

А. К. МАЛЬЦЕВ, Н. Д. КАГРАМАНОВ, О. М. НЕФЕДОВ

**ПРЯМОЕ И.К. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО
ДЕСОРБЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ У.-Ф. ОБЛУЧЕНИИ
ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ВАКУУМЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 19 VI 1975)

Известно, что на поверхности твердых веществ, облучаемых у.-ф. светом, образуются свободные радикалы, которые могут быть идентифицированы с помощью э.п.р. спектроскопии образцов. Анализ продуктов фотодеструкции, выделяющихся в газовую фазу, проводят обычно масс-спектроскопически или хроматографически. Однако до настоящего времени не доказана возможность десорбции с облучаемой поверхности в газовую фазу свободных радикалов и обнаружения их в виде незаряженных частиц.

С целью установления принципиальной возможности десорбции подобных свободнорадикальных частиц нами использован новый подход, основывающийся на применении метода матричной изоляции, который является эффективным средством стабилизации и накопления нестабильных молекул из газовой фазы ⁽¹⁻⁶⁾.

Для проведения настоящего исследования высоковакуумный фотохимический реактор был непосредственно присоединен к оптическому гелиевому криостату (рис. 1), описанному ранее ⁽⁷⁾. В качестве объектов были выбраны кристаллические ртутьорганические соединения, содержащие тригалометильную группу и поглощающие в области 2000—3000 Å, — $\text{CF}_3\text{HgOCOF}_3$, $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$, CCl_3HgCl и $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$ *. Вещества были очищены перекристаллизацией, а затем вакуумной возгонкой, отсутствие примесей в них показано масс-спектрометрически.

Навеску (20—30 мг) вещества, подлежащего фотолизу, испаряли в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. из ампулы (рис. 1, 1), получая при этом слой толщиной 10—100 м на поверхности кварцевой мишени (4), охлаждаемой изнутри потоком холодного газообразного азота. Затем с помощью шлифа мишень поворачивали на 180° и, поддерживая ее температуру постоянной, облучали через внешнее окно (3) реактора сфокусированным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000.

Продукты фотодеструкции, выделяющиеся в высоком вакууме из облучаемого вещества, практически без соударений достигали криостата, где конденсировались на окне из КВг (7), которое было охлаждено жидким гелием до 8—10° К. Одновременно через линию (8) подавали поток аргона (2—3 мол/час), что позволяло изолировать и накопить стабильные и нестабильные молекулы в твердой аргоновой матрице. Идентификацию частиц проводили по их и.-к. спектрам, для чего криостат был установлен на оптической оси и.-к. спектрометра UR-20.

Из данных и.-к. спектров было найдено, что состав десорбировавшихся продуктов фотолиза зависит от температуры, при которой проводилось облучение. Фотолиз трихлорметильных производных RHgCCl_3 при температурах ниже -10° приводил исключительно к стабильным продуктам — CCl_4 , C_2Cl_6 и C_2Cl_4 — в согласии с результатами, полученными нами ра-

* Выражаем благодарность Б. Л. Дяткину и Б. И. Мартынову за предоставление образцов $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ и $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$.

нее (⁸). При облучении обоих трифторацетатов ниже -50° также были идентифицированы только стабильные молекулы CO_2 , C_2F_6 и $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, а в случае фотолиза $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$, кроме того, и $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$.

Лишь при проведении облучения RNgCCl_3 выше температуры -10° мы наблюдали в и.-к. спектрах матрично-изолированных продуктов фотолиза полосы при 898 см^{-1} , совпадающую с частотой ν_3 свободного радикала CCl_3 (²). Подобным образом при фотолизе RNgOCOCF_3 выше -50° в спектре появились полосы, соответствующие радикалу CF_3 : 702 см^{-1} , ν_2 ; 1084 см^{-1} , ν_1 ; 1205 см^{-1} , $\nu_2+\nu_4$; 1249 см^{-1} , ν_3 (²). Наиболее интенсивные спектры радикалов были получены при температурах облучения от -10°

