

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7 : 518.5

К МЕХАНИЗМУ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ В ЦЕПНЫХ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

А. А. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1983

Методом математического моделирования с помощью ЭВМ проанализирована кинетическая модель цепной разветвленной реакции, включающая два различных разветвления. Исследовалось влияние параметров модели на поведение кинетических кривых выгорания. Результаты анализа показывают, что модель с «двойным разветвлением» может объяснить экспериментально наблюдаемые в цепных разветвленных процессах аномально высокие (более 50%) выгорания реагентов при достижении максимальной скорости, а также переход реакции от режима медленного протекания к режиму с резким нарастанием скорости.

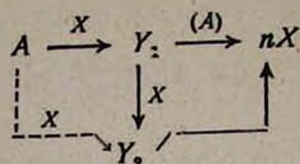
Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 16.

Обычно вырожденное разветвление в цепных разветвленных процессах [1] связывают с одним конкретным промежуточным продуктом. Однако часто окисление сопровождается образованием большого многообразия промежуточных продуктов, и тем большим, чем сложнее исходный углеводород [2].

В настоящей работе проведен кинетический анализ схемы цепной разветвленной реакции, в которой разветвляющий промежуточный продукт взаимодействует с радикалами, приводя к образованию другого активного молекулярного продукта или свободного радикала, способного начать новое разветвление. Такое разветвление, назовем его условно «двойным разветвлением», очевидно, должно приводить к усилению эффекта размножения активных центров, а следовательно, и к более резкому возрастанию скорости на определенных стадиях процесса. Следует отметить, что возможен и другой вариант «двойного разветвления», когда исходные реагенты с самого начала приводят к параллельному образованию двух промежуточных продуктов. Поскольку образование и расходование участвующих в актах разветвления частиц связано с общим ходом цепного процесса, то следует ожидать взаимовлияния стадий разветвления.

Поставленная задача решалась методом математического моделирования на ЭВМ «БЭСМ-6». Использовались с некоторыми изменениями, касающимися ввода и обработки данных, программа [3], предназначенная для решения задач химической кинетики, основанная на методе, предложенном Павловым и Повзнером [4] для интегрирования «жестких» систем дифференциальных уравнений.

Ниже в упрощенном виде приводится модель, включающая «двойное разветвление»:



где A — исходные реагенты, Y_1 и Y_2 — первый и второй разветвляющиеся продукты, X — радикалы, $n \geq 2$.

В зависимости от типа реакции продолжения цепи Y_1 — альдегид либо перекись, Y_2 — надкислота либо радикал.

Гипотетическая схема реакции, отражающая данную модель (на примере окисления углеводородов), приведена в табл. 1. С целью упрощения анализа в схему включены реакции, обеспечивающие основные каналы развития цепного процесса. Развитие и обрыв цепей представлены линейными реакциями свободных радикалов.

