

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7.541.14+542.943+547.532

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ  
 РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ  
 ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 V 73

Методом вымораживания радикалов изучены первичные стадии возникновения радикалов в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе. Показано, что образование радикалов в стадии зарождения в основном связано с реакцией



Исходя из фотофизических и фотохимических процессов, приводящих к образованию возбужденных молекул и радикалов, рассчитана скорость накопления радикалов, описывающая экспериментальные данные.

Рис. 3, библиографических ссылок 16.

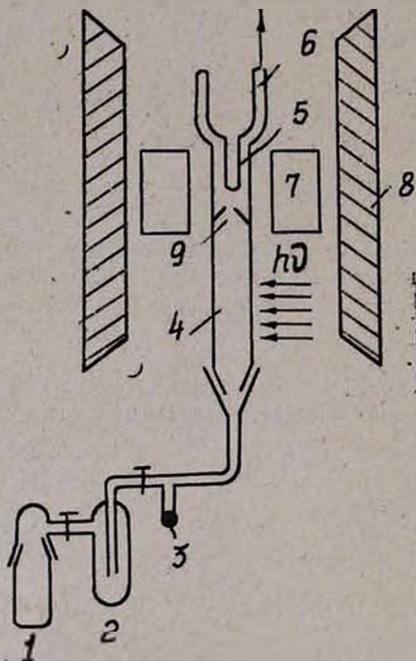
В работе [1] была предпринята первая попытка изучить фотохимическое окисление бензола в газовой фазе методом вымораживания радикалов. В частности, было показано, что при облучении паров бензола в струевых условиях (при давлениях меньше 1 тор) светом ртутно-кварцевой лампы образуются фенильные радикалы. Облучение бензол-кислородной смеси в этих же условиях приводит к образованию перекисных радикалов.

Сравнение спектров ЭПР перекисных радикалов, приведенных в работе [1], с более поздними экспериментальными данными [2], полученными при изучении фотохимического окисления парафиновых углеводородов методом вымораживания радикалов, приводит к выводу, что они принадлежат радикалам  $HO_2$ . С другой стороны, как было показано недавно [3], при фотохимическом окислении бензола при обеспечении условия развития цепи (за счет повышения концентрации реагентов, увеличения времени контакта, а также температуры) из зоны реакции были вытянуты и выморожены радикалы, спектр ЭПР которых похож на спектры ЭПР алкилперекисных радикалов.

В связи с этим, в настоящей работе поставлена задача методом вымораживания радикалов подробно изучить природу и поведение радика-

лов, возникающих в процессе фотохимического окисления бензола, начиная со стадии первичного зарождения цепей до полного их развития.

Опыты проводились в присутствии сенсибилизатора—паров ртути, т. к. в этом случае, как показано в [1,3], концентрация радикалов большая, а кинетические закономерности накопления их [3] и промежуточных продуктов реакции такие же, что и в несенсибилизированной реакции [4, 5]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Она аналогична примененной в работах [1,6] и отличается лишь наличием щели. Пары бензола, насыщенные парами ртути и тщательно очищенные от следов кислорода, при низких давлениях с большой скоростью



пропускались через оптически прозрачную кварцевую трубку, облучаемую сбоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-2М. От следов кислорода бензол очищался путем последовательного и многократного испарения и конденсирования в ловушках при температуре жидкого азота с последующей откачкой при вакууме ( $P < 10^{-4}$  тор).

Рис. 1. Схема установки: 1, 2 — ловушки для подачи бензола; 3 — испаритель ртути; 4 — кварцевая трубка; 5 — накопитель радикалов; 6 — сосуд с жидким азотом; 7 — резонатор ЭПР; 8 — магнит; 9 — диафрагма со щелью.

Опыты показали, что облучением струи паров бензола при давлении 0,04 тор в течение 60 мин. на охлажденной жидким азотом поверхности удастся вымораживать фенильные радикалы, спектр ЭПР которых совпадает со спектрами, приведенными в [1,7]. Расстояние от зоны облучения до узла вымораживания в этих опытах составляло 4 см. При удалении зоны облучения на расстояние 15 см накопить фенильные радикалы в регистрируемых прибором ЭПР количествах не удастся в течение гораздо большего времени (90 мин.).

