

УДК 541:537.523:66.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА В ТЛЕЮЩЕМ И МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДАХ МЕТОДОМ МАТРИЧНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

С.Е. Боганов, С.В. Кудряшов*, А.Ю. Рябов*, В.М. Климкин**, А.В. Климкин**, М.П. Егоров, О.М. Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

**Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

E-mail: ks@ipc.tsc.ru

Методом матричной ИК-спектроскопии проведено сравнительное исследование продуктов, возникающих в тлеющем и микроволновом разрядах в аргоне, содержащем небольшие добавки (0,5...1 мол. %) метана или циклогексана в отсутствие и присутствии добавок кислорода (до 2 мол. %), при давлении ~10 Па. В результате исследования зафиксирован ряд стабильных и лабильных электронейтральных интермедиатов. На основании полученных результатов сделаны выводы об отдельных реакциях с участием метана и циклогексана в условиях холодной плазмы при низком давлении. В частности, показана обратимость распада метана в условиях холодной плазмы, продемонстрирована склонность циклогексана к распаду цикла и получены свидетельства нерадикального механизма образования низших алкенов и олефинов из циклогексана в этих условиях.

Введение

Плазмохимические методы находят все большее применение в химическом синтезе industriально важных продуктов. Например, недавно нами найден удобный плазмохимический метод получения функциональных производных циклогексана в условиях барьерного разряда в парах циклогексана [1]. Однако, достоверная информация о механизмах превращений углеводородов в плазме электрических разрядов практически отсутствует. В настоящее время одним из основных подходов исследования кинетики и механизмов плазмохимических реакций является математическое моделирование. При этом выбор адекватной математической модели требует достоверного знания состава плазмы. Такая информация может быть получена с помощью прямой спектроскопической диагностики.

В настоящей работе нами сделана попытка прямого спектроскопического обнаружения радикальных частиц, образующихся в условиях тлеющего разряда в смесях $\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_{12}$ и $\text{Ar} - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{O}_2$ при давлении ~10 Па, методом матричной ИК-спектроскопии.

Метод матричной ИК-спектроскопии, заключающийся в стабилизации получаемых в газовой фазе продуктов в среде инертного вещества (благородного газа) при низких (гелиевых) температурах и их регистрации с помощью ИК-спектроскопии, является одним из мощных современных методов изучения высокореакционных интермедиатов химических реакций [2, 3]. Тем не менее, до недавних пор данный метод практически не применялся для исследования лабильных интермедиатов газоразрядных процессов. В частности, изучение продуктов плазменных реакций углеводородов методом матричной ИК-спектроскопии сводится к единственной работе по реакциям метана [4]. В этой работе [4] использовалось преимущественно микроволновое возбуждение в смесях $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ и $\text{N}_2 - \text{CH}_4 - \text{O}_2$, хотя отдельные эксперименты проводились в условиях коронного разряда. Кроме того в работе кратко сообщено об экспериментах со сме-

сями $\text{Ar} - \text{CH}_4$. В этой связи, для сравнения условий, описанных в работе [4], с условиями, в которых мы предполагали исследовать плазмохимические превращения циклогексана, нами проведены тестовые исследования смесей $\text{Ar} - \text{CH}_4$ и $\text{Ar} - \text{CH}_4 - \text{O}_2$, а также, для сравнения, воспроизведены условия [4] с использованием микроволнового возбуждения.

Экспериментальная часть

Эксперименты проведены на установке для матричной изоляции, состоящей из вакуумного криостата, внутри которого находится зеркальная медная подложка, охлаждаемая до ~10 К микрокриогенной системой замкнутого цикла Displex CSW-208R (APD Cryogenics Inc.), системы подготовки реакционной смеси и вакуумной системы. Давление в криостате измерялось с помощью манометрических преобразователей ПМИ-2 ($10^{-2} \dots 10^{-5}$ Па) и ПМТ-2 ($10 \dots 10^{-2}$ Па). В ходе экспериментов давление в криостате при напылении матриц составляло около 10^{-3} Па (10^{-4} Па до напыления и после напыления матриц). Температуру подложки измеряли с помощью кремниевого диода DT-470-SD12, прикрепленного к подложке, и контролировали температурным контроллером Lake Shore, Model 330-11 (Lake Shore Cryotronics, Inc.). Реакционную смесь, состоящую из Ar, углеводорода и кислорода, пропускали через кварцевую трубку, вакуумно плотно присоединенную к криостату. Давление смеси в трубке измеряли с помощью манометрического преобразователя ПМТ-2 и поддерживали при ~10 Па.

