

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ФОК, Б. Б. БЕРЕСЛАВСКИЙ, А. Б. НАЛБАНДЯН и В. Я. ШТЕРН

**К МЕХАНИЗМУ ФОТОХИМИЧЕСКОГО,  
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО РТУТЬЮ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 V 1949)

Настоящее исследование, посвященное механизму фотохимического, сенсibilизированного ртутью окисления пропана, является продолжением серии работ, выполненных одним из нас (1).

Из упомянутых работ вытекало, что при фотосенсибилизированном ртутью окислении метана и этана начальными активными центрами реакции являются органические радикалы, образующиеся в результате расщепления исходного углеводорода под действием возбужденных атомов ртути.

Были получены также определенные указания, дававшие право предполагать наиболее вероятный ход цепного окисления.

Судя по этим данным, органические радикалы при столкновении с кислородом образуют новые весьма реакционноспособные радикалы — перекисные радикалы. Последние, реагируя с исходным углеводородом, образуют органическую перекись и одновременно регенерируют новый радикал — носитель цепи.

Получавшиеся органические перекиси, разлагаясь, дают альдегиды, которые при больших временах пребывания в зоне реакции могут окисляться или просто разложиться, образуя окись и двуокись углерода, воду и водород — продукты, обнаруживаемые при обычном термическом окислении углеводородов при высоких температурах.

Однако ввиду сравнительно высокой температуры, при которой проводилось изучение реакций фотохимического окисления метана и этана, было трудно получить и выделить сколь-нибудь значительные количества перекисей и альдегидов. Поэтому большой интерес представляло изучение окисления пропана, которое протекает при значительно более низких температурах и при котором, следовательно, можно было ожидать образования больших количеств промежуточных продуктов.

Методика работы была аналогична применявшейся ранее. Исследование проводилось со смесью эквимолекулярного состава пропана с кислородом. Конденсирующиеся продукты реакции анализировались химически и полярографически. В обоих случаях были обнаружены альдегиды и органические перекиси.

В работе изучался выход этих продуктов в зависимости от времени  $t$  пребывания смеси в зоне освещения при различных температурах, начиная от комнатной до  $300^\circ$ , и  $p = 50$  мм рт. ст.

На рис. 1, 2 и 3 приведены данные по зависимости выхода перекисей (кривые 1) и альдегидов (кривые 2) от  $t$ , полученные при  $20$ ,  $100$  и  $300^\circ$ .

Из рис. 1 видно, что при комнатной температуре продуктом реакции являются только лишь одни органические перекиси.

При повышении температуры до  $100^{\circ}$  наряду с перекисями, абсолютный выход которых по сравнению с выходом при комнатной тем-

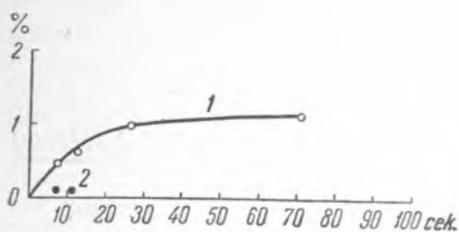


Рис. 1

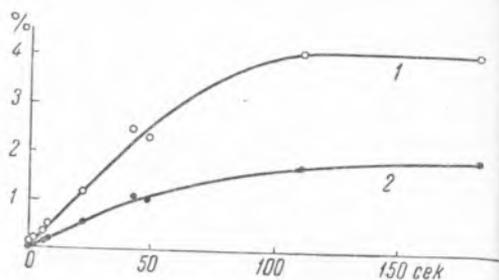


Рис. 2

пературе возрос в несколько раз, образуются также и альдегиды в количествах меньших, чем перекиси.

При доведении температуры до  $300^{\circ}$  картина изменяется. Выход перекисей резко падает (рис. 3), в то время как выход альдегидов про-

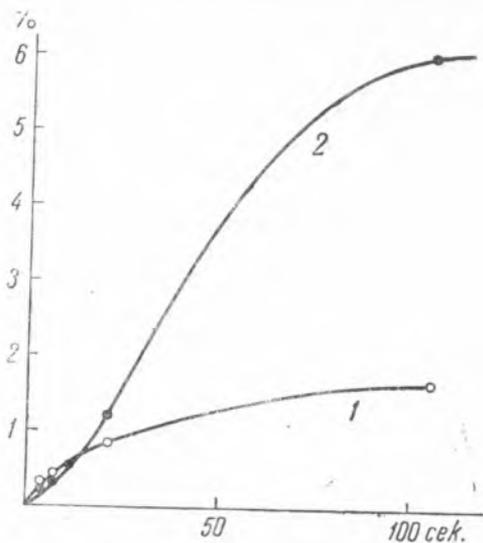


Рис. 3

должает расти. Выход альдегидов доходит до 6% от пропущенного пропана, между тем как выход перекисей падает до 1,75% вместо 4%, полученных при  $100^{\circ}$ .

Зависимость выхода перекисей и альдегидов при  $t = 100$  сек. от температуры наиболее наглядно видна из рис. 4. В то время как выход перекисей (кривая 1) с повышением температуры вначале растет, а затем падает, выход альдегидов (кривая 2) растет непрерывно по линейному закону.

Эти данные совершенно однозначно показывают, что перекиси являются первичными промежуточными продуктами, а альдегиды — вторичными.

Вывод о вторичном образовании альдегидов может быть подтвержден также видом кривых, представленных на рис. 2 и 3. В то время как кривые 1 зависимости выхода перекисей от  $t$  при малых временах контакта направлены выпуклостью вверх, кривые 2 выхода альдегидов направлены выпуклостью вниз.

Такого рода различия кинетических кривых, полученных в одной и той же реакции, характерны для последовательно протекающих процессов. Первичным процессом, очевидно, является образование перекисей.

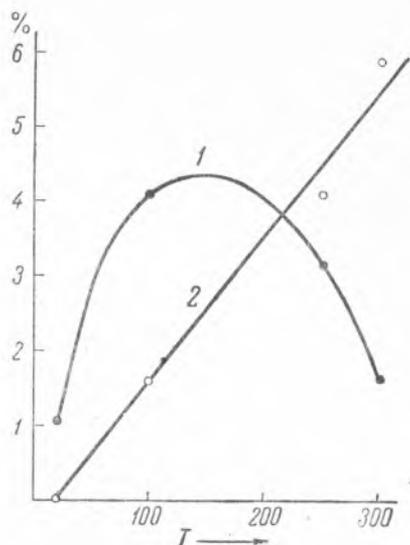


Рис. 4

К сожалению, природа полученных в реакции органических перекисей пока не выяснена. Не выяснена также природа образующихся альдегидов. Идентификация индивидуальной природы этих продуктов позволит в дальнейшем с большей точностью подойти к решению вопроса о детальном механизме реакции окисления углеводов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
16 V 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Б. Налбандян, Доклады АН Арм. ССР, 7, 109 (1947); 9, 101 (1948); ДАН, 60, 607 (1948); ЖФХ, 22, 1943 (1948); ДАН, 66, № 3 (1949).