

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №3–4, 2001** Химический журнал Армении

УДК 541.128.2+547.323

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ
ТРИБРОМЭТИЛЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

**Ա. Գ. ХАЧАТРЯՆ, Բ. Յ. БАՅԱՅԱՆ, Բ. Գ. ՏԱԱԿՅԱՆ,
Ն. Մ. БЕЙЛЕРՅԱՆ և Լ. Ա. ХАЧАТРՅԱՆ**

Ереванский государственный университет
ЗАО «Наирит» (научно-исследовательский центр)

Поступило 16 II 1999

Изучена кинетика окисления трибромэтилена (ТБЭ) в растворе хлорбензола при температурах 303 и 313 К по определению скорости поглощения кислорода. Установлено, что реакция радикально-цепная. Методом ингибиторов определена скорость инициирования и средняя длина кинетических цепей. Показано, что основными конечными стабильными продуктами окисления ТБЭ являются соответствующий эпексид и бромангидрид дибромуксусной кислоты. Предложен механизм реакции.

Рис.2, библи. ссылок 11.

Изучение кинетики и механизма окисления олефинов, в частности галогенпроизводных, представляет определенный теоретический и практический интерес. В литературе имеется мало работ по изучению кинетики окисления богатых галогенами производных этилена. Это работы в основном по фтор- и хлорсодержащим производным [1-3]. Галогенпроизводные интересны тем, что наличие атома галогена в молекуле этиленового углеводорода вызывает ослабление связи $\alpha - C - H$, увеличивая при этом его реакционную способность по отношению к окислителям, в частности, к молекулярному кислороду [4].

В данном сообщении приводятся некоторые кинетические данные по окислению ТБЭ молекулярным кислородом в растворе хлорбензола.

Экспериментальная часть

ТБЭ получали из 1,1,2,2-тетрабромэтана методом межфазного катализа. Перед окислением ТБЭ перегоняли над пентоксидом фосфора в атмосфере инертного газа. Чистота по ГЖХ-99,2%. ГЖХ анализ проводили на приборе “ЛХМ-80” (детектор по теплопроводности), твердая фаза – 5% Е301 и 5% полиэтиленгликоль адипат, г/н-водород, со скоростью пропускания 40 мл/мин. Растворитель – хлорбензол. Его очищали по методике [5].

Скорость окисления определялась по скорости поглощения кислорода реакционной средой. Для этой цели использовалась манометрическая установка, которая позволяет поддерживать давление кислорода в системе постоянным [6].

Скорость поглощения кислорода рассчитывалась по формуле:

$$W_{O_2} = a \cdot \operatorname{tg} \alpha = \frac{P}{RT} \cdot \frac{\pi d^2}{4V} \cdot \frac{1}{60} \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где P – давление кислорода (в условиях опыта оно равнялось атмосферному давлению), R – газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, T – температура термостатированной бюретки – 393 К, d – диаметр бюретки – $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, V – объем реакционного раствора – $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, множитель $1/60$ – для перехода от минут к секундам, $a=4,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{мм}$, $\operatorname{tg} \alpha$ определяется из кинетических кривых, размерность мм/мин . Размерность W_{O_2} – $\text{моль/л} \cdot \text{с}$.

Результаты и их обсуждение

Предварительные кинетические исследования показали высокую реакционную способность ТБЭ по отношению к окислению ($W_{O_2} \sim 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$), поэтому работы велись при температурах 303 и 313 К и без применения инициатора.

Кинетическая кривая поглощения кислорода системой (ТБЭ, O_2 , растворитель) приведена на рис.1 (кр.1). Из этой кривой следует, что окисление начинается после некоторого периода индукции (τ), продолжительность которого растет с уменьшением начальной концентрации субстрата – ТБЭ. Соответствующий низким степеням превращений прямолинейный участок кинетической кривой относится к режиму стационарного течения процесса.

Изучение влияния классических ингибиторов, таких, как α –нафтол, ионол (2,6-изобутил-4-метилфенол), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ($RNO^\bullet$), показало, что они полностью ингибируют окисление. Это дает основание полагать, что изученная нами реакция – радикально-цепная.

Важной количественной характеристикой радикально-цепных реакций является средняя длина кинетической цепи ($\bar{\nu}$), определяемая по формуле (1):

$$\bar{\nu} = W_{\text{общ}} / W_{\text{ин}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{общ}}$ – суммарная скорость реакции, практически равная скорости роста цепей при $\bar{\nu} \gg 1$, а $W_{\text{ин}}$ – скорость инициирования цепей, определяемая нами методом ингибиторов [7] с использованием уравнения:

$$W_{\text{ин}} = f[\text{InH}]_0 / \tau, \quad (2)$$

где f – коэффициент ингибирования, $[\text{InH}]_0$ – начальная концентрация ингибитора, τ – период индукции.