Этот результат говорит о том, что фенильные радикалы быстро погибают на пути к узлу вымораживания. В случае облучения паров бензола, не очищенных от следов кислорода, при тех же условиях накапливаются радикалы  $\text{HO}_2$ . Удаление зоны облучения в этом случае также приводит к снижению выхода радикалов. Так, например, с увеличением расстояния от 15 до 30 см выход радикалов уменьшается в 8 раз. Вид спектра ЭПР вымороженных радикалов во всех случаях остается неиз-

менным и соответствует радикалам  $\text{HO}_2$ . Это говорит о том, что фенилперекисные радикалы в заметных количествах не образуются. В опытах, когда генерация радикалов изучалась при более повышенных давлениях и временах контакта, зона облучения была отделена от узла вымораживания кварцевой диафрагмой, снабженной узкой щелью. Отметим, что при наличии диафрагмы со щелью накапливать облучением паров бензола (при  $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,04 \text{ тор}$ ) фенильные радикалы не удается. Увеличение диаметра щели от 0,1 до 0,6 мм, а также уменьшение расстояния между щелью и узлом вымораживания до 2—3 см не приводит к появлению фенильных радикалов. Эти результаты свидетельствуют о гибели фенильных радикалов на щели с большой скоростью.

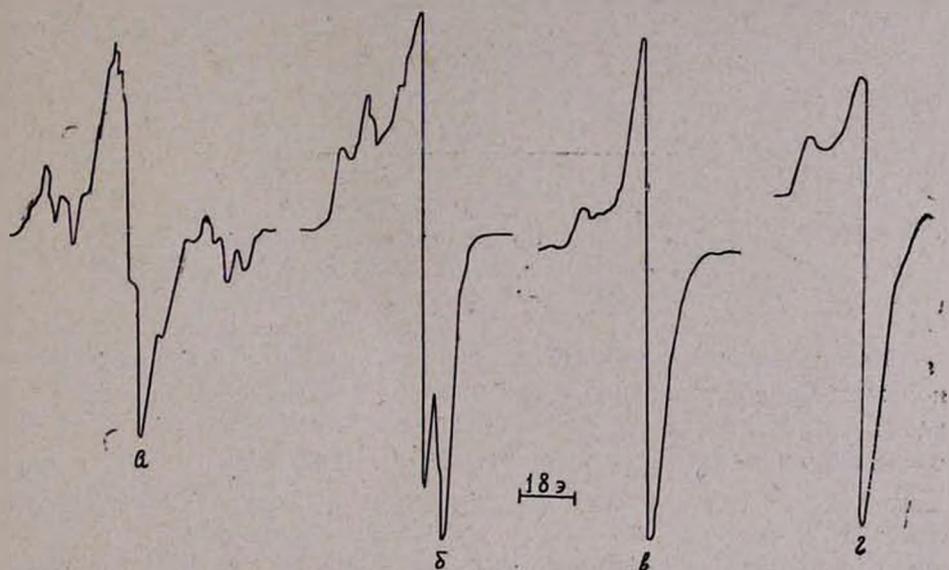


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а) фенильных, б) гидроперекисных, в) полученный при  $P_{\text{O}_2} > 0,04 \text{ тор}$ , г) полученный в условиях полного развития цепи [3].

В опытах на установке, снабженной диафрагмой, регистрируемые прибором количества радикалов не накапливаются даже при облучении паров бензола, содержащих следы кислорода. Только увеличение концентрации кислорода ( $P = 0,04 \text{ тор}$ ) приводит к появлению перекисных радикалов. Однако спектр ЭПР этих радикалов отличается от спектров  $\text{HO}_2$  и радикалов, вытянутых из зоны реакции фотохимического окисления бензола при сравнительно больших давлениях и временах контакта в реакторе [3] (рис. 2). Дальнейшее повышение содержания кислорода в зоне облучения (при постоянной концентрации бензола  $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,04 \text{ тор}$ ) приводит к возрастанию выхода радикалов, достигающего максимума при  $P_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ тор}$ . Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода не приводит к изменению выхода радикалов. С целью проверки влияния общего давления и, в частности, роли третьей частицы

на образование фиксируемых перекисных радикалов при постоянных парциальных давлениях бензола и кислорода  $P_{C_6H_6} = P_{O_2} = 0,04 \text{ тор}$  в зону реакции добавлялся молекулярный азот. Как видно из данных, представленных на рис. 3 (кр. 2), увеличение парциального давления азота не привело к изменению выхода радикалов.