Тлеющий разряд в реакционной смеси осуществляли с помощью электродов из тонкой алюминиевой фольги, намотанных поверх кварцевой трубки. На электроды подавалось переменное напряжение в пределах 2...15 кВ при частоте в интервале 500...2000 Гц с генератора импульсов высокого напряжения. Активная мощность разряда составляла 1...4 Вт. Микроволновой разряд осуществлялся с помощью аппарата «Луч-58» при активной

мощности излучения с частотой 2375 МГц в интервале 30...40 Вт.

Использованные смеси готовились по стандартной манометрической процедуре [2] и содержали 0,2...0,8 мол. % углеводорода (CH_4 или $\text{с-С}_6\text{H}_{12}$) и 0...2 мол. % кислорода в аргоне. Матрицы напыляли на охлажденную медную подложку, расстояние от подложки до границы светящейся области плазмы составляло ~80 мм. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре IFS-113v Bruker в интервале 4000...400 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Эксперименты с метаном. На рис. 1 показан типичный спектр продуктов разряда в смеси $\text{Ar} - \text{CH}_4$. Частоты наблюдавшихся продуктов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы и рисунка, основными продуктами распада метана (матричный ИК-спектр метана подробно описан ранее [5]) в отсутствие кислорода являются ацетилен [6] и этилен [7] – продукты рекомбинации CH -радикала и метилена, CH_2 [4]. Наряду с этими продуктами зарегистрировано образование заметных количеств метильного радикала, CH_3 [8, 9], причем его образование было заметно выше, когда степень превращения метана была мала, т. е. при более низких частотах и напряжениях на электродах. Этот факт согласуется с представлением об образовании метильного радикала на начальных стадиях химических превращений метана в низкотемпературной плазме и последующей его деструкции [10]. Продукта рекомбинации метильных радикалов – этана – среди продуктов не выявлено.

Таблица 1. ИК-полосы, зарегистрированные в экспериментах по микроволновому и тлеющему разряду и идентичные для смесей $\text{Ar} - \text{CH}_4$ и $\text{Ar} - \text{CH}_4 - \text{O}_2$

Частота, см^{-1}	Отнесение	Частота, см^{-1}	Отнесение	Частота, см^{-1}	Отнесение
3777 сл.	H_2O	2834 о.сл.	?	1441 о.сл.	C_2H_4
3756 ср.	H_2O	2798 о.сл.	H_2CO	1389 сл.	HOO
3731 сл.	?	2483 о.сл.	HCO	1335 о.сл.	C_2H_2
3723 сл.	?	2345 о.с.	CO_2	1310 пл.	CH_4
3711 сл.	H_2O	2339 о.с.	CO_2	1306 о.с.	CH_4
3707 сл.	?	2327 сл.	?	1299 пл.	CH_4
3700 сл.	?	2322 сл.	?	1101 сл.	HOO
3603 сл.	?	2280 о.сл.	$^{13}\text{CO}_2$	1086 сл.	HCO
3597 сл.	?	2274 о.сл.	$^{13}\text{CO}_2$	1035 о.сл.	O_3
3413 сл.	HOO	2259 о.сл.	?	948 о.сл.	C_2H_4
3306 сл.	HCN	2139 с.	CO	737 сл.	C_2H_2
3289 о.сл.	C_2H_2	1872 о.сл.	NO	735 пл.	C_2H_2
3037 ср.	CH_4	1864 сл.	HCO	731 пл.	C_2H_2
3033 пл.	CH_4	1742 сл.	H_2CO	721 сл.	HCN
3028 пл.	CH_4	1624 ср.	H_2O	663 с.	CO_2
3021 пл.	CH_4	1608 сл.-ср.	H_2O	661 с.	CO_2
2864 о.сл.	H_2CO	1590 сл.-ср.	H_2O	617 о.сл.	CH_3

