

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.943+547.213

Особенности механизма окисления пропана
 в присутствии бромистого водорода и брома

I. Взаимодействие гидроперекисей пропила и изопропила
 с бромистым водородом и бромом в газовой фазе

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

Изо-С₃Н₇О₂Н и *н-С₃Н₇О₂Н* взаимодействуют с НВг и Вг₂ при комнатной температуре, образуя соответственно ацетон и смесь пропионового альдегида с *н-С₃Н₇ОН*. Реакция между *изо-С₃Н₇О₂Н* и НВг протекает по закону реакции второго порядка, ее константа скорости в интервале Т = 18—62°С равна

$$k_2 = 0,8 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{9200 \pm 1500}{RT}} \frac{\text{с.м}^2}{\text{молек.сек.}}$$

Изучение взаимодействия гидроперекисей с Вг₂ затруднено тем, что реакция протекает как в гомогенной фазе, так и на стенке.

Основным продуктом окисления пропана в присутствии бромистого водорода является ацетон [1,2]. Раст с сотрудниками [1], впервые изучавшие эту реакцию, предполагали, что ацетон является продуктом распада гидроперекиси изопропила, образование и разложение которой облегчены в присутствии НВг. Действительно, в работах [3] и [4] было показано, что взаимодействие гидроперекиси изопропила с НВг приводит к появлению ацетона, причем в газовой фазе гидроперекись пропила количественно переходит в карбонильное соединение [4]. В продуктах реакции окисления пропана в присутствии НВг перекисные соединения обнаруживаются лишь в следах [1,2]. С другой стороны, при фотохимическом окислении пропана в присутствии Вг₂ [5,6] были найдены соизмеримые количества гидроперекиси изопропила и ацетона. По данным работ [5] и [6] гидроперекись изопропила устойчива при температуре 200°С в присутствии Вг₂ и образовавшегося в ходе реакции НВг (скорость образования С₃Н₇О₂Н не уменьшается до значительной глубины превращения). В наших опытах [7], в условиях, близких к условиям работы [6], но более благоприятных в отношении накопления перекиси (быстрая струя), мы обнаружили только следы перекисных соединений. В связи с этим встал вопрос о количественной оценке скорости взаимодействия гидроперекиси пропила с НВг и Вг₂.

Экспериментальная часть

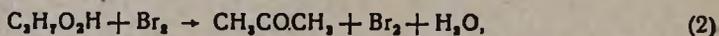
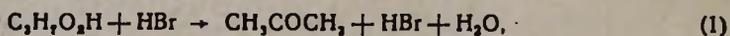
Гидроперекиси пропила нормального и изостроения были синтезированы по методу, описанному для высших гидроперекисей алкилов [8]. Гидроперекиси пропила не удавалось отделить от избытка H_2O_2 по методике, описанной в работе [8], благодаря их неограниченной растворимости в воде. Мы применили экстрагирование большим количеством серного эфира и выдерживание эфирного раствора над твердым Na_2CO_3 (ч.д.а.) для связывания H_2O_2 в комплекс [9]. Затем эфирный раствор концентрировался и подвергался двукратной перегонке [8]. Химический анализ показал, что перекиси не содержат карбонильных соединений. Примесь H_2O_2 составляла около 5%. Чистые перекиси имели следующие физические константы:

1) *изо*- $C_3H_7O_2H$ — $T_{\text{кип.}}$ 19—21°C, $P=1-2$ мм рт. ст.; $n_D^{20}=1,3858$; $d_4^{18}=0,8231$. По данным работы [10] $T_{\text{кип.}}$ 21—24°, $P=2$ мм рт. ст.; $n_D^{20}=1,3861$; $d_4^{21}=0,8229$.

н- $C_3H_7O_2H$ $T_{\text{кип.}}$ 40—42°, $P=6$ мм рт. ст.; $n_D^{20}=1,3908$; По данным работы [11] $T_{\text{кип.}}$ 35°, $P=2$ мм рт. ст., $T_{\text{кип.}}$ 38°, $P=3$ мм рт. ст., $n_D^{20}=1,3890$.

Взаимодействие гидроперекисей пропила с бромистым водородом и бромом изучалось в струевой вакуумной установке при температуре 18—62°. Перекись испарялась в колбу-резервуар и разбавлялась гелием. В другой колбе приготавливалась смесь HBr или Br_2 с гелием. Две струи смешивались в кварцевом реакционном сосуде при общем давлении 300—350 мм рт. ст. Конденсированная при -196° проба анализировалась на содержание брома (в опытах с HBr), перекиси, ацетона и альдегидов (подробная методика анализа приведена в сообщении [7]).