Таблица 1

№	Реакции	A	E
1	$RH + O_2 \longrightarrow \dot{R} + \dot{HO}_2$	$6 \cdot 10^{12}$	210*
2	$\dot{R} + O_2 \xrightleftharpoons[6]{a} \dot{RO}_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
3	$\dot{RO}_2 \longrightarrow R'CHO + \dot{OH}$	10^{12}	151
4	$\dot{OH} + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O$	10^{12}	21
5	$R'CHO + O_2 \longrightarrow R'\dot{CO} + \dot{HO}_2$	$6 \cdot 10^{12}$	163*
6	$R'\dot{CO} + O_2 \xrightleftharpoons[6]{a} R'\dot{CO}_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
7	$R'\dot{CO}_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	10^{11}	33,5
8	$R'CO_2H \longrightarrow R'\dot{CO}_2 + \dot{OH}$	10^{12}	151*
9	$R'\dot{CO}_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$6 \cdot 10^{12}$	42
10	$\dot{HO}_2 + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O_2$	10^{11}	71
11	$R'\dot{CO}_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO_2H + R'\dot{CO}$	10^{11}	33,5
12	$R'\dot{CO}_2 + R'CHO \longrightarrow R'\dot{CO} + R'CO_2H$	$6 \cdot 10^{12}$	42
13	$\dot{OH} + R'CHO \longrightarrow R'\dot{CO} + H_2O$	$6 \cdot 10^{12}$	23
14	$\dot{HO}_2 \longrightarrow \text{обрыв}$	$K_{14} = 4,3 \cdot 10^{-2}$	
15	$R'\dot{CO}_2 \longrightarrow \text{обрыв}$	$K_{15} = 6,4 \cdot 10^{-2*}$	
16	$\dot{OH} \longrightarrow \text{обрыв}$	$K_{16} = 1,8 \cdot 10^{-1}$	
17	$\dot{RO}_2 \longrightarrow \text{обрыв}$	$K_{17} = 1,8 \cdot 10^{-2*}$	
18	$R'CHO \longrightarrow \text{цепной расход}$	$K_{18} = 4,6 \cdot 10^{-3*}$	
19	$R'CO_2H \longrightarrow \text{цепной расход}$	$K_{19} = 5,3 \cdot 10^{-2*}$	

A — предэкспонент константы скорости, c^{-1} для моно- и $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ для бимолекулярных реакций. E — энергия активации, $кДж/моль$.

Константы скорости, отмеченные знаком (*), варьировались.

Согласно приведенной в табл. 1 схеме, участвующий в реакции (5) первого разветвления альдегид $R'\dot{C}HO$ образуется в линейной реакции (3) продолжения цепи, хотя цепь может развиваться и по другому химическому механизму, включая другие линейные или квадратичные реакции, рассматриваемые в литературе. Реакции (11), (12), (13) цепного расходования первого разветвляющего продукта являются основным источником образования радикалов $R'\dot{C}O$, приводящих к образованию продукта $R'CO_3H$, который обеспечит второе разветвление по реакции (8).

Цель работы ограничивается установлением роли двух разветвлений, их взаимовлияния и вклада каждого в отдельности. Поэтому для реакций продолжения цепей выбрано минимальное число стадий. Естественно, не рассмотрены все возможные реакции продолжения цепи одного и того же радикала или всех радикалов. Тем более, не ставилась задача полного количественного описания экспериментально наблюдаемых закономерностей. Поэтому, в частности, не рассматриваются другие реакции перекисного радикала RO_2 с углеводородом и альдегидом. Рассмотрены соответствующие реакции более активных перекисных радикалов $R'CO_3$, способных легче отрывать атом H [5]. Реакции продолжения цепи с участием малоактивных при данных условиях радикалов HO_2 не играют решающей роли.

Анализ проведен следующим образом. На основе литературных данных взят исходный набор констант скоростей отдельных элементарных стадий (табл. 1). Изучалась кинетика выгорания углеводорода при различных соотношениях скоростей реакций разветвления, что достигалось путем изменения констант скорости соответствующих элементарных стадий. Получены также решения при различных значениях константы скорости гибели I-го и II-го разветвляющих продуктов K_{18} и K_{19} , а также K_1 , K_{15} , K_{17} и др.

Для реакции (1) использовалась константа скорости, соответствующая как помогенному зарождению с нормальным предэкспонентом и энергией активации, равной эндотермике реакции (приблизительно 210 кДж/моль) [6], так и гетерогенному зарождению, идущему со значительно большими скоростями и меньшей энергией активации, примерно $155 \div 168 \text{ кДж/моль}$ [7]. Константы скорости обратных реакций (26) и (66) рассчитаны по значениям констант равновесия и прямой реакции согласно [8]. K_3 взята по [9, 10], K_{10} , K_4 и K_{13} соответствуют справочным данным [11]. Для реакции разветвления (5) по тем же соображениям, что и для реакции (1), рассматривались значения как констант скорости помогенного зарождения с энергией активации $E_5 = 172 \text{ кДж/моль}$ [6], так и гетерогенного [12]. Значение константы скорости реакции разветвления (8) также варьировалось (в пересчете на энергию активации $E_8 = 151 \div 184 \text{ кДж/моль}$ [13, 14]), охватывая значение, равное энергии диссоциации O—O связи в перекисных соединениях [15]. K_7 , K_9 , K_{11} , K_{12} оценены на основе термохимических данных [6, 15] по уравнению Семёнова—Поляни [1]. Значения констант скорости реакций обрыва цепи со-

