

МЕХАНИЗМ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Н. Л. ШЛЯПНИКОВА, В. В. КОНОНОВА,
И. В. ПАЦЕВИЧ, А. П. БАЛЛОД и В. Я. ШТЕРН

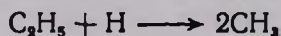
Исследован механизм взаимодействия метильных радикалов с двуокисью азота с применением проточно-циркуляционной методики. При больших начальных содержаниях NO_2 в области постоянной концентрации CH_3NO_2 обнаружена зависимость доли CH_3ONO от $[\text{NO}_2]_{\text{стат}}$. Этот экспериментальный факт подтверждает имеющееся в литературе предположение о вторичном характере происхождения нитрита.

Методом „конкурирующих реакций“ определены при $T = 170^\circ\text{C}$ значения констант скоростей следующих реакций:



В литературе имеется мало работ [1, 2, 3], посвященных изучению элементарного акта CH_3 с NO_2 , хотя он, несомненно, имеет место при протекании ряда сложных химических процессов. В 1955 г. Грей [4], рассматривая уже существовавшие к этому времени представления о двух путях взаимодействия CH_3 с NO_2 с получением CH_3NO_2 и CH_3ONO , обратил внимание на то, что энергия, выделяющаяся при образовании связи $\text{H}_3\text{C}-\text{ONO}$ в метилнитрите (57 ккал/моль) на 20 ккал/моль больше энергии соседней связи $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}$ (37 ккал/моль) в этом же соединении. Грей предположил, что такой возбужденный нитрит подвергается практически немедленному распаду на CH_3O и NO . Таким образом, по гипотезе Грея, нитрит, констатируемый в продуктах реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$, образуется последующим взаимодействием CH_3O с NO и имеет, следовательно, вторичное происхождение. Экспериментальных доказательств этому Греем дано не было.

В работе Пацевич, Топчиева и Штерна [1] реакция $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ изучалась при взаимодействии атомов H , генерируемых разрядом в водороде, с этиленом по схеме:



Так как в продуктах реакции авторы не обнаружили метилнитрата, то они пришли к заключению, что радикал CH_3O в условиях их опытов отсутствует и, следовательно, получающийся в реакции метилнитрит имеет первичное происхождение. Возникло предположение,

что такое расхождение эксперимента с теоретическими представлениями Грея возможно было связано с примененной в цитируемой работе методикой и в первую очередь с низким давлением. Поэтому в настоящей работе было предпринято изучение реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ в иных экспериментальных условиях.

В настоящей работе была применена проточно-циркуляционная методика (вариант безградиентного реактора) [5]. Объем реактора ($V_{\text{реакт.}}$) составлял 150 см^3 . Был применен циркуляционный насос системы ГИАП; скорость циркуляции реакционной смеси поддерживалась равной $W_{\text{цирк.}} = 500 \text{ см}^3/\text{сек.}$ Во время опыта в систему со значительно меньшей скоростью $W_{\text{подачи}} = 1 \text{ см}^3 \text{ НТП/сек}$ подавалась смесь исходных веществ и с той же скоростью $W_{\text{отбора}} = 1 \text{ см}^3 \text{ НТП/сек}$ отбиралась реагирующая смесь: После установления стационарного режима концентрация любого компонента X реагирующей смеси связана [5] со скоростью его образования ($W_{\text{образ.}}$) и расходования ($W_{\text{расх.}}$) соотношением:

$$[X]_{\text{стац.}} = (W_{\text{образ.}} - W_{\text{расх.}}) \frac{V_{\text{реакт.}}}{W_{\text{отб.}}} \quad \text{I}$$

Так как суммарное время пребывания смеси в реакционном сосуде

$$\theta = \frac{V_{\text{реакт.}}}{W_{\text{отб.}}}, \quad \text{II}$$

то

$$[X]_{\text{стац.}} = (W_{\text{образ.}} - W_{\text{расх.}}) \cdot \theta \quad \text{III}$$

Очевидно, для стабильных продуктов реакции $W_{\text{расх.}} = 0$ и

$$[X]_{\text{стац.}} = W_{\text{образ.}} \cdot \theta \quad \text{IV}$$

Для высокоактивных промежуточных продуктов, какими являются свободные радикалы, имеем

$$W_{\text{образ.}} \gg \frac{W_{\text{отб.}}}{V_{\text{реакт.}}} [X]_{\text{стац.}}$$

