

Г.И. Скубневская, Г.Г. Дульцева

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И АЭРОЗОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ФОТОНУКЛЕАЦИИ ТРИЭТИЛАМИНА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Впервые идентифицированы методом спиновых ловушек короткоживущие свободные радикалы, возникающие при фотонуклеации в парах триэтиламина и бензальдегида. Изучен состав аэрозольных продуктов. Проведено сопоставление с предполагаемыми механизмами аэрозолеобразования.

Введение

Фотонуклеация паров органических соединений – важная стадия их трансформации и вывода из атмосферы, особенно в условиях антропогенного загрязнения. Химические механизмы таких процессов включают в себя сложную последовательность стадий с участием большого числа компонентов, в том числе короткоживущих свободных радикалов [1].

Ранее нами были изучены закономерности кинетики фотонуклеации в парах галоидбензолов – простейших аналогов пестицидов [2], триэтиламина – соединения, моделирующего органическую составляющую первичного антропогенного загрязнения атмосферы [3], и бензальдегида – продукта неполного окисления органических (ароматических) примесей в атмосфере [4]. В ряде случаев выполнен физико-химический анализ конечных продуктов аэрозолеобразования [5]. В настоящей работе впервые методом спиновых ловушек показано, что фотонуклеации сопутствуют короткоживущие органические свободные радикалы. Проанализирован качественный состав аэрозольных продуктов, образующихся в парах триэтиламина и бензальдегида, и проведено сопоставление с предполагаемыми механизмами с целью выяснения стадий, ведущих к образованию аэрозолей.

Экспериментальная часть

Очистка исходных реагентов

Триэтиламин (хч) кипятили с уксусным ангидридом и перегоняли над цинковой пылью, затем над металлическим натрием в атмосфере аргона. Чистоту и концентрацию ТЭА контролировали на газовом хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой длиной 1,2 м с 5% OV-17 на хроматоне. Бензальдегид (ч) очищали вакуумной перегонкой при давлении 20 мм рт.ст., затем перегонкой при атмосферном давлении в токе аргона. Чистоту и концентрацию бензальдегида контролировали, переводя его в гидразон при помощи реакции с 2,4-динитрофенилгидразином. Определение в виде гидразона выполняли на микроколонном жидкостном хроматографе Милихром-1 с колонкой, заполненной обращенно-фазным сорбентом LiChrosorb. Детектирование осуществляли по УФ-поглощению на длине волны 360 нм. Для построения градуировочных зависимостей синтезировали гидразон бензальдегида и очищали его перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Экспериментальная установка

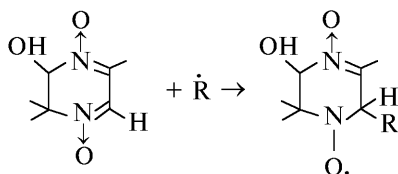
Проточная установка [7] состояла из блока подготовки газовой смеси, фотохимического реактора и аналитического блока. Через источник паров органического соединения пропускали очищенный от аэрозольных примесей газ-носитель (воздух или аргон). Концентрацию органического вещества в потоке контролировали до и после реактора. Она оставалась постоянной (в пределах $\pm 10\%$) в течение 5–7 ч. Длительность эксперимента составляла 3–4 ч. Для фотолиза использовали свет ртутной лампы ДРТ-220. Чтобы исключить влияние возможных

фотохимически активных газовых примесей, поток газа-носителя, содержащий пары органического соединения, пропускали через предварительный реактор, облучаемый УФ-светом. На выходе предварительного реактора помещали аэрозольный фильтр для удаления образовавшихся аэрозольных частиц. Затем поток поступал в основной реактор, где проводился фотолиз. В случае воздуха в облучаемом потоке всегда присутствовал озон. Его концентрацию контролировали при помощи автоматического хемиллюминесцентного озонметра. Непосредственно после фотолиза осуществлялся отбор аэрозолей или концентрирование свободных радикалов.

