

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ  
 ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 VII 1970

Сделана попытка установить природу перекисных радикалов, образующихся при фотохимическом окислении углеводородов. Применяя метод вымораживания радикалов, удалось показать, что за спектры ЭПР вымороженных радикалов ответственны  $RO_2$ - и  $HO_2$ -радикалы. Установлено, что  $HO_2$ -радикалы при низких давлениях образуются непосредственно в процессе вымораживания на охлажденной поверхности. Найдены условия, исключающие их образование. Полученный в этих условиях спектр ЭПР перекисных радикалов приписан  $RO_2$ -радикалу, в частности  $C_4H_9OO$ . Установлено различие в спектрах  $HO_2$ - и  $RO_2$ -радикалов.

Рис. Э. библ. ссылок 4.

В предыдущих работах [1, 2] методом вымораживания радикалов из зоны газофазной реакции было показано, что, в соответствии с существующими представлениями, в ходе фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления парафиновых углеводородов образуются алкильные и перекисные радикалы.

Однако, поскольку в первичном фотохимическом акте, наряду с алкильным радикалом, образуется также атом водорода ( $RH + Hg^* \rightarrow R + H + Hg$ ), то за полученные спектры ЭПР перекисных радикалов могли быть ответственны также радикалы  $HO_2$ . Последние могли образоваться по реакции  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  непосредственно в газовой фазе, либо на охлажденной жидким азотом поверхности, на которой происходило вымораживание радикалов.

В данной работе сделана попытка найти условия, в которых образование  $HO_2$ -радикалов исключево, и тем самым однозначно показать образование алкильных перекисных радикалов в процессах фотохимического окисления парафиновых углеводородов.

Опыты проводились в струевых условиях по методике, описанной в [1—3]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1. Газовый поток, предварительно насыщенный парами ртути при комнатной температуре и давлениях, не превышающих 0,4 мм рт. ст., с большой скоростью проходил через оптически прозрачную кварцевую трубку—реактор, облучаемую обоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-7. Образовав-

шиеся радикалы газовым потоком выносились из зоны реакции и вымывались на пальцеобразном отростке, охлажденном жидким азотом. Последний был помещен в резонатор радиоспектрометра ЭПР, который фиксировал спектр замороженных радикалов.

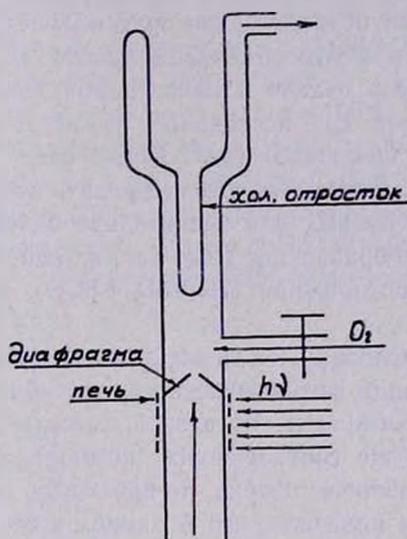


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

С целью исключения образования  $\text{HO}_2$ -радикалов на пути газового потока, после зоны реакции помещалась кварцевая диафрагма с узкой щелью. Наличие диафрагмы при одинаковой откачке и давлении реагирующей смеси увеличивает время пребывания смеси в зоне реакции, а следовательно, и время достижения радикалами охлажденной поверхности. В условиях определенных диаметров щели следовало ожидать, что более активные, по сравнению с перекисными радикалами, атомы водорода в основном погибнут в пути на стенке трубки и диафрагмы; тем самым образование  $\text{HO}_2$  на охлажденной поверхности будет исключено. За счет понижения давления можно затормозить образование  $\text{HO}_2$  в объеме по тримолекулярной реакции. Таким образом, если полагать (как это принято), что  $\text{RO}_2$ -радикалы образуются по бимолекулярному механизму и обладают гораздо большим временем жизни, чем атомы водорода, то, очевидно, в описанных условиях на охлажденной поверхности будут накапливаться  $\text{RO}_2$ -радикалы.

Для подтверждения сделанных предположений изучалась реакция фотохимического, сенсибилизированного парами ртути, окисления водорода. Газовый поток, содержащий  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ —играла роль матрицы для улучшения стабилизации вымороженных радикалов) в соотношении 1:1:10, соответственно, при общем давлении 0,4 мм рт. ст. поступал в реактор, в данном случае без диафрагмы. В течение 30 минут удалось накопить радикалы  $\text{HO}_2$  в фиксируемых прибором ЭПР коли-

