

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том АІХ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1967

УДК 66.095.26+678.55

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА**

E. И. Финкельштейн

Для ряда мономеров предложен радикальный механизм твердофазной фотополимеризации, причем одним из аргументов в пользу такого механизма является полимеризация этих мономеров в твердой фазе под действием УФ-света. На основании величины потенциала ионизации в газовой фазе делается вывод, что ионизация мономера в твердой фазе под действием УФ-света невозможна [1, 2]. Однако в ряде работ было показано значительное понижение потенциалов ионизации различных веществ при переходе их из газовой фазы в конденсированную [3—5]. В связи с этим интересно оценить уменьшение потенциала ионизации какого-либо мономера, полимеризующегося в твердой фазе под действием УФ-излучения, при переходе его из газовой фазы в кристаллическую. В качестве примера для расчета выбран ацетальдегид, кристаллическая структура которого и потенциал ионизации в газовой фазе известны [6, 7] и который полимеризуется в кристаллическом состоянии после облучения УФ-светом [8].

Разность между потенциалом ионизации в газовой фазе (I_g) и потенциалом ионизации в кристалле при 77° К (I_k) ($I_g - I_k$) можно определить, сравнивая процесс прямой ионизации молекулы в кристалле ($M \xrightarrow{h\nu} M_{\text{сольв}}^+ + e_{\text{сольв}}$) с процессом, в котором: 1) $n + 1$ молекул мономера сублимируются из кристалла с затратой энергии сублимации E_c ; 2) в газовой фазе происходит ионизация одной молекулы, на что затрачивается энергия I_g ; 3) вокруг положительного иона образуется сольватная оболочка, что сопровождается энергетическим эффектом $E'_{\text{сольв}}$; 4) сольватный комплекс и электрон вводятся в кристалл; при этом предполагается, что: а) электрон захватывается какой-либо ловушкой (энергетический эффект равен сродству ловушки к электрону, E_A) и полученный анион сольватируется; б) сольватная оболочка захваченного электрона идентична сольватной оболочке положительного иона и соответствующие энергетические эффекты равны, т. е. $E_{\text{сольв}} = 2E'_{\text{сольв}}$; в) сольватированные заряды поляризуют молекулы сольватных оболочек (энергетический эффект E_1^n); г) происходит поляризация кристалла вокруг сольватных оболочек, сопровождающаяся выделением энергии E_2^n , д) дезориентация молекул сольватных оболочек относительно кристаллической решетки связана с затратой энергии E_d ; остальные эффекты, рассмотренные в [9], либо малы, либо взаимно компенсируются.

Таким образом:

$$(I_g - I_k) = (n + 1)E_c + E_{\text{сольв}} + 2E_1^n + 2E_2^n - 2nE_d + E_A.$$

Здесь n — число молекул в сольватной оболочке, равное координационному числу кристаллической решетки.

Рассмотрим каждый энергетический эффект отдельно:

I.

$$E_c = \Delta H_c - RT,$$

где ΔH_c — теплота сублимации молекулы ацетальдегида из кристалла при температуре T° К.

$$\Delta H_c = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{тв}} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{ж}} dT - \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{г}} dT,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления; $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота испарения при температуре кипения: $c_{P, \text{тв}}$, $c_{P, \text{ж}}$ и $c_{P, \text{г}}$ — теплоемкости твердого, жидкого и газообразного ацетальдегида при постоянном давлении соответственно; $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения ацетальдегида соответственно, $^\circ$ К. $\Delta H_{\text{пл}} = 0,77 \text{ ккал/моль}$ [10]; $\Delta H_{\text{исп}} = 5,83 \text{ ккал/моль}$ [11]. Сумму

$$\int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{тв}} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{ж}} dT$$

можно определить методом графического интегрирования, используя данные о теплоемкости ацетальдегида, приведенные в работах [10] и [12]. Полученная величина составляет 5,3 ккал/моль.

Для расчета величины

$$\int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{P, \text{г}} dT$$

воспользуемся формулой температурной зависимости теплоемкости газообразного ацетальдегида при нулевом давлении [13]:

$$c_{P, \text{г}}^0 = 5,91 + 26,59 \cdot 10^{-3} T - 6,07 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Интегрируя, получим 1,9 ккал/моль. Таким образом, $\Delta H_c = 0,77 + 5,83 + 1,90 = 10,0 \text{ ккал/моль}$, $E_c = 9,86 \text{ ккал/моль} = 0,425 \text{ эв/молекула}$.