с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. – очень, пл. – плечо

Повышение давления в криостате в ходе разряда указывало на образование молекулярного водорода, не конденсирующегося в матрицу. Вследствие наличия в любой вакуумной системе микротечей, а также из-за десорбции адсорбированных газов с поверхностей вакуумной системы и криостата, в реакционной смеси всегда присутствуют небольшие количества воды [11], кислорода, азота и двуокиси углерода (оценка для использованной в

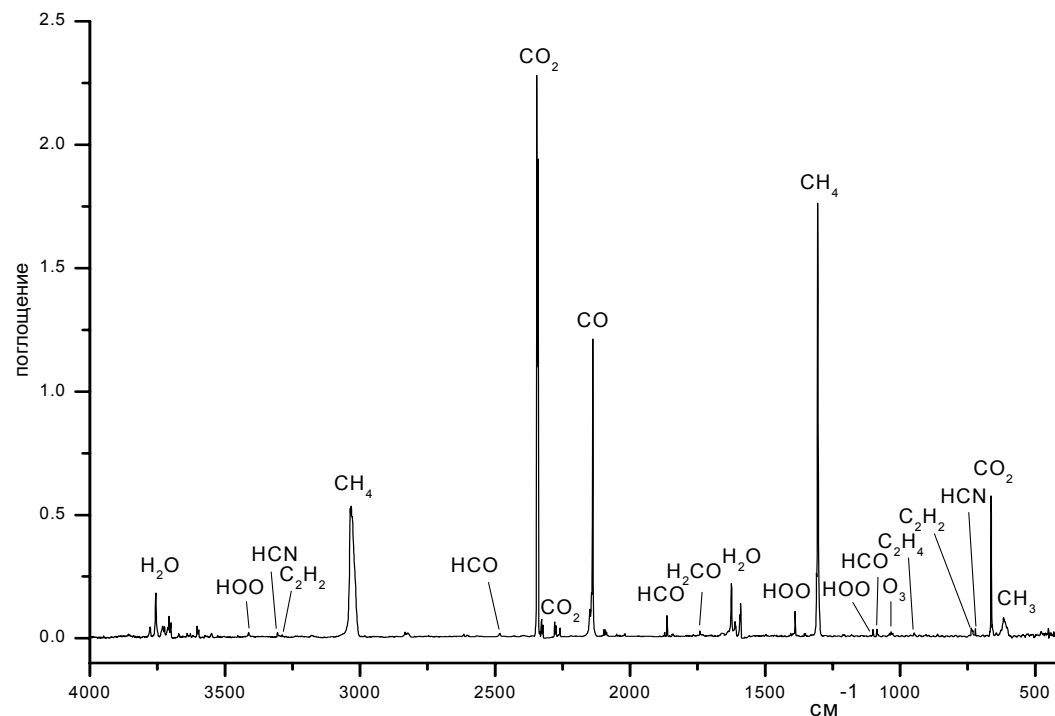


Рис. 1. Матричный ИК-спектр (10 K) продуктов разряда (10...15 кВ, 1 кГц) в смеси $\text{Ar} - \text{CH}_4$ (0,8 мол. %), количество CH_4 , прошедшего через реактор, – 0,25 ммоль

работе вакуумной системы дает присутствие кислорода в количестве менее 0,01 мол. %). Присутствие кислорода и азота определило образование в ходе разряда заметных количеств двуокиси [12] и моноокси углерода [13, 14], а также цианистого водорода [15] и следовых количеств формальдегида H_2CO [16] (см. табл. 1). Цианистый водород образуется за счет реакции возбужденных молекул азота с CN -радикалом, а формальдегид является продуктом взаимодействия молекулярного и/или атомарного кислорода с метеном [4]. Кроме того отмечено образование радикалов HO_2 [17] и HCO [18, 19] и озона [20]. Образование радикалов HO_2 свидетельствует о наличии в реакционной системе атомарного водорода и/или кислорода [17].

Сравнение наших данных с данными работы [4] и результатами наших экспериментов по микроволновому разряду в смесях $\text{Ag} - \text{CH}_4$ показало полную идентичность набора образующихся продуктов, хотя конверсия метана в микроволновом разряде была несколько выше вследствие его большей активной мощности.