ответствуют оценкам [1] для кинетической области. K_{13} и K_{19} , приведенные в табл. 1, эффективные и также варьировались.

Рассматривалась изотермическая реакция при начальных условиях: $T=600\text{ K}$, $[RH]_0=[O_2]_0=3,9 \cdot 10^{-6}\text{ моль/см}^3$.

Результаты анализа

Для выяснения влияния второго разветвления на кинетику процесса варьировалась константа скорости реакции (8) при постоянной константе скорости реакции (5) первого разветвления. На рис. 1 приводятся кинетические кривые расхода углеводорода при $K_5=80,6\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $K_{18}=4,6 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ и различных значениях K_8 . В условиях, когда второе разветвление не работает ($K_8=0$), процесс протекает автокаталитически с достижением максимальной скорости $W_{\max}$ при 28% выгорания углеводорода (кр. 1). Реакция второго разветвления (8) приводит к возращанию максимальной скорости, увеличению выгорания и сокращению времени достижения максимальной скорости. Если в отсутствие второго разветвления (кр. 1) и при относительно слабом его вкладе (кр. 2) кинетические кривые достаточно плавные, то с усилением его вклада наблюдается нарушение плавного хода процесса (кр. 3 и 4). Остановка процесса в этих условиях связана с тем, что к моменту достижения $W_{\max}$ наблюдается практически полное выгорание исходного реагента (в данном случае O_2). Влияние второго разветвления иллюстрирует также рис. 2, на котором приводятся проценты выгорания η_m на максимальной скорости (кр. 2) в случае двух разветвлений ($K_5=80,6\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Полученные результаты показывают также, что от режима протекания реакции с достижением максимальной скорости при малых η_m реакция может переходить в режим, когда $W_{\max}$ наступает при $\eta_m > 50\%$.

В условиях, когда второе разветвление не работает ($K_8=0$), увеличение K_5 , естественно, тоже может привести к сокращению времени τ_m достижения $W_{\max}$ и к увеличению выгорания. Однако, в согласии с [16], в данном случае η_m не превышает 50% (кр. 1).

Взаимное влияние двух разветвлений наглядно иллюстрируется данными, представленными на рис. 3, где приводится кинетика скоростей реакций разветвления (5) и (8) для двух случаев, когда: работает только первое разветвление (кр. 1) и работают оба разветвления (кр. 2 и 3). Данные рис. 3 соответствуют кинетическим кривым выгорания 1 и 2 на рис. 1.

Как видно из рис. 3 (кр. 1), в отсутствие второго разветвления скорость реакции (5), нарастая, плавно переходит через максимум и далее медленно падает. В случае двух разветвлений достигаются большие значения скорости первого разветвления (кр. 2), т. е. второе разветвление в конечном счете способствует более эффективному протеканию первого разветвления. Это в свою очередь приводит к усилению второго разветвления (кр. 3).

Таким образом, когда одно первое разветвление не приводит к достаточно эффективному развитию процесса, участие второго разветвле-

ния усиливает первое, и процесс переходит в более быстрый режим протекания.

