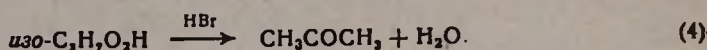
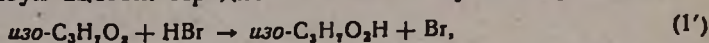


А. И. Поройкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

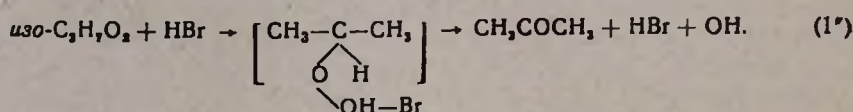
$$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O} \quad (2)$$
$$\frac{K_1}{K_2} = 10^{-22,9} e^{\frac{16700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек.}}$$

Было высказано два предположения относительно механизма образования ацетона. Согласно представлениям Раста и сотрудников [6], при взаимодействии HBr с радикалом RO_2 образуется гидро-

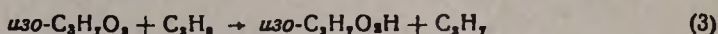
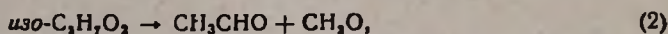
перекись изопропила, которая затем быстро распадается под действием HBr , образуя ацетон. Предполагаются следующие реакции:



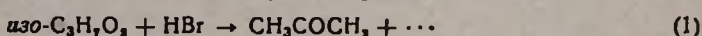
Действительно, реакция (4) наблюдалась [1] при взаимодействии синтетической гидроперекиси изопропила с бромистым водородом. При окислении пропана в присутствии Br_2 [8] в продуктах реакции были найдены в равных количествах ацетон и $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$, образовавшиеся, как предполагалось, в параллельных реакциях. Скорость накопления перекиси не уменьшалась со временем до значительной глубины превращения, что свидетельствовало о малой скорости реакции распада [4]. На основании этих данных Воеводский [8] предполагал возможность образования ацетона без промежуточного образования перекиси, через стадию комплекса по реакции (1'')



Из данных работ по фотоинициированному ртутью [1] и хлором [3] окислению известно, что при $T \cong 200^\circ\text{C}$ и давлении C_3H_8 , равном нескольким сотням мм рт. ст., скорости основных реакций превращения RO_2 -радикала



примерно равны. Поэтому преимущественное образование ацетона в присутствии HBr указывает на большую скорость реакции (1)



независимо от того, протекает она в один акт (1'') или по механизму Раста ((1'), (4)), или имеют место обе параллельные реакции (1') и (1'').

В настоящей работе мы ставили задачей изучить конкурирующие реакции радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ в присутствии HBr и оценить относительные величины констант скоростей реакций (1), (2) и (3).

Экспериментальная часть

По данным работы [9] известно, что альдегиды легко окисляются в присутствии HBr ; поэтому, для сохранения в продуктах реакции альдегидов и перекисей необходимо проводить окисление в условиях низкой температуры, малых добавок HBr и малого времени контакта.

Реакция окисления пропана изучалась в струевой вакуумной установке при общем давлении смеси 300—350 мм рт. ст., соотношении $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1:1$, температуре 150—240° и времени контакта 0,2—4 сек. Реакция инициировалась продуктами фотохимического

распада бромистого водорода (0,5—6% от общего давления) под действием света ртутно-кварцевой лампы ПРК-2. Пропан и смесь кислорода с бромистым водородом раздельно подавались в затемненный смеситель. После прохождения через реакционный сосуд смесь вымораживалась в ловушках при температуре -196° . Кварцевый реакционный сосуд объемом 70 мл и длиной 10 см был помещен в печь с окошком из оптического кварца. Для предохранения газов от контакта со ртутью в ртутные манометры добавлялся дибутилфталат.

Исходные вещества. Кислород из баллонов осушался над CaCl_2 и перегонялся при -196° .

Природный грозненский пропан, пропущенный через бромную воду и раствор щелочи, подвергался фракционной перегонке на колонке высокого давления. Очищенный пропан содержал не более 0,1% непредельных и не более 0,5% предельных углеводородов.

Бромистый водород, полученный действием брома и воды на красный фосфор, промывался и очищался от следов H_2O и Br_2 многократной низкотемпературной перегонкой в вакууме.