Взаимодействие изо- $C_3H_7O_2H$ с HBr и Br_2 . Давление перекиси в реакционном сосуде постоянно поддерживалось равным 0,2 мм рт. ст. (давление насыщенного пара *изо*- $C_3H_7O_2H$ при комнатной температуре равняется 0,8—0,9 мм рт. ст.). Ацетон, накапливающийся по реакциям (1) и (2)



легко образует с HBr и Br_2 комплексы состава $CH_3COCH_2 \cdot HBr$ [12] и $CH_3COCH_2 \cdot Br_2$ (наши опыты), устойчивые при комнатной температуре. В связи с тем, что трудно учесть количество HBr и Br_2 , связанное в комплекс, распад перекиси изучался в условиях высокой концентрации бромистого водорода (или Br_2) по сравнению с концентрацией перекиси. Давление HBr (или Br_2) в реакционном сосуде составляло не менее 2 мм рт. ст., распад перекиси изучался в интервале 0—30% превращения. В этих условиях расход HBr (или Br_2) за счет образования комплекса не превышает ошибки опыта (5%).

Кинетические кривые распада *изо*-C₃H₇O₂H и образования ацетона в присутствии НВг приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что ацетон является единственным продуктом распада перекиси (кривые 3, 7 и 3' 7').

На рисунке 2 представлена зависимость

$$-\lg \left[1 - \frac{\Delta(C_3H_7O_2H)}{(C_3H_7O_2H)_0} \right] = 0,436 k_1 (C_3H_7O_2H)_0 \left[\frac{(HBr)_0}{(C_3H_7O_2H)_0} - 1 \right] \cdot t \quad (I)$$

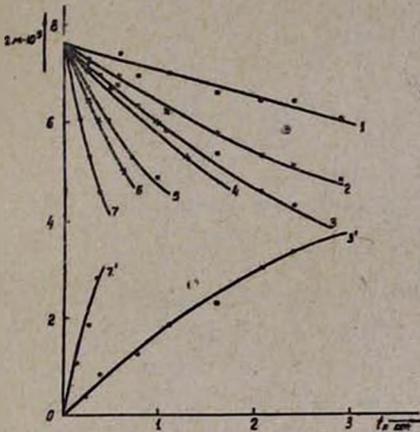


Рис. 1. Кинетические кривые распада *изо*-C₃H₇O₂H и образования ацетона. Кривые 1, 2, 3 — P_{НВг} = 2; 4, 2 и 6 мм рт. ст. 18°C. Кривые 1, 4, 6 — P_{НВг} = 2 мм рт. ст., T = 18; 40 и 62°. Кривые 2, 5, 7 — P_{НВг} = 4,2 мм рт. ст. 18; 40 и 62°. Кривые 3' и 7' — кинетические кривые образования ацетона (соответствующие кривым 3 и 7 распада перекиси).

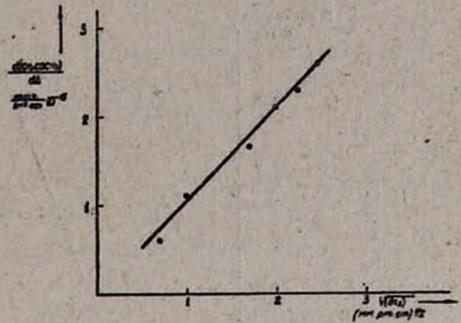


Рис. 2. Зависимость $-\lg [1 - \Delta(C_3H_7O_2H)/(C_3H_7O_2H)_0]$ от времени при 18° и различных давлениях НВг. Кривые 1, 2, 3 — P_{НВг} = 2; 4,2 и 6 мм рт. ст.

при различных начальных значениях (HBr)₀. Выражение (1) может быть получено из основного соотношения (II), характеризующего кинетику реакции второго порядка

$$\lg \frac{A_{2_0} - x}{A_{1_0} - x} = \lg \frac{A_{2_0}}{A_{1_0}} + 0,436 k (A_{2_0} - A_{1_0}) \cdot t \quad (II)$$

если принять, что A_{2_0} ≫ x.