Добавление в реакционную смесь кислорода полностью подавляло образование ацетилена и HCN , а также понижало выход этилена, что свидетельствует об активном перехвате кислородсодержащими частицами CN -радикалов, и менее активном перехвате карбена CH_2 . В зарегистрированных спектрах не были обнаружены полосы метильного радикала. В то же время наблюдалось существенное увеличение полос H_2O и CO_2 , радикалов HO_2 и HCO , а также формальдегида. Количество CO в матрице при этом практически не изменялось, очевидно, вследствие его быстрого окисления до CO_2 .

Таким образом, на основе проведенных тестовых экспериментов, можно заключить, что использованный нами экспериментальный подход представляется весьма перспективными для целей прямой спектроскопической идентификации высоко-реакционных интермедиатов процессов превращения углеводородов в тлеющем разряде.

Эксперименты с циклогексаном. Перед проведением экспериментов с разрядом был зарегистрирован матричный ИК-спектр циклогексана ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$). Спектр полностью согласуется с описанным в литературе [21, 22] для смеси конформеров «ванна» и «кресло». Тлеющий разряд в смесях $\text{Ag} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ (0,3...0,4 %) приводил к образованию довольно сложной смеси продуктов при ~50 %-ой конверсии $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$. Степень превращения циклогексана несколько повышалась с увеличением приложенного напряжения или с увеличением частоты разряда. Основными продуктами являлись ацетилен [6] и этилен [6, 7], наряду с этими соединениями зарегистрировано образование меньших количеств аллена ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) [23], метилацетилена ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) [23] и метана [5] (рис. 2, табл. 2).

Данный набор продуктов указывает на глубокую деструкцию циклогексана в этих условиях. Образование заметных количеств метана свидетельствует о заметном протекании вторичных реакций взаимодействия нейтральных или заряженных частиц состава CH_n , $n=2,3$, с молекулярным или атомарным водородом, несомненно присутствующими в реакционной смеси. В спектрах также была зафиксирована слабая полоса CH_3 -радикала [8, 9] при 617 см^{-1} и, предположительно, полоса аллильного радикала ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$) [23, 24] при 801 см^{-1} .

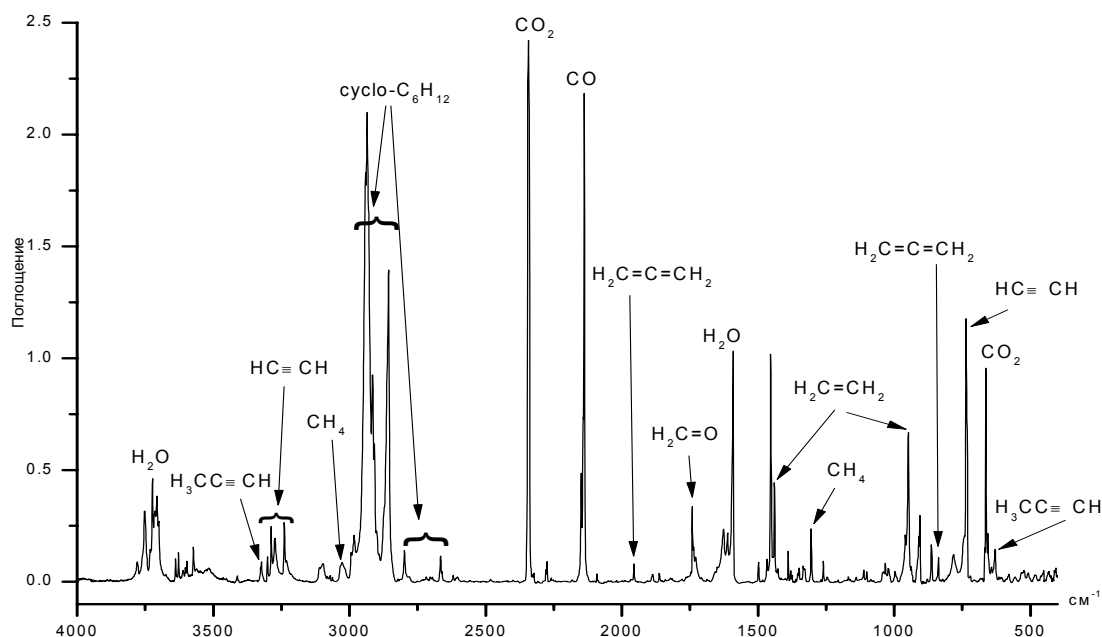


Рис. 2. Матричный ИК-спектр продуктов разряда (10 кВ, 1000 Гц) в смесях $\text{Ag} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ (0,4 %) – O_2 (2 %), напылено: $\text{c-C}_6\text{H}_{12} - 0,05$ ммоль и $\text{O}_2 - 0,27$ ммоль