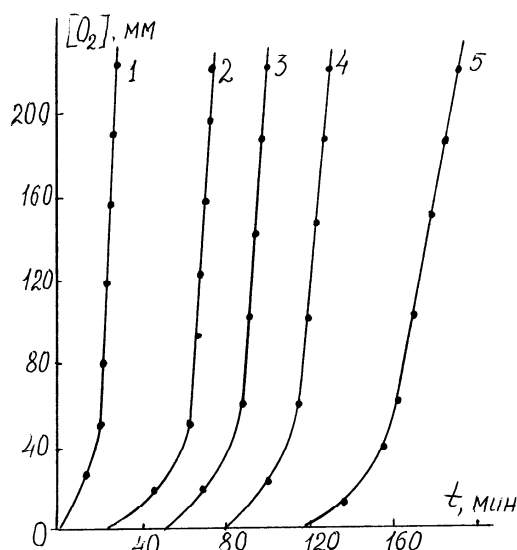


Рис.1. Кинетические кривые поглощения кислорода при разных концентрациях (10^{-3} моль/л) ингибитора $\text{RNO}^\bullet$: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 1,5, 5 – 2,0. $[\text{ТБЭ}] = 1$ моль/л, $T = 313$ К.

На рис.1 приведены кинетические кривые, полученные при 313 К в присутствии различных начальных концентраций $\text{RNO}^\bullet$. На основании полученных индукционных периодов можно рассчитать $W_{\text{ин}}$ по уравнению (2). Коэффициент ингибирования (f) для иминоксильных свободных радикалов $\text{RNO}^\bullet$ равен единице.

На рис.2 приведена зависимость индукционного периода от начальной концентрации ингибитора. Ввиду того, что исходный субстрат окисляется некоторым периодом индукции (τ_0), для определения $W_{\text{ин}}$ использовалась разность $(\tau - \tau_0)$ вместо τ . Получены следующие значения скорости инициирования: $W_{\text{ин}} = 2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при 313 К и $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при 303 К.

Интересно отметить, что τ_0 не снимается даже при применении динитрилаизомаасляной кислоты (ДНИИЗ) как инициатор окисления. Дело в том, что $W_{ин}$ по акту $ТБЭ+O_2$ больше, чем скорость распада ДНИИЗ при 313 К.

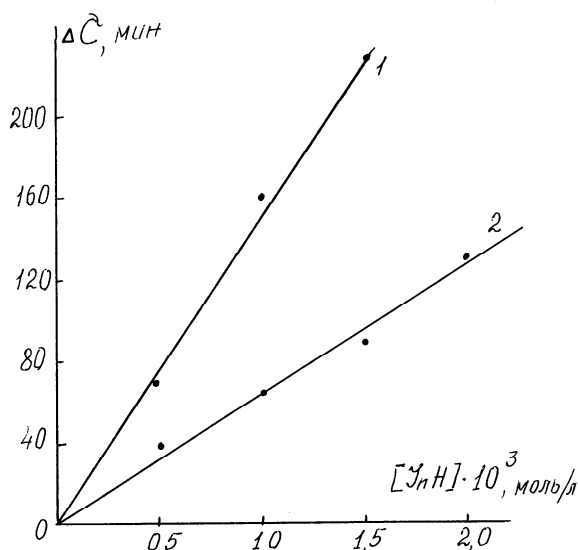


Рис.2. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора при температурах: 1 – 303 К, 2 – 313 К. $[ТБЭ]=1$ моль/л.

$W_{общ}$ определялась по кривой 1 рис.1, она равна $9,36 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Таким образом, для длин кинетических цепей получены следующие значения: $\bar{\nu}=360$ при 313 К и $\bar{\nu}=470$ при 303 К. Эти значения соизмеримы со значениями, полученными при изучении кинетики окисления тетрахлорэтилена молекулярным кислородом [8].

Знание величин $W_{общ}$ и $W_{ин}$ дает возможность рассчитать очень важное для радикально-цепных реакций отношение $k_2 / \sqrt{k_6}$, где k_2 – константа роста цепи, а k_6 – константа бимолекулярного обрыва цепей по реакции $R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2$, когда количество кислорода в системе достаточно для быстрого превращения $\dot{R}$ в $RO\dot{O}$ в результате реакции $\dot{R} + O_2$. Для этой цели нами использовалось уравнение (3) [7], относящееся к стационарной области реакции:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = \frac{W_{общ}}{[RH] \cdot \sqrt{W_{ин}}}, \quad (3)$$