В координатах рисунка 2 получены прямые; следовательно реакция (I) — второго порядка. Из наклона прямых рисунка 2 найдено значение константы скорости реакции (I) при 18°.

$$k_1^{18^\circ} = (1,12 \pm 0,2) \cdot 10^{-18} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек.}}$$

Температурная зависимость константы скорости реакции (I) представлена на рисунках 3 и 4. Температурный интервал очень узок (18—62°) в связи с большой скоростью превращения перекиси. Из графика рисунка 4 найдена энергия активации реакции (I), которая оказалась равной $E_1 = 9,2 \pm 1,5$ ккал. Константа скорости реакции (I) в интервале 18—62° равна

$$k_1 = 0,8 \cdot 10^{11} e^{-\frac{9200}{RT}} \frac{\text{с.м}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек.}}$$

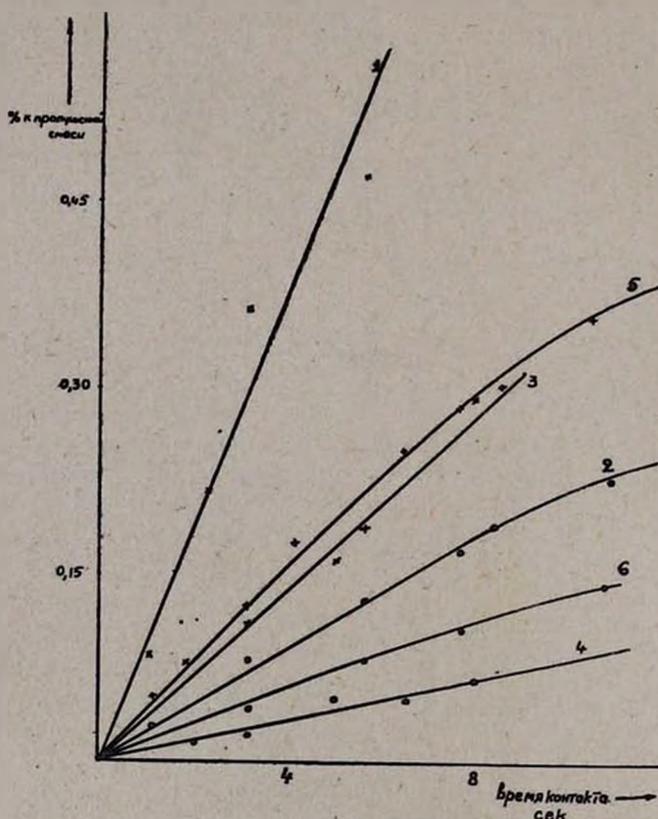


Рис. 3. Зависимость $-\lg[1 - \Delta(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H})/(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H})_0$ от времени при различных температуре и начальном давлении НВг.

Прямые 1, 2, 3 — $P_{\text{НВг}} = 2$ мм рт. ст., 18; 40 и 62°

Прямые 4, 5, 6 — $P_{\text{НВг}} = 4,2$ мм рт. ст., 18; 40 и 62°.

При взаимодействии гидроперекиси изопропила с бромом наблюдается сильная невоспроизводимость, и точный кинетический анализ затруднен. Соответствующие кинетические кривые представлены на рисунке 5. Как и в случае взаимодействия с НВг, единственным продуктом реакции является ацетон. При 18° и $P_{\text{Вг}} = 2$ мм рт. ст. время полупревращения перекиси, полученное из данных рисунка 5,

составляет 8—20 сек. Реакция между *изо*- $C_3H_7O_2H$ и Br_2 может протекать, по-видимому, как в газовой фазе, так и на стенке.

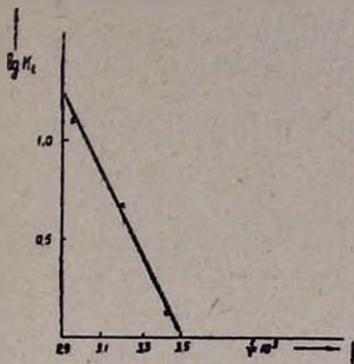


Рис. 4. Зависимость константы k_1 от температуры в арениусовых координатах.