и

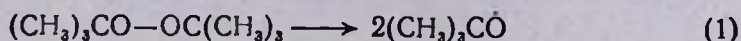
$$W_{\text{расх.}} \gg \frac{W_{\text{отб.}}}{V_{\text{реакт.}}} [X]_{\text{стац.}}$$

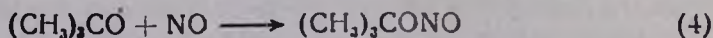
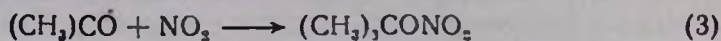
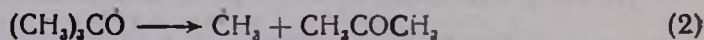
Поэтому стационарные концентрации радикалов определяются, как и при проведении эксперимента в статических условиях, из уравнения

$$W_{\text{образ.}} - W_{\text{расх.}} = 0 \quad \text{V}$$

Применение проточно-циркуляционной методики позволяло проводить опыты при малых стационарных концентрациях метильных радикалов и NO_2 и накапливать при этом сравнительно большие стационарные концентрации конечных продуктов.

Метильные радикалы получались из ди-*трет*-бутилперекиси, термическим ее распадом, который в присутствии NO_2 и NO происходит по схеме:

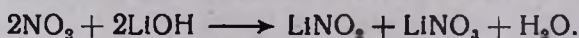




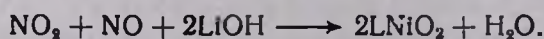
Скорость образования радикалов CH_3 рассчитывалась по скорости накопления ацетона. Давление паров перекиси в реакционном сосуде составляло 3–6 мм рт. ст. Давление NO_2 и NO менялось от нескольких мм до 10^{-3} – 10^{-2} мм рт. ст. Общее давление в 100 мм рт. ст., поддерживаемое в системе, достигалось разбавлением гелием. Опыты проводились при 170° . Суммарное время контакта составляло 12 сек., а время контакта за один проход реактора 0,2 сек. Специальные опыты показали, что первичные продукты реакции за это время не подвергаются заметным превращениям.

В описанных условиях были найдены следующие продукты реакции: этан, нитрометан, метилнитрит, метилнитрат, нитрозометан, формальдегид, ацетон, *трет*-бутилнитрат, NO . Анализ проводился следующим образом. Часть реагирующей смеси переводилась в конденсат вымораживанием при -195° . В конденсате определялись формальдегид (полярографически в 0,1 н. LiOH при $E_{1/2} = -1,66$ в) и нитрозометан в виде *цис*-изомера димерной формы (спектроскопически в фосфатном буфере при $\text{pH}=7$ и $\lambda_{\text{max}} = 265$ мкм). Для анализа низкокипящих продуктов и веществ, нестойких в конденсате, другая часть реагирующей смеси перепускалась в емкости, находящиеся при комнатной температуре и в этих газовых пробах хроматографически анализировались ацетон, нитрометан и ди-*трет*-бутилперекись на колонке А, а этан, метилнитрит, ацетон, бутилнитрит, метилнитрат на колонке Б. Стеклоанная колонка А длиной 40 см и диаметром 4 мм была наполнена шамотным кирпичем 25–60 меш., пропитанным смесью силиконовой смазки S 428 25%, β,β' -диоксипропилнитрилового эфира 1%, глицерина 0,05% и сквалана 1%. Медная колонка Б длиной 300 см и диаметром 6 мм была наполнена шамотным кирпичем 25–60 меш., пропитанным смесью динонилфталата 25% и глицерина 1%. Обе колонки работали при 25° . Детектирование осуществлялось катарометром.

Известные затруднения вызвало количественное определение малых (до $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) концентраций NO_2 в присутствии NO . Анализ двуокиси азота проводился спектрофотометрически по окраске реактива Грисса, применяемого для количественного определения иона NO_2^- . Газовая смесь, содержащая NO_2 , встряхивалась с 1 н. LiOH без доступа кислорода. При этом протекает следующая реакция:



В присутствии NO концентрация ионов NO_2^- увеличивается за счет реакции:



В результате специальных опытов была найдена эмпирическая зависимость $\frac{D_{\text{оп.}}}{D_{\text{расч.}}}$ от $\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]}$, изображенная на рисунке 1, где $D_{\text{расч.}}$ —

оптическая плотность окрашенного комплекса NO_2 в отсутствие NO , $D_{\text{оп.}}$ оптическая плотность окрашенного комплекса, полученного из NO_2 в присутствии NO .

