

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.14+542.943+547.211

ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В
ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНА, ЭТАНА И ПРОПАНА МЕТОДОМ
ВЫМОРАЖИВАНИЯ

В работах [1—4] был предложен новый принцип исследования газо-фазных реакций. Используя этот принцип, удалось показать, что фотохимическое окисление парафиновых углеводородов, в согласии с принятыми представлениями, протекает с участием алкильных и соответствующих им перекисных радикалов. Однако вымораживать радикалы на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, в случае фотохимического окисления предельных углеводородов легче бутана не удавалось. Очевидно, причиной было то, что с уменьшением молекулярного веса углеводорода увеличивается подвижность радикалов и одновременно ухудшаются их матричные свойства, что приводит к ухудшению условий стабилизации радикалов. Задача была решена подбором более эффективной матрицы, чем сам углеводород.

Из применяемых матриц для стабилизации радикалов [5] подходящей для данного случая оказалась CO_2 .

Опыты показали, что при 4—7-кратном разбавлении реагирующей смеси углекислым газом удается стабилизировать перекисные радикалы, образующиеся в ходе окисления пропана, этана и даже метана. Для стабилизации соответствующих алкильных радикалов температура жидкого азота оказалась высокой. Смесь, разбавленная углекислым газом, предварительно насыщалась парами ртути и при давлении 0,1 мм рт. ст. с большой скоростью (время контакта—сотые доли секунды) пропусклась через трубку из оптического кварца, облучаемую сбоку ультрафиолетовым светом. Выходящий из зоны облучения поток омывал охлаждаемую жидким азотом поверхность, помещенную в резонатор спектрометра ЭПР. Методика и установка более подробно описаны в [1—4]. На рисунке 1 приводятся спектры ЭПР перекисных радикалов, полученных при окислении пропана, этана и метана; на рисунке 2—спектр ЭПР перекисного радикала, полученного нами без применения матрицы в реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления *n*-октана.

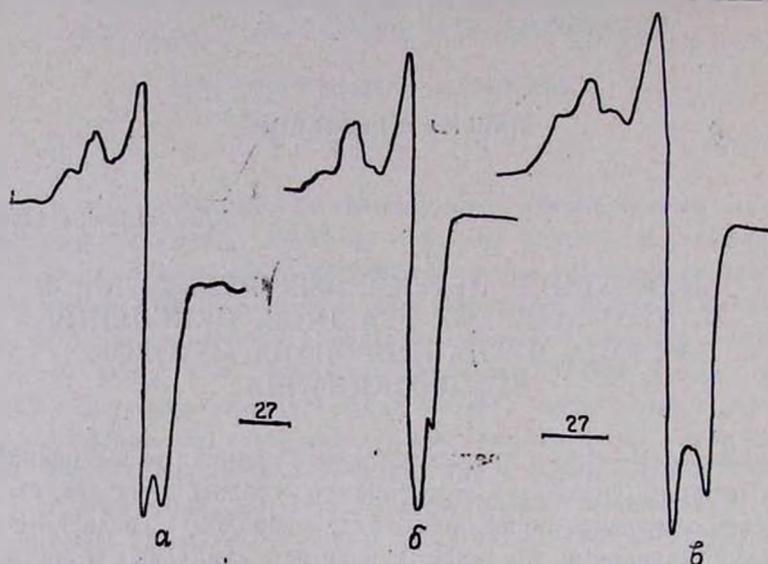


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов, полученных при фотохимическом окислении: а) метана; б) пропана; в) этана.

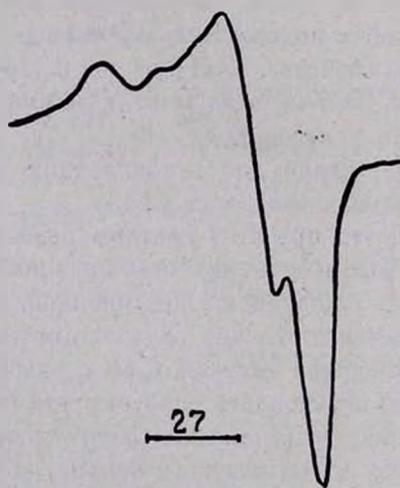


Рис. 2. Спектр ЭПР перекисного радикала, полученного при окислении октана.

Т. А. ГАРИБЯН,
А. А. МАНТАШЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН,
А. С. СААКЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 9 II 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
2. *Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
3. *Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
4. *Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б.*, ДАН СССР, 186, 1114 (1969).
5. «Образование и стабилизация свободных радикалов», Сб. под ред. А. Басса и Г. Бройда, Изд. ИЛ, Москва, 1962.