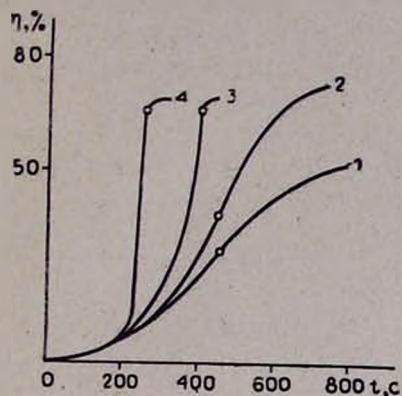


Рис. 1. Кинетические кривые расхода углеводорода при значении константы скорости первого разветвления $K_1 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и различных значениях константы скорости второго разветвления: 1 — $K_2 = 0$, 2 — $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, 3 — $K_2 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, 4 — $K_2 = 0,9 \text{ с}^{-1}$. Знаком $\circ$ обозначен момент достижения максимальной скорости.

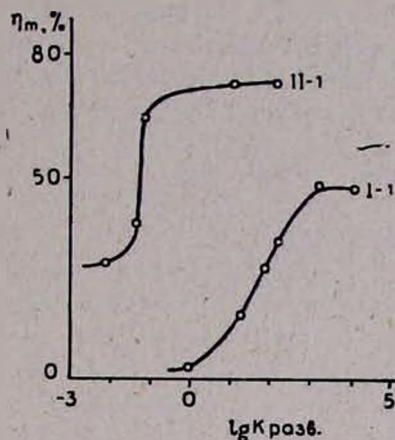


Рис. 2. Зависимость выгорания углеводорода при максимуме скорости: от константы скорости второго разветвления (II — 1) при $K_1 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, от константы скорости первого разветвления (I — 1) при $K_2 = 0$.

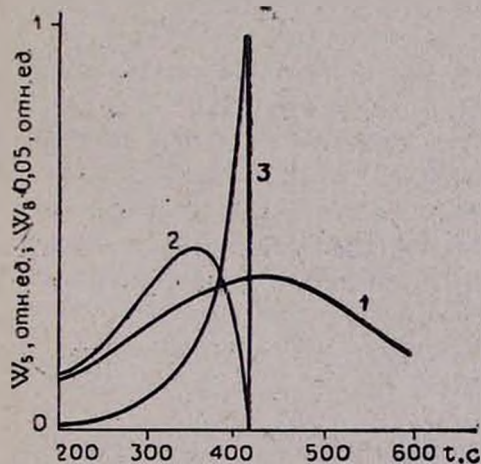


Рис. 3. Зависимость скоростей реакций разветвлений от времени: 1 — скорость реакции первого разветвления при отсутствии второго ($K_2 = 0$), 2 — скорость реакции первого разветвления при совместном действии первого и второго разветвлений, 3 — скорость реакции второго разветвления для того же случая. Данные приведены для значений констант скоростей: $K_1 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $K_2 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

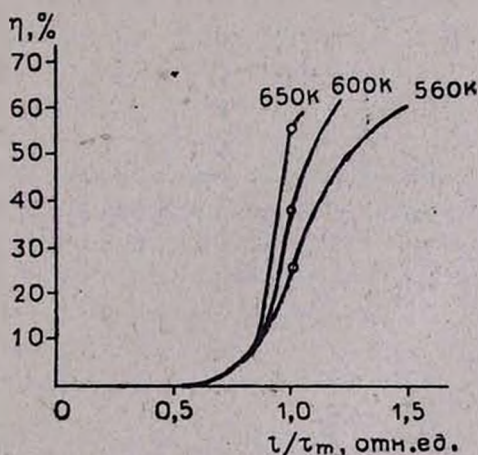


Рис. 4. Кинетические кривые выгорания углеводорода при различных температурах. Значения констант скоростей соответствуют приведенным в табл. 3 и 1.

Интересную особенность модели с «двойным разветвлением» иллюстрирует табл. 2: если при определенных условиях ни одна из реакций разветвления (5) или (8) в отдельности не может обеспечить сколь угодно значительных выгораний, то их взаимовлияние приводит к существенным выгораниям (более 60%). Меньшие значения τ_m и большие значения $W_{\max}$ получаются при больших значениях K_1 , K_5 , K_8 (рис. 1).