Из этой зависимости вытекают две эмпирические формулы для определения NO_2 в присутствии NO .

$$\frac{[\text{NO}_2]_{\text{Грисс}}}{3} \quad \text{для} \quad \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \gg 3 \quad \text{VI}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{Грисс}}}{\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} + 1} \quad \text{для} \quad \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} < 3 \quad \text{VII}$$

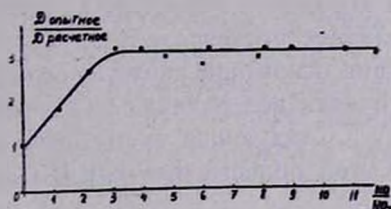


Рис. 1. Калибровочный график для определения концентрации NO_2 в ее смеси с NO . Анализ NO_2 проводится реактивом Грисса.

Механизм реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$

На рисунке 2 показана зависимость состава и концентрации продуктов реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ от начальной концентрации двуокиси азота $(\text{NO}_2)_0$, подаваемой в систему. Концентрации продуктов выражены в долях от ацетона, другими словами, в долях от количества радикалов CH_3 .

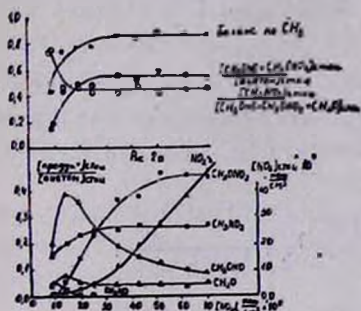


Рис. 2. Распределение метильных радикалов по продуктам в зависимости от $[\text{NO}_2]_0$. $T=170^\circ\text{C}$; $P=100$ мм рт. ст.; $\theta=12$ сек; $W_{\text{цирк.}}=750$ см³/сек. Превращение перекиси 2—3%.

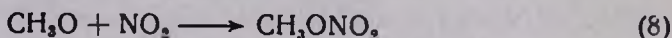
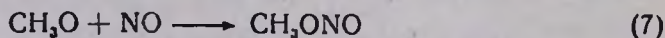
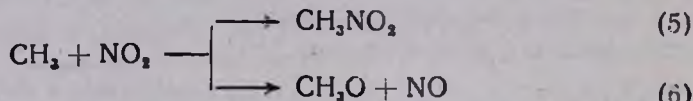
Как следует из рисунка, при малых $(\text{NO}_2)_0$ (ниже $20 \cdot 10^{-9}$ моль/см³*) в продуктах реакции имеются этан, нитрометан, метилнитрит, нитрозометан, формальдегид. Баланс по радикалам CH_3 сводится только на 50%, что объясняется, видимо, наличием таких реакций с участием метильных радикалов, продукты которых мы не могли обнаружить вышеуказанными методами анализа (например, возможного триметилгидроксиламина).

С ростом $(\text{NO}_2)_0$ распределение радикалов CH_3 по продуктам меняется. Начиная с $[\text{NO}_2]_0 = 14 \cdot 10^{-9}$ моль/см³ этан уже не обнаруживается. Доля CH_3NO проходит через максимум и резко падает до нуля. Доля CH_3ONO также проходит через максимум и затем уменьшается, одновременно резко растет доля CH_3ONO_2 , стремясь к постоянному значению. Практически с момента максимума на кривой

* Здесь и далее концентрация дается в моль/см³ при давлении и температуре реактора (100 мм рт. ст. и 170°C).

CH_3ONO наблюдается постоянство суммы долей CH_3ONO и CH_3ONO_2 . Доля CH_3O , пройдя через небольшой максимум, далее с ростом $(\text{NO}_2)_0$ остается неизменной. Баланс по радикалам CH_3 в этой области, в которой доля CH_3NO_2 постоянна, сводится уже на 90—95%. Последнее обстоятельство, а также отсутствие этана и нитрозометана дает основание считать, что в этой области концентраций NO_2 практически все радикалы CH_3 реагируют только с NO_2 .