где $[RH]$ – концентрация ТБЭ. При $[RH]_0=1$ моль·л⁻¹ получается

$$\left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right)_{313K} = 1,81 \quad \text{и} \quad \left(\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right)_{303K} = 0,49.$$

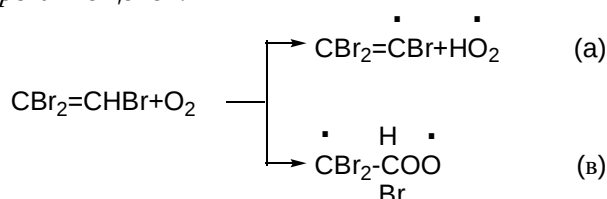
Эти значения довольно большие, что свидетельствует о высокой реакционной способности ТБЭ по отношению к окислению молекулярным кислородом.

Несмотря на то, что измерения проводились при двух температурах, тем не менее это обстоятельство предоставляет возможность хотя бы оценить, с одной стороны, значения энергий активации общей скорости ($E_{эфф}$) и скорости инициирования ($E_{ин}$), с другой – разность ($E_2 - 1/2E_6$). Итак, $E_{эфф} = 85,3$, $E_{ин} = 111,2$ и $E_2 - 1/2E_6 = 10,5$ кДж·моль⁻¹.

С целью выяснения природы и количественного соотношения конечных стабильных продуктов окисления ТБЭ проводились опыты в массе до глубоких степеней превращения (>90%) с непрерывным снабжением реакционной смеси кислородом. Методом газо-жидкостной хроматографии идентифицированы конечные продукты окисления. Установлено, что основными продуктами являются эпоксид ТБЭ – 17,9% и бромангидрид дибромуксусной кислоты – 71,3%.

На основании полученных результатов предлагается следующая схема, с помощью которой можно объяснить кинетические закономерности и химизм образования основных продуктов реакции.

1. Инициирование цепей.

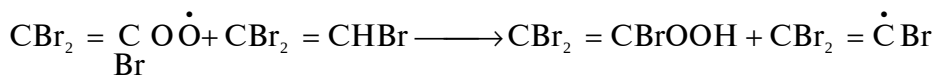
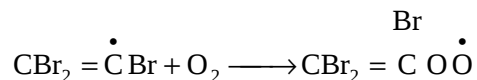


Подобные акты обсуждены в [7].

В нашем случае более вероятен акт (а), т.к., во-первых, получается четкое ингибирование процесса в присутствии $\text{RNO}^\bullet$, который селективно взаимодействует со свободной валентностью на атоме углерода [9]; во-вторых, хотя $\text{HO}_2^\bullet$ пассивный радикал, он может быть превращен в активный радикал $\text{HO}^\bullet$ (см. ниже); в третьих, если цепи иницируются актом (в), то в присутствии $\text{RNO}^\bullet$ реакция может продолжаться в результате взаимодействия ТБЭ с $\text{RCBr}_2-\text{CHBrOO}^\bullet$. В этом случае не наблюдался бы четкий индукционный период. Кроме того, если в основном образуется $\text{CBr}_2-\text{CHBrOO}^\bullet$, то возможна сополимеризация этого пероксильного

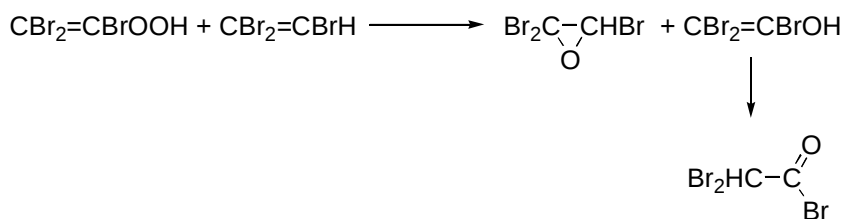
радикала с ТБЭ. Однако это не может обеспечивать установление длинных кинетических цепей.

2. Рост цепей.

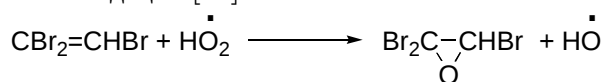


Последний радикал будет обеспечивать рост цепей.

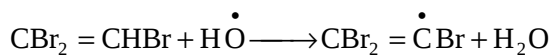
Образовавшийся промежуточный гидропероксид может эпоксидировать ТБЭ согласно Халкон-процессу [10].