Таблица 2

$K_5, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_8, \text{с}^{-1}$	$W_{\max}, \text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	$\tau_m, \text{с}$	$\eta, \%$
$5,43 \cdot 10^{-1}$	0	$6 \cdot 10^{-10}$	10^4	30,4
0	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-10}$	10^6	2
$5,43 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	10^4	61

Данные получены при: $K_{15} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $K_{17} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $K_{18} = 0$.

Влияние начальных условий иллюстрируют табл. 3 и рис. 4, на котором приводятся кинетические кривые выгорания углеводорода при различных температурах. Как и при вариации константами скорости реакций разветвления (ср. с рис. 1), наблюдается изменение характера кинетических кривых, причем с увеличением температуры сокращается τ_m , увеличивается выгорание и изменяются соотношения концентраций разветвляющих продуктов и ведущих активных центров.

Таблица 3

T, K	$\tau_m, \text{с}$	$W_{\max}, \text{част/см}^3 \cdot \text{с}$	$[\text{R}'\text{CHO}], \text{част/см}^3$	$[\text{R}'\text{CO}_2\text{H}], \text{част/см}^3$	$[\text{RO}_2], \text{част/см}^3$	$[\text{R}'\text{CO}_2], \text{част/см}^3$
560	$2,65 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^{13}$	$4,02 \cdot 10^{17}$	$2,43 \cdot 10^{13}$	$1,14 \cdot 10^{14}$	$2,63 \cdot 10^{10}$
600	$1,03 \cdot 10^4$	$4,34 \cdot 10^{14}$	$4,31 \cdot 10^{17}$	$5,79 \cdot 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{14}$	$7,96 \cdot 10^{11}$
650	$6,55 \cdot 10^2$	$2,07 \cdot 10^{16}$	$4,53 \cdot 10^{17}$	$2,01 \cdot 10^{15}$	$2,27 \cdot 10^{15}$	$4,22 \cdot 10^{13}$

Данные получены при: $E_5 = 151,2 \text{ кДж/моль}$, $E_8 = 184,8 \text{ кДж/моль}$, $K_{15} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $K_{18} = 0$, $K_{19} = 5,3 \text{ с}^{-1}$.

Совокупность полученных данных показывает, что модель с «двойным разветвлением» может объяснить наблюдаемые в цепных разветвленных процессах и, в частности, при окислении углеводородов, случаи достижения максимальной скорости как при выгораниях, не превышающих 50%, так и более 50%, а также переход реакции от плавного протекания к резкому.

Выражаем благодарность Б. В. Павлову и А. В. Крестинину за предоставление программы и помощь при ее освоении, а также В. И. Веденееву, С. С. Поляк и А. А. Левицкому за обсуждение результатов.

ՀԴԹԱՅԱԿԱՆ ԺՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՀԴԹԱՆԵՐԻ
ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, օգտագործելով էշՄ, անալիզի է ենթարկվել ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների կինետիկական մոդելը, որում ճյուղավորող միջանկյալ նյութը ռադիկալի հետ միաժամանակ կարող է ծախսվել շղթայական ճանապարհով՝ առաջ բերելով մեկ այլ ակտիվ մոլեկուլյար նյութ կամ աղատ ռադիկալ, որոնք ի վիճակի են սկսելու նոր ճյուղավորում՝ առաջինի հետ միաժամանակ։ Ուսումնասիրվել է մոդելի պարամետրերի ազդեցությունը ծախսի կինետիկական կորերի վարքի վրա։ Ցույց է տրվել, որ «կրկնակի» ճյուղավորման նման մոդելը կարող է բացատրել շղթայական ռեակցիաներում, մասնավորապես ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսում, փորձնականորեն դիտվող ռեագենտների ինչպես փոքր (մինչև 50%), այնպես էլ մեծ (50%-ից բարձր) ծախսերը մաքսիմալ արագությամբ ներին հասնելու ժամանակ, ինչպես նաև ռեակցիայի անցումը դանդաղ ընթացող ռեժիմից արագության կտրուկ անման ռեժիմի։