Следующая схема реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ объясняет распределение в этой области высоких $[\text{NO}_2]_0$ радикалов CH_3 по продуктам:



Используя уравнения IV и V, находим:

$$[\text{CH}_3]_{\text{стац.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}}{k_x [\text{NO}_2]_{\text{стац.}} \theta} \quad (\text{VIII})$$

$$[\text{CH}_3\text{O}]_{\text{стац.}} = \frac{k_8 [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}}{k_x \{k_7 [\text{NO}]_{\text{стац.}} + k_8 [\text{NO}_2]_{\text{стац.}}\} \theta} \quad (\text{IX})$$

где: $k_x = k_5 + k_6$

Для проточно-циркуляционной системы из предложенной схемы получаются следующие зависимости долей метилнитрата, метилнитрита, нитрометана и суммы долей метилнитрата и метилнитрита от $[\text{NO}_2]_{\text{стац.}}$:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стац.}}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}} = \frac{k_8 k_8 [\text{NO}_2]_{\text{стац.}}}{k_x \{k_7 [\text{NO}]_{\text{стац.}} + k_8 [\text{NO}_2]_{\text{стац.}}\}} \quad (\text{X})$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стац.}}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}} = \frac{k_7 k_8 [\text{NO}]_{\text{стац.}}}{k_x \{k_7 [\text{NO}]_{\text{стац.}} + k_8 [\text{NO}_2]_{\text{стац.}}\}} \quad (\text{XI})$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{NO}_2]_{\text{стац.}}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}} = \frac{k_5}{k_x} \quad (\text{XII})$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стац.}}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}} + \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стац.}}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стац.}}} = \frac{k_8}{k_x} \quad (\text{XIII})$$

Таким образом, в полном согласии с экспериментальными результатами, из схемы следует, что доли CH_3NO_2 и суммы долей CH_3ONO и CH_3ONO_2 не зависят от $[\text{NO}_2]_{\text{стац.}}$, в то время как для долей CH_3ONO и CH_3ONO_2 имеется определенная зависимость от $[\text{NO}_2]_{\text{стац.}}$.

Тот факт, что доля CH_3ONO зависит от $[\text{NO}_2]_{\text{стац.}}$ доказывает, что нитрит не образуется непосредственным взаимодействием CH_3 с NO_2 , а имеет вторичное происхождение. Можно считать, следова-

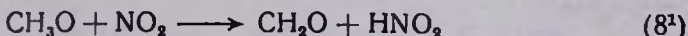
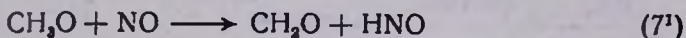
тельно, что предположение Грея получило экспериментальное подтверждение.

Значительно сложнее найти объяснение полученному экспериментально факту независимости доли CH_2O^* от концентрации NO_2 . Естественнее всего, казалось бы, предположить образование CH_2O по реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$, тем более, что теплота такой реакции ~ 41 ккал/моль. Однако, подобный акт очень сложен и для его осуществления приходится предположить возникновение четырехчленного активированного комплекса $\text{H}_2\text{C}-\text{H}$.

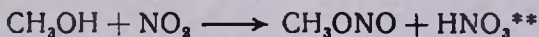


менным воззрениям [7] связано с затратой очень значительной энергии, что делает подобный путь образования CH_2O мало вероятным.

Возможными путями образования CH_2O являются по нашему мнению реакции:



Мы воспользовались данными Бекера и Шо [8], нашедших, что $k_7 I/k_7 = 0,5$ и $k_8 I/k_8 = 0,1$, и рассчитали долю CH_2O из определенных нами экспериментально долей CH_3ONO и CH_3ONO_2 . Рассчитанные таким образом доли CH_2O оказались большими, чем в наших опытах, и к тому же довольно резко возрастали с уменьшением $[\text{NO}_2]_0$ там, где в нашем эксперименте сохранялось еще постоянство доли CH_2O . Этому возможны два объяснения. Первое сводится к тому, что CH_3ONO , доля которого растет с уменьшением $[\text{NO}_2]_0$, и который в этих условиях дает наибольшее слагаемое в долю CH_2O , образуется при низких $[\text{NO}_2]_0$ еще и другим путем, например, в результате реакций



В силу крайне большой скорости последней реакции уже при комнатной температуре, нам удалось лишь качественно в нескольких опытах хроматографически зарегистрировать CH_3OH .

Второе возможное объяснение предполагает, что отношения $k_7 I/k_7$ и $k_8 I/k_8$ имеют иные значения, чем полученные Бекером и Шо. В целом вопрос о механизме образования формальдегида не может считаться окончательно решенным и требует дальнейшего исследования.