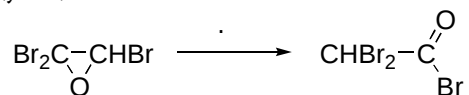
Известно, что пергидроксильный радикал $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ также может способствовать эпоксидации [11]



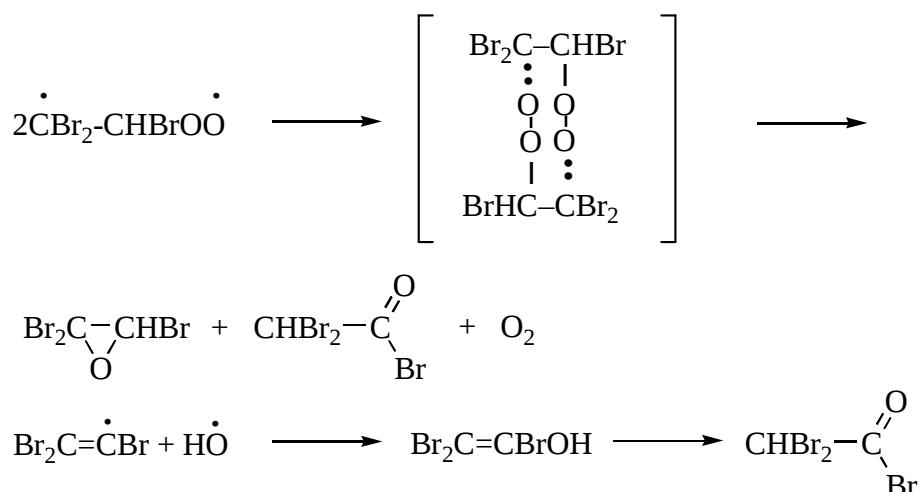
Этот процесс интересен тем, что пассивный $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ может превратиться в активный радикал $\text{H}\dot{\text{O}}$, способствующий росту цепей:



Имеется и следующая возможность:



3. Обрыв цепей:



ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՏՐԻԲՐՈՄԷԹԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԻԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ, Ռ. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիբրոմէթիլենի ինքնօքսիդացման կինետիկան քլորֆենոլային լուծույթում, 203 և 313 K ջերմաստիճաններում՝ թթվածնի կլանման արագության որոշման եղանակով: Հաստատվել է, որ ռեակցիան ռադիկալաշղթայական է: Ինհիբիտորային մեթոդով որոշվել է հարուցման արագությունը և կինետիկական շղթայի միջին երկարությունը: Ցույց է տրված, որ ՏԲԷ-ի օքսիդացման կայուն վերջանյութերը դիբրոմքացախաթթվի բրոմանհիդրիդը և համապատասխան էպօքսիդն են: Ներկայացված է ՏԲԷ-ի ինքնօքսիդացման հնարավոր մեխանիզմը:

KINETICS OF AUTOOXIDATION OF TRIBROMETHYLENE IN BENZENE SOLUTIONS

A. G. KHACHATRYAN, B. E. BAYATYAN, R. G. SAHAKYAN,
N. M. BEYLERYAN and L. A. KHACHATRYAN

The autooxidation of ethylene hydrocarbons rich in bromine is not sufficiently studied. In the present publication the kinetics of tribromethylene autooxidation has been studied using oxygen absorption gasometrical method. Taking into account the fact that unsaturated organic compound are very reactive the kinetic studies are carried out without initiator and at room temperatures.

Kinetic data showed that the reaction obeys classic rate law: $R = \frac{k_f}{\sqrt{k_t}} \sqrt{W_i} [RH]$.

Using inhibitory method (TEMPO is used as radical scavenger) the initiation rate has been determined ($R_i = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ at 303 K). The mean kinetic chain length has been calculated ($\bar{\nu} = 470$ at 303 K). Carrying out kinetic measurements at two temperatures

(303 and 313 K) activation energies (E_a) of some steps have been estimated. Thus, E_a for the overall reaction is $85.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $(E_p - 1/2E_o) = 10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Using GLC method the main products of tribromomethylene autooxidation were determined. They are: the corresponding epoxide and dibromoacetic bromoanhydride.

A kinetic scheme is discussed that explains obtained experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соколов Л.Ф., Валов П.И., Соколов С.В. // Успехи химии, 1984, т. 53, №7, с. 1222.
- [2] Mayo F.R. // J.Am.Chem.Soc., 1958, v.80, p.2465.
- [3] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э., Авоян Р.С. // Нефтехимия, 1984, т. 24, №4, с. 531.
- [4] Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П., Васютин Я.М. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев, Наукова Думка, 1986, с. 115.
- [5] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // ЖПХ, 1979, т. 52, №10, с. 2307.
- [6] Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 883.
- [7] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с.357.
- [8] Добров И.В., Полуэктов В.А. // Кинетика и катализ, 1973, т. 14, №3, с. 577.
- [9] Маслов С.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии, 1987, т. 56, №8, с. 1253.
- [10] Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления, М., Наука, 1976, с. 200.
- [11] Саркисян Э.Г., Вартанян И.А., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №1, с. 3.