

Взаимодействие атомарного водорода с диметил- и триметиламинами

К. Т. Оганесян и А. Б. Налбандян

Исследовано влияние добавок диметил- и триметиламинов на горение стехиометрической смеси водорода с кислородом. Установлено, что триметиламин является лучшим ингибитором, чем диметиламин. На основании экспериментальных данных получены следующие значения эффективных констант скорости реакции H+амины:

$$(a) \quad K_{H+(CH_3)_2NH} = (0,27 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{10800+700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{мол} \cdot \text{сек}},$$

$$(б) \quad K_{H+(CH_3)_3N} = (1,22 \pm 0,45) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11800+700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{мол} \cdot \text{сек}}.$$

Из сравнения констант скорости следует, что при переходе от диметиламина к триметиламину имеет место рост предэкспоненциального множителя и энергии активации. Малая E для случая $H+(CH_3)_2NH$ по сравнению с таковой для триметиламина, вероятно, обусловлена наличием слабой связи N—H. Необходимы дальнейшие исследования для отдельного определения констант скорости отрыва водородных атомов из групп CH_3 и NH в диметилаmine при атаке их атомарным водородом.

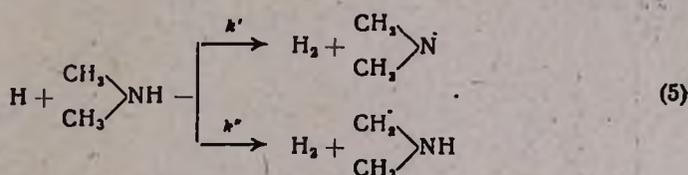
Исследованию кинетики и механизма реакций атома водорода с аминами посвящено очень мало работ, причем, в подавляющем большинстве эксперименты проводились при сравнительно низких температурах [1].

Однако, такие важные процессы, как горение и окисление идут обычно при температурах в несколько сот градусов. Поэтому, существенно находить кинетические параметры и, в первую очередь, константы скорости элементарных актов взаимодействия атомов H, O и других радикалов с различными веществами в условиях реально протекающих процессов. Кроме того, представляет интерес получить сравнительные данные о характере влияния замещения атомов водорода в аминах на некоторые функциональные группы с точки зрения установления их реакционной способности.

В этом отношении исключение составляют реакции метильного радикала, относительно которых имеется ряд подробных исследований, в том числе с первичными, вторичными и третичными аминами [2]. В настоящей работе приводятся результаты определения отсутствующих в литературе констант скорости элементарных реакций атома H с аминами методом нижнего предела воспламенения.

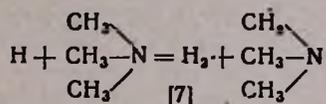
Методика проведения эксперимента описана в работах [3—5]. Температура опытов варьировалась в интервале 590—690°C. Реактором служил кварцевый сосуд ($d = 80$ мм, $l = 195$ мм), покрытый окисью магния, что обеспечивает гетерогенный обрыв цепи в диффузионной области [3—4]. Общепринятый механизм окисления водорода [6] вблизи нижнего предела воспламенения следует дополнить элементарным актом взаимодействия атомов Н с молекулой диметил- и триметиламина, так как в исследованиях была использована стехиометрическая смесь $2H_2 + O_2$, содержащая различные добавки аминов, являющихся ингибиторами окисления водорода.

Механизм горения смеси $2H_2 + O_2 + X\%$ $(CH_3)_2NH$ может быть представлен следующими элементарными реакциями:



В результате реакции (5), которая может идти по двум направлениям с константами скорости k' и k'' , образуется молекулярный водород и одна из активных частиц, ведущих цепь—атом Н, заменяется на менее реакционноспособный радикал. Такой процесс следует рассматривать как гомогенный обрыв цепей.

В случае триметиламина имеет место отрыв атомов водорода только из метильных групп, идущий по схеме:



Из условия горения на пределе для смеси $2H_2 + O_2$, содержащей добавки амина, имеем:

$$(O_2) = \frac{k_3}{2k_2} \left[1 + \frac{k_5 (\text{амин})}{k_4} \right], \quad (1)$$

где k_i — константы скорости, (O_2) и (амин) — концентрации кислорода и амина.

Согласно уравнению (1) при введении в смесь водорода с кислородом какого-либо амина должно иметь место повышение первого предела воспламенения по сравнению с неингибированной реакцией. Действительно, на рисунках 1 и 2 представлены кривые, относящиеся

к смесям с различным содержанием аминов, которые оказываются тем выше над кривой первого предела стехиометрической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, чем больше их концентрация.