* Следует отметить, что доля CH_2O от радикалов CH_3 в области больших $[\text{NO}_2]_0$ не превышает 5% (см. рис. 2). Этим объясняется отсутствие его в нашей схеме.

** Для случая этилового спирта подобная реакция предложена в работе [9].

Пользуясь предложенной схемой и полученными экспериментальными данными, по продуктам можно рассчитать отношение констант двух путей взаимодействия CH_3 с NO_2 , т. е. k_6/k_5 . Для этого необходимо подсчитать величину отношения суммы продуктов, образующихся при дальнейшем превращении радикалов CH_3O , т. е. $\Sigma [\text{CH}_3\text{ONO}, \text{CH}_3\text{ONO}_2, \text{CH}_2\text{O}]_{\text{стационар.}}$ к $[\text{CH}_3\text{NO}_2]_{\text{стационар.}}$. Мы получили, что $k_6/k_5 = 2,2$.

Из предложенной схемы следует также, что

$$\frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стационар.}}}{[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стационар.}}} = \frac{k_7 [\text{NO}]_{\text{стационар.}}}{k_8 [\text{NO}_2]_{\text{стационар.}}} \quad (\text{XIV})$$

т. е. распределение метоксильных радикалов между метилнитритом и метилнитратом зависит от соотношения $[\text{NO}]_{\text{стационар.}}$ и $[\text{NO}_2]_{\text{стационар.}}$. Это

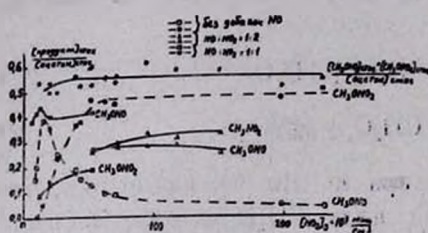


Рис. 3. Распределение метоксильных радикалов между CH_3ONO и CH_3ONO_2 в зависимости от соотношения $[\text{NO}]_0/[\text{NO}_2]_0$ в исходной смеси. $T=170^\circ\text{C}$; $P=100$ мм рт. ст.; $\theta=12$ сек; $W_{\text{шпрк.}}=750$ см³/сек, превращение перекиси 2—3%.

согласуется с результатами специальных опытов, в которых в исходную смесь добавлялось NO (см. рис. 3). Опыты проводились при превращении перекиси на 2—3% и при $[\text{NO}]_0$ и $[\text{NO}_2]_0$ близких к $[\text{Per}]_0$. Как видно из рисунка 3, при достаточно больших $[\text{NO}_2]_0$ (и следовательно и $[\text{NO}]_0$) отношение $[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стационар.}}/[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стационар.}}$ действительно увеличивается с ростом $[\text{NO}]_0/[\text{NO}_2]_0$.

Зависимость XIV можно использовать для определения отношения k_7/k_8 . Поскольку определение NO в реагирующей смеси не проводилось, мы для оценки k_7/k_8 использовали результаты опытов, при проведении которых соблюдались следующие условия: $[\text{Per}]_{\text{стационар.}} \approx [\text{Per}]_0$, $[\text{NO}_2]_{\text{стационар.}} \approx [\text{NO}_2]_0$ и $[\text{NO}]_{\text{стационар.}} \approx [\text{NO}]_0^*$.

Это дало возможность подставить в уравнение XIV вместо стационарных концентраций NO и NO_2 их исходные концентрации. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Для более точного установления величины отношения k_7/k_8 можно учесть $\Delta[\text{NO}_2]$ и $\Delta[\text{NO}]$ в ходе реакции. Если принять, что эти изменения пропорциональны только $[\text{Per}]_{\text{стационар.}}$, т. е., что $\Delta[\text{NO}_2]/[\text{Per}]_{\text{стационар.}} \approx \text{const}$ и $\Delta[\text{NO}]/[\text{Per}]_{\text{стационар.}} \approx \text{const}$, то получается следующая экстраполяционная формула для определения k_7/k_8 :

* Исходя из предложенной схемы, на 1 моль прореагировавшей перекиси реагирует 2—3 моля NO_2 . Следовательно, при $[\text{Per}]_0 \approx [\text{NO}_2]_0$ и расходе перекиси в 2—3% расход NO_2 не превышает 10% и можно считать, что $[\text{NO}_2]_0 \approx [\text{NO}_2]_{\text{стационар.}}$

