

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.532

ОБНАРУЖЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИИ  
 ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 7 VII 1971

Исследовано фотохимическое окисление бензола под воздействием света длиной волны  $\lambda = 200 \div 300 \text{ м}\mu$  в газовой фазе. Показано, что в ходе реакции, наряду с фенолом, образуются газообразные продукты. В частности, были идентифицированы этилен, ацетилен, винилацетилен и бутадиев. Кинетика накопления этих продуктов идентична с кинетикой накопления фенола.

Рис. 4, библ. ссылок 9.

При фотохимическом окислении бензола в газовой фазе под воздействием света с  $\lambda < 270 \text{ м}\mu$  в качестве промежуточного продукта был обнаружен фенол [1], выход которого с повышением температуры растет [3]. Исследования показали, что накопление его в начале процесса при всех температурах происходит с ускорением и лишь спустя некоторое время после начала процесса наблюдается линейный рост выхода от времени контакта [1—3].

Анализ кинетических результатов, а также учет того, что процесс протекает с участием свободных фенильных и перекисных радикалов [4], привели к выводу [5], что фенол может образоваться в результате цепной разветвленной реакции, в которой обрыв происходит эффективнее разветвления и поэтому нелинейное накопление фенола в начале процесса связано с установлением длины цепи. Скорость образования продукта в этом случае описывается уравнением вида:

$$W = A(1 - e^{-kt}).$$

Однако не установлено, какие другие промежуточные продукты (кроме фенола) образуются в ходе фотохимического окисления бензола и каковы кинетические закономерности их накопления, что необходимо для установления истинного механизма процесса.

С целью обнаружения и идентификации промежуточных продуктов, образующихся в ходе фотохимического окисления бензола, в настоящей работе применялись газовая хроматография и инфракрасная спектро-

окопия. Опыты проводились на вакуумной струевой установке, описанной в работах [1—3], при температурах комнатной и 295°, с соотношением в реагирующей смеси бензол : кислород = 1:1 и при давлении смеси не выше 20—40 *тор*. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М. Продукты реакции выносились струей и замораживались в ловушках, погруженных в жидкий азот. Затем производилось испарение конденсированных продуктов в калиброванный объем ( $V = 100 \text{ см}^3$ ), откуда с помощью шприца проба вводилась в заранее градуированный хроматограф ЛХМ-7а с пламенно-ионизационным детектором. Опыты показали, что уже при комнатной температуре в ходе фотохимического окисления бензола образуется ряд продуктов. Хроматограммы продуктов реакции представлены на рисунке 1. Путем сопоставления хроматограмм продуктов реакции и заранее введенных в колонку индивидуальных веществ удалось идентифицировать этилен, ацетилен, бутадиен и винилацетилен.

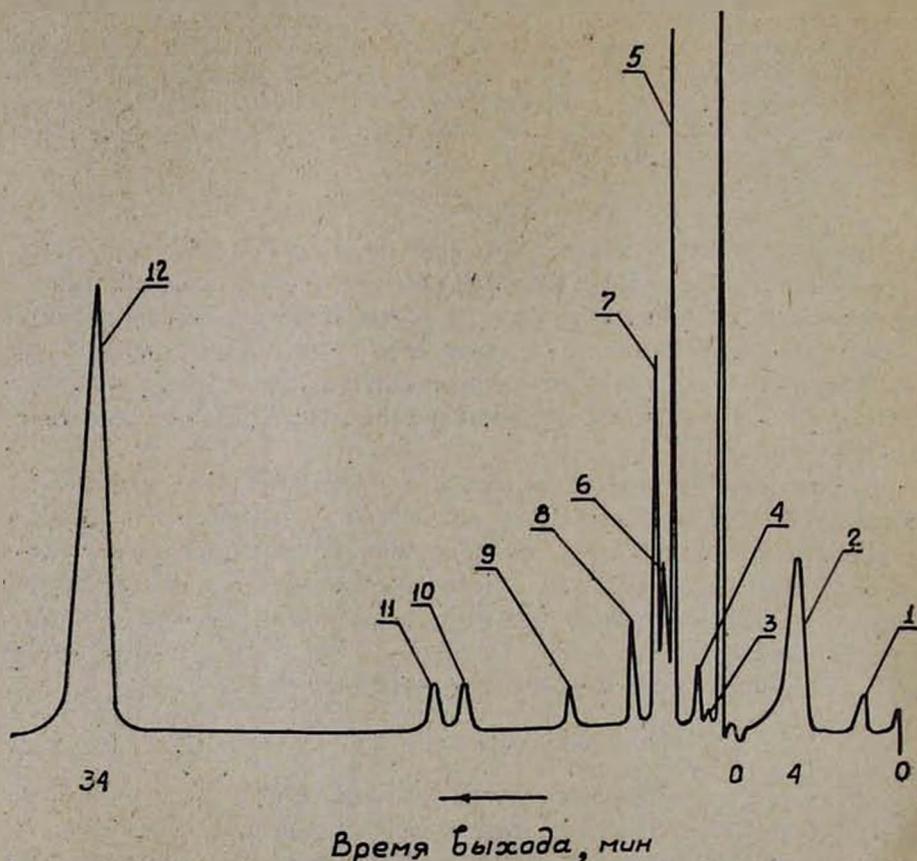


Рис. 1. Хроматограмма газообразных продуктов реакции фотохимического окисления бензола при комнатной температуре. Давление в реакторе 20 *тор*.