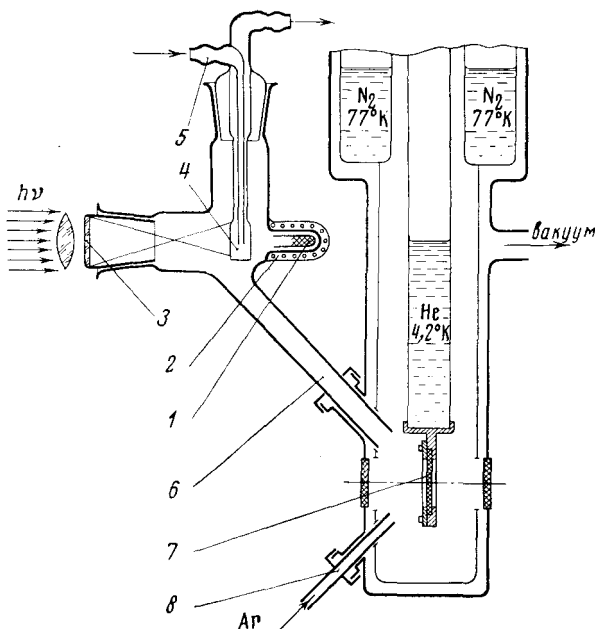


Рис. 1. Схема установки. 1 — ампула с исходным веществом; 2 — испаритель; 3 — окно для облучения; 4 — мишень для осаждения пленки вещества; 5 — охлаждение газобразным азотом; 6 — ввод для продуктов фотолиза; 7 — охлаждаемое гелием окно из KBr; 8 — ввод для матричного газа (Ar)

до $+5^\circ$ для RNgCCl_3 , от -50 до -30° для $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ и от -50 до $+10^\circ$ для $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$. При более высоких температурах наблюдалось частичное испарение исходных соединений, что приводило к появлению их полос поглощения в спектрах продуктов реакции. В этих условиях можно было допустить образование свободных радикалов CF_3 и CCl_3 за счет фотодиссоциации исходных молекул в газовой фазе. Чтобы оценить вероятность такого процесса, были поставлены контрольные опыты в специальном реакторе с обогреваемыми стенками, где моделировалось у.-ф. облучение в условиях молекулярного потока. Однако даже при давлении паров исследуемых соединений в реакторе вдвое большем, чем в реальном эксперименте, фоторазложения их в газовой фазе не наблюдалось. Следовательно, идентифицированные радикалы CF_3 и CCl_3 образовывались на облучаемой поверхности твердых образцов.

На рис. 2 представлена часть и.-к. спектра в области валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$, где полоса радикала CCl_3 при 898 см^{-1} является наиболее интенсивной. Контур этой полосы, обусловленный поглощением частиц CCl_3 с различными комбинациями природных изотопов хлора, соответствовал данным (⁴), что доказывает сделанное отнесение к колебанию ν_3 . В области валентных колебаний $\text{C}-\text{F}$ в спектре продуктов фотолиза соединения $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ (рис. 3, а), помимо полос частично испарившегося

исходного соединения (1101, 1111, 1138, 1175, 1183 и 1225 см^{-1}), а также полос стабильных продуктов фотолиза (1101 и 1144 см^{-1} для $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ и 1111, 1242 см^{-1} для C_2F_6), присутствуют три полосы поглощения радикала CF_3 (1084, 1205 и 1249 см^{-1}).

Спектральные полосы CF_3 и CCl_3 резко отличаются от всех остальных полос по характеру изменения их интенсивности при отогреве инертной матрицы до температуры начала диффузии в ней, приводящей к взаимодействию и гибели свободнорадикальных частиц. Так, спектры продуктов фотолиза $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ после нагревания матрицы аргона от 10 до 35–40° К показывают относительное ослабление (рис. 3, б) и далее полное исчезновение (рис. 3, в) полос 1084, 1205 и 1249 см^{-1} и таким путем подтверждают их принадлежность радикалу CF_3 . Аналогичный эксперимент

