

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАДИКАЛОВ НСО С КИСЛОРОДОМ

Э. Г. САРКИСЯН и И. А. ВАРДАНЯН

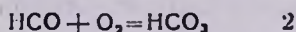
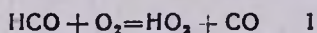
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 X 1975

Показано, что при взаимодействии радикалов НСО с кислородом образуются радикалы HO_2 .

Рис. 1, библиографические ссылки 11.

Изучение взаимодействия радикалов НСО с кислородом представляет значительный интерес для установления детального механизма окисления углеводородов и альдегидов. Сведения об этой реакции весьма противоречивы. В литературе обсуждались в основном два возможных пути ее протекания:



При исследовании окисления альдегидов методом флеш-фотолиза [1] при температурах, не превышающих 200°C , были обнаружены радикалы НСО, которые очень быстро реагировали с кислородом. Авторы предположили, что реакция идет по пути 1. Возможность такого процесса подтверждалась ингибирующим действием добавок формальдегида на второй предел воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 500°C [2]. Изучение высокотемпературного окисления формальдегида ($T > 500^\circ\text{C}$) показало [3], что радикалы НСО взаимодействуют с O_2 по реакции 1. В расчетах механизма окисления CH_2O было использовано значение константы скорости реакции $K_1 = 10^{-13} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$.

Однако рядом исследователей [4—6] для объяснения возможного образования $\text{НСО}_2\text{H}$ при окислении формальдегида при низких температурах ($T < 400^\circ\text{C}$) предполагалось, что взаимодействие радикалов НСО с O_2 идет по пути 2.

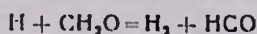
Из данных работ [7], полученных при изучении влияния добавок CH_2O на медленную реакцию $\text{H}_2 + \text{O}_2$, вытекает, что отношение констант скоростей реакций 2 и 1 составляет 0,005 при 500°C . Сравнительно недавно появилась работа [8], в которой в реакциях возбужденного кислорода с этиленом и формальдегидом были обнаружены в больших концентрациях радикалы HO_2 . Известно, что в первичном акте взаимодействия атома кислорода с этими соединениями возникают радикалы НСО, реакция которых с молекулой кислорода приводит к образованию ради-

калов HO_2 по пути 1. Был определен верхний предел константы скорости, равный $10^{-13} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$. В работе [9] для K_1 получено значение $6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$.

Однако в большинстве работ заключение о пути взаимодействия радикалов НСО с кислородом было сделано на основании косвенных измерений.

Целью настоящей работы явилось исследование реакции радикалов НСО с кислородом с помощью кинетического метода изучения газозависимых реакций в сочетании с ЭПР [10]. Источником радикалов НСО служили или взаимодействие атомов H , возникших при высокочастотном разряде в водороде, с формальдегидом, или же фотолиз CH_2O . Установка являлась разновидностью, использованной в работе [10в]. Атомы водорода создавались посредством высокочастотного разряда (генератор ДКВ-2М) в струе водорода, осушаемой при прохождении через змеевик, погруженный в жидкий азот, при давлении в 4 тор. Поток при помощи насоса направлялся через щель ($d \approx 0,3 \text{ мм}$) в реакционную зону, где давление составляло 0,4 тор, а затем на отросток дьюара, погруженный в резонатор ЭПР, охлаждаемый жидким азотом.

В реакционную зону с помощью вентилей подавались формальдегид и кислород. Атомы водорода реагировали с формальдегидом по реакции:



Затем радикалы НСО могли вступить в реакцию с кислородом.

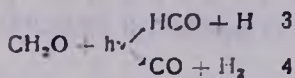
Для вымораживания радикалов в качестве матрицы использовалась двуокись углерода. Разница давлений между реакционной и разрядной зонами препятствовала диффузии CH_2O , O_2 , CO_2 в разрядную зону.

В условиях эксперимента (0,4 тор) реакция $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ исключалась; образование радикалов HO_2 из атомов H и O_2 возможно лишь на холодном кончике дьюара [10].

В первой серии опытов расстояние от щели до отростка дьюара составляло 21 см. Опыты проводились в отсутствие формальдегида. В этом случае был зарегистрирован сигнал ЭПР радикалов HO_2 , по которому судили об образовании атомов H .

Вторая серия опытов проводилась в присутствии формальдегида. Для исключения достижения атомами водорода холодного кончика дьюара расстояние от щели до него было увеличено до 53 см добавлением трубки $d = 0,4 \text{ см}$ и $l = 32 \text{ см}$. В этом случае сигнал ЭПР отсутствовал. После подачи формальдегида в реакционную зону был зафиксирован сигнал ЭПР радикалов, идентифицированных как радикалы HO_2 (рис. а). Концентрация радикалов в обоих случаях оказалась одного и того же порядка.

