ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 3, 1968

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.943±547.532

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ПАРАМИ БРОМБЕНЗОЛА

Работы [1, 2] по фотохимическому окислению бензола в газовой фазе привели к заключению, что продуктами реакции до 400°С являются фенол и органическая перекись и что реакция протекает по цепному механизму.

Методом ЭПР было показано, что облучение бензола ультрафиолетовым светом как непосредственно, так и в присутствии сенсибилизатора (паров ртути) приводит к образованию фенильных радикалов [3]. При облучении бензол-кислородной смеси были зарегистрированы спектры перекисных радикалов [3]. Отсюда было сделано заключение об участии указанных радикалов в реакции окисления бензола.

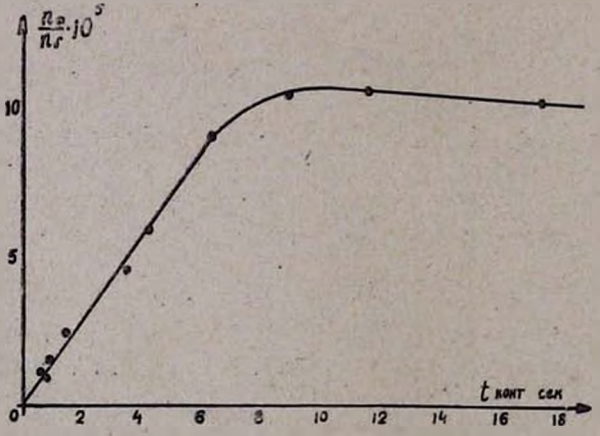

Рис. 1. Кинетика накопления фенола при 550°С. Общее давление в реакторе 30 *мм* рт. ст.

Представлялось важным инициирование реакции малыми добавками соединений, которые распадаясь, образуют фенильные радикалы. В качестве такого соединения был взят бромбензол, в котором энергия связи С—Br составляет≈71 ккал/моль. Образование фенильных радикалов можно было ожидать в результате реакции.

$$C_6H_5Br \longrightarrow C_6H_5 + Br.$$

Опыты проводились на вакуумной струевой установке при давлении реагирующей смеси 30 *мм* рт. ст. Пары бромбензола заранее подмеши-

вались к бензол-кислородной смеси (бромбензола в реагирующей смеси было 1,5%). Уже при температуре 450° в продуктах реакции был обнаружен фенол. На рисунке 1 представлена кинетика его накопления при T=550°. Она линейна до $t_k = 7$ сек. На рисунке 2 приводится темпера-

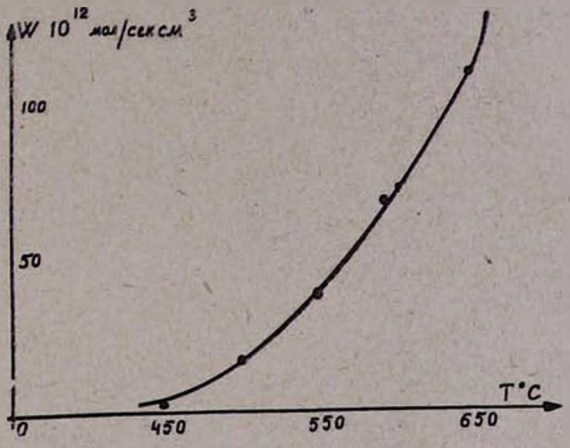

Рис. 2. Зависимость скорости накопления фенола от температуры, $t_{конт.} = 5 \div 6$ сек.

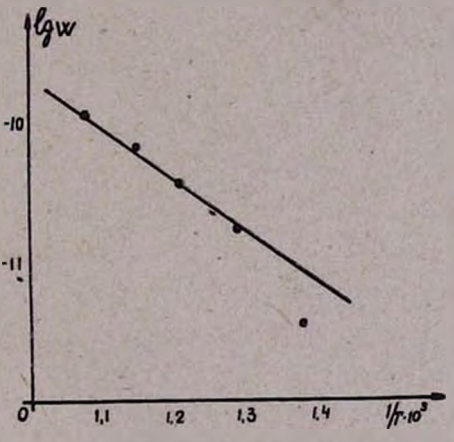

Рис. 3. Трансформация данных рисунка (2) в аррениусовых координатах.

турная зависимость скорости накопления фенола, полученная при времени контакта $t_k = 5$ сек. Определенная из этих данных эффективная энергия активации накопления фенола составляет $E = 18 \pm 2$ ккал/моль (см. рис. 3), что значительно ниже, полученной при термическом окислении бензола ($\approx$56 ккал/моль) [4]. Изменение содержания бромбензола в реагирующей смеси в 2 раза привело к изменению выхода фенола во столько же раз. В исследованном интервале температур (вплоть до 650°) в продуктах реакции органическая перекись не была обнаружена.

О. М. НИАЗЯН, А. А. МАНТАШЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 4 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 19, 141 (1966).
2. *О. М. Ниазян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж. 20, 671 (1967).
3. *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 177, № 1, 149 (1967).
4. *J. Drillatte, P. Laffite*, C. r., 252, 408 (1961).