

УДК 541.127+542.943+547.21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ВИДУ ЭПР СПЕКТРА КОЛИЧЕСТВЕННОГО
СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ И
АЛКИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

Е. Г. ГАРИБЯН, А. А. МУРАДЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1977

Получено уравнение, позволяющее определять процентное содержание алкилперекисных радикалов в суммарном спектре ЭПР перекисных радикалов, вымороженных при 77°K.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Известно, что в реакциях окисления углеводородов, спиртов и альдегидов образуются перекисные радикалы. Использование кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [1] позволило обнаружить и записать спектры радикалов HO_2 и RO_2 в медленных газофазных реакциях.

Однако в сложных реакциях окисления, протекающих с участием как HO_2 , так и RO_2 радикалов, представлялось трудным в суммарном спектре перекисных радикалов определить их количественное соотношение и тем самым установить, какому из них принадлежит ведущая роль в данном процессе. Особенно это затруднялось при сравнимых концентрациях гидроперекисных и алкилперекисных радикалов.

Авторам работы [2] удалось, варьируя мощностью клистрона, показать, что в отличие от радикалов HO_2 алкилперекисные радикалы не дают явления насыщения (при мощности $P_0 \leq 100 \text{ мв}$). Благодаря этому удалось выделить спектр RO_2 из суммарного спектра перекисных радикалов.

Цель настоящей работы—установление количественного соотношения перекисных радикалов RO_2 и HO_2 непосредственно по виду спектра.

Данное исследование приобретает особое значение, поскольку позволяет расширить границы применения кинетического метода вымораживания радикалов для изучения механизмов сложных окислительных реакций.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приводится схема установки, на которой в отдельности получались радикалы HO_2 и RO_2 и записывались их спектры ЭПР, а также спектры суммы этих радикалов в разных соотношениях.

Источником радикалов HO_2 служила реакция



а радикалов

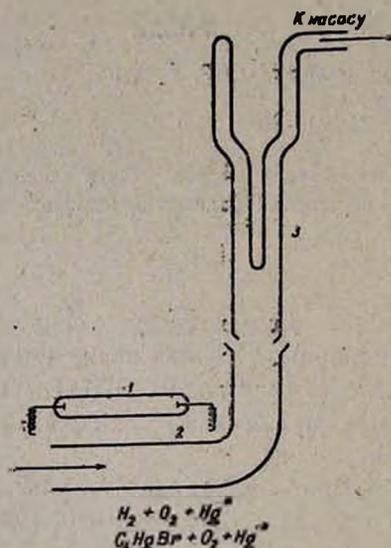
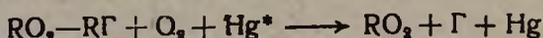


Рис. 1. Схема установки, на которой получались радикалы HO_2 и RO_2 : 1 — лампа ПРК-2М, 2 — кварцевый реактор, 3 — узел вымораживания.

Смесь водорода или галоидалкила с кислородом ($P_{\text{общ}} = 0,15 \text{ тор}$) предварительно насыщалась парами ртути при сравнительно низком давлении (до 1 тор) и с большой скоростью пропусклась через оптически прозрачную кварцевую трубку (2), которая облучалась УФ светом (1). Из зоны облучения поток газов выносился на узел вымораживания (3), помещенный в резонатор ЭПР спектрометра.

Эксперимент проводился следующим образом: в узле вымораживания накапливались радикалы HO_2 известной концентрации, затем на них намораживались радикалы RO_2 . Концентрация последних в любой момент времени могла быть определена по разности суммарной концентрации радикалов HO_2 и RO_2 и первоначальной концентрации радикалов HO_2 . Во второй серии экспериментов накапливались сначала радикалы RO_2 и на них намораживались радикалы HO_2 . На рис. 2 представлены спектры радикалов HO_2 , RO_2 и суммы этих радикалов. Как видно из сравнения спектров радикалов HO_2 и RO_2 , точки I и II характерны для обоих типов радикалов. Проведя нулевую линию, введем обозначение h_1 и h_2 — высоты точек I и II. Было замечено, что отношение этих высот для радикалов $\text{HO}_2 \approx 2,3$, а для $\text{RO}_2 \approx 1,1$. В спектре, содержащем сумму гидроперекисных и алкилперекисных