Фотолиз сенсibilизированной парами ртути смеси формальдегида с воздухом при давлении 0,3 тор осуществлялся с помощью лампы среднего давления ПРК-2 (ПРК-7). Известно, что фотолиз формальдегида происходит по двум путям:



В опытах применялись смеси, богатые формальдегидом.

Для устранения атомов Н и изучения только акта $\text{НСО} + \text{O}_2$ расстояние до кончика дьюара было увеличено до 70 см. При этом был получен спектр радикалов, не меняющийся от изменения расстояния от зоны облучения до кончика дьюара (рис. б). Небольшая разница в соотношении высот компонентов сверхтонкой структуры, возможно, обусловлена концентрацией накопленных радикалов [11]. При фотолизе она была намного меньше, чем в опытах с участием атомов водорода, полученных в разряде.

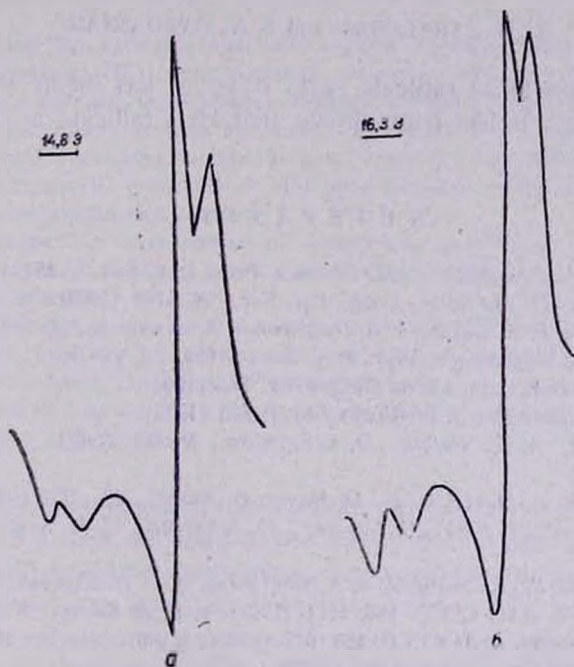


Рис. Спектр ЭПР радикалов NO_2 , полученный в опытах:
а — с разрядом, б — с фотолизом.

Запись сигнала радикалов НСО нам не удалась. По-видимому, следов кислорода в формальдегиде достаточно для осуществления реакции 1.

Из полученных данных следует, что даже при комнатной температуре взаимодействие радикалов НСО с кислородом происходит по пути 1 с образованием радикалов HO_2 с довольно значительной скоростью. Таким образом, впервые методом ЭПР прямо показано образование радикалов HO_2 в реакции радикалов НСО с кислородом.

ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԵՏ HCO ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Է. Դ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է HCO ռադիկալի և թթվածնի մոլեկուլի միջև ընթացող փոխազդեցությունն էլեկտրոնային պարամագնիսական ռադիոսպեկտրոմետրի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդեցությունն ընթանում է HO_2 ռադիկալի առաջացման ուղղությամբ՝ $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$:

ON THE INTERACTION OF HCO RADICALS WITH OXYGEN

E. G. SARKISSIAN and I. A. VARDANIAN

The reaction HCO radicals with oxygen has been investigated at room temperature. It has been shown that HO_2 radicals are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mc Kellar, R. G. Norrish, J. M. Thomas, Proc. Roy. Soc., A254, 147 (1960).
2. R. R. Baldwin, D. M. Cowe, Trans. Far. Soc., 58, 1768 (1962).
3. Ն. Ա. Վարդանյան, Դ. Ա. Տաչյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 380 (1972).
4. W. A. Bone, J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., A154, 297 (1936).
5. M. M. Vanpe, Bull. Soc. Chim. Belges, 62, 285 (1953).
6. M. D. Scheer, 5-th Symp. on Comb., № 7, 435 (1955).
7. R. R. Baldwin, A. R. Fuller, D. Longthorn, R. W. Walker, Trans. Far. Soc. 1972, 1362.
8. N. Washida, R. J. Martinez, K. D. Buys, Z. Naturf., 29a, 251 (1974).
9. K. H. Becher, E. H. Fink, P. Langen, U. Schurath, 15-th Symp. on Comb. 182 (1974).
10. а. Դ. Ա. Գարիբյան, Դ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՏՐ, 176, 866 (1967); Զ. ԴԱՆ ՍՍՏՐ, 186, 1114 (1969); Վ. Դ. Ա. Տաչյան, Ն. Կ. Տախնազարյան, Ա. Բ. Ուլբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՏՐ, 185, 647 (1969); 2. Արմ. քիմ. ժ., 22, 371 (1969).
11. В. И. Панфилов, Кин. и кат., 5, 60 (1964).