Таблица 1

Определение отношения k_7/k_8 $T = 170^\circ\text{C}$; $P = 100$ мм рт. ст., $\theta = 12$ сек;
превращение перекиси 2—3%

№ опыта	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стан.}} \times 10^9$ моль/см ³	$[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стан.}} / [\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стан.}}$	$[\text{NO}_2]_0 \times 10^9$ моль/см ³	$[\text{Per}]_{\text{стан.}} \times 10^9$ моль/см ³	$\frac{[\text{NO}]_0}{[\text{NO}_2]_0}$	$\frac{k_7}{k_8}$
202	0,94	0,74	151	124	0,5	1,53
203	0,75	0,85	94	134	0,5	1,7
204	1,06	1,05	52	146,5	0,5	2,1
205	0,95	0,85	119	155	0,5	1,7
206	1,33	0,95	71	197	0,5	1,9
183	1,1	2,0	52	161	1,0	2,0

$$\frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стан.}}}{[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стан.}}} = \frac{k_7}{k_8} \frac{[\text{NO}]_0}{[\text{NO}_2]_0} + m \frac{k_7 [\text{Per}]_{\text{стан.}}}{k_8 [\text{NO}_2]_{\text{Гресс}}} \quad (\text{XV})$$

Здесь m определяется из эмпирического выражения:

$$m = \frac{0,5\Delta [\text{NO}_2] + \Delta [\text{NO}]}{[\text{Per}]_{\text{стан.}}} \left(0,75 \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}]_{\text{стан.}} k_8}{[\text{CH}_3\text{ONO}_2]_{\text{стан.}} k_7} + 1 \right)$$

При принятых допущениях пропорциональности $\Delta [\text{NO}_2]$ и $\Delta [\text{NO}]$ стационарной концентрации перекиси мы можем в серии опытов, в которых $[\text{NO}]_0/[\text{NO}_2]_0 = 0,5$ (см. табл. 1), считать m постоянной величиной. В результате путем экстраполяции (см. рис. 4) получаем, что $k_7/k_8 = 1,4 \pm 0,1$.

Определение константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$

Для этой цели мы воспользовались методом конкуренции радикальных реакций Стесси [10], сравнивая скорость исследуемой реакции со скоростью рекомбинации метильных радикалов.

Обычно применение проточно-циркуляционной методики, использованной в настоящей работе, связано с возможностью сохранить концентрацию исходных веществ при однократном прохождении через реактор очень мало измененной. В нашем случае, однако, это условие, легко осуществляемое в области высоких $[\text{NO}_2]_0$, когда все радикалы CH_3 реагируют с NO_2 , не может быть полностью выдержано при определении константы по методу Стесси. Действительно, как мы показали выше (см. рис. 2), измеримые количества этана образуются только при относительно низких $[\text{NO}_2]_0$, т. е. в области, где изменение NO_2 за один проход через реактор становится сравнимым с его концентрацией на входе в реактор. Выходом могло бы явиться увеличение скорости циркуляции, снижающее расход NO_2 за один

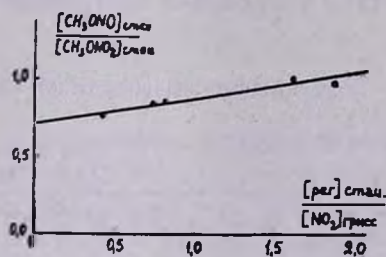
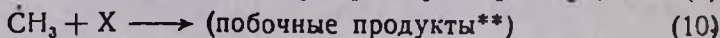
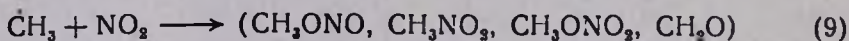


Рис. 4. Экстраполяционный график для определения отношения k_7/k_8 (по данным табл. 1).

проход и приближающее систему к состоянию стационарности. Однако такое увеличение скорости ограничено конструкцией циркуляционного насоса. В результате опытные значения константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$, полученные нами с помощью проточно-циркуляционной методики и при условии относительно низких $[\text{NO}_2]_0$ являются эффективными значениями. Для получения же истинных величин константы мы произвели экстраполяцию эффективных ее значений к бесконечно большой скорости циркуляции.

