

place at temperatures higher than those of the cool flame region which passes, through a maximum as the temperature increases. The process, in this region starts with a temperature oscillation accompanied by soot separation. Both oscillation and soot separation disappear as the temperature increases. The temperature distribution along the vertical axis of the reaction vessel has been investigated at various gas flow velocities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, Р. А. Саядян, А. А. Манташян, ФГВ, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
4. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979); М. Дж. Погосян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Кин. и кат., 24, 1493 (1983).
5. Т. Р. Симоуян, А. А. Мантасуян, React. kin, Catal. Lett., 17, 319 (1981).
6. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрыв в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
7. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
8. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, ФГВ, 16, 135 (1980).
9. С. Г. Бернатосян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 36, 34 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 619—623 (1985 г.)

УДК 541.127+678.744.422

О ВЛИЯНИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА ФОТО- И ЛАЗЕРНОИНДУЦИРОВАННЫЙ РАСПАД АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН, Г. Э. САФАРЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН
и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Ереванский государственный университет
Поступила 15 XI 1984

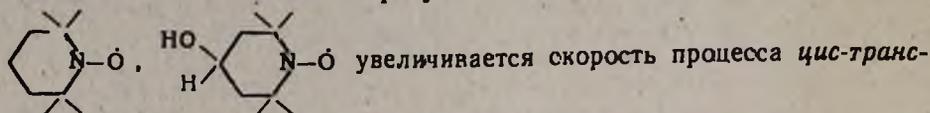
Изучено разложение динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в хлорбензоле, индуцированное фото- и лазерным излучением в присутствии нитроксильных стабильных радикалов. Показано, что добавки стабильных радикалов приводят к ускорению разложения ДАК. Сделан вывод о том, что применение стабильных нитроксильных радикалов для определения скорости инициирования методом ингибирования при фото- и лазерноиндуцированном разложении ДАК нецелесообразно.

Рис. 3, библиограф. ссылок 10.

Азосоединения нашли большое применение в процессах полимеризации в качестве инициаторов благодаря тому, что они имеют малый коэффициент передачи, и скорость их разложения практически не зависит от среды [1—3]. Азосоединения могут иметь *цис-транс*-конфигурации, причем *транс*-изомеры термодинамически более устойчивы и имеют поглощение в более коротковолновой области со сравнительно большим коэффициентом экстинкции [4, 5]. В работе [5] отмечается, что *цис*-азоалканы имеют энергию активации распада на 7—8 ккал/моль меньше, чем *транс*-изомеры. *цис-транс*-Переходы могут осуществляться как терми-

чески, так и при фотовоздействии, *цис*- и *транс*-Изомеры имеют поглощения в различных областях, например, азобисизобутиронитрил поглощает в областях $\lambda=390$ (*цис*-изомер) и $\lambda=341$ нм (*транс*-изомер) [5]. При сенсibilизированном фотолизе азоалканов основной реакцией является изомеризация вокруг связи—N=N [6, 7]. При непосредственном облучении азоалканов или при синглетной сенсibilизации в газовой фазе *цис-транс* изомеризация сопровождается разрушением связи, и при малых давлениях квантовый выход образования N₂, например для азометана, достигает единицы. При больших давлениях квантовый выход уменьшается и становится в некоторых случаях меньше 0,1 [8].

Известно также, что *цис-транс*-изомеризация катализируется парамагнитными частицами. В присутствии стабильных радикалов типа



изомеризации, причем радикалы не расходуются [9]. В указанной работе сделано предположение, что *цис-транс*-изомеризация может проходить из двух различных состояний—синглетных и триплетных. В этом случае изомеризация происходит в парамагнитном комплексе молекула-радикал, причем вероятность такой изомеризации на 7 порядков больше, чем свободной молекулы.

В настоящей работе изучено каталитическое воздействие свободных стабильных радикалов на фото- и лазерноиндуцированное разложение динитрила азоизомасляной кислоты в хлорбензоле.

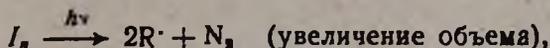
Экспериментальная часть

Кинетика разложения ДАК изучалась манометрическим методом [10]. Использовался 2-кратно перекристаллизованный ДАК. В качестве растворителя применялся дополнительно перегнанный хлорбензол марки «х. ч.». Чистота растворителя определялась по показателю преломления.