Анализ. Продукты реакции анализировались на содержание H_2O_2 , органических гидроперекисей, Br_2 , ацетона, ацетальдегида, формальдегида, бромацетона.

Перекись водорода и органические перекиси отсутствовали в продуктах реакции (об особенностях анализа перекисей в присутствии HBr и Br_2 см. сообщение [10]). Обнаружены следы бромацетона и свободного брома.

Сумма карбонильных соединений (CH_3COCH_3 , CH_3CHO и CH_2O) определялась гидроксиламиновым методом после растворения пробы в воде и нейтрализации раствора. Альдегиды анализировались полярографическим методом. Количество ацетона определялось по разности и непосредственно, колориметрическим фурфурольным методом [11] после определения Br_2 , нейтрализации раствора и вакуумной низкотемпературной перегонки части пробы.

Результаты. Основным продуктом окисления является ацетон. Количество ацетальдегида составляет несколько процентов от количества ацетона. Органические перекиси, бромацетон, формальдегид обнаружены в следах. Отсутствие перекиси в продуктах реакции заставило нас обратиться к количественной оценке скорости взаимодействия гидрперекиси изопропила с HBr . В работе [12] получена следующая величина константы скорости реакции (4) в интервале $18-62^{\circ}$:

$$k_4 = 0,8 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-9200 + 1500}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$$

Равновесную концентрацию перекиси в наших опытах ($T \cong 200^{\circ}$, $P \geq 1,5$ мм рт. ст.) можно оценить из следующих условий:

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{H})}{dt} = W_{\text{одп.}}^{\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{H}} - W_4 = 0,$$

$$W_{\text{обр.}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}} < W_{\text{обр.}}^{\text{(CH}_3\text{COCH}_3)} = 2,2 \cdot 10^{14} \frac{\text{молек.}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек.}}$$

Тогда

$$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H})_{\text{равн.}} \leq \frac{2,2 \cdot 10^{14}}{0,8 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-92011}{R \cdot 473}} \cdot 1,5 \cdot (10^{19})^2} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Такая низкая концентрация находится за пределами измеримого количества перекиси. Приведенный расчет показывает, что отсутствие перекиси в продуктах реакции может быть объяснено большой скоростью реакции (4), однако, полученные данные не позволяют решить вопрос, по какому из двух путей образуется ацетон.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые выхода ацетона и ацетальдегида при 218°. Выход ацетона зависит от времени по линейному закону до $t_k = 12-15$ сек. Линейный участок кинетической кривой выхода ацетальдегида соответствует $t_k \leq 0,8$ сек.

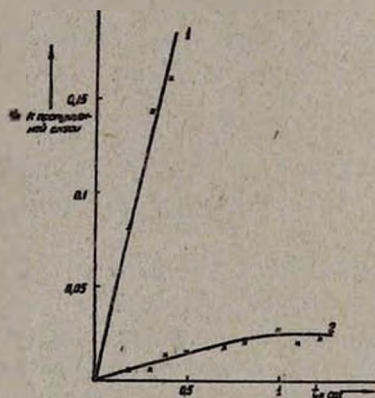


Рис. 1. Кинетические кривые выхода ацетона (1) и ацетальдегида (2) при 218°, $P_{\text{НВГ}} = 4$ мм рт. ст.

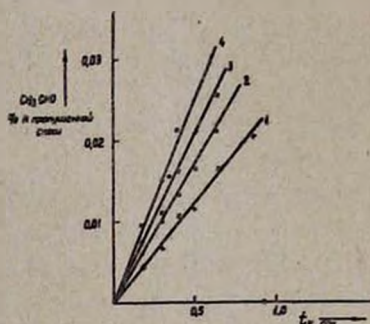


Рис. 2. Линейные участки кинетических кривых выхода ацетальдегида при разных температурах. $P_{\text{НВГ}} = 4$ мм рт. ст. Кривая 1 — $T = 175^\circ$, 2 — $T = 203^\circ$, 3 — $T = 218^\circ$, 4 — $T = 234^\circ$.

На рисунке 2 приведены линейные участки кинетических кривых выхода ацетальдегида при разных температурах. Наличие линейных участков кинетических кривых позволяет оценить относительные значения констант скоростей реакций (1) и (2).