II. $E_{\text{сольв}}$ равна сумме энергий взаимодействия иона с молекулами сольватной оболочки, определяемых электростатическим ион-дипольным взаимодействием [9, 14]

$$E = \frac{e\mu}{r_1^2},$$

где e — заряд электрона; μ — дипольный момент, равный для ацетальдегида 2,7 D [15]; r_1 — расстояние между центром иона и центром диполя.

Принимаем, что центр положительного иона ацетальдегида находится на атоме углерода карбонильной группы. Координационное число кристаллического ацетальдегида равно 12 [6], а длину диполя можно принять равной 1,25 Å. Находим, используя приведенные в работе [6] данные, расстояние между центром диполя каждой молекулы сольватной оболочки и центром иона. В сольватной оболочке молекулы ориентированы так, что прямые, совпадающие с направлением диполей, проходят через центр иона. Используя полученные значения расстояний, находим что энергия, выделяющаяся при образовании сольватной оболочки, составляет 4,144 эв. Так как, согласно нашему предположению, энергии сольватации положительного и отрицательного ионов равны, $E_{\text{сольв}} = 8,288 \approx 8,3 \text{ эв}$.

III. Энергию поляризации молекулы ацетальдегида в поле иона определяем, согласно [9, 14], по уравнению

$$E_1^n = \frac{a \cdot e^2}{2r_1^4},$$

где a — поляризумость молекулы (диполя); r_1 — расстояние между центрами иона и диполя. Величину a находим из соотношения

$$R_M = \frac{4}{3} \pi N a,$$

где R_M — молекулярная рефракция, N — число Авогадро.

Согласно [16], для ацетальдегида $R_M = 11,6$, откуда $a = 4,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Используя значения расстояний между центрами молекул и центром иона, получим для энергии поляризации одной сольватной оболочки величину $1,14 \text{ эв}$. Следовательно, $E_1^n = 2,28 \text{ эв}$.

IV. Энергия поляризации области кристалла вокруг сольватного комплекса равна [9]:

$$E_2^n = \frac{e^2}{2r_2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right),$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества и r_2 — радиус сольватного комплекса.

Хотя данные для ϵ ацетальдегида при 77° К отсутствуют, ее можно с достаточной степенью точности принять равной 5, так как при этой температуре ϵ самых различных полярных диэлектриков имеет величину 3—6. Принимая $r = 8,2 \text{ \AA}$, получим для двух ионов $E_2^n = 1,14 \text{ эв}$.

V. Для оценки величины E_d предположим, что энергетический барьер поворота молекулы в кристалле близок к энергии активации самодиффузии. Согласно Френкелю [17], энергия активации самодиффузии близка к энергии сублимации. Известно также [18], что энергия активации самодиффузии в металлах составляет от половины до одной трети энергии сублимации. Для молекулярных кристаллов также можно принять, что энергия активации самодиффузии равна примерно половине энергии сублимации [19, 20]. В нашем случае E_d можно принять равной одной трети энергии сублимации, так как поворот молекулы в кристалле связан, очевидно, с меньшей затратой энергии, чем ее переход в другую точку решетки. Имеющиеся данные о высоте барьера переориентации в молекулярных кристаллах [25] подтверждают это предположение. Таким образом,

$$E_d = 0,425 \cdot \frac{1}{3} \cdot 24 = 3,41 \text{ эв}.$$

VI. Роль ловушек электронов в кристаллическом ацетальдегиде, облучаемом УФ-светом, могут играть как молекулы ацетальдегида, так и образующиеся при фотолизе радикалы. Молекула ацетальдегида, по-видимому, обладает положительным сродством к электрону, однако величина этого сродства неизвестна. Сродство к электрону радикалов велико и заведомо превышает 1 эв [7, 24]. Известно, что сродство к электрону диацетила составляет 0,6 эв [23]. Для оценки можно принять, что минимальное сродство к электрону ловушек в облучаемом УФ-светом кристаллическом ацетальдегиде равно 0,6 эв. Таким образом, $E_A = 0,6 \text{ эв}$. Следовательно,

$$I_r - I_k = -0,425 \cdot 13 + 8,3 + 2,28 + 1,4 + 0,6 - 3,41 = 3,67 \text{ эв}.$$