Отбор и концентрирование проб

Аэрозоли для анализа отбирали и концентрировали на выходе фотохимического реактора при помощи фильтров из различных материалов (фильтровальная бумага разных марок, стекловолоконный материал, тефлоновый фильтр), а также при помощи вакуумного импактора. Расход газа через пробоотборник составлял 40–200 мл/мин. Средний размер частиц аэрозоля, как было показано ранее в кинетических измерениях, составлял ~50 нм. Концентрация аэрозольных частиц в потоке, измеренная при помощи счетчика аэрозолей, составляла $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$. Импактор обеспечивает более высокую скорость отбора аэрозоля, но физико-химические свойства аэрозоля, отобранного на импактор, заметно отличаются от свойств продукта, отобранного на фильтры ($T_{пл}$, растворимость), тогда как все фильтры дают сходные между собой результаты анализов и отличаются только по скорости накопления продукта. Поэтому для отбора аэрозоля был выбран наиболее эффективный из фильтров – аэрозольный марки АФА-ХА. Для того чтобы убедиться, что растворитель не вносит искажений в состав продукта, продукт смывали с фильтра разными растворителями – изопропанолом, ацетонитрилом, хлороформом. Полученные растворы упаривали досуха. Остаток высушивали до постоянного веса, растворяли в средах, подходящих для физико-химических анализов. Применяли методы качественного химического анализа, а также ВЭЖХ (в смеси ацетонитрил–вода 3:1) с УФ-детектированием, УФ-(в хлороформе) и ИК-спектроскопии (в этаноле или бутаноле).

Для идентификации короткоживущих свободных радикалов был применен метод спиновых ловушек. В качестве спиновой ловушки были испытаны 12 соединений – нитронов ряда дигидропиразина и имидазолина [1]. Оказалось, что из них только одно–3-гидрокси-2, 3-дигидро-2, 2, 5-триметил-пиразин-1, 4-диоксид (ГДПДО) – позволяет наблюдать спектры ЭПР спиновых аддуктов в изучаемых системах. Улавливание короткоживущих радикалов осуществляется по реакции.



Спектр ЭПР спинового аддукта этой ловушки представляет собой триплет дублетов, характеризующийся константами СТС на атоме азота (a_N) и на атоме водорода (a_H). Циклическая структура ловушки обеспечивает большое значение a_H (7–29 Э), что позволяет определять структуру уловленного короткоживущего радикала по величине a_H . В независимых опытах было показано, что спиновый аддукт ГДПДО с алкильным радикалом $\dot{\text{R}}$ характеризуется $a_H \sim 25\text{--}29$ Э, с алкоксильным RO^\bullet –14–21 Э, алкилпероксидным – RO_2^\bullet –7–10 Э, гидроксильным OH –19,9 Э.

На выходе фотохимического реактора была помещена тонкостенная стеклянная трубка – концентратор (внешний диаметр 5 мм) с кварцевым порошком, на который был нанесен водный раствор ГДПДО (0,1 М, 0,3 мл раствора). Для предотвращения фотолиза самой спиновой ловушки на трубку надевался фотозащитный кожух. Поток реакционной смеси после фотолиза пропускали через трубку-концентратор со скоростью 40–100 мл/мин в течение 10–30 мин, затем образовавшиеся спиновые аддукты и непрореагировавшую ловушку смывали небольшим количеством воды и помещали в стандартную плоскую кварцевую кювету для записи спектров ЭПР. Спектры ЭПР записывали на спектрометре Bruker ER-200. Микроволновая мощность не превышала 10 мВт, амплитуда модуляции 0,8–1,2 Э. Отсутствие фонового сиг-

нала и инертность ловушки по отношению к озону, присутствовавшему в потоке в том случае, когда газом-носителем был воздух, были проверены в специальных опытах, когда облучали газ-носитель в отсутствие паров органического соединения. Было показано, что в таких условиях спектры ЭПР не наблюдаются.

В некоторых опытах для генерации гидроксильного радикала использовалась стандартная реакция – фотолиз паров перекиси водорода (0,3–5 Торр). В темновых условиях в присутствии перекиси водорода образования спинового аддукта ловушки ГДПДО с ОН не наблюдалось.