Пренебрегая при малых концентрациях NO_2 и NO их взаимодействием с бутокси-радикалами*, напишем упрощенную схему для этих условий:



Принимая, что концентрация NO_2 во время прохождения через реактор изменяется линейно, а отношение скоростей реакций (9) и (10) по всей длине реактора постоянно, мы получили формулу, позволяющую перейти от эффективной величины отношения констант скоростей к истинной:

$$\left(\frac{k_9}{k_{11}^{1/2}}\right)_{\text{эф.}} = \left(\frac{k_9}{k_{11}^{1/2}}\right)_{\text{ист.}} - A \frac{1}{W_{\text{цирк.}}^2} \quad (\text{XVI})$$

где A — величина постоянная в условиях опытов таблицы 2.

Таблица 2

Эффективные значения отношений констант $\left(\frac{k_9}{k_{11}^{1/2}}\right)_{\text{эф.}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$

$T = 170^\circ\text{C}$; $P = 100$ мм рт. ст.; $\theta = 12$ сек.; $[\text{NO}_2]_0 = 5,4 \cdot 10^{-9}$ моль/см³
Превращение перекиси 2—30%

№ опыта	$W_{\text{ширк. см}^3/\text{сек}}$	Стационарные концентрации моль/см ³ · 10 ⁻⁹										$\left(\frac{k_9}{k_{11}^{1/2}}\right)_{\text{эф.}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$
		Per.	CH_3COCH_3	C_2H_6	CH_3NO_2	CH_3ONO	CH_3ONO_2	CH_2O	CH_3NO	$(\text{CH}_3)_2\text{CONO}$	NO_2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
175	530	149	8,15	0,105	0,945	1,71	<0,14	0,9	0,6	<0,09	0,32	$3,9 \cdot 10^5$
169	870	158	7,45	0,065	1,03	1,9	<0,14	0,78	—	<0,09	0,22	$6,5 \cdot 10^5$
176	870	158	7,8	0,073	0,91	1,82	<0,14	0,82	0,6	<0,09	0,25	$5,8 \cdot 10^5$
177	1200	175	8,15	0,058	0,97	2,06	<0,14	0,78	0,5	<0,09	0,26	$6,5 \cdot 10^5$

* Действительно, в этих условиях не наблюдалось уменьшение $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стационар.}}$ в результате добавления NO_2 по сравнению с $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{стационар.}}$ при распаде одной перекиси, т. е. отсутствовали реакции 3 и 5.

** Продукты, образующиеся из CH_3 помимо его реакций с NO_2 , например, предполагаемые триметилгидроксиламин и формальдоксим.

В таблице 2 приведены значения стационарных концентраций исходных веществ и продуктов реакции в зависимости от скорости циркуляции $W_{\text{цир.}}$ и эффективные значения отношения $\left(\frac{k_9}{k_{11}}\right)_{\text{эф.}}$. Последние определялись из соотношения

$$\left(\frac{k_9}{k_{11}}\right)_{\text{эф.}} = \frac{\Sigma [\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{CH}_3\text{ONO}, \text{CH}_3\text{ONO}_2, \text{CH}_3\text{O}]_{\text{стац.}} \cdot \theta^{1/2}}{[\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}_{\text{стац.}}}$$

Как видно из рисунка 5, экспериментальные значения отношения $\left(\frac{k_9}{k_{11}}\right)_{\text{эф.}}$ линейно зависят от

$\frac{1}{W_{\text{цир.}}^2}$, т. е. зависимость XVI подтверждается опытом. Из данных рисунка 5 находим, что $\left(\frac{k_9}{k_{11}}\right)_{\text{ист.}} = 7,5 \text{ мол}^{-1/2} \text{ см}^{3/2} \text{ сек}^{-1/2}$. Принимая, что $k_{11} = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ [11], получаем, что

$$k_9 = k_3 + k_6 = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

Считая, что $k_6/k_3 = 2,2$ (см. выше), получаем, что

$$k_3 = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

$$k_6 = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

Ко времени окончания нашего исследования была опубликована работа Филлипса и Шо [12] в которой при больших давлениях, меньших температурах, в статических условиях, с другим источником метильных радикалов (реакция $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2$) и методом сравнения с константой реакции $\text{CH}_2 + \text{NO}$ были получены для реакций $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ данные, практически совпадающие с нашими результатами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 16 XI 1967