Отсюда, так как $I_r = 10,2 \text{ эв}$ [7],

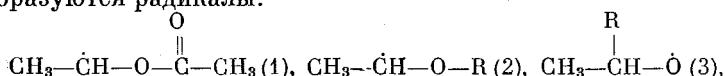
$$I_k = 10,2 - 3,67 = 6,53 \text{ эв},$$

т. е. потенциал ионизации кристаллического ацетальдегида при 77° К составляет примерно 6,53 эв. Это значит, что ионизация кристаллического ацетальдегида в указанных условиях будет происходить при облучении светом с длиной волны порядка 1890 \AA . В работах по фотополимеризации кристаллического ацетальдегида [1, 2] в качестве источника УФ-излуче-

ния использовали лампу ДРШ, основная часть спектра которой имеет $\lambda = 2530$ Å. Следовательно, ионизация молекулы ацетальдегида в этих условиях маловероятна, хотя и возможна, если считаться с возможностью ионизации возбужденных молекул.

Однако образование ионов может протекать другим путем. Известно, что в кристаллическом ацетальдегиде при 77° К под действием УФ-излучения образуются радикалы (см., например, [1, 2]). Показано также, что выход радикалов при фотолизе жидкого ацетальдегида составляет для радикалов CH₃O и CH₃—C=O 46%, а для CH₃—C=O 11% [21]. Можно считать, что объем, занимаемый радикалом CH₃—C=O в решетке мономера, равен объему, занимаемому молекулой ацетальдегида. Координационное число при образовании такого радикала, по-видимому, также не изменяется. Следовательно, потенциал ионизации радикала CH₃—C=O в кристалле будет меньше, чем в газовой фазе, по крайней мере на 3,67 эв. Для CH₃—C=O $I_r = 8,08 \pm 0,09$ эв [7]. Отсюда $I_k \approx 4,41$ эв, что соответствует $\lambda = 2800$ Å, т. е. энергия кванта, необходимого для ионизации этого радикала в кристалле, меньше энергии кванта, соответствующего основной части спектра источника излучения. Это значит, что радикалы CH₃—C=O, образующиеся при 77° К в ацетальдегиде под действием УФ-света, могут подвергаться ионизации, в результате чего образуются соответствующие катионы и анионы (анион образуется при захвате электрона каким-либо дефектом решетки, например, другим радикалом).

В работах [1] и [2] показано, что при γ -облучении ацетальдегида при 77° К образуются радикалы:



причем предполагается, что радикалы (1) образуются в результате присоединения CH₃—C=O к молекулам ацетальдегида [1], а радикалы (2) и (3) образуются при взаимодействии с молекулами ацетальдегида формильных и метильных радикалов. В этих же работах показано, что спектры ЭПР γ -облученного при 77° К ацетальдегида после освещения светом с $\lambda = 3800$ Å переходят в спектры, идентичные спектрам ЭПР ацетальдегида, облученного УФ-светом при той же температуре. Предполагается, что под действием УФ-излучения радикалы CH₃—C=O в γ -облученном ацетальдегиде частично исчезают за счет диссоциации с образованием стабильных молекул и рекомбинирующих малых радикалов, а частично переходят в радикалы CH₃—C=O за счет электронного возбуждения.



Однако полученные нами результаты показывают, что при рассмотрении этих процессов необходимо также учитывать возможность ионизации радикалов.