(рис. 3). В пользу образования последнего свидетельствует некоторое увеличение интенсивности полосы диаллила (гекса-1,5-диена) [24] при отжиге матриц при 35...40 К при одновременном исчезновении полосы при 801 см⁻¹, т. е. при димеризации аллильного радикала в ходе диффузии в размягченной матрице. Кроме того наблюдались слабые полосы радикалов НОО [17] и НСО [18, 19], полосы стабильных кислородсодержащих продуктов СО₂ [12], СО [13, 14], Н₂СО [16], Н₂О [11], а также HCN [15], образующихся в результате попадания следов атмосферных газов в зону разряда и в матрицу из-за присутствия микротечей в установке.

Добавление в реакционную смесь кислорода (до 2 %) не оказывало влияния на образование перечисленных выше алкенов и алкинов. Вместе с тем из спектра исчезали полосы радикалов и цианистого водорода, и, естественно, заметно увеличивался выход кислородсодержащих продуктов. Слабое влияние добавок кислорода на выход непредельных органических соединений может свидетельствовать о преимущественно нерадикальных путях их образования, в частности, в отличие от разряда в метановых смесях (см. выше), димеризация СН и СН₂ не может быть основным путем образования ацетилена и этилена. В то же время, как и в случае метана, образование HCN в отсутствие кислорода и его исчезновение при добавлении кислорода в экспериментах с циклогексаном предполагает присутствие в реакционной среде СН-радикалов, дающих цианистый водород при взаимодействии с возбужденными молекулами азота [4].

Кроме исследования продуктов тлеющего разряда в смесях, содержащих с-С₆H₁₂, нами проведе-

Таблица 2. ИК-полосы в экспериментах по микроволновому и тлеющему разряду и идентичные для смесей Ar – с-С₆H₁₂ и Ar – с-С₆H₁₂ – О₂

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Частота, см ⁻¹	Отнесение	Частота, см ⁻¹	Отнесение
3777	H ₂ O	2665,6	с-С ₆ H ₁₂	1305,6	CH ₄
3757	H ₂ O	2660	с-С ₆ H ₁₂	1268	с-С ₆ H ₁₂
3730,7	–	2619	с-С ₆ H ₁₂	1260	с-С ₆ H ₁₂
3723,5	–	2345	CO ₂	1246,9	–
3711,7	H ₂ O	2339,2	CO ₂	1111,7	с-С ₆ H ₁₂
3706,9	–	2327,7	CO ¹⁸ O	1101	НОО
3700	–	2322	CO ¹⁸ O	1041	с-С ₆ H ₁₂
3638,4	–	2279,3	¹³ CO ₂	1023	с-С ₆ H ₁₂
3627,5	–	2273,6	¹³ CO ₂	998	–
3573,9	H ₂ O	2259	–	959,5	C ₂ H ₄
3322,9	CH ₃ C≡CH	2149,3	CO	948	C ₂ H ₄
3302,5	C ₂ H ₂	2142,6	CO	937	C ₂ H ₄
3288,8	C ₂ H ₂	2138	CO	913	диаллил
3275,8	C ₂ H ₂	1955,6	H ₂ C=C=CH ₂	905,5	с-С ₆ H ₁₂
3239,9	C ₂ H ₂	1863	HCO	864	с-С ₆ H ₁₂
3033	CH ₄	1742,5	H ₂ CO	862	с-С ₆ H ₁₂
2941,2	с-С ₆ H ₁₂	1623,8	H ₂ O	837,3	H ₂ C=C=CH ₂
2936,1	с-С ₆ H ₁₂	1608	H ₂ O	801	H ₂ C=CHCH ₂
2928,9	с-С ₆ H ₁₂	1593	H ₂ O	781	–
2915,9	с-С ₆ H ₁₂	1590	H ₂ O	737	C ₂ H ₂
2908,2	с-С ₆ H ₁₂	1466,9	с-С ₆ H ₁₂	731	C ₂ H ₂
2901	с-С ₆ H ₁₂	1453,9	с-С ₆ H ₁₂	721	HCN
2898,3	с-С ₆ H ₁₂	1450	с-С ₆ H ₁₂	663,5	CO ₂
2873,8	с-С ₆ H ₁₂	1439,8	C ₂ H ₄	642,2	–
2862,7	с-С ₆ H ₁₂	1389,6	НОО	628,7	CH ₃ C≡CH
2856,3	с-С ₆ H ₁₂	1380	C ₄ H ₁₀ ?	617	CH ₃
2798,2	с-С ₆ H ₁₂	1334,5	C ₂ H ₂	522	с-С ₆ H ₁₂