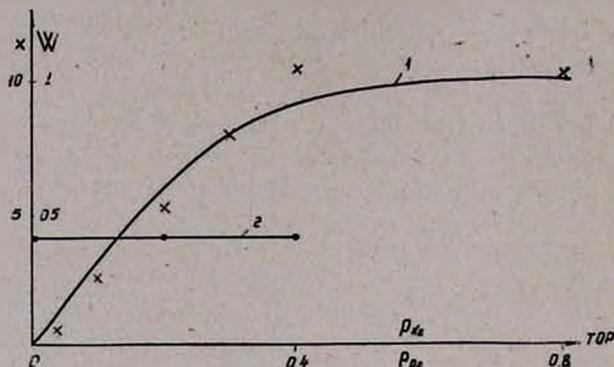
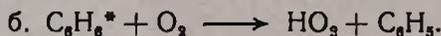


Рис. 3. Зависимость выхода радикалов: 1) от концентрации кислорода (сплошная кривая — теоретически рассчитанная, крестики — экспериментальные точки); 2) от общего давления.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно предположить, что образование первичных радикалов, т. е. инициирование реакции фотохимического окисления бензола происходит как путем непосредственного распада молекулы бензола по реакции [1]

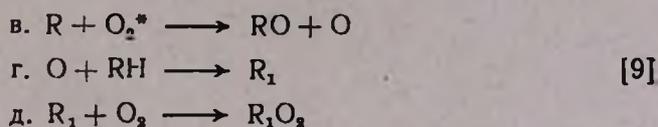


так и в результате взаимодействия возбужденных молекул бензола с кислородом:



Эта реакция также была принята в работе [4] при обсуждении механизма фотохимического окисления бензола. Действительно, при облучении паров бензола в отсутствие кислорода или при содержании в них его следов генерация фенильных радикалов происходит, в основном, по первому пути. Возникающие при этом атомы водорода в присутствии следов кислорода на охлажденной поверхности могут приводить к образованию  $HO_2$  радикалов. Снижение выхода радикалов с удалением зоны облучения (от узла вымораживания), очевидно, связано с возрастанием гибели атомов водорода и фенильных радикалов в пути. Данные, полученные при малых содержаниях кислорода в опытах, когда после зоны облучения была поставлена диафрагма со щелью, приводят к выводу, что в этих условиях атомы водорода и фенильные радикалы погибают в пространстве до щели и на самой щели, не доходя до узла вымораживания.

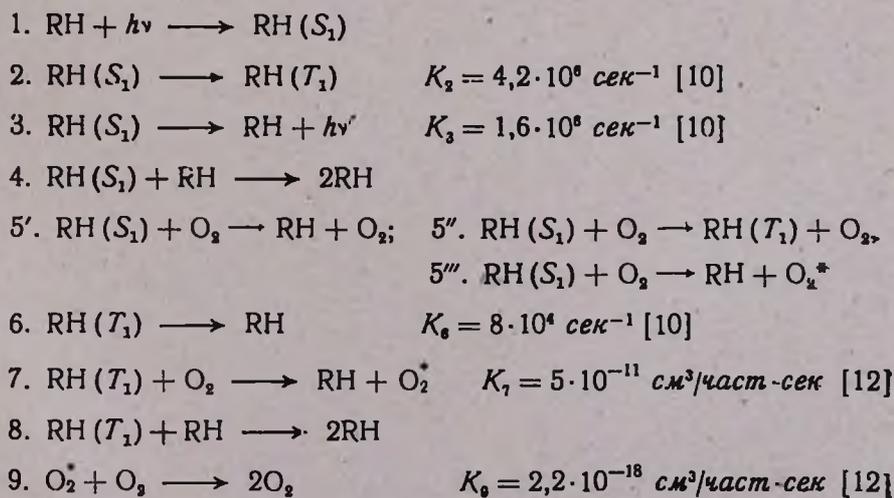
По мере увеличения концентрации кислорода в зоне реакции может возрасти удельный вес второго пути возникновения радикалов. Наряду с этим будет также увеличиваться и концентрация возбужденных молекул кислорода. В результате фенильные радикалы могут реагировать с ними, приводя к возникновению вторичных радикалов:

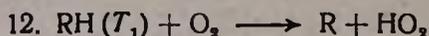
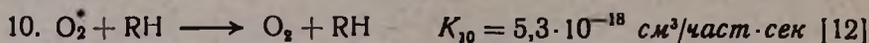


Эти реакции приведены в работах [3, 4, 8, 15] для объяснения кинетики накопления промежуточных продуктов и радикалов при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе.