Уравнение (1) можно переписать в следующей форме [3]:

$$P \cdot P_{\text{O}_2} = \frac{(k_4^0)_{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2 \cdot 0,97 \cdot 10^{10} k_2} \left[1 + \frac{0,97 \cdot 10^{10} k_3 \cdot P \cdot P_{\text{амин}}}{(k_4^0)_{\text{амин}} \cdot T^{2,5}} \right], \quad (\text{II})$$

где P , P_{O_2} и $P_{\text{амин}}$ — общее и парциальные давления кислорода и амина, $(k_4^0)_{\text{амин}}$ — постоянная при данных условиях величина. При заданной температуре, согласно (II), между $P \cdot P_{\text{O}_2}$ и $P \cdot P_{\text{амин}}$ должна быть прямолинейная зависимость. Данные на рисунках 3 и 4 подтверждают выполнение этой зависимости. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на соответствующие прямые линии.

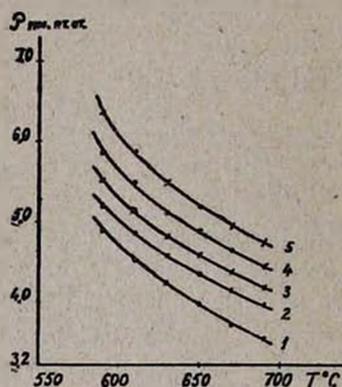


Рис. 1. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\%$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Значения X в %: 1 — 0,0; 2 — 1,25; 3 — 2,5; 4 — 3,75; 5 — 5,0.

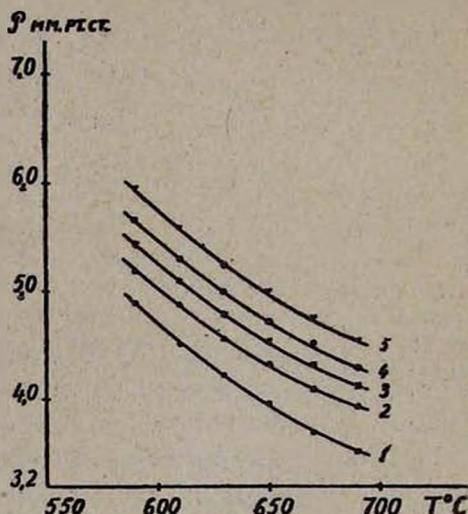


Рис. 2. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\%$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Значения X в %: 1 — 0,0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0.

Необходимые для расчета коэффициенты диффузии определялись по известному методу [8]. Из-за отсутствия данных о поперечниках сечения для указанных выше аминов, учитывая близость молекулярных весов, были использованы характеристики углеводородов пропана и бутана. Ввиду изменения коэффициента диффузии от состава смеси, величины $(k_4^0)_{\text{амин}}$ рассчитывались, исходя из среднего содержания амина в смесях.

В расчетах использованы:

$$(k_4^0)_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}} = 0,082 \frac{\text{мм}}{\text{сек} \cdot \text{град}^{1/2}}; \quad (k_4^0)_{(\text{CH}_3)_3\text{N}} = 0,085 \frac{\text{мм}}{\text{сек} \cdot \text{град}^{1/2}}$$

Определив тангенс угла наклона прямых, равный $\frac{k_5}{2k_1}$, и отрезки, отсекаемые ими на оси ординат $a^* = \frac{(k_4^0)_{\text{амин}} \cdot T^{2.5}}{2 \cdot 0,07 \cdot 10^{19} k_1}$, нетрудно получить выражение:

$$\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a} = \lg \frac{k_5^0 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}{(k_4^0)_{\text{амин}}} - \frac{E_5}{4,57 T}, \quad (\text{III})$$

являющееся уравнением прямой линии в координатах $\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$, $\frac{1}{T}$. Из наклона прямой легко определить E_5 , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат — k_5^0 .