Из соотношений

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H})}{dt} = W_1 + W_3 - W_4 = 0,$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = W_1 + W_4, \quad \frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = W_3$$

получаем

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{d(\text{CH}_3\text{CHO})} = \frac{W_1' + W_1'' + W_2}{W_1} = \frac{W_1 + W_2}{W_2},$$

где W_1 — суммарная скорость взаимодействия радикала $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ с HBr . Тогда

$$\frac{1}{(\text{C}_3\text{H}_8)} \frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{d(\text{CH}_3\text{CHO})} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_4}{k_2} \frac{(\text{HBr})}{(\text{C}_3\text{H}_8)}. \quad (1)$$

На рисунке 3 представлена зависимость (1), полученная при различных температурах из прямолинейных участков кинетических кривых. Прямые рисунка 3 проходят через начало координат. Это означает, что $k_1 \gg k_3$, т. к. по условиям наших опытов $\frac{(\text{HBr})}{(\text{C}_3\text{H}_8)} < 1$.

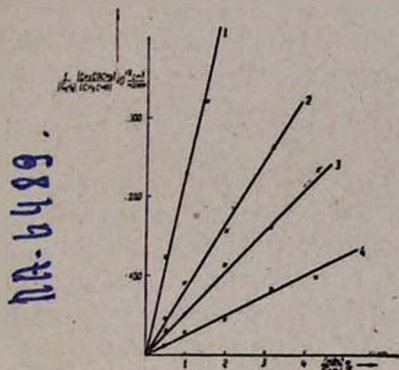


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{(\text{C}_3\text{H}_8)} \times \frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{d(\text{CH}_3\text{CHO})}$ от отношения $\frac{(\text{HBr})}{(\text{C}_3\text{H}_8)}$ при различных температурах. Прямая 1 — $T = 175^\circ$, 2 — $T = 203^\circ$, 3 — $T = 218^\circ$, 4 — $T = 234^\circ$.

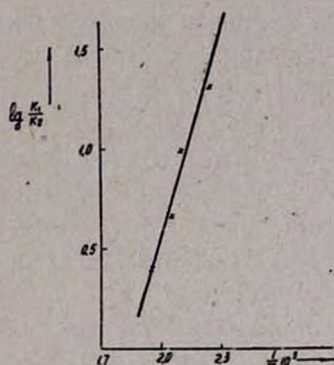


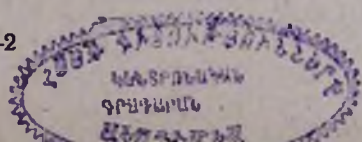
Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{k_1}{k_2}$ от $\frac{1}{T}$.

На рисунке 4 в аррениусовых координатах представлены наклоны прямых рисунка 3. Из наклона прямой рисунка 4 получаем $E_2 - E_1 = 16,7 \pm 2,5$ ккал. Расчет приводит к следующему значению отношения констант скоростей реакций (1) и (2)

$$\frac{k_1}{k_2} = 10^{-22,9} e^{\frac{16700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек.}}. \quad (2)$$

Если $(k_2)_0 = 10^{13} \frac{1}{\text{сек}}$, тогда $(k_1)_0 = 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{молек.} \cdot \text{сек.}}$

В работе [3] в интервале температур $180-240^\circ$ было измерено отношение констант



$$\frac{k_2}{k_3} = 10^{-24,3} e^{\frac{13200}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек.}} \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) получаем

$$\frac{k_1}{k_3} = 10^{1,4} e^{\frac{3500}{RT}}$$

По оценке Бенсона $E_3 = 10,5$ ккал [13]. Отсюда получаем $E_1 = 6,5$ ккал и

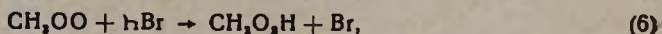
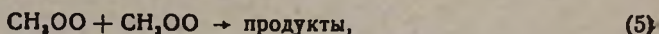
$$k_1 \cong 10^{-10} e^{\frac{-6500}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек.}}$$

Полученное значение k_1 отличается от известных констант скорости взаимодействия НВг с атомами и простейшими алкильными радикалами большим предэкспоненциальным множителем и большей энергией активации. (Энергия активации реакции НВг с атомом Н, радикалами CH_3 и C_2H_5 , $E = 1 - 3,1$ ккал, для реакции НВг с CH_3 и C_2H_5

$$k_0 \cong 3 \cdot 10^{-12} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек.}} \quad (14, 15).$$

Возможно, такое отличие указывает на то, что реакция (1) протекает не через отрыв атома Н от НВг, как это предполагал Раст, а по другому механизму. Однако, оно не свидетельствует и в пользу механизма (1"), так как из общих соображений следует, что в этом случае надо ожидать уменьшения k_0 и E , а не их увеличения.