Таким образом, ввиду отсутствия условий для полного развития цепей в вышеописанных опытах накапливается смесь первоначально образовавшихся и вторичных радикалов (рис. 2в). Повышение концентрации реагентов улучшает условия развития цепей и изменяет соотношения концентраций радикалов. Действительно, спектры ЭПР радикалов, вытянутых из зоны реакции [3], когда обеспечены условия развития цепей, отличаются от полученных в трубке при более низких давлениях (рис. 2). Легко видеть, что центральное расщепление на спектрах ЭПР радикалов в первом случае заметно вытянуто по сравнению со вторым. Кроме того, ширина расщеплений линий в первом случае больше, по-видимому, из-за наличия в смеси  $HO_2$  радикалов. Таким образом, в первом случае (рис. 2в) вероятно накапливается смесь  $HO_2$ , феноксильных и вторичных перекисных радикалов, во втором же случае (рис. 2г) — в основном, вторичные перекисные радикалы.

Исходя из приведенных выше рассуждений, наблюдаемую экспериментальную зависимость выхода радикалов от концентрации кислорода можно связать со следующими фотофизическими [10—12] и приведенными выше фотохимическими процессами.





О процессах 5'' и 5''' в литературе нет прямых данных. Однако результаты работ [13, 14] свидетельствуют о том, что эти элементарные реакции должны протекать при облучении бензол-кислородной смеси ультрафиолетовым светом. Отметим, что концентрации возбужденных молекул кислорода, возникающих при облучении бензол-кислородной смеси, достаточно велики, поэтому эта система используется в качестве источника кислорода, в частности, в  $^1\Delta_g$  состоянии [12].

Основываясь на приведенных выше элементарных стадиях образования возбужденных молекул и радикалов (1+11, в+д), можно оценить зависимость скорости накопления радикалов при различных условиях и сопоставить с экспериментальными данными. Было предположено [15], что процесс фотохимического окисления бензола протекает по цепному разветвленному механизму с участием возбужденных молекул кислорода в условиях, когда скорость реакции разветвления несколько меньше скорости реакции обрыва цепи. Исходя из этого предположения показано [3], что при учете реакций (в+д), а также других реакций продолжения и обрыва цепи для концентрации активного центра (R) получается выражение

$$R = \frac{W_0}{g-f} [1 - e^{-(g-f)t}], \quad I$$

которое описывает кинетику накопления радикалов в зоне реакции. Здесь  $W_0$  — скорость зарождения радикалов,  $g$  и  $f$  — кинетические коэффициенты реакции гибели и разветвления. Эти закономерности находятся в хорошем согласии также с данными по кинетике накопления молекулярных продуктов реакции. Согласно экспериментальным данным [3], показатель экспоненты  $(g-f)$  в уравнении I в зависимости от условий меняется от 1 до  $10^{-1}$  сек. Согласно этим данным, в условиях нашего эксперимента, т. е. при низких давлениях и времени контакта 0,1 сек, показатель экспоненты мал и после разложения в ряд экспоненциального члена в уравнении I можно получить

$$R = W_0 \cdot t.$$

Считая, что зарождение в основном происходит в результате реакции (12), для суммарной скорости накопления радикалов ( $HO_2$ ), (RO) и ( $R_1O_2$ ) получим

$$W_{\text{рад}} = K_{12} [RH(T_1)] (O_2) + 2K_5 (R) (O_2) = K_{12} [RH(T_1) (O_2) [1 + 2K_5 (O_2^*)]] \quad II$$

Исходя из элементарных актов (1+11), для концентрации возбужденных частиц можно получить выражения:

$$RH(S_1) = \frac{K_1 J(RH)}{K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K_5^i(O_2)} \quad \text{III}$$

$$RH(T_1) = \frac{K_1 J(RH) [K_2 + K_5^*(O_2)]}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K_5^i(O_2)] [K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)]} \quad \text{IV}$$

$$O_2^* = \frac{K_1 J(RH) (O_2)}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K_5^i(O_2)]} \cdot \left[ K_5^{***} + K_7 \frac{K_2 + K_5^*(O_2)}{K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)} \right] t \quad \text{V}$$