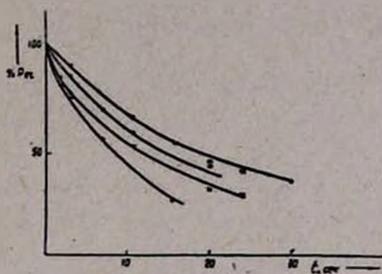
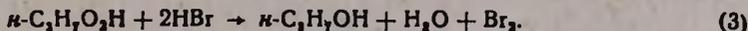


Рис. 5. Кинетические кривые распада *изо*- $C_3H_7O_2H$ в присутствии Br_2 (18° , $P_{Br_2} = 2,5$ мм рт. ст.).

Взаимодействие *n*- $C_3H_7O_2H$ с HBr и Br_2 . При 18° и $P_{HBr} = 2$ мм рт. ст. время полупревращения *n*- $C_3H_7O_2H$ составляет 12—14 сек. В продуктах реакции обнаружен свободный бром. Количество карбонильного соединения составляет около 70% от распавшейся перекиси. Образование брома может объясняться окислением бромистого водорода по суммарному уравнению (3)



Реакция (3) наблюдалась в работе [3] при взаимодействии гидроперекиси с HBr в конденсированной фазе. При взаимодействии *n*- $C_3H_7O_2H$ с Br_2 из распавшейся перекиси образуется карбонильное соединение, более чем на 90%. Так же, как в случае *изо*- $C_3H_7O_2H$, наблюдается сильная невоспроизводимость, связанная с состоянием стенок сосуда. Время полупревращения перекиси при 18° и $P_{Br_2} = 2,5$ мм рт. ст. меняется в пределах 10—30 сек.

Из приведенных опытов следует, что гидроперекись пропила заметно распадается в течение нескольких секунд уже при комнатной температуре, если давление HBr или Br_2 составляет несколько мм рт. ст. В условиях работ [5] и [6] при 200° в присутствии Br_2 и HBr равновесная концентрация перекиси должна быть ничтожно малой (см. сообщение [7]).

ԲՐՈՍԱԶՐԱՄԵՆԻ ԵՎ ԲՐՈՍԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՍԵԽԱՆԻԶՄԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. Պրոպիլի և իզոպրոպիլի հիդրոպերօքսիդների փոխազդեցությունը
բրոմջրածնի և բրոմի հետ գազային ֆազում

Ս. Ի. Պոբոյկովա, Վ. Վ. Վոյեվոդսկի և Ս. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ու մ

*Իզո- $C_3H_7O_2H$ -ը և ն- $C_3H_7O_2H$ -ը սենյակային շերտաստիճանում բրոմա-
ջրածնի և բրոմի հետ փոխազդելով, առաջացնում են համապատասխանորեն
ացետոն և պրոպիլոնական ալդեհիդի և ն-պրոպանոլի խառնուրդ:*

*Իզո- $C_3H_7O_2H$ -ի և HBr-ի միջև սեփական ընթացում է երկրորդ կարգի
սեփական օքսիդացում, ընդ որում նրա արագության հաստատունը $T = 18 - 62^\circ C$
տիրույթում հավասար է*

$$K = 0,8 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{9200 + 1500}{RT}} \frac{\text{սմ}^3}{\text{մոլեկ} \cdot \text{վրկ}}$$

*Բրոմի հետ հիդրոպերօքսիդների փոխներգործությունն ուսումնասիրելը
դժվար է, քանի որ սեփական ընթացում է ինչպես հոմոգեն ֆազում, այն-
պես էլ պատի վրա:*

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. I. Navrocki, J. H. Roby, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. **41**, 2595, 2604 (1949).
2. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН АН СССР **83**, 717 (1952); **87**, 473, 803 (1952); **89**, 1049 (1952).
3. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН СССР **85**, 1093 (1952). Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности М., 1955, стр. 219.
4. К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР ОХН, 1957, 18.
5. Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн, ДАН СССР **91**, 1357 (1953).
6. Р. А. Калининко, В. В. Воеводский, ЖФХ **30**, 537 (1956).
7. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., **19**, 89 (1966).
8. H. R. Williams, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2984, 2987 (1954).
9. М. Е. Позин, Перекись водорода и перекисные соединения, М.—Л., 1951, стр. 82.
10. С. С. Медведев, Е. Алексеева, ЖОХ **1**, 1193 (1931).
11. E. J. Harriis, Proc. Roy. Soc. (London) A—**173**, 126 (1939).
12. Э. К. Майзус, Кандидатская диссертация, ИФХ, Москва, 1951.