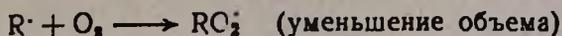
В качестве фотоисточника применялась ртутная лампа ДРШ-500, от которой с помощью комбинированного фильтра УФС-3 с 10% раствором медного купороса выделялась полоса шириной 400 Å и $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм. В качестве источника лазерного излучения применялся азотный лазер АЛ-202 длиной волны излучения $\lambda=338$ нм ($\Delta\lambda=1$ Å).

Эксперименты ставились при концентрации $[\text{ДАК}]_0=0,042$ моль/л, $T=30^\circ$. Средняя мощность фотоисточника $J_{\text{ср}} = 6,5 \cdot 10^{-3}$ Вт, для лазерного излучения $J_{\text{ср}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ Вт (мощность импульса 140 кВт, частота повторения импульсов 20 Гц). В течение опытов манометрическая установка откачивалась до давления 0,1 тор и продувался азот. Концентрация нитроксильных радикалов изменялась в пределах $0-12,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. На рис. 1 и 2 показаны зависимости скоростей разложения ДАК от концентрации примененных двух типов стабильных радикалов при фото- и лазерном индуцировании процесса. Как видно из рис. 1 и 2, при $[\text{RNO}] = 0$ процесс выходит на стационарность

после некоторого промежутка времени, который, как показали опыты, обусловлен наличием в системе кислорода, т. к. при различных условиях откачки системы этот промежуток времени изменялся. Сущность указанного явления в следующем:



но если в системе есть кислород, то



и фактически в присутствии O_2 мы имеем суммарную скорость меньшую, чем скорость разложения ДАК в стационарной области.

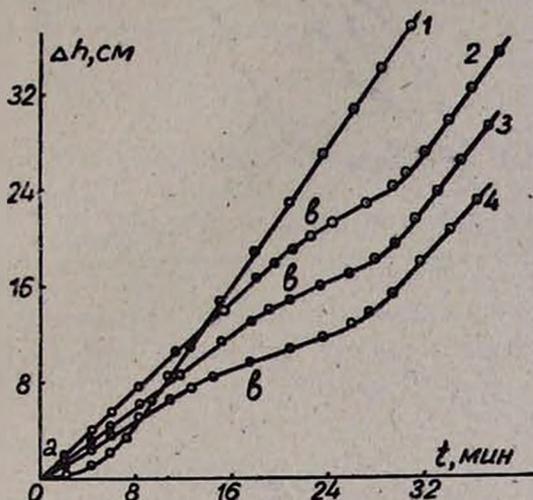


Рис. 1. Зависимость скорости разложения ДАК от концентрации стабильного радикала при лазерном индуцировании процесса: 1 — $[RNO] = 0$, 2 — $[RNO] = 12,5 \cdot 10^{-4}$, 3 — $[RNO] = 6,25 \cdot 10^{-4}$, 4 — $[RNO] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Однако, как видно из рис. 1 и 2, при добавлении в систему стабильных радикалов увеличивается скорость выделения N_2 . По-видимому, в этом случае происходит индуцированное разложение ДАК в присутствии стабильных радикалов, которые потом связываются с образовавшимися первичными радикалами, расходуются, и процесс снова протекает со скоростью, соответствующей условию $[RNO] = 0$. После расхода в системе RNO оставшийся O_2 замедляет скорость, чем и объясняется второй излом на кинетических кривых. С расходом O_2 процесс выходит на стационарность. На основании приведенных данных можно предположить, что индуцированная светом *цис-транс*-изомеризация ускоряется в присутствии нитроксильных стабильных радикалов.

Из рис. 1, 2, вычитывая из стационарной скорости разложения ДАК скорость процесса в присутствии O_2 и прибавляя эту разность к начальной скорости процесса в присутствии RNO , получаем скорость разложения ДАК при определенной концентрации RNO (рис. 3). Как видим, воздействие RNO на разложение ДАК при фото- и лазерном индуциро-

вании первого порядка, и с увеличением концентрации RNO растет скорость распада ДАК. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, соответствуют стационарной скорости разложения ДАК при данных условиях.