радикалов, отношение $\frac{h_1}{h_2}$ меняется в зависимости от вклада каждого радикала в сумму. Все экспериментальные данные по определению процентного содержания радикалов RO_2 в суммарных спектрах в зависимости от отношения $\frac{h_1}{h_2}$ ложатся на одну прямую (рис. 3), которая может быть описана уравнением

$$\% RO_2 = (174,4 \pm 8,8) - 71,44 \frac{h_1}{h_2}$$

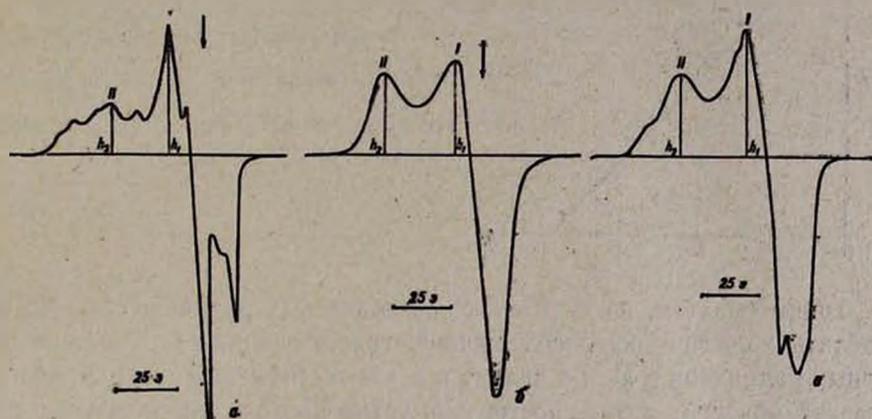


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а — HO_2 , б — RO_2 ; в — суммы этих радикалов.

Числовые коэффициенты уравнения были получены методом наименьших квадратов, а вычисленная средняя квадратичная ошибка измерения составляет 8,8%. Нами специально были записаны спектры низших перекисных радикалов типа CH_3O_2 и $C_2H_5O_2$. Было замечено, что на вид спектров этих радикалов очень сильно влияет наличие матрицы. Так, полученные при фотосенсибилизированном распаде ртути CH_3I и C_2H_5Br в присутствии кислорода спектры радикалов CH_3O_2 и $C_2H_5O_2$ имели вид симметричного синглета. При облучении тех же смесей в присутствии двуокиси углерода, являющейся, как известно, хорошей матрицей, получен спектр CH_3O_2 радикалов в виде типичной асимметричной линии, присущей перекисным радикалам, записанным в твердой фазе. Нами были изучены спектры и более сложных алкилперекисных радикалов, таких как радикалы $C_8H_{17}O_2$, $C_{10}H_{21}O_2$. Оказалось, что в спектрах этих радикалов сохраняется отношение $\frac{h_1}{h_2} \approx 1,1$.

Исследовались спектры, полученные другими авторами при изучении фотохимических и термических реакций окисления H_2 [1, 3] и различных углеводородов [4—7], а также спектры радикалов, полученных при распаде органических перекисей [8, 9] и перекиси водоро-

да [10]. Во всех подсчитанных нами спектрах радикалам RO_2 соответствовало $\frac{h_1}{h_2} \approx 1,1$, а HO_2 — $\frac{h_1}{h_2} \approx 2,3$.

Промежуточное значение $\left(1,1 < \frac{h_1}{h_2} < 2,3\right)$ свидетельствует о наличии в спектре суммы этих радикалов.

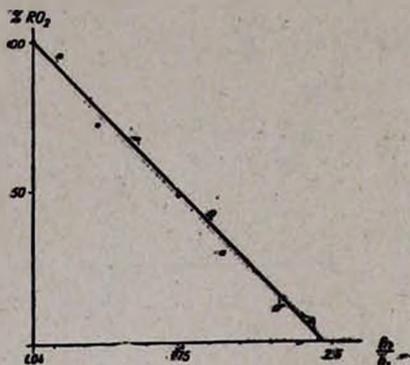


Рис. 3. Прямая, позволяющая определить по отношению $\frac{h_1}{h_2}$ количественное соотношение радикалов HO_2 и RO_2 в суммарном спектре.

Таким образом, по виду спектра перекисных радикалов можно определить количественное содержание гидропероксидных и алкилпероксидных радикалов в нем, а значит и в зоне газофазной реакции, что открывает большие возможности для установления механизмов этих реакций.

ՀԻՂՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼԿԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՏԵՍՔԻՑ

Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Առաջարկվում է հիդրոպերօքսիդ և ալկիլպերօքսիդ ռադիկալների բաժանման մեթոդ: Ստացված է հավասարում, որը թույլ է տալիս այդ ռադիկալների գոտարային էՊՌ ապեկտրի տեսքից որոշել նրանցից յուրաքանչյուրի քանակությունը:

A QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROPEROXIDE AND ALKYLPEROXIDE RADICALS FROM THE APPEARANCE OF EPR SPECTRA

E. G. GHARIBIAN, A. A. MURADIAN and T. A. GHARIBIAN

A method of separation of hydroperoxide and alkylperoxide radicals was proposed. An equation was obtained which permits to determine the quantitative relation of these radicals from the appearance of their total EPR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
2. M. Carlier, L.-R. Sochet, J. Chem. Phys., 5, 623 (1975).
3. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, (1971).
4. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, 4 (1967).
5. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 5 (1974).
6. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 4 (1976); Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниазян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 6 (1975).
7. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 51, 2 (1977).
8. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 2 (1976).
9. Г. О. Багдасарян, Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 2 (1977).
10. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 2 (1977).