

Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления пероксидных радикалов (2),  $RCO_3H$  (3),  $RO_2H$  (4) при  $T=291^\circ C$  в реакторе, обработанном борной кислотой.  $[C_2H_5CHO] = N \times 10^{17}$ , [радикал] =  $N \times 10^{12}$ ,  $[RCO_3H]$  и  $[RO_2H] = N \times 10^{16}$  част.см $^{-3}$ .

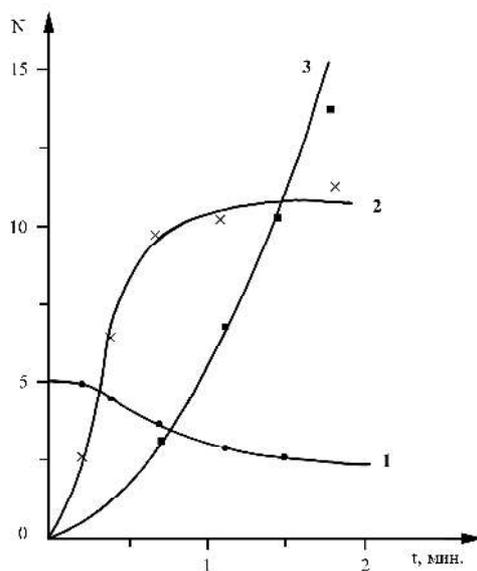


Рис. 2. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления пероксидных радикалов (2),  $RO_2H$  (3) при  $T=291^\circ C$  в реакторе, обработанном  $KCl$ .  $[C_2H_5CHO] = N \times 10^{17}$ , [радикал] =  $N \times 5 \cdot 10^{11}$ ,  $[RO_2H] = N \times 2 \cdot 10^{16}$  част.см $^{-3}$ .

**Таблица 1**

**Значения концентраций продуктов реакции при температуре 291 °С и времени реакции t=1 мин в реакторах, обработанных борной кислотой и хлористым калием;  $[C_2H_5CHO]_0=5 \times 10^{17}$  част/см<sup>2</sup>**

	KCl (част/см <sup>3</sup> )	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (част/см <sup>3</sup> )
$[C_2H_5CHO]_t$	$3 \times 10^{17}$	$3.6 \times 10^{17}$
$[RCO_3H]$	-	$1.5 \times 10^{16}$
$[RO_2H]_t$	$1.07 \times 10^{17}$	$3.2 \times 10^{16}$
$[RCO_3]_t$	$5.2 \times 10^{12}$	$1.02 \times 10^{13}$
$[C_2H_4]_t$	$2.3 \times 10^{16}$	-
$[CO_2]_t$	$2.04 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{16}$

Из данных следует, что характеристики процесса сильно зависят от природы поверхности. Это касается как состава продуктов реакции, так и абсолютных значений концентраций продуктов.

Обращает на себя внимание отсутствие  $C_2H_5CO_3H$  в реакторе, обработанном KCl. В данном случае это связано с большей скоростью гетерогенного радикального распада перкислоты на поверхности KCl по сравнению с поверхностью H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [6]. Об этом свидетельствует также высокий выход CO<sub>2</sub>, образующегося при распаде перкислоты в реакторе, обработанном KCl.

В связи с этим процесс в реакторе, обработанном KCl, начинается раньше, чем в реакторе, обработанном H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, и уже при t=1 мин расходование альдегида превышает таковое в реакторе, обработанном борной кислотой, в 1.4 раза.

Примечательно, что концентрация пероксидных радикалов в объеме меньше примерно в 2 раза. Этот факт является четким указанием на то, что значительная часть альдегида в реакторе, обработанном KCl, расходуется на поверхности реактора. Причем выход гидропероксида почти в 3 раза выше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой.

По всей видимости, значительный вклад в образование гидропероксида дает гетерогенное взаимодействие радикалов  $C_2H_5O_2$  с пропионовым альдегидом. Наличие этилена в реакторе, обработанном KCl, и отсутствие его в реакторе, обработанном борной кислотой, также указывает на большее количество образовавшихся радикалов  $C_2H_5$  в первом реакторе. При этом надо иметь в виду, что реакции радикалов  $C_2H_5$  являются источником как этилена, так и радикалов  $C_2H_5O_2$ .

Что касается поверхности H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, то поскольку известно, что скорость гетерогенного радикального распада перпропионовой кислоты на ней намного меньше, чем на поверхности KCl, то ясно, что на поверхности H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> количество образовавшихся радикалов  $C_2H_5O_2$  будет значительно меньше. Поэтому меньше и выход гидропероксида.

