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, 1963. <sup>6</sup> А. Пуле, Ж.-П. Матье, Колебательные спектры и симметрия кристаллов, М., 1973, стр. 286. <sup>7</sup> Д. Даус, В сб.: Физика и химия твердого состояния органических соединений, М., 1967. <sup>8</sup> D. Fox, R. M. Hechter, J. Chem. Phys., v. 41, 1125 (1964).