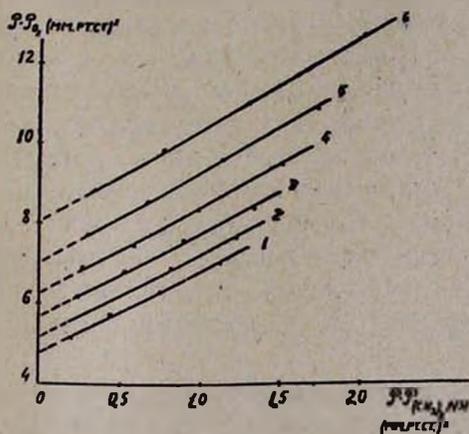


Рис. 3. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{(CH_3)_2NH}$ при различных температурах в °С: 1—690; 2—670; 3—650; 4—630; 5—610; 6—590.

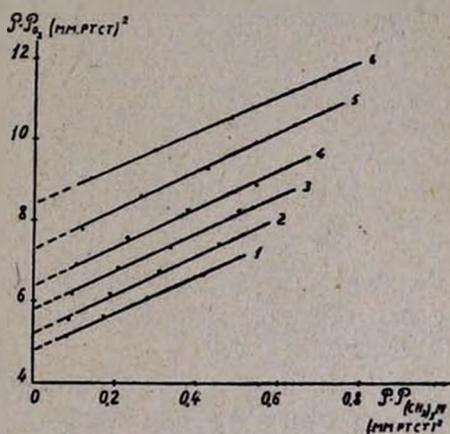


Рис. 4. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{(CH_3)_2N}$ при различных температурах в °С: 1—690; 2—670; 3—650; 4—630; 5—610; 6—590;

Соответствующие графики, построенные по уравнению III, представлены на рисунке 5. Значениями эффективных констант скорости, полученных из данных, представленных на рисунке 5, являются:

$$k_{H+(CH_3)_2NH} = (0,27 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{10800 \pm 700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}},$$

$$k_{H+(CH_3)_2N} = (1,21 \pm 0,45) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11800 \pm 700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}},$$

Если верны экспериментально найденные значения первых пределов и предложенный механизм, то должно быть соответствие между отрезками „а“, отсекаемыми на оси ординат, и произведением $P \cdot P_{O_2}$ для „чистой“ водород-кислородной смеси при данной температуре, когда концентрация амина в смеси равна нулю. Цифры, приведенные в

таблице, свидетельствуют о небольшом расхождении величин $P \cdot P_{O_2}$ и „а“. В качестве примера взяты отрезки „а“ для диметиламина.

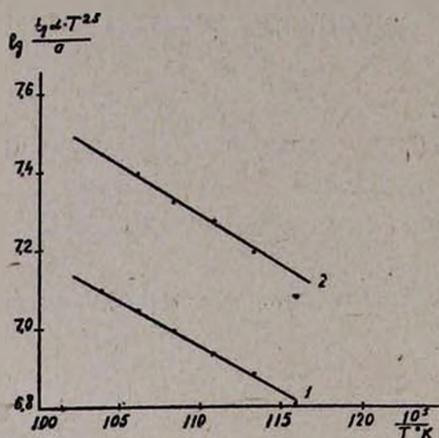


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$ от $\frac{1}{T}$

для смесей:

- 1 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% (\text{CH}_3)_2\text{NH}$
 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% (\text{CH}_3)_3\text{N}$.

| $T^\circ\text{C}$ | $P \cdot P_{O_2}$ мм ² | a , мм ⁴ |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 670 | 4,60 | 4,96 |
| 650 | 5,30 | 5,53 |
| 630 | 6,00 | 6,14 |
| 610 | 6,80 | 7,01 |

Из сравнения полученных констант скорости видно, что при переходе от диметиламина к триметиламину имеет место рост как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя. Однако, увеличение энергии активации перекрывается более быстрым ростом предэкспонента, и поэтому в целом скорость реакции $\text{H} + \text{триметиламин}$ оказывается

больше, чем скорость процесса $\text{H} + \text{диметиламин}$. Значит, как ингибитор горения водорода, триметиламин более эффективен, чем диметиламин.

По нашим данным затруднительно оценить характер изменения прочности связей или влияние замещения атома Н на группу CH_3 , потому что для этого требуется отдельное определение констант скорости k^I и k^{II} и их температурной зависимости.