Результаты и обсуждение

а) Бензальдегид. Свободнорадикальные стадии

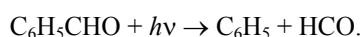
Таблица 1

Спиновые аддукты при фотолизе бензальдегида

| БА-аргон | БА-воздух |
|----------------------------|----------------------------|
| 1) триплет дублетов | триплет дублетов |
| $a_N = 16,8 \text{ Э}$ | $a_N = 14,7 \text{ Э}$ |
| $a_H = 25,7 \text{ Э}$ | $a_H = 15,1 \text{ Э}$ |
| $t_{1/2} = 24 \text{ мин}$ | |
| 2) триплет дублетов | $t_{1/2} = 48 \text{ мин}$ |
| $a_N = 16,5 \text{ Э}$ | |
| $a_H = 20,8 \text{ Э}$ | |
| $t_{1/2} = 35 \text{ мин}$ | |
| 3) триплет | |
| $a_N = 16,5 \text{ Э}$ | |
| $t_{1/2} = 31 \text{ мин}$ | |

При фотолизе паров бензальдегида в потоке аргона в спектре ЭПР наблюдается суперпозиция трех сигналов (табл. 1): два из них – триплеты дублетов, а третий представляет собой триплет. На воздухе наблюдается только один слабый сигнал – триплет дублетов с $a_N = 14,7 \text{ Э}$, $a_H = 15,1 \text{ Э}$.

Как видно из табл. 1, при фотолизе БА в инертном газе и на воздухе образуются разные свободные радикалы. При фотолизе бензальдегида одним из возможных первичных процессов является распад на радикалы НСО и C_6H_5 :



На основании значений a_H спиновых аддуктов, полученных при фотолизе в аргоне, можно сделать предположение, что (1) – аддукт с фенильным радикалом, а (2) – с НСО. Триплет (3) свидетельствует о потере β -атома водорода молекулой ловушки с образованием нитроксильного радикала, и интерпретация этого сигнала пока не представляется возможной. Аддукт, образовавшийся при фотолизе на воздухе, характеризуется значением a_H , типичным для оксидных радикалов RO^\bullet . Таким образом, на воздухе происходит трансформация первичных радикалов, образующихся при фотолизе бензальдегида.

Аэрозольные продукты

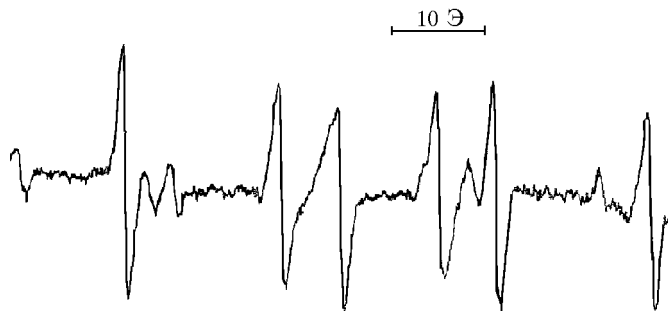
Аэрозольные продукты, полученные при нуклеации бензальдегида на воздухе (АВ) и в аргоне (АА), представляют собой аморфные слабо окрашенные твердые вещества с температурой плавления около 80°C , хорошо растворимые в ацетонитриле и частично растворяющиеся в бензоле. Качественный анализ на присутствие двойных связей (взаимодействие с бромной водой) дал отрицательный результат как для АА, так и для АВ. Оба продукта не растворяются в разбавленных кислотах (серной и соляной). Анализ методом ВЭЖХ с детектированием по УФ-поглощению на длине волны 310 нм показал, что в АА присутствуют три соединения, а в АВ – два. Все они поглощают свет в области 306–328 нм. Анализ методом ВЭЖХ после проведения реакции взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином – стандартным реактивом для определения карбонильных соединений в виде гидразонов – показал, что ни АА, ни АВ не содержат карбонильных групп (табл. 2).