Известно [7, 22], что потенциалы ионизации простых эфиров составляют примерно 9,5 эв. Имеются также данные, указывающие на резкое понижение потенциала ионизации при переходе от насыщенных молекул к соответствующим радикалам [7]. Так, потенциал ионизации радикала CH₃CH₂OH составляет 7,0 эв, тогда как потенциал ионизации исходного спирта равен примерно 10,5 эв. Структура радикала (2), образующегося в ацетальдегиде, по-видимому, достаточно близка к структуре радикала CH₃CH₂OH (во всяком случае, структура части молекулы, несущей неспаренный электрон). Можно принять поэтому, что потенциал ионизации радикала (2) будет также на 3,5 эв меньше потенциала ионизации исходной молекулы, например, (C₂H₅)₂O, равного примерно 9,5 эв [7, 22]. Следовательно, потенциал ионизации этого радикала в газовой фазе $I_r = 6,0$ эв. В кристалле эта величина будет значительно меньше за счет рассмотренных выше эффектов. Для оценки соответствующего значения положим,

этот радикал возник в результате взаимодействия молекулы ацетальдегида с осколком соседней. Тогда $I_r - I_k \approx 3,52$ эв. Следовательно, потенциал ионизации радикала (2) в кристалле $I_k = 2,48$ эв, что соответствует длине волны порядка 4900 Å.

Очевидно, что при освещении γ -облученного ацетальдегида светом с $\lambda = 3800$ Å происходит ионизация по крайней мере некоторого количества радикалов типа (2), что, наряду с процессом изомеризации, приводит к их полному исчезновению. В результате освещения кристаллического ацетальдегида лампой ДРШ (видимый и УФ-свет) наряду с радикалами образуются ионы различной природы, появление которых обусловлено ионизацией радикалов. Поэтому сам факт полимеризации ацетальдегида под действием УФ-света не может служить подтверждением радикальной природы реакции. Вопрос же о том, какова роль образовавшихся под действием света ионов в реакции полимеризации ацетальдегида, требует специальной экспериментальной проверки.

Выводы

1. Рассчитан потенциал ионизации ацетальдегида в кристаллическом состоянии при 77° К.

2. Показано, что при освещении кристаллического ацетальдегида светом ртутной лампы (УФ-свет + видимый свет) возможно появление различных ионов, образующихся при ионизации радикалов.

3. Из полученных данных следует, что сам факт полимеризации облученного УФ-светом твердого ацетальдегида не может служить подтверждением радикальной природы реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пшежецкий, Диссертация, 1963.
2. В. И. Тупиков, Диссертация, 1965.
3. S. Matheson, C. Vermel, S. Leach, Second Confer. of Rad. Research, Harrogate, 1962, p. 172.
4. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2801, 1942.
5. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1957, 5001.
6. M. Letort, A. J. Richardson, J. Chem. Phys., **57**, 752, 1960.
7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
8. C. Chachati, R. Marax, J. Chem. Phys., **58**, 787, 1961.
9. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **27**, 26, 1953.
10. D. L. Cooper, Proc. Trans. Nova Scotian Inst. Sci., **17**, 82, 1927.
11. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962.
12. A. Z. Conner, R. J. Elving, S. Steingiser, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1532, 1947.
13. Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Гостоцтехиздат, 1964.
14. O. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam, 1952.
15. A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Co. San-Francisco, London, 1963.
16. E. C. Hudson, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 90, 1943.
17. Н. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
18. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйриг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. иностр. лит., 1948.
19. J. S. Woough, J. Chem. Phys., **26**, 966, 1957.
20. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy Soc., **A216**, 398, 1953.
21. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, vol. 1, N. Y., 1954.
22. A. Streitwieser, Ionization Potentials in Chemistry, Progress in Physical Chemistry, vol. I, J. Wiley, N. Y., 1963.
23. G. Brügel, Angew. Chem., **76**, 326, 1964.
24. Элементарные процессы химии высоких энергий. Труды симпозиума по элементарным процессам химии высоких энергий. Изд. «Наука», 1965, стр. 165.
25. П. А. Бажулин, А. А. Рахимов, Физика твердого тела, **7**, 2088, 1965.

TO THE QUESTION OF MECHANISM OF PHOTO-INDUCED SOLID
STATE POLYMERIZATION OF ACETALDEHYDE

E. I. Finkelshtein

S u m m a r y

The calculated value of ionization potential of acetaldehyde in crystalline state is 6.53 ev. It has been estimated the ionization potentials of the radicals formed at irradiation of solid acetaldehyde by UV- or γ -rays. At the illumination of crystalline acetaldehyde with UV- or visible light it may occur ionization of the corresponding radicals. Thus polymerization of crystalline acetaldehyde irradiated with UV-light can not be the proof of the radical mechanism.