Разделение этилена и ацетилена осуществлялось на колонке длиной в 2 м, наполненной силикагелем, при 80°. Для разделения остальных

продуктов использовалась колонка длиной в 3 м (при 27°), заполненная хромсорбом Р, на который было нанесено силиконовое масло (10 вес. %). В качестве газа-носителя в обоих случаях применялся азот, пропускаемый со скоростью 35 мл/мин. Расходы водорода и воздуха—30 и 200 мл/мин, соответственно.

Идентификация этилена и ацетилена производилась также с помощью инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр фирмы «Hitachi-225»). С этой целью смесь продуктов реакции, полученная при 295°, собиралась в газовую оптическую кювету и производилась регистрация инфракрасных спектров. Наблюдаемые поглощения в области 729,1 и 950  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2) можно приписать деформационным колебаниям связи С—Н в молекуле ацетилена и этилена, соответственно [6]. Эти же поглощения наблюдались при заполнении кюветы искусственно приготовленной смесью ацетилена и этилена.

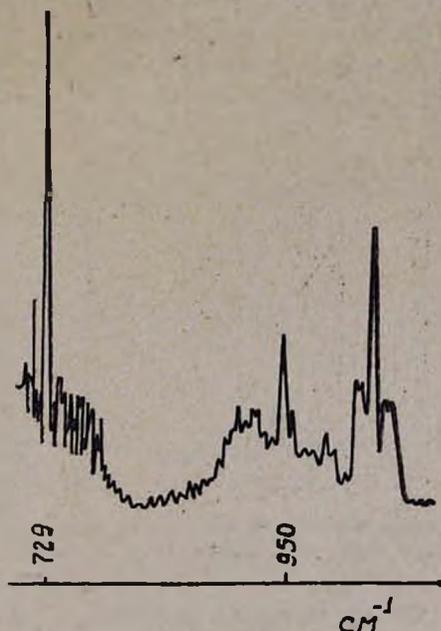


Рис. 2. Инфракрасный спектр продуктов реакции.

Ряд продуктов реакции пока не идентифицирован (пики 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, рис. 1). Для нахождения путей образования обнаруженных веществ было важно показать, что они не являются продуктами фотолиза бензола. С этой целью через реактор пропускался очищенный от следов кислорода бензол при тех же давлениях и временах контакта, при которых проводилось окисление. Результаты показали, что в этих условиях образуется только один продукт, который на хроматограмме обозначен цифрой 12 (рис. 1). Образование других продуктов путем фотолиза бензола очевидно возможно только при облучении светом с  $\lambda < 200 \text{ м}\mu$  [7].

Исходя из того факта, что в ходе фотохимического окисления бензола образующийся фенол подвергается дальнейшему фотораспаду [1], можно было предположить, что обнаруженные нами продукты образуются в результате этого. С целью проверки данного предположения к исходной смеси бензол—кислород добавлялись пары фенола и затем производилось облучение. Опыты показали, что даже при добавках фенола в количествах, превышающих те, которые образуются в ходе фотохимического окисления бензола, выход газообразных продуктов реакции не меняется. Отдельно проводился фотолит паров фенола. И в этом случае указанные продукты не были обнаружены. При облучении смеси паров бензола и фенола без кислорода образуются полимерные вещества, оседающие на стенки реактора. Специально изучалась возможность образования продуктов в результате окисления изомеров бензола (бензвален, фульвен могут возникать в ходе реакции из-за фотоизомеризации бензола [8]). С этой целью бензол сначала подвергали облучению (в результате должны были образоваться изомеры), затем добавляли кислород и проводили фотоокисление. Заметных изменений выхода продуктов не наблюдалось.