В литературе нет достаточно надежных значений прочности связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ в простых аминах. Так например, исходя из теплот образования алкиламинорадикалов, полученных Дайбелером, Франклиным и Ризом [9] методом электронного удара, Мортимер [10] приводит вычисленные энергии связей $\text{N}-\text{H}$ в аммиаке, метиламине и диметиламине, равные соответственно 107, 105 и 107 ккал/моль. С другой стороны, Керр, Секар и Тротман-Диккенсон [11] получают для этой же связи в диметиламине величину, равную 86,1 ккал/моль, т. е. данные сильно различаются. Меньшая энергия активации в случае реакции атома Н с диметиламином, по сравнению с $E_{\text{H}+(\text{CH}_3)_2\text{N}}$ вероятно, обусловлена наличием слабой связи $\text{N}-\text{H}$ в $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ или же упрочнением связи углерод-водород при замене водорода в диметиламине на метильную группу. Ввиду того, что опыты проводились при высоких температурах, атомарный водород мог реагировать с водородами групп CH_3 и $\text{N}-\text{H}$. Необходимо провести более тщательные

исследования этих элементарных реакций с использованием дейтеро-аминов, чтобы сделать более определенные выводы о месте атаки.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 28 XII 1965

**Ուսումնասիրումը զրգրման ֆունկցիոնալիտետի և
հիմնական- եվ ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԵՏ**

Կ. Ց. Հովհաննիսյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո լ ի մ

Ուսումնասիրված է զրգրման և տրիմեթիլամինների առկայության ներգործությունը շրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիական խառնուրդի լարման վրա: Ցույց է տրված, որ տրիմեթիլամինը ավելի լավ ինհիբիտոր է, քան զրգրման ֆորմական տվյալների հիման վրա ստացված են $H + +$ ամին ռեակցիայի արագության էֆեկտիվ հաստատունների հետևյալ արժեքները:

$$(ա) \quad K_{H+(CH_3)_3NH} = (0,27 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{10800+700}{RT}} \frac{u d^3}{d_{ռլեկ} \cdot v_{ռլկ}}$$

$$(բ) \quad K_{H+(CH_3)_3N} = (1,22 \pm 0,45) \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11800+700}{RT}} \frac{u d^3}{d_{ռլեկ} \cdot v_{ռլկ}}$$

Արագության հաստատունների համեմատումից երևում է, որ զրգրման ամինից տրիմեթիլամինին անցնելիս մեծանում է ակտիվացման էներգիան և նախաէքսպոնենցիալ բաղադրատեսակիչը:

$H + (CH_3)_3NH$ ռեակցիայի դեպքում $H + (CH_3)_3N$ ռեակցիայի համեմատությամբ ակտիվացման ավելի փոքր էներգիան, հավանաբար, պայմանավորված է $N-H$ թույլ կապի առկայությամբ: CH_3 և NH խմբերից շրածնային ատոմների պոկման արագության հաստատունների որոշման համար անհրաժեշտ են հետագա ուսումնասիրություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. J. Emeleys, L. J. Lotley J. Chem. Soc. 1935, 929. H. J. Eneleys, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 53, 3370 (1931). O. C. Wetmore, J. Chem. Phys. 12, 61 (1944). C. H. Bamford, J. Chem. Soc. 1939, 17; Z. M. George, A. N. Wright, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 36, 593 (1958). A. N. Wright, J. W. S. Jamieson, C. A. Winkler, J. Phys. Chem. 26, 513 (1958).
2. R. K. Britton, Can. J. Chem. 38, 631 (1960); P. Gray, A. Lones, I. C. I. Thynne, Trans. Far. Soc. 61, 474 (1965); A. F. Trotman-Dickenson. E. V. R. Steacle, J. Chem. Phys. 19, 169 (1951).
3. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 340 (1961).
4. В. В. Азатян, Диссертация ИХФ АН СССР, 1963.

5. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР 30, 159 (1965).
6. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, „Механизм окисления и горения водорода“, АН СССР 1948. В. Lewis, G. von Elbe, „Combustion Flames and Explosion of Gases“ New York, 1951. Н. Н. Семенов, „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности“. АН СССР 1958.
7. Н. Н. Семенов, „Цепные реакции“. М—Л 1934.
8. С. Чемпен, Г. Коулинг, „Металлическая теория неоднородных газов“. М. 1960; Дж. Гирифельдер, „Молекулярная теория газов и жидкостей“. Москва, 1961.
9. V. H. Dibelor, J. L. Franklin, R. M. Reese, J. Am. Chem. Soc. 81, 68 (1959).
10. К. Мортимер, „Теплоты реакций и прочность связей“ Москва, 1964.
11. J. A. Kerr, R. G. Sekhar, A. F. Trotman—Dickenson, J. Chem. Soc. 1963, 3217.