чествах. В следующих опытах на пути газового потока после зоны облучения помещалась кварцевая диафрагма с узкой щелью. Даже при увеличении времени накопления радикалов до 60—90 минут радикалы  $\text{HO}_2$  в фиксируемых количествах не накапливались. Изучалась возможность образования  $\text{HO}_2$ -радикалов в случае, когда кислород подавался отдельно через боковой отросток после зоны облучения. Опыты показали, что  $\text{HO}_2$ -радикалы и при этом не накапливаются. Было замечено, что на образование  $\text{HO}_2$  очень сильно влияет парциальное количество молекулярного кислорода при постоянных диаметре диафрагмы и расстоянии ее от зоны вымораживания. Когда снизу подавался водород со следами кислорода, удавалось зафиксировать небольшой сигнал  $\text{HO}_2$ -радикала; лишь при равных или значительно больших количествах  $\text{O}_2$  удавалось устранить образование  $\text{HO}_2$ . Так, на одной диафрагме это было достигнуто при соотношении  $1\text{H}_2+3\text{O}_2+8\text{CO}_2$ , а на другой—только при  $1\text{H}+8\text{O}_2+3\text{CO}_2$ .

В подобранных условиях, когда образование  $\text{HO}_2$ -радикалов затруднено, изучалась реакция фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления *n*-бутана. В газовой смеси водород заменялся на углеводород при тех же соотношениях компонентов ( $\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{CO}_2=1:1:10$ ). Давление газового потока по-прежнему сохранялось равным 0,4 мм рт. ст. Опыты показали, что в данном случае в течение 30 минут накапливаются перекисные радикалы, в то время как в этих же условиях  $\text{HO}_2$ -радикалы в заметных количествах не накапливались в течение гораздо большего времени. Попытки получить перекисные радикалы при отдельной подаче кислорода через боковой отросток не увенчались успехом, очевидно, из-за гибели алкильных радикалов в основном до диафрагмы. При совместной подаче компонентов долгоживущие перекисные радикалы, образующиеся в зоне реакции, доходят до охлажденной поверхности. Следует отметить, что при одинаковых парциальных давлениях водорода и углеводорода концентрация атомов водорода в последнем случае должна быть меньше из-за того, что поперечник тушения возбужденных атомов ртути молекулами углеводорода меньше [4]. Следовательно, образование  $\text{HO}_2$ -радикалов в случае облучения углеводорода в одинаковых с водородом условиях должно быть более затруднено. Таким образом, полученные спектры ЭПР перекисных радикалов действительно принадлежат  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}$ -радикалам. Из полученных результатов следует также, что радикалы  $\text{HO}_2$  в наших условиях образуются не в газовой фазе, а на охлажденной поверхности. Поэтому в тех условиях, когда атомы водорода погибают раньше, чем успеют достигнуть охлажденной поверхности,  $\text{HO}_2$ -радикалы не обнаруживаются.

Исходя из того, что в этих условиях  $\text{RO}_2$  образуются и накапливаются в обнаруживаемых количествах, можно сделать вывод о том, что образование их происходит по бимолекулярному механизму.

На рисунке 2 для сравнения приводятся спектры  $\text{HO}_2$ - и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}$ -радикалов, полученных в описанных выше опытах. Как видно, спектры

этих радикалов, несмотря на внешнее сходство, отличаются по числу компонент и величинам расщепления между ними. В связи с этим было интересно выяснить, не зависит ли вид спектра от способа получения радикалов и от изменения характера матрицы и ее содержания. С этой целью была сделана попытка получить  $C_4H_9OO$ -радикалы путем термического разложения  $C_4H_9Br$  на  $C_4H_9$  и  $Br$  с последующим добавлением кислорода. В этом случае струя, содержащая смесь  $C_4H_9Br$  и  $CO_2$  в соотношении 1:6 пропусклась через ту же кварцевую трубку-реактор, обогреваемую в данном случае до  $400^\circ C$ . Образовавшиеся радикалы проходили через диафрагму (которая ставилась с целью исключения диффузии кислорода в зону распада  $C_4H_9Br$  и поэтому имела несколько более широкую щель) и смешивались с кислородом, подаваемым через боковой отросток. Спектр ЭПР вымороженных радикалов полностью совпадает со спектром ЭПР перекисных радикалов, полученных в фотохимических опытах.

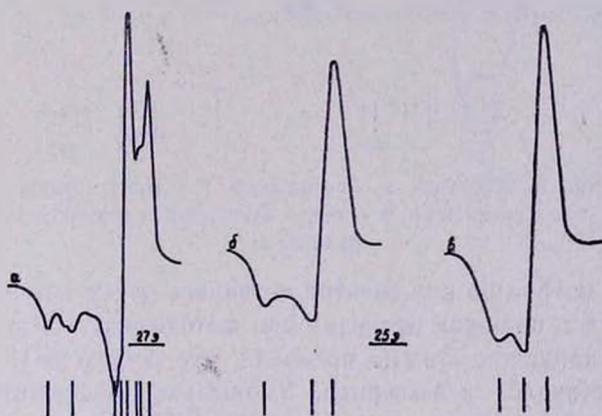


Рис. 2. а — спектр  $HO_2$ -радикала, полученного при сенсibilизированном парами ртути окислении водорода ( $1 H_2 + 1 O_2 + 10 CO_2$ ); б — суммарный спектр  $HO_2$ - и  $RO_2$ -радикалов, полученный при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути, окислении *n*-бутана; в — спектр  $C_4H_9O_2$ -радикала, полученный при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути, окислении *n*-бутана.