Свойства аэрозолей, полученных при фотолизе C_6H_5CHO

| Свойства | C_6H_5CHO -аргон | C_6H_5CHO -воздух |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Состояние, цвет | твердый, светло-серый | твердый, белый |
| Температура плавления, °C | 78–84 | 78–81 |
| Растворяется в: | C_6H_6 , $CHCl_3$ | $CHCl_3$, CH_3CN |
| ВЭЖХ, число компонентов (306–328) | 3 | 2 |

б) Триэтиламин. Исследование свободнорадикальных стадий

При изучении фотонуклеации триэтиламина (ТЭА) методом спиновых ловушек обнаружено, что как в атмосфере инертного газа, так и на воздухе при облучении образуется один и тот же спиновый аддукт, характеризующийся следующими параметрами: $a_N = 16,9$ Э, $a_H = 17,8$ Э, $t_{1/2} = 38$ мин (рисунок). Обратившись к схеме фотолиза ТЭА, предложенной нами ранее [6], по величине наблюдаемой константы a_H можно предположить, что уловлен радикал $(C_2H_5)_2N-C^{\bullet}HCH_3$. Известно, что такой же радикал образуется при реакции триэтиламина с OH^{\bullet} : $(C_2H_5)_3N + OH^{\bullet} \rightarrow (C_2H_5)_2N-CH^{\bullet}-CH_3$ [7]. Был проведен контрольный эксперимент по фотолизу смеси паров триэтиламина (10 Торр) и перекиси водорода (3 Торр). Полученный спиновый аддукт характеризовался такими же значениями констант СТВ, что подтверждает наше предположение о структуре уловленного радикала.



Спектр ЭПР спинового аддукта ловушки ГДПДО при фотолизе паров триэтиламина

Анализ аэрозольных продуктов

Аэрозольные продукты, образующиеся при фотолизе ТЭА как в аргоне (АА), так и на воздухе (АВ), представляют собой твердые вещества. Температура плавления АВ 67–92°C, АА 124–127°C. При плавлении АВ и АА ведут себя по-разному. АА при нагревании до 63°C темнеет, а при температуре плавления становится маслянистым и частично возгорается. АВ при нагревании не изменяет окраску и не разлагается. Существуют и различия в растворимости продуктов. АВ растворим в хлороформе, ацетонитриле и бутаноле; в серном эфире и бензоле растворим частично (остается нерастворимая фракция, окрашенная в желтый цвет). АА ограниченно растворим в хлороформе и бензоле, но лучше растворяется в серном эфире. Методом тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюент–хлороформ) показано, что в состав АВ входят по меньшей мере три индивидуальных соединения, а в состав АА–четыре. Выделить каждую фракцию и проанализировать по отдельности не удалось вследствие общего малого выхода аэрозольного продукта.

АА и АВ реагируют с кислотами по-разному. АВ без остатка растворяется в серной кислоте, а в соляной растворяется только окрашенная составляющая, бесцветное вещество остается в осадке. Промывание этого остатка соляной кислотой приводит к появлению кристаллизованных бесцветных пластинок. АА полностью не растворяется ни в серной, ни в соляной кислоте, а с азотной кислотой реагирует с выделением газа, давая осмоленный остаток (табл. 3).

Проведение качественной реакции омыления указывает на присутствие нитрила в составе АВ. Качественная реакция с бромной водой показала, что АА обесцвечивает бромную воду, а АВ – нет. Это указывает на наличие кратных связей в продукте АА. На воздухе наблюдается «старение» АА. После хранения в течение месяца температурный интервал плавления образца

АА равен уже 124–125°C; кроме того, продукт перестает обесцвечивать бромную воду. Образец АВ при хранении не изменяется. Полученные образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии (табл. 4).

Таблица 3

Свойства аэрозолей, полученных при фотолизе паров ТЭА

| Свойства | ТЭА + аргон | ТЭА + воздух |
|--------------------------------|--|--|
| Состояние, цвет | твердый, светло-желтый | твердый, желто-коричневый |
| Температура плавления, °С | 124–127 | 67–92 |
| Растворяется в: | CH ₃ OCH ₃ , CH ₃ COCH ₃ | CHCl ₃ , CH ₃ CN, <i>i</i> -PrOH, <i>t</i> -BuOH |
| ТСХ, число компонентов: | 4 | 3 |
| Растворимость в кислотах: | | |
| H ₂ SO ₄ | частично растворяется | растворяется |
| HCl | – ” – | окраш. фракция растворяется, бесцветная – не растворяется |
| HNO ₃ | осмоляется | не растворяется |