ԱՁՈՏԻ ԴԻՓՄԻԴԻ ՀԵՏ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ԵՎ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԸ

Ե. Լ. ՇԼԵՍԳԻՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԿՈՆՆԻՈՎԱ, Ի. Վ. ՔԱՅԵՎԻԶ,
Ա. Պ. ԲԱԼԼՈՒ Է Վ. ՅԱ. ՇՅԵՐՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

$\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ ռեակցիայի մեխանիզմն ուսումնասիրելու համար օգտագործված է հոսքա-ցիրկուլացիոն սխեման, Մեթիլալին ռադիկալները ստաց-

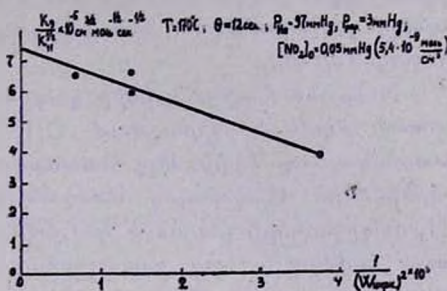


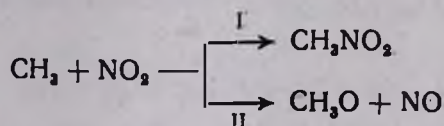
Рис. 5. Экстраполяционный график для определения отношения $(k_9/k_{11})_{\text{истин.}}$

վել են երկերրորդային բուտիլպերօքսիդի շերմալին քայքայմամբ, Փորձերը կատարվել են 170° շերմաստիճանում, 100 մմ սնդիկի սյան ընդհանուր ճնշման, 0,2 վրկ. կոնտակտի պայմաններում:

Պրոդուկտների անալիզը կատարվել է քրոմատոգրաֆիական, պոլյարոգրաֆիական և սպեկտրասկոպիկ եղանակով: Հանված է պրոդուկտների կուտակման կինետիկան՝ կախված ազոտի դիօքսիդի սկզբնական կոնցենտրացիայից:

NO_2 -ի փոքր պարունակությունների դեպքում պրոդուկտների մեջ հայտնաբերվել է էթան, նիտրոմեթան, մեթիլ նիտրիտ, նիտրոգոմեթան, մրջնալդեհիդ: NO_2 -ի քանակի մեծացմամբ փոխվում է մեթիլենալին ռադիկալների բաշխումն ըստ պրոդուկտների. այս դեպքում չեն լինում էթանը և նիտրոգոմեթանը:

NO_2 մեծ հավելցուքների դեպքում CH_3NO_2 -ի կոնցենտրացիայի հաստատուն արժեքի տիրույթում CH_3ONO -ի բաժինը կախված է $[\text{NO}_2]$ -ի ստացիոնար արժեքից: Այդ հաստատում է Գրեյի ենթադրությունը նիտրիտը երկրորդային ռեակցիայով առաջանալու մասին: Այս դեպքում տեղի ունի CH_3 -ռադիկալների բալանսի համընկնում: $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ արագության հաստատունը չափելու համար օգտագործվում է «մրցակցող ռեակցիաների» եղանակը: Ստացված են հետևյալ ռեակցիաների արագության հաստատունները 170° շերմաստիճանում՝



$$k_{\text{I}} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ սմ}^3 \text{ մոլ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}, \quad k_{\text{II}} = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ սմ}^3 \text{ մոլ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Пацевич, А. В. Тончиев, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 123, 696 (1958).
2. R. E. Rebert, N. Slagg, Bull. soc. chim. Belg., 71, 709 (1962).
3. H. Hiraoka, R. Hardwick, J. Chem. Phys., 39, 2361 (1963).
4. P. Gray, Trans. Far. Soc., 51, 1367 (1955).
5. K. G. Denbigh, Trans. Far. Soc., 40, 352 (1944).
6. М. И. Тёмкин, С. Л. Кинерман, Л. И. Лукьянов, ДАН СССР, 74, 763 (1950).
7. S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
8. G. Baker, R. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 6965.
9. P. Gray, A. D. Ioffe, J. Chem. Soc., 1951, 1412.
10. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions. Sec. Ed., vol. I. Reinhold Publishing Corporation. New-York, 1954.
11. A. Shepp, J. Chem. Phys., 24, 939 (1956).
12. L. Phillips, R. Shaw, Tenth Symposium on Combustion, 453 (1965).