

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ  
РАСПАДЕ АЛКИЛБРОМИДОВ

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1976

Исследована стадия зарождения цепи при термическом распаде *n*- и изопропилбромидов, а также *n*-, *изо*-, втор- и трет-бутилбромидов в интервале температур 600—720°C и давления 0,1—0,15 тор. Показано, что скорость распада *n*-пропилбромидов примерно в 10 раз больше скорости распада изопропилбромидов. В случае изомеров бромистого бутана различие в скоростях в 1,5—3,5 раза. Измерены энергии активации распада всех вышеуказанных соединений.

Рис. 3, библиографических ссылок 15.

По Семенову [1, 2], в термической реакции распада галоидных алкилов в отсутствие инициаторов зарождение цепи возможно в результате реакции  $R\Gamma \rightarrow R + \Gamma - Q$ . Так, в [3—5] по разложению галоидалкилов было найдено, что измеренные энергии активации распада последних действительно близки к энергии  $Q$  разрываемых С-Г связей.

Однако есть случаи, когда непосредственный распад на молекулы оказывается энергетически более выгодным, чем распад на радикалы [6, 7]. Это означает, что энергия активации прямого молекулярного распада  $[E]$  может быть заметно меньше энергии разрыва С-Г связи ( $Q_{с-г}$ ).

В случае, когда оба типа распада энергетически близки между собой, в системе протекают как молекулярная реакция, так и реакция радикального распада. Вопрос заключается в конкуренции между ними, в их относительных скоростях, что особенно четко проявляется при анализе механизма распада алкилбромидов [8, 9]. Распад последних с точки зрения влияния химического строения на соотношение скоростей молекулярного и радикального распада проанализирован Семеновым [1].

В настоящее время имеется очень мало работ по изучению стадии зарождения цепи при распаде алкилбромидов. Это в основном работы Шилова [7], Бледес и Мэрфи [8], выполненные при помощи толуольного метода. Лишь одна работа [10] посвящена непосредственному изучению стадии зарождения цепи при распаде алкилгалоидов ( $CH_3I$ ,

$C_2H_5Br$ ,  $C_3H_7Br$ ,  $C_4H_9Br$ ) с помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [11]. В этой работе исследования проводились при низких давлениях (0,05 тор) в присутствии кислорода или его следов, т. к. авторами работы было показано, что кислород лишь способствует стабилизации радикалов. Были получены энергии активации распада вышеуказанных соединений, оказавшиеся близкими к соответствующим энергиям разрыва связей С-Г. Выявлены две температурные области протекания реакции—гомогенная и гетерогенная. Однако в работе не ставилась цель изучить распад этих соединений с точки зрения строения и реакционной способности и не контролировалась чистота исследуемых соединений (примеси изомеров).

Настоящая работа посвящена изучению стадии зарождения цепи при распаде нормального и изопропилбромидов, а также нормального, вторичного, третичного и изобутилбромидов с помощью кинетического метода вымораживания радикалов [11].

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на вакуумной струевой установке. Реагирующая смесь готовилась в колбах. Для исследования брались хроматографически чистые вещества: *n*- и изопропилбромиды и *n*- и изобутилбромиды в виде готовых реактивов и трет- и вторбутилбромиды, синтезированные по методу [12]. Чистота полученных соединений контролировалась на хроматографе ЛХМ-8МД, на колонке длиной 3 м, газ-носитель—гелий,  $T=100^{\circ}C$ , 10% силиконового каучука на хроматоне-1. Затем все вещества подвергались вакуумной перегонке. Эксперименты проводились при больших линейных скоростях струи и малом давлении (0,1—0,15 тор) в кварцевом реакторе ( $d=0,8$  см), предварительно промытом HF для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов. Надо отметить, что гетерогенные факторы играют немаловажную роль при распаде алкилбромидов, т. к. воспроизводимые результаты получаются лишь после обработки реактора реакцией в течение недели. Давление в растворе регулировалось с помощью стеклянных вентилях на входе и выходе реактора. Интервал исследуемых температур 600—720°C. Продукты направлялись на узел вымораживания, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра. Опыты проводились в области линейности накопления радикалов от времени эксперимента.

Распад *n*- и изопропилбромидов изучался при давлении 0,1 тор с разбавлением  $N_2$  и  $CO_2$  в присутствии кислорода ( $CO_2$  использовался в качестве матрицы для лучшей стабилизации радикалов). Исследования проводились в интервале 578—722° для изопропилбромида и 640—720° для *n*-пропилбромида при временах контакта 0,02—0,1 сек. За 15 мин. эксперимента в узле вымораживания фиксировались измеримые концентрации перекисных радикалов. Последние образуются в

присутствии кислорода в результате быстрой реакции  $R+O_2=RO_2$ . На рис. 1 приведена кинетика накопления перекисных радикалов при  $660^\circ$  для смесей:  $n-C_3H_7Br:10N_2:O_2$  (кр. 1) и  $изо-C_3H_7Br:10N_2:O_2$  (кр. 2).