Указание на то, что E_1 имеет значительную величину, получены в работе Линнета с сотрудниками [16]. В работе изучалось взаимодействие с кислородом радикалов CH_3 , полученных фотолизом CH_3I . Было показано, что при комнатной температуре НВг не взаимодействует с радикалом CH_3O_2 . Это означает, что в условиях опытов из двух конкурирующих реакций



реакция (5) протекает значительно быстрее. Если принять, что концентрация радикалов CH_3O_2 не превышает концентрации радикалов в обычных фотохимических опытах, т. е., что

$$(\text{CH}_3\text{O}_2) \leq 10^{15} \frac{\text{молек}}{\text{см}^3} \quad \text{и} \quad k_5 \cong (k_5)_0,$$

то из условия

$$10 < \frac{w_5}{w_6} = \frac{k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2)}{(k_6)_0 e^{\frac{-E_6}{RT}} (\text{HBr})}$$

при $P_{\text{HBr}} = 1 - 5$ мм рт. ст. и 300°K получаем

$$E_6 \geq 4 \text{ ккал.}$$

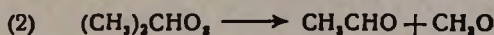
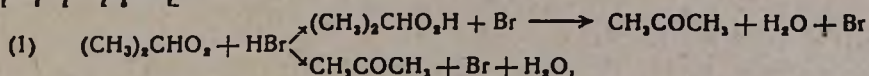
ԲՐՈՄՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՑԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԱԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ

II. Բրոմջրածնի հետ RO_2 ռադիկալի փոխներգործության արագության ճաստաշունչի մեծության գնահատումը

Ա. Ի. Պոբոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բրոմջրածնի փոքր քանակներով ($0,5-5\%$) հարուցված պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը ուսումնասիրվել է $150-240^\circ\text{C}$ ջերմաստիճաններում: Օքսիդացման հիմնական պրոդուկտը ացետոնն է: Փոքր քանակներով առաջացող ալդեհիդը հեշտությամբ ենթարկվում է հետագա փոխարկման: Արագ հոսանքի պայմաններում հնարավոր է եղել չափել առաջացող ացետալդեհիդի քանակը (1) ու (2) ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերությունը:



Հաստատունների հարաբերությունը՝

$$\frac{K_1}{K_2} = 10^{-22,9} e^{\frac{16700}{RT}} \frac{u^2}{\delta n_{\text{լիկ}}},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 85, 1093 (1952); 86 589 (1952); 89, 125 (1953). Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, 1955, стр. 219.
2. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ЖФХ 33, 1336 (1959).
3. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 183, № 5 (1965). Кинетика и катализ.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958, стр. 136, 150, 153, 156.
5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1960, стр. 227, 235.
6. P. I. Navrotsky, I. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2595, 2604 (1949).
7. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР 83, 717 (1952); 87, 241, 437, 807 (1952); 89, 1049 (1953).
8. Р. А. Калинин, В. В. Воеводский, ЖФХ 30, 537 (1956).
9. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР 100, 115 (1955).
10. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 19, 83 (1966).
11. В. В. Челинцев, Е. К. Никутин, ЖОХ 3, 319, 326 (1933).
12. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 19, 83 (1966).
13. S. Benson, J. Am. Chem. Soc. 87, 972 (1965).
14. G. G. Feltis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. 1960, 4177.
15. W. A. Noyes, P. A. Leighton, The Photochemistry of Gases. N. J. 1941, p. 299.
16. J. Farren, J. R. Gilbert, J. W. Linnett, J. A. Read, Trans. Faraday Soc. 60, 740 (1964).