

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.21

К ОБРАЗОВАНИЮ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ  
 ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. А. ГАРИБЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 26 IX 1968

Вымораживая радикалы из зоны газозафазной реакции методом ЭПР, ранее было показано, что при фотохимическом окислении углеводородов образуются алкильные и соответствующие им перекисные радикалы. В данной работе специально показано, что перекисные радикалы образуются именно в зоне газозафазной реакции.

Рис. 1, библиографическая ссылка 3.

С целью обнаружения радикалов, образующихся в ходе сенсбилизированной парами ртути фотохимической реакции распада и окисления углеводородов в газовой фазе, в работах [1, 2] был применен метод ЭПР. Вытягивая из зоны облучения продукты реакции и вымораживая их на охлаждаемой жидким азотом поверхности, авторам удалось идентифицировать радикалы R и RO<sub>2</sub> при фотохимическом окислении *n*-бутана, *n*-декана и бензола. Однако, вопрос о месте образования перекисных радикалов оставался открытым. Возникают ли они, в соответствии с принятыми представлениями [3], в объеме по реакции  $R + O_2 = RO_2$  или их образование происходит гетерогенно на холодной поверхности?

Для ответа на этот вопрос, методика работы [1] была несколько видоизменена. Принципиальная схема новой установки приведена на рисунке. В отличие от предыдущей установки, на пути основного потока были припаяны диафрагма 3 с очень узкой щелью ( $d \approx 0,02 \text{ см}$ ) и специальный отросток 1 для подачи кислорода. По-прежнему для получения радикалов кварцевая трубка облучалась светом ртутно-кварцевой лампы, помещенной под диафрагмой 3. Свободные радикалы, вытягиваемые через щель диафрагмы, конденсировались на наружной поверхности пальца Дюара 4, заполненного жидким азотом. Кончик пальца вместе с частью квар-

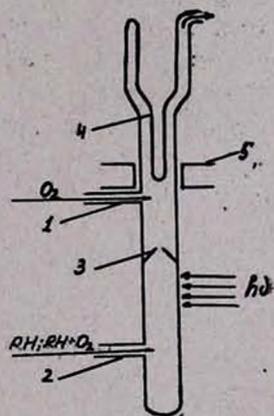


Рис.

цевой трубки помещался в резонатор 5 спектрометра ЭПР. Через отросток 2 можно было подавать насыщенный парами ртути углеводород или смесь его с кислородом.

Были проведены 3 серии опытов.

В первой серии расстояние между диафрагмой и охлажденной поверхностью было выбрано так, чтобы в течение определенного времени (1,5 часа) количество конденсированных радикалов было ниже чувствительности прибора ЭПР. Чтобы сохранить радикалы от рекомбинации и гибели на поверхности, в пространстве между диафрагмой и охлажденной поверхностью, во второй серии опытов было решено превратить их в перекисные радикалы  $RO_2$ . Для этой цели в указанное пространство через отросток 1 подавался кислород. Однако и в этом случае количество накопленных радикалов оказалось ниже чувствительности прибора.

В третьей серии опытов облучению подвергалась смесь углеводорода с кислородом в присутствии паров ртути. В этом случае на охлажденном пальце накапливались весьма значительные количества перекисных радикалов. Спектры ЭПР зарегистрированных радикалов совпадали с представленными в работах [1, 2]; по этой причине они здесь не приводятся.

Из первых двух серий опытов следует, что благодаря щели в диафрагме и подбору расстояния между нею и охлажденной поверхностью радикалы R успевают рекомбинировать на поверхности щели и в пути. Концентрация накопленных радикалов R и, следовательно,  $RO_2$ , образующихся из них, очень мала. Из третьей серии опытов, в ходе которой были обнаружены большие количества  $RO_2$ , следует, что перекисные радикалы образуются в пространстве, где происходит облучение смеси, и в одинаковых условиях время жизни  $RO_2$  значительно больше времени жизни радикалов R. Это вполне понятно, если учесть, что реакционная способность радикалов выше соответствующих перекисных радикалов.

### ԱՄԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ք. Ա. ՂԱՐԻՔԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ.

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում խնդիր է դրված պարզել, թե ծխաջրածինների ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ  $RO_2$  ռադիկալները առաջանում են արդյոք ծավալում (ըստ ընդունված պատկերացումների), թե հետերոգեն եղանակով՝ սառը մակերևույթի վրա: Կատարված մի շարք փորձերի արդյունքները ցույց են տալիս, որ իրոք  $RO_2$  ռադիկալները առաջանում են հոմոգեն ռեակցիայի հետևանքով (ծավալում): Ցույց է տրված նաև, որ փորձի նույն պայմաններում  $RO_2$  ռադիկալների կյանքի տևողությունը ավելի է, քան R ռադիկալներինը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, № 4 (1967),
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, № 1 (1967).
3. А. И. Поройкова, А. А. Мантшян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 8, 1161 (1967).