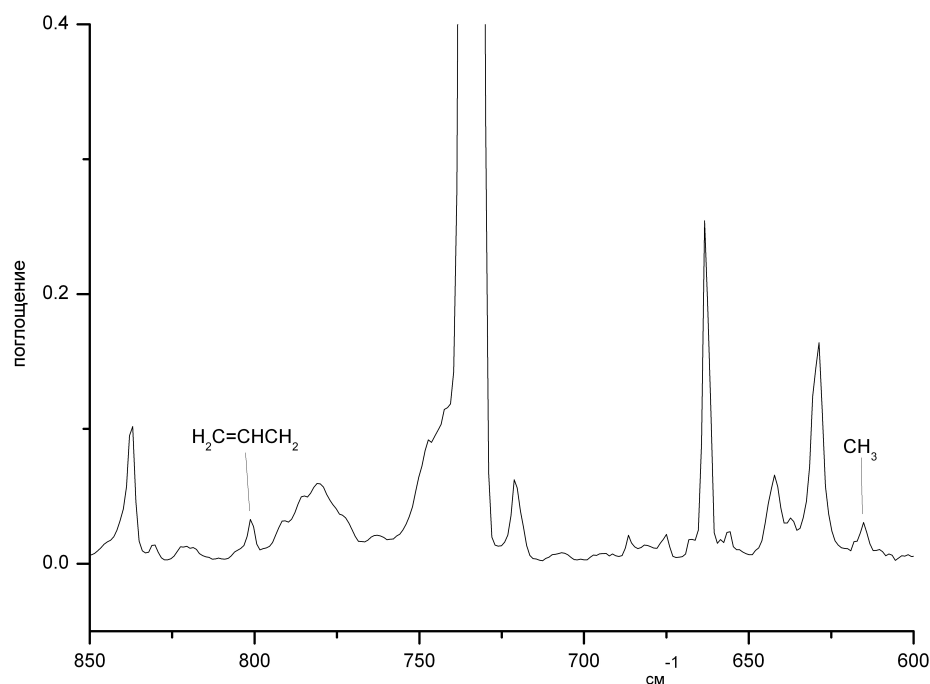


Рис. 3. Фрагмент матричного ИК-спектра продуктов разряда (10 кВ, 1000 Гц) в смесях Ar – с-С₆H₁₂ (0,4 %) – О₂ (2 %)

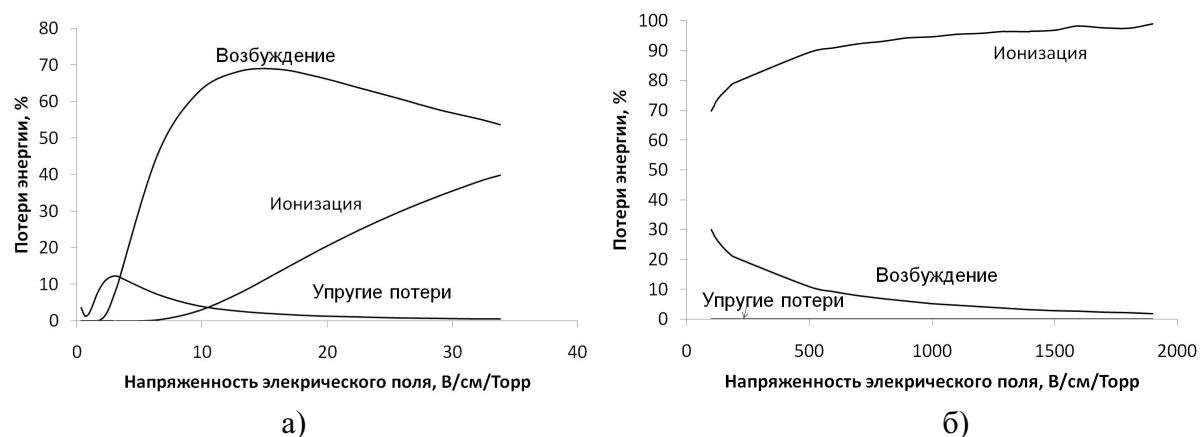


Рис. 4. Кривые потерь энергии электронов. Смесь Ar – 99 % : CH_4 – 1 %: а) барьерный разряд – давление атмосферное; б) тлеющий разряд – давление 10 Па

на серия экспериментов по исследованию продуктов микроволнового разряда в таких же смесях. Как и в случае метана, набор продуктов совпадал, а их относительные количества были сравнимы с наблюдаемыми в тлеющем разряде.

Таким образом, использованные условия оказались слишком жесткими для прямой регистрации лабильных интермедиатов, образующихся в разряде в парах циклогексана при более высоких давлениях, например в барьерном разряде, когда деструкция циклогексанового кольца невысока [1]. Это подтверждается теоретическим расчетом спектра потерь энергии электронов в тлеющем и барьерном разряде (рис. 4). Математическое моделирование с использованием программного комплекса BOLSIG [25] показало, что в использованных условиях энергия электронов достигает примерно 80 эВ, тогда как в условиях [1] она составляет ~1...2 эВ. При столь высокой энергии электронов концентрация активных заряженных частиц в реакционной зоне оказывается крайне высокой, и плазмохимические реакции, как можно ожидать, контролируются не столько реакциями радикальных частиц, сколько реакциями заряженных частиц [26]. Тем не менее, исполь-

зованный подход позволил впервые осуществить прямую спектроскопическую регистрацию ряда радикальных частиц, возникающих из циклогексана (CH_3 -радикал и, предположительно, аллильный радикал) или в ходе взаимодействия продуктов распада циклогексана с кислородом (HOO , HCO). Получены косвенные данные (образование HCN), свидетельствующие об образовании CN -радикалов в ходе распада циклогексана в условиях тлеющего разряда.

В результате проведенной работы подтверждена перспективность применения метода матричной ИК-спектроскопии в исследовании природы промежуточных частиц, возникающих в условиях плазмохимических превращений. В дальнейшем мы планируем расширить диапазон доступных давлений в зоне разряда в реакторе, присоединенном к матричной установке, что позволит осуществить наблюдение промежуточных частиц, возникающих из углеводородов, в более мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 07-03-00693), Президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ, грант № НШ-6075.2006.3), Российской академии наук (Программа Президиума РАН П-09).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С., Сироткина Е.Е., Суслов А.И. Окисление $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ углеводородов и циклогексана в реакторе с барьерным разрядом. Ч. 1. Результаты экспериментальных исследований // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 92–96.
2. Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. – М.: Мир, 1978. – 176 с.
3. Jacox M.E. The spectroscopy of molecular reaction intermediates trapped in the solid rare gases // Chemical Society Reviews. – 2002. – V. 31. – № 2. – P. 108–115.
4. Tevault D.E. Plasma reactions of methane in nitrogen and nitrogen/oxygen carriers by matrix isolation FTIR spectroscopy // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1985. – V. 5. – № 4. – P. 369–390.
5. Govender M.G., Ford T.A. The infrared spectrum of matrix-isolated methane-rotation or dimerization? // Journal of Molecular Structure. – 2000. – V. 550–552. – P. 445–454.
6. Sundararajan K., Sankaran K., Viswanathan K.S., Kulkarni A.D., Gadre S.R. $\text{H}-\pi$ Complexes of Acetylene-Ethylene: A Matrix Isolation and Computational Study // Journal of Physical Chemistry. Part A. – 2002. – V. 106. – № 8. – P. 1504–1510.
7. Rytter E., Gruen D.M. Infrared spectra of matrix isolated and solid ethylene. Formation of ethylene dimers // Spectrochimica Acta. Part A. – 1979. – V. 35. – № 3. – P. 199–207.
8. Jacox M.E. Matrix isolation study of the infrared spectrum and structure of the CH_3 free radical // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1977. – V. 66. – № 2. – P. 272–287.
9. Pacansky J., Koch W., Miller M.D. Analysis of the structure, infrared spectra, and Raman spectra for methyl, ethyl, isopropyl, and tetrabutyl radicals // Journal of American Chemical Society. – 1991. – V. 113. – № 1. – P. 317–328.
10. Mankelevich Y.A., Suetin N.V., Ashfold M.N.R., Boxford W.E., Orr-Ewing A.J., Smith J.A., Wills J.B. Chemical kinetics in carbon depositing d.c.-arc jet CVD reactors // Diamond and Related Materials. – 2003. – V. 12. – № 3–7. – P. 383–390.