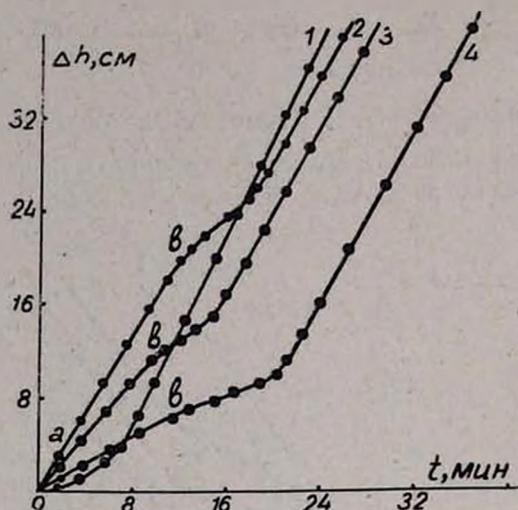


Рис. 2. Зависимость скорости разложения ДАК от концентрации стабильного радикала при фотоиндуцировании процесса; 1 — $[RNO]=0$, 2 — $[RNO]=12,5 \cdot 10^{-4}$, 3 — $[RNO]=5,05 \cdot 10^{-4}$, 4 — $[RNO]=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

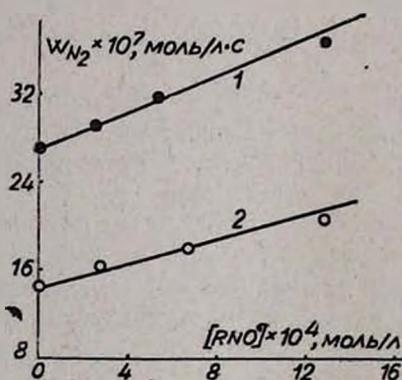


Рис. 3. Зависимость скорости разложения ДАК в присутствии добавок идиноксильных радикалов от концентрации RNO при фото- (1) и лазерном облучении (2).

Из вышесказанного можно заключить, что при фото- и лазерном разложении ДАК нитроксильные радикалы приводят к ускорению распада ДАК путем *транс-цис*-изомеризации, и использование этих радикалов для определения скоростей иницирования при фото- и лазерноиндуцированных процессах нецелесообразно.

ՆԻՏՐՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱԶՏԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒՍՈՒՑԹՈՒՄ
ԱԶՈԻՑՈՒԿԱՐԱԳԱԹՔՎԻ ԴԻՆԵՏՐԻԼԻ ՖՈՏՈ- ԵՎ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅՑՄԱՄԲ
ՀԱՐՈՒՑՎԱՄ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Հ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Ե Լ. Ե. ՅԵՐ-ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոիզոբուտիրոնիտրիլի (ԱԻԲՆ) քայքայումը թլորբեն-
զոլում ֆոտո- և լազերային ճառագայթման ազդեցության տակ նիտրոքսիլային
ազատ և կայուն ռադիկալների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ [RNO] ~
 10^{-4} մոլ/լ դեպքում այդ ռադիկալների ներկայությամբ տեղի ունի ԱԻԲՆ-ի
քայքայման արագության մեծացում: Արված է հետևություն, որ նպատակա-
հարմար չէ նիտրոքսիլային կայուն ռադիկալների օգտագործումը ֆոտո- և լա-
զերային ճառագայթմամբ ինդուցված պրոցեսների հարուցման արագությունը
որոշելու համար:

THE INFLUENCE OF NITROXYL FREE STABLE RADICALS ON THE
DECOMPOSITION RATE OF AZOISOBUTYRONITRILE INDUCED BY
PHOTO AND LASER RADIATION IN SOLUTIONS

R. H. CHALTIKIAN, G. E. SAFARIAN, N. M. BEYLERIAN
and L. Ye. TER-MINASSIAN

The decomposition of azoisobutyronitrile (AIBN) in chlorobenzene
under the action of photo and laser radiation in the presence of free
stable nitroxyl radicals has been investigated. It has been shown that an
increase in the decomposition rate of AIBN is observed in the presence
of these radicals when their concentration amounts to about 10^{-4} mole/l.
A conclusion has been made that it is not worth to use nitroxyl free
stable radicals in initiation rate determination processes induced by
photo and laser radiation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Хэм, Полимеризация виниловых мономеров, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 131.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 19.
3. Y. Yamamoto, Sh. Kobayashi, J. Yamamoto, J. Chem. Soc. Japan, (Pure and chem. Section), A67, 1169 (1971).
4. А. В. Ельцова, Органические фотохромы, Изд. «Химия», Л., 1982, стр. 120, 134.
5. P. S. Engoll, D. F. Bishop, J. Am. Chem. Soc., 97, 6574 (1975).
6. G. W. Gruen, H. Ciles, H. N. Scott, F. A. Kampeier, J. Am. Chem. Soc., 94, 1016 (1972).
7. E. Kober, J. Am. Chem. Soc., 81, 4810 (1959).
8. B. R. Russell, L. O. Edwards, F. W. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 95, 2129 (1973).
9. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 381.
10. В. Я. Шляпникох, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичугинский В. Р. Цепалов, Хемилюминесцентный метод исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 46.