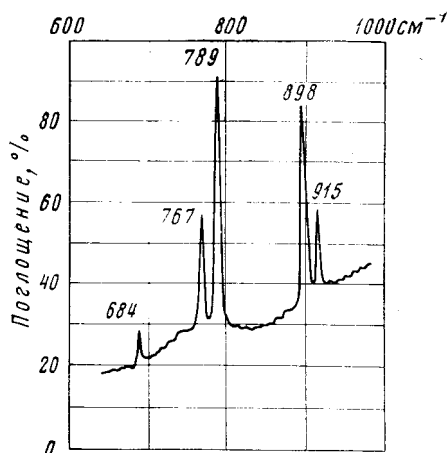


Рис. 2

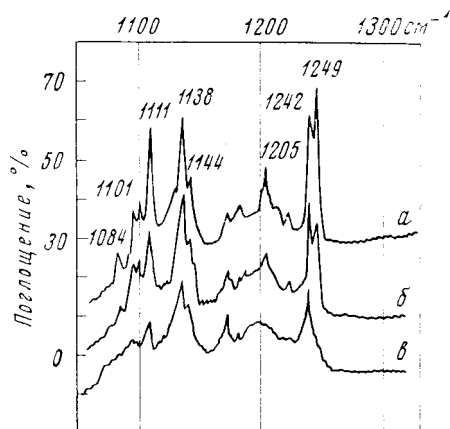


Рис. 3

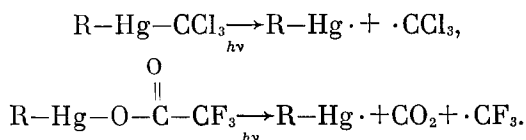
Рис. 2. И.-к. спектр продуктов фотолиза CCl_3HgCl в матрице Ar при 10° К: 684 см^{-1} (C_2Cl_6), 767 (CCl_4), 789 (CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6), 898 (CCl_3), 915 (C_2Cl_4)

Рис. 3. И.-к. спектр продуктов фотолиза $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ в матрице Ar . а — при температуре матрицы 10° К; б — после нагревания матрицы от 10 до 35° К; в — после нагревания матрицы до 40° К (шкала на оси ординат относится к спектру а, спектры б и в сдвинуты по ординате)

по отогреву матрицы с продуктами фотолиза RHgCCl_3 также обнаружил более быстрое уменьшение интенсивности полосы при 898 см^{-1} по сравнению с другими спектральными полосами, указывая, что она относится к нестабильной частице CCl_3 .

Представленные данные доказывают принципиальную возможность десорбции свободных радикалов CF_3 и CCl_3 и спектроскопической регистрации их в виде незаряженных частиц.

Десорбцию облегчает избыток энергии, которым должны обладать «горячие» фрагменты после поглощения кванта у.-ф. света (120 ккал/эйнштейн) исходной молекулы и последующей диссоциации в ней связи $\text{Hg}-\text{C}$ (30–50 ккал/моль). Однако наряду с десорбцией радикалов происходит их частичная рекомбинация, о чем говорит образование C_2F_6 и $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ при фотолизе $\text{CF}_3\text{HgOCOCF}_3$ и образование C_2Cl_6 при фотолизе RHgCCl_3 , а также отрыв атома хлора радикалом CCl_3 с образованием CCl_4 . Таким образом, механизм фоторазложения изученных соединений включает в качестве первой стадии отщепление тригалометильных радикалов:



В свою очередь, конечные стабильные продукты образуются путем вторичных реакций радикалов CF_3 и CCl_3 , протекающих преимущественно при низкой температуре. При температурах выше указанных граничных значений (-50° для CF_3 и -10° для CCl_3) свободные радикалы обладают достаточной энергией для перехода в газовую фазу, и скорость их десорбции становится существенно выше скоростей различных реакций на поверхности.

Обнаруженное и доказанное приведенными результатами явление десорбции свободных радикалов с облучаемой поверхности твердых веществ может представить интерес для понимания процессов фотодеструкции различных материалов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Current, J. K. Burdett, J. Phys. Chem., v. 73, 3504 (1969). ² A. Snelson, High Temp. Sci., v. 2, 70 (1970). ³ А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 199. ⁴ A. K. Maltsev, R. G. Mikaelian et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., v. 68, 3238 (1971). ⁵ A. M. Bass, D. E. Mann, J. Chem. Phys., v. 36, 3501 (1962). ⁶ V. E. Bondybeu, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., v. 56, 3832 (1972). ⁷ А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, Приб. и техн. эксп., № 1, 249 (1971). ⁸ А. К. Мальцев, Н. Д. Каграманов, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1993. ⁹ L. Andrews, J. Chem. Phys., v. 48, 972 (1968).