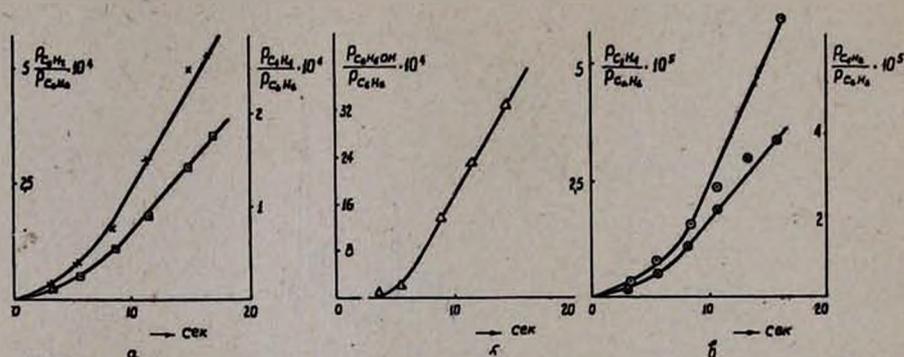


Рис. 3. Кинетика накопления идентифицированных продуктов реакции: а. х—ацетилена; □ — винилацетилена; б. фенола; в. ○ — этилена; ⊕ — бутадина.

Таким образом, обнаруженные в продуктах реакции газообразные вещества образуются в процессе фотохимического окисления бензола.

На рисунках 3 а, б, в и 4 представлена кинетика накопления продуктов реакции при 295°. Как видно, накопление их, как и фенола, в начале происходит с ускорением до определенного (одинакового для всех продуктов) времени, далее наблюдается линейная связь между выходом и временем контакта. Этот результат также говорит о том, что все они вместе с фенолом образуются в общем процессе окисления бензола, и скорость образования их тоже может быть описана вышеприведенным уравнением.

Для определения истинного механизма их образования необходимо установить влияние состава реагирующей смеси, температуры и интенсивности света на кинетику накопления этих продуктов. Существенно

важными должны быть данные по кинетике накопления радикалов, которые можно получить методом вымораживания их из зоны газозной

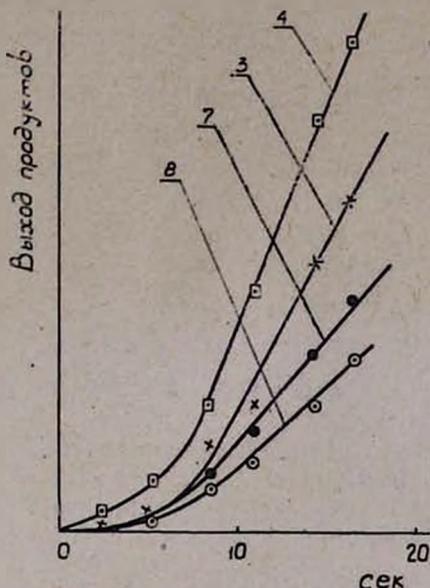


Рис. 4. Кинетика накопления неидентифицированных газообразных продуктов реакции.

реакции, как это было сделано в случае фотохимического окисления парафиновых углеводородов [9].

**ԳԱԶԱՖԱԶ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՅԻՆ**

Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԻԲԱԿՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ուսումնասիրվել է բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը  $\lambda = 200 + 300$  մկ լույսի ազդեցությամբ, գազային ֆազում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի հետևանքով զոյանում են գազային նյութեր, մասնավորապես հայտնաբերվել են՝ էթիլեն, ացետիլեն, վինիլացետիլեն և բուտադիեն, որոնց կուտակման օրինաչափությունները համապատասխանում են ֆենոլի կուտակման կինետիկ օրինաչափություններին:

GASEOUS PRODUCTS IN THE REACTION OF PHOTOCHEMICAL  
OXIDATION OF BENZENE

P. S. GHUKHASSIAN, A. H. MANTHASHIAN and A. B. NALBANDIAN

## S u m m a r y

The photochemical oxidation of benzene in gas phase at  $\lambda = 200-300 \text{ m}\mu$  has been investigated. Gaseous products, in particular, ethylene, acetylene, vinylacetylene and butadiene are formed during the reaction.

The kinetics of accumulation of the above mentioned products is identical with that of phenol accumulation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 140 (1966).
2. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 956 (1967).
3. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 379, (1969).
4. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
5. А. А. Манташян, Тезисы докладов II всеc. симпоз. по горению и взрыву, Ереван, 1969; А. Н. Mantashian, G. L. Grigorian, O. M. Niazian, M. D. Musseridze, A. B. Nalbandian, Text of Contributed Papers Simposium on Gas kinetics, 8-11 July Szeged Hungary, 1969, p. 400.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд. «Наука», Москва, 1970.
7. Дж. Калверт, Дж. Питтс, «Фотохимия», Изд. «Мир», Москва, 1968.
8. J. M. Blatz, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 287 (1957). H. J. Angue, J. M. Blatz, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 2003; K. E. Willzbach, A. L. Harkness, L. Kapral, J. Am. Chem. Soc., 90, 1116 (1968); L. Kapral, K. E. Willzbach, J. Am. Chem. Soc., 90, 3291 (1968).
9. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР (в печати).