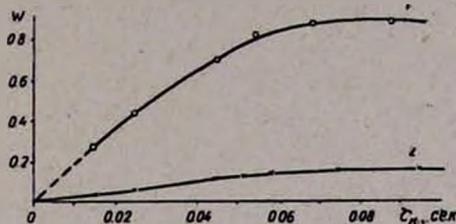


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов при распаде: 1 —  $n$ -пропилбромида, 2 —  $изо$ -пропилбромида, при  $660^\circ C$  и давлении  $0,1 \text{ тор}$  в смеси  $1R_1O_2:10N_2$ .

Как видно из рис. 1 (кр. 1), выход радикалов при распаде  $n-C_3H_7Br$  примерно в 10 раз превышает выход радикалов при распаде  $изо-C_3H_7Br$  в идентичных условиях. Такое же соотношение (10–12 раз) концентраций выморозенных радикалов сохранилось при разных составах смесей (с разбавлением  $N_2$  и  $CO_2$ , а также в чистых веществах со следами  $O_2$ ) и соответственно различных парциальных давлениях реагента. На рис. 2 приведена температурная зависимость выхода радикалов в области стационарных концентраций для распада  $n-C_3H_7Br$  (1) и  $изо-C_3H_7Br$  (2). Как видно из рисунка, в случае  $изо-C_3H_7Br$  при  $630^\circ$  имеется излом прямой, объясняемый, как и прежде [10], вкладом гетерогенной составляющей зарождения цепей. Эффективные энергии активации, полученные из наклонов прямых в случае  $изо-C_3H_7Br$ , оказались равными  $47,2 \text{ ккал/моль}$  для высоких температур и  $5,5 \text{ ккал/моль}$  для гетерогенной низкотемпературной составляющей.  $E_{эф}$  для  $n-C_3H_7Br$  в области  $640–720^\circ$  равна  $39 \text{ ккал/моль}$ . Распад  $n$ -пропилбромида в области более низких температур нами не изучался, т. к. ранее он был подробно изучен [11] в широком интервале температур ( $560–700^\circ C$ ). Полученное в [11] значение эффективной энергии активации в высокотемпературной области с точностью до  $2 \text{ ккал/моль}$  совпало с полученной нами величиной.

Опыты по распаду изомеров бромистого бутила ( $n$ -,  $изо$ -, трет. и втор) проводились в интервале  $630–730^\circ$  при давлении  $0,15 \text{ тор}$  в смеси  $C_4H_9Br:O_2:10CO_2$ . Для исследуемых температур были получены кинетические кривые накопления радикалов. На рис. 3 для примера приведены кинетические кривые накопления радикалов для  $n-C_4H_9Br$  при  $644$ ,  $678$  и  $720^\circ C$ . Кривые накопления при распаде  $изо$ -, втор- и трет- $C_4H_9Br$  имеют аналогичный вид. Из рис. 3 видно, что при всех температурах концентрации радикалов вначале растут со временем контакта и затем достигают постоянных значений. Установление стационарных концентраций можно объяснить равенством скоростей зарождения радикалов и их гетерогенной рекомбинации. Опыты прово-

дильсь при сохранении линейности накопления от времени эксперимента.

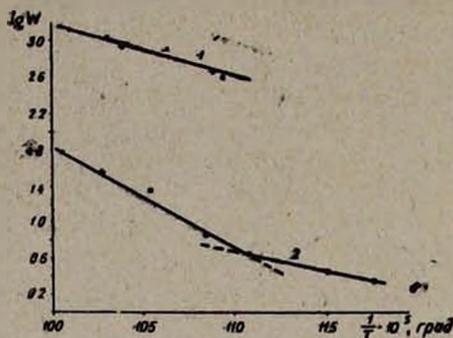


Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления радикалов: 1 — *n*-пропилабромид, 2 — изопронилабромид.

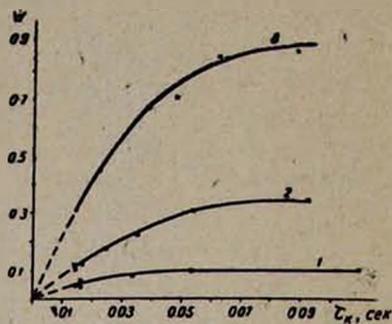


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов при распаде *n*-бутилбромида при температуре: 1 — 644; 2 — 678, 3 — 720°C. Смесь  $C_4H_9Br$ :  $O_2$ :  $10CO_2$ .