Подставляя значение IV и V в уравнение II получим

$$W_{\text{рад}} = \frac{K_{12}(O_2) K_1 J(RH) [K_2 + K_5^*(O_2)]}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K_5^i(O_2)] [K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)]} \times \\ \times \left\{ 1 + 2K_2 t^2 \frac{K_1 J(RH) (O_2)}{K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K_5^i(O_2)} \times \right. \\ \left. \times \left[ K_5^{***} + K_7 \frac{K_2 + K_5^*(O_2)}{K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)} \right] \right\} \quad \text{VI}$$

Из выражения VI видно, что скорость накопления радикалов с увеличением концентрации кислорода должна расти, стремясь к некоторому пределу. На рис. 3 приведены рассчитанные по выражению VI скорости накопления радикалов (сплошная кр. 1), сопоставленные с экспериментальными данными (крестнички). Как видим, совпадение хорошее.

В расчете для констант тушения синглетного состояния бензола молекулами кислорода  $\sum_i k_5^i$  принято значение  $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част}$ , равное константе скорости элементарного акта тушения триплетного состояния бензола. Согласно данным [16], для константы скорости тушения синглетного и триплетного состояний бензола самим же бензолом взято значение  $10^{-10} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ .

ԳԱՁ ՀԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ  
ՇՂԹԱՆԵՐԻ ՍԿՂԲՆԱՎՈՐՎԵԼՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ՝  
ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով ուսումնասիրվել են բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում շղթաների սկզբնավորվելու ռեակցիաները:

Ցույց է տված, որ ռադիկալների առաջանալու ստադիան հետևյալն է՝



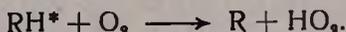
Իլնելով գրգռված մոլեկուլների և ռադիկալների առաջացման հանգեցնող ֆոտոֆիզիկական և ֆոտոքիմիական պրոցեսներից, հաշված է փորձնական սվյալները նկարագրող ռադիկալների կուտակման արագութունը :

## STUDIES ON THE CHAIN FORMATION REACTION DURING THE PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF BENZENE IN GAS PHASE BY RADICAL FREEZING METHOD

P. S. GHOUKASSIAN, A. S. SAHAKIAN, A. H. MANTHASHIAN and  
A. B. NALBANDIAN

By the radical freezing method the initial stages of radical formation in the process of photochemical oxidation of benzene in gas phase has been studied.

It has been shown, that the formation of radicals occur through the following reaction:



### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կ. Ա. Գարիբյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 177, 149 (1967).
2. Կ. Ա. Գարիբյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Արմ. քիմ. յ., 24, 304 (1971).
3. Ս. Ս. Գուկասյն, Ա. Ս. Տաաքյն, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 213, 372 (1973).
4. Գ. Լ. Գրիգորյան, Կանդ. յիսս., Երևան, 1970.
5. Օ. Մ. Նուսյան, Կանդ. յիսս., Երևան, 1972.
6. Կ. Ա. Գարիբյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 176. 866 (1967).
7. Կ. Ե. Bennet, Բ. Mile, Ա. Thomas, Proc. Roy. Soc., 293, 216 (1966).
8. Ա. Ա. Մանտաշյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Օ. Մ. Նուսյան, Մ. Դ. Մուսսերիձե, Ա. Բ. Նալբանդյան, Text of contributed Papers Simposium on Gas kinetics, Szeged Hungary, 1969.
9. Richard A. Bonnano, Poonzag Kim, Yel-Hoon Lee, Richard B. Timons, J. Chem. Phys., 57, 1377 (1972).
10. Բ. Բ. Condall, Ա. Ս. Davies, Trans. Faraday Soc., 62, 1151 (1966).
11. Դ. Ր. Snelling, Chim. Phys. Letters, 2, 346 (1968).
12. Բ. Դ. Findlay, Դ. Ր. Snelling, J. Chem. Phys., 55, 545 (1971).
13. Ս. Ն. Jones, Կ. Լ. Brewer, J. Am. Chem. Soc., 94, 6310 (1972).
14. Ա. Ս. Khan, Դ. Ր. Kearns, Internatioal Oxidation Simposium, San-Francisco, California, 1967.
15. Ա. Ա. Մանտաշյան, II Վսեց. սիմպ. ուր ցորեւիւնի ու վառնիւնի, Երևան, 1969.
16. Գ. Das, Կրթի, Դ. Phillips, J. Phys. Chem., 24, 3668 (1972).