Таблица 4

ИК-спектры аэрозолей, полученных при фотолизе ТЭА

| Частота, см ⁻¹ | Связи | ТЭА исходный | АВ | АА свежий | АА «состарившийся» |
|---------------------------|------------------------|--------------|----|-----------|--------------------|
| 3430 | N–H амид | – | – | – | 3 |
| 3170 | | – | 3 | – | – |
| 3000–2800 | C–H (sp ³) | 10 | 4 | 8 | 7 |
| 2240 | нитрил, C = C | – | 10 | – | – |
| 1800–1780 | | – | 3 | – | 10 |
| 1700–1600 | C = H, C = C, N = N | – | 4 | 10 | – |
| 1500–1450 | C–H (sp ³) | 6 | 6 | 4 | 4 |
| 1380 | C–H, N–C | 7 | 6 | – | – |
| 1290–1280 | | 5 | – | – | 4 |
| 1190 | C–N | 7 | – | 5 | 3 |
| 1100 | C–N вал. | – | 5 | – | – |
| 1080–1060 | C–N | 7 | – | 2 | – |
| 910–900 | | 1 | – | 10 | – |

Примечание. Приведены относительные интенсивности пиков в ИК-спектре. За 10 выбрана самая интенсивная линия каждого спектра.

Сопоставление данных качественного анализа и ИК-спектроскопии показывает, что наличие нитрильной группы в продукте АВ и двойных связей в АА можно считать доказанным. Сравнение этих данных с предложенной схемой фотолиза триэтиламина [6] позволяет заключить, что схема фотохимического аэрозолеобразования ТЭА должна быть дополнена с учетом обнаруженных функциональных групп.

Заключение

Выполненное исследование показало, что аэрозолеобразование при фотолизе паров ТЭА и БА сопровождается стадиями с участием свободных радикалов. Результаты анализа продуктов позволили идентифицировать отдельные функциональные группы. Их наличие в аэрозоле подтверждает, что при аэрозолеобразовании происходит химическая трансформация исходного органического соединения. Результаты анализа сопоставлены с ранее предложенным механизмом аэрозолеобразования при фотолизе паров триэтиламина. Некоторые стадии подтверждены, но обнаружены функциональные группы, не учитываемые в схеме. На основании этого можно заключить, что реальный механизм фотолиза более сложен и необходимо рассмотрение дополнительных стадий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №96-03-333-04а.

Авторы выражают благодарность Р.И. Самойловой за полезные обсуждения.

1. Dultseva G. G., Skubnevskaya G. I., Tikhonov A. Ya. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 44. P. 17523–17527.
2. Dubtsov S. N., Skubnevskaya G. I., Koutzenogii K. P. // J. Aerosol. Sci. 1992. V. 23. P. 181–189.

3. Скубневская Г.И., Дульцев Е.Н., Дубцов С.Н. // Химическая физика. 1995. Т. 14. N 12. С. 93–96.
4. Skubnevskaya G.I. // 14th Int. Conf. on Gas Kinetics. 1996. Leeds, UK.
5. Дубцов С.Н., Кондратьева Л.Н., Скубневская Г.И., Полухина И.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1989. Вып. 2. С. 51–54.
6. Скубневская Г.И., Дульцев Е.Н., Дубцов С.Н., Дульцева Г.Г. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 881–885.
7. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. // Atmospheric Chemistry. J. Wiley. N. Y. 1986. 1098 p.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск

Поступила в редакцию
16 января 1997 г.

G.I. Skubnevskaya, G.G. Dultseva. Identification of Short-lived Free Radicals and Aerosol Products Formed in Photonucleation of Triethylamine and Benzaldehyde.

Short-lived free radicals arising in photonucleation of the vapours of triethylamine or benzaldehyde have been identified for the first time by means of spin trapping. The composition of aerosol products has been analysed. The results have been compared with the proposed mechanisms of possible chemical transformations during the photonucleation.