Как и в случае пропила- и изопронилабромидов, из экспериментальных данных, выражающих зависимость скорости зарождения радикалов от температуры, в области стационарных концентраций были вычислены эффективные энергии активации для распада всех вышеуказанных соединений. Они оказались близкими по величине к энергии активации распада нормального и вторичного бутилбромидов и равными 49 и 51 ккал/моль, соответственно. Эффективные энергии активации распада *изо*- и *трет*-бутилбромидов оказались значительно ниже энергии разрыва соответствующих С-Г связей. Так, при распаде *изо*- $C_4H_9Br$  полученные значения  $E_{эфф} = 20$ , а *трет*- $C_4H_9Br$  — 30 ккал/моль. Столь низкие значения энергий активации позволяют заключить, что распад этих изомеров бромистого бутила протекает преимущественно гетерогенно — на стенках реактора. Об этом свидетельствует, в частности, плоская воспроизводимость опытов. К такому же выводу пришел автор [14].

Нами были поставлены эксперименты для сравнения выходов радикалов при распаде всех вышеуказанных соединений в идентичных условиях. При различных температурах и временах контакта соотношение концентраций радикалов сохранилось и равнялось

$$\text{для } \frac{n-C_4H_9Br}{\text{изо}-C_4H_9Br} = 1,4; \quad \frac{n-C_4H_9Br}{\text{трет}-C_4H_9Br} = 2; \quad \frac{n-C_4H_9Br}{\text{втор}-C_4H_9Br} = 3 + 3,5$$

что хорошо согласуется с теоретическим [1].

Из экспериментальных данных следует, что скорость радикального распада *n*- $C_4H_9Br$   $\sim$  12 раз превышает скорость распада *изо*- $C_4H_9Br$ , а энергия активации в первом случае на 8 ккал/моль меньше, что находится в соответствии с оценкой Семенова [1]. В случае же

бромистого бутила в исследуемом интервале (600—720°C) возможны внутренние перестройки, так что вклад одного изомера в дугой трудно учесть. С этим, по-видимому, можно связать и меньшее, чем в случае изомеров пропилбромида, отличие в скоростях.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, энергия активации распада нормального бутилбромида примерно на 10 ккал/моль больше, чем в случае *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br. В работе [1] было также отмечено различие в энергии активации распада этих соединений на 6 ккал/моль, хотя нормальный бутилбромид по строению и похож на пропилбромид. Таким образом, при распаде всех изученных соединений зарегистрированы радикалы, свидетельствующие о наличии радикального пути распада. Измеренные энергии активации даже в области высоких температур несколько ниже энергии связи С-Г и имеют разные значения для различных изомеров. Это, по-видимому, можно связать с большим вкладом гетерогенного образования радикалов, причем влияние поверхности на различные изомеры различно.

### ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ ԱԼԿԻԼԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շղթայի հարուցման ակտը նորմալ և իզոպրոպիլբրոմիդների, ինչպես նաև բուտիլբրոմիդի բոլոր իզոմերների ջերմային քայքայման դեպքում, 600—720°C ջերմաստիճանային տիրույթում, 0,15 տոր ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ ռադիկալային քայքայումը ընթանում է տարբեր արագությամբ (նորմալ պրոպիլբրոմիդի քայքայման արագությունը 12—15 անգամ բարձր է իզոպրոպիլբրոմիդի քայքայման արագությունից): Բուտիլբրոմիդի իզոմերների քայքայման դեպքում արագությունների հարաբերությունը կազմում է 1,5—3,5: Որոշված են բոլոր վերոհիշյալ միացությունների քայքայման ակտիվացման էներգիաները:

### INVESTIGATION OF THE CHAIN INITIATION STAGE DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF ALKYL BROMIDES

K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The chain initiation stage during the thermal decomposition of normal and isopropyl bromides as well as of all butyl bromide isomers has been studied in the temperature range of 600—720°C and at a pressure of 0.15 torr. It has been shown that the radical decomposition proceeds at various rates, the decomposition rate of *n*-propyl bromide being approximately 15 times higher than that of isopropyl bromide. The ratio of the decomposition rates of butyl bromide isomers was from 1.5 to 3.5. The decomposition activation energies of all the above-mentioned compounds have been determined.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 342.
2. Н. Н. Семенов, Усп. хим., 21, 641 (1952).
3. Р. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ-Химтеорет, Л., 1937, стр. 25.
4. M. Szwarc, A. H. Shaw, J. Chem. Phys., 19, 656 (1951).
5. C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 20, 403 (1953).
6. Н. Н. Семенов, Г. Б. Сергеев, Г. Н. Капралова, ДАН СССР, 105, 301 (1955).
7. А. Е. Шилов, ДАН СССР, 198, 601 (1954).
8. A. T. Blades, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 74, 6219 (1952).
9. A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 7, 2445 (1955).
10. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 95 (1972).
11. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975, стр. 56.
12. Синт. орг. преп. под ред. Гильмана, ИЛ, 1949, том 1, 119.
13. Г. Б. Сергеев, ДАН СССР, 106, 298 (1956).
14. J. H. S. Green, G. D. Harden, A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Chem. Phys., 21, 178 (1953).