Из сравнения кинетических кривых накопления пероксидных радикалов в обоих реакторах и учитывая значительные количества  $C_2H_5CO_3H$  в

реакторе, обработанном борной кислотой, следует, что соотношение концентраций радикалов  $C_2H_5CO_3$  и  $C_2H_5O_2$  больше в реакторе, обработанном борной кислотой.

Анализ кинетических данных окисления пропионового альдегида в зависимости от природы поверхности с достаточной достоверностью свидетельствует о возможности гетерогенного взаимодействия радикалов  $C_2H_5O_2$  с альдегидом –  $C_2H_5CHO$ . Сделано заключение, что взаимодействие пероксидных радикалов с органическим соединением носит более общий характер и, возможно, не только для радикалов  $C_2H_5O_2$ .

Институт химической физики им. А. Налбандяна НАН РА

**А. С. Мартиросян**

**О возможности гетерогенного взаимодействия  
радикалов  $C_2H_5O_2$  с альдегидом**

Сделана попытка отыскать доказательства возможности гетерогенного взаимодействия радикалов  $C_2H_5O_2$  с альдегидом в кинетических данных, полученных при изучении влияния природы поверхности ( $H_3BO_3$ ,  $KCl$ ) реакционного сосуда на процесс окисления пропионового альдегида. Эти данные с достаточной достоверностью свидетельствуют о возможности гетерогенного взаимодействия радикалов  $C_2H_5O_2$  с альдегидом –  $C_2H_5CHO$ . Сделано заключение, что взаимодействие пероксидных радикалов с органическим соединением носит более общий характер и возможно не только для радикалов  $CH_3O_2$ .

**Ա. Ս. Մարտիրոսյան**

**$C_2H_5O_2$  ռադիկալների ալդեհիդի հետ հետերոգեն  
փոխազդեցության հնարավորության մասին**

Փորձ է արվել փնտրել կինետիկ տվյալներում՝ ստացված պրոպիոնալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսում ռեակցիոն անոթի մակերևույթի բնույթի ( $H_3BO_3$ ,  $KCl$ ) ազդեցության ուսումնասիրության ժամանակ, ապացույցներ ալդեհիդի հետ  $C_2H_5O_2$  ռադիկալների հետերոգեն փոխազդեցության հնարավորության մասին: Ստացված տվյալները բավարար հավաստիությամբ վկայում են  $C_2H_5O_2$  ռադիկալների ալդեհիդի՝  $C_2H_5CHO$ -ի հետ հետերոգեն փոխազդեցության հնարավորության մասին: Եզրակացություն է արվել, որ օրգանական միացության հետ պերօքսիդային ռադիկալների փոխազդեցությունը կրում է ավելի ընդհանուր բնույթ և հնարավոր է ոչ միայն  $CH_3O_2$  ռադիկալների համար:

**A. S. Martirosyan**

**About the Possibility of the Heterogeneous Interaction  
of  $C_2H_5O_2$  Radicals with Aldehyde**

An attempt to find evidence of the possibility of the heterogeneous interaction of  $C_2H_5O_2$  radicals with aldehyde in the kinetic data, obtained when studying the influence of the nature of the surface ( $H_3BO_3$ ,  $KCl$ ) of the reaction vessel on the propionaldehyde

oxidation process is made. These data are sufficiently reliable evidence of the possibility of the heterogeneous interaction of  $C_2H_5O_2$  radicals with aldehyde- $C_2H_5CHO$ . It is concluded that the interaction between peroxide radicals with an organic compound is more general and is possible not only for  $CH_3O_2$  radicals.

### Литература

1. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – International Journal of Chemical Kinetics. 2004. V. 36 №1 P. 591-595,
2. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2012. Т. 112. №2. С. 194-199.
3. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Jalali H. A., Tsarukyan S. V.* – Chem. J. of Armenia 2012. V. 65. №1. P. 132-136.
4. *Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Martirosyan A. S., Tsarukyan S. V.* – Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. №4. P. 744-747.
5. *Оганесян Эм. А.* Влияние природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику окисления пропионового альдегида. Канд. дис. ИХФ АН АрмССР, Ереван. 1978.
6. *Багдасарян Г. О., Оганесян Эм. А., Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* – Арм. хим. журн. 1976. Т. 29. №11. С. 899-903.