При отсутствии подачи кислорода спектр ЭПР вымороженных радикалов полностью совпадает со спектром  $C_4H_9$ -радикала [2]. Если на вымороженные радикалы постепенно напустить кислород, то удастся проследить переход алкильных радикалов в перекисные непосредственно в твердой фазе. На рисунке 3 представлены спектры ЭПР алкильного, соответствующего перекисного и смеси алкильных и перекисных радикалов.

Интересно было выяснить возможность образования радикалов при взаимодействии атомов  $Br$  с кислородом. С этой целью специально проводились термическое и фотохимическое разложения  $Br_2$  в присутствии

кислорода. Опыты показали, что при тех же условиях никакие радикалы в регистрируемых количествах не накапливаются. Следовательно, полученный спектр ЭПР перекисного радикала при фотохимическом распаде  $C_4H_9O_2$  действительно принадлежит  $C_4H_9OO$ -радикалу.

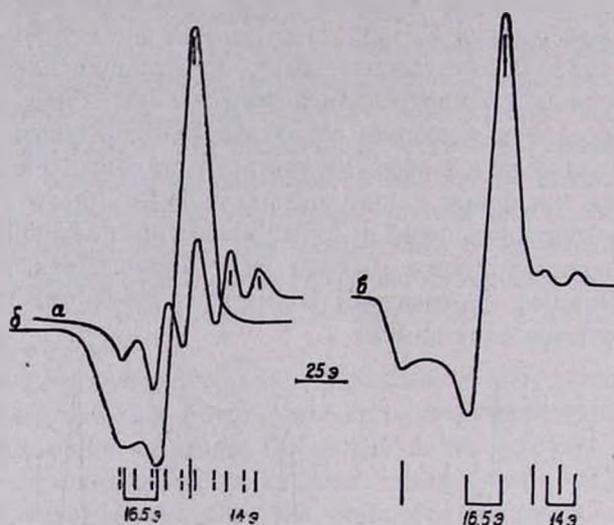


Рис. 3. Спектры: а — бутильного; б — соответствующего перекисного; в — смеси алкильных и перекисных радикалов.

Влияние матриц на вид спектра изучалось путем изменения соотношения  $RH:CO_2$  в широких пределах при фотохимической и термической генерациях радикалов. Опыты показали, что спектр ЭПР перекисных радикалов оставался неизменным. Уменьшение содержания матрицы просто увеличивало время вымораживания. Таким образом, отличие в спектрах ЭПР  $HO_2$ - и  $RO_2$ -радикалов не является следствием условий их вымораживания.

Полученные при фотохимическом окислении углеводородов и приведенные в предыдущих работах [1—3] спектры перекисных радикалов, очевидно, являются спектрами смеси  $HO_2$ - и  $RO_2$ -радикалов. Для сравнения такой спектр приводится на рисунке 2.

### ԳԱԶԱՏԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ՝ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

ԱՄԵՂՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԳՈՅԱՑՈՂ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ք. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Փորձ է արված պարզելու ածխաջրածինների ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ գոյացող գերօքսիդալին ուղիկալների բնույթը: Գործադրելով

ռադիկալների ստեղծման մեթոդը, հաշտովել է ցույց տալ, որ ստեղծված ռադիկալների էՊՆ սպեկտրների համար պատասխանատու են  $RO_2$  և  $HO_2$  ռադիկալները: Պարզված է, որ  $HO_2$  ռադիկալները ցածր ճնշումների ժամանակ գոյանում են սնմիջականորեն ստեղծման պրոցեսում, ստեղծվող մակերևույթի վրա, Գտնված են  $HO_2$  ռադիկալների գոյանալը բացառող պայմանները: Այդ պայմաններում գերօքսիդալին ռադիկալների ստացված էՊՆ սպեկտրը վերագրել ենք  $RO_2$  ռադիկալին, մասնավորապես՝  $C_4H_9OO$ -ին: Պարզված է  $HO_2$  և  $RO_2$  ռադիկալների սպեկտրների զանազանությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибяц, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, (1), 149 (1967).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, (4), 866 (1967).
3. Т. А. Гирибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 285 (1969).
4. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, «Фотохимия», Изд. «Мир», Москва, 1968.