11. Ayers G.P., Pullin A.D.E. The i.r. spectra of matrix isolated water species. I. Assignment of bands to $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{D}_2\text{O})_2$ and HDO dimer species in argon matrices // *Spectrochimica Acta. Part A.* – 1976. – V. 32. – № 10. – P. 1629–1639.
12. Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., Vigasin A.A. Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited // *Vibrational Spectroscopy.* – 2000. – V. 23. – № 1. – P. 83–94.
13. Andrews L., Johnson G.L. Infrared spectra of $\text{CO}\cdots\text{HF}$ and $\text{N}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ complexes in solid argon at 12 K // *Journal of Chemical Physics.* – 1982. – V. 76. – № 6. – P. 2875–2880.
14. Dubost H. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // *Chemical Physics.* – 1976. – V. 12. – № 2. – P. 139–151.
15. King C.M., Nixon E.R. Matrix isolation study of hydrogen cyanide dimer // *Journal of Chemical Physics.* – 1968. – V. 48. – № 4. – P. 1685–1695.
16. Nelander B. Infrared spectrum of water formaldehyde complex in solid argon and solid nitrogen // *Journal of Chemical Physics.* – 1980. – V. 72. – № 1. – P. 77–84.
17. Jacox M.E., Milligan D.E. Spectrum and structure of the HO_2 free radical // *Journal of Molecular Spectroscopy.* – 1972. – V. 42. – № 3. – P. 495–513.
18. Milligan D.E., Jacox M.E. Matrix isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbone flame bands // *Journal of Chemical Physics.* – 1969. – V. 51. – № 1. – P. 277–288.
19. Jacox M.E. Vibrational and electronic spectra of neutral and ionic combustion reaction intermediates trapped in rare-gas matrixes // *Accounts of Chemical Research.* – 2004. – V. 37. – № 9. – P. 727–734.
20. Lakhli A., Girardet C., Dahoo R., Brosset P., Gauthier-Roy B., Abouaf-Marguin L. Interpretation of the infrared spectrum of ozone trapped in inert matrices // *Chemical Physics.* – 1993. – V. 177. – № 1. – P. 31–44.
21. Squillacote M., Sheridan R.S., Chapman O.L., Anet F.A.L. Spectroscopic detection of the twist-boat conformation of cyclohexane // *Journal of American Chemical Society.* – 1975. – V. 97. – № 11. – P. 3244–3246.
22. Le Roy M.A. Analyse des specters d'absorption infrarouge du cyclohexane en matrice d'argon et en solution solide dans le cyclohexane deuterie // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B.* – 1976. – T. 283. – P. 281–283.
23. Huang J.W., Graham W.R.M. Fourier transform infrared study of tricarbon hydride radicals trapped in Ar at 10 K // *Journal of Chemical Physics.* – 1990. – V. 93. – № 3. – P. 1583–1596.
24. Мальцев А.К., Королёв В.А., Нефёдов О.М. Первое прямое ИК-спектроскопическое исследование свободного аллильного радикала // *Известия АН СССР. Сер. Хим.* – 1982. – № 10. – С. 2415.
25. BOLSIG [Электрон. прогн.] – режим доступа: <http://www.siglokinema.com/bolsig.htm>, свободный
26. Kogelschatz U. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* – 2003. – V. 23. – № 1. – P. 1–46.

Поступила 23.12.2007 г.