ON THE MECHANISM OF CHAIN BRANCHING IN THE
CHAIN BRANCHED PROCESSES

A. A. GRIGORYAN and A. A. MANTASHYAN

By the method of mathematical modelling the kinetic model of chain branched reaction has been analyzed, where the branched intermediate product may be consumed by a chain way producing another active molecule of radical, being able in their turn, to start a new branching, simultaneously.

The influence of the model parameters upon the behaviour of the consumption kinetic curves has been studied.

It has been shown that such a "Double Branching" model can account for the experimentally observed consumption of reagents in the chain branched process of less than 50% and more than 50% upon reaching a maximum reaction rate, as well as upon changing the reaction regime from a slowly proceeding to one with the a sharp rise in rate.

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.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960.
3. А. В. Крестинин, Канд. дисс., ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978.
4. Б. В. Павлов, А. Я. Повзнер, Ж., выч. мат. и мат. физ., 13, 1956 (1973).
5. G. E. Zalkov, J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad J. Chem., 47, 3017 (1969).
6. S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, Willey, New York, 1968.
7. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.
8. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
9. Л. А. Хачатрян, Канд. дисс., ИХФ АН Арм.ССР, Ереван, 1978.

10. М. А. Тейтельбойм, Л. Б. Романович, В. И. Веденеев, Второе всесоюзн. совещ. по газовой кинетике, Тезисы докладов, Ереван, 1978, стр. 48.
11. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозфазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
12. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Faraday Soc., 65, 792 (1969).
13. P. C. P. Cribbon, Progress In Reaction Kinetics, 5, 29 (1970).
14. А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 21, 108 (1980).
15. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966).
16. Н. С. Ениколомян, ЖФХ, 30 769 (1956).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 144—150 (1984 г.)

УДК 539.26+547.624.26+541.69

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОБРОМИДА β -ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА БЕНЗИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. С. ВАГАНСАРЯН и Р. С. МАНУКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 XII 1982

Структура $C_{20}H_{24}O_3NHBg$ — аналога лекарственного препарата амизил [1] — определена из трехмерных рядов Паттерсона и уточнена рядами Фурье и методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R=0,15$. Кристаллы принадлежат триклинной сингонии, пространственная группа $P1$, $a=8,71$ (2), $b=16,32$ (4), $c=7,32$ (2) Å, $\alpha=95,7^\circ$ (3), $\beta=95,2^\circ$ (2), $\gamma=87,5^\circ$ (2), $Z=2$.

Атом азота имеет координацию тетраэдра и связан с Bg водородной связью $N-H \dots Bg$ длиной 3,31 Å. В кристалле также присутствует водородная связь $O_3-H \dots Bg$ длиной 3,27 Å.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 13.

Гидрохлорид β -диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты — амизил и его гидробромидный аналог относятся к классу синтетических холинолитических препаратов, построенных по типу ацетилхолина, обладающих мускариновой холинолитической активностью.

Проведено полное рентгеноструктурное исследование гидробромидов β -диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты в плане изучения строения и сопоставления фармакологических свойств амизила, атропина [2] и других холинолитических соединений, а также для выявления минимальных пределов конформационного варьирования взаимного расположения анионных и эстерофильных участков холинорецепторов.

Экспериментальная часть и расшифровка структуры

Монокристаллы получены из смеси бензола и этилового спирта и представляют собой пластинки, удлиненные вдоль оси c и принадлежащие триклинной сингонии. Кристаллографические данные, полученные методом качания и фотографирования обратной решетки, таковы: