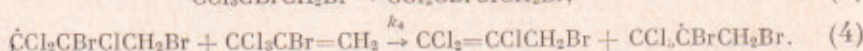
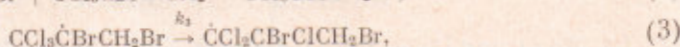
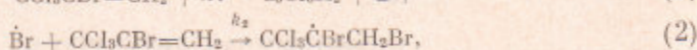
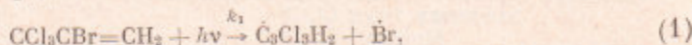


Р. Г. ГАСАНОВ, Т. Т. ВАСИЛЬЕВА,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩЕЙ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,1,1-ТРИХЛОР-2-БРОМПРОПЕНА.
ИНИЦИИРОВАНИЕ И ОБРЫВ РАДИКАЛЬНОЙ ЦЕПИ

Для изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен авторами (1) предположена схема:



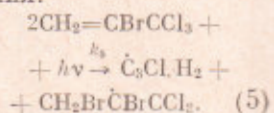
В предыдущей работе (2) нами приведены результаты экспериментального исследования общей кинетики радикальной изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена при фотохимическом иницировании. Показано, в частности, что скорость реакции имеет второй порядок по исходному

Таблица 1

Изменение концентрации C_A 1,1,1-трихлор-2-бромпропена по времени при иницировании реакции 1 моль-% Br_2

Время, мин.	303° К		313° К		323° К	
	n_D^{20}	C_A	n_D^{20}	C_A	n_D^{20}	C_A
10	1,5345	88,5	1,5349	87,0	1,5378	74,1
20	1,5362	81,3	1,5384	71,4	1,5405	62,5
30	1,5374	76,3	1,5397	66,0	1,5432	51,3
60	1,5395	67,1	1,5420	56,6	1,5453	42,0
90	1,5409	60,6	1,5438	48,1	1,5471	34,4
120	1,5425	54,0	1,5452	42,4	1,5483	29,1
150	1,5433	50,2	1,5464	37,0	1,5492	25,6
180	1,5446	45,4	1,5472	33,8	—	—

продукту. На основании полученных в (2) экспериментальных данных нельзя было судить о лимитирующей стадии реакции, так как для предложенной авторами (1) схемы можно принять и бимолекулярную стадию иницирования:



Действительно, принимая в качестве стадии иницирования (5) и мономолекулярный обрыв кинетической цепи с учетом (3), (4) и применяя метод стационарных концентраций, получаем экспериментально наблюдаемый второй порядок реакции.

Однако на основании изучения у.-ф. спектров растворов $\text{CH}_2=\text{CBrCCl}_3$ в гептане, облученных светом длиной волны λ 366 мμ. было сделано предположение, что имеет место стадия (1), т. е. образование на стадии иницирования Br -атома, который, по-видимому, ведет радикальную кинетическую цепь (2). Следовательно, если сделанное предположение верно, то радикальное превращение 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен должно реализоваться при иницировании реакции любым инициатором, при использовании которого могут образовываться Br -атомы.

В настоящей работе приведены результаты исследования общей кинетики радикальной изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена, где в качестве

источника Вг-атома выбрана молекула брома. Изучена также зависимость скорости реакции от интенсивности освещения при фотохимическом иницировании в целях определения характера обрыва радикальной цепи.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана в (2). В отличие от условий фотоиницирования реакции при работе с чистым веществом, при добавлении молекулы брома в исходный продукт реакция возбуждалась непосредственно источником монохроматического света прибора АСР-451 с длиной волны λ 546 мк. В этих условиях в отсутствие брома, как было отмечено в (2), реакция не имеет места. Анализ продуктов реакции при иницировании молекулой брома проведен методом г.ж.х. при температуре 145° С. (Колонка 200 см 10% СП-3* на целите-545, фракция 80—100 меш, газ-носитель — гелий, катарометр.) Реакцию проводили в присутствии 1; 1,8 и 4,6 моль-% брома при температурах 303, 313 и 323° К.

Хроматографический анализ показал, что при иницировании реакции молекулой брома, так же как и при фотохимическом иницировании, в качестве единственного продукта реакции получается 1,1,2-трихлор-3-бромпропен.

Экспериментальные данные, полученные при проведении опытов с 1 моль-% Вг₂ в смеси при температурах 303; 313 и 323° К, приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведена графическая зависимость обратной величины концентрации C_A 1,1,1-трихлор-2-бромпропена от времени на основании данных табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 численных значений C_A следует, что общий порядок реакции заметно изменяется по мере расходования исходного продукта. Однако после ~ 30-минутного периода скорость реакции соответствует второму порядку по 1,1,1-трихлор-2-бромпропену.

Были получены следующие значения суммарной константы скорости изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена, на основании экспериментальных данных, полученных в интервале времени 30—180 мин., при иницировании реакции 1 моль-% Вг₂ и фотохимическим путем:

Температура, °К	293	303	313	323
$k \cdot 10^6$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹				
в присутствии 1 моль-% Вг ₂	—	12,85	20,00	32,97
без Вг ₂ , при освещении у.-ф. (2)	6,77	11,05	18,63	30,37

Дальнейшее исследование фотохимической изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен проведено с целью выяснения зависимости скорости реакции от интенсивности облучения. Реакцию иницировали облучением вещества по грани АА'ББ' (2) лампы ПРК-4. Интенсивность облучения изменялась диафрагмированием щели перед источником света. Опыты проводили при температуре 333° К. Получены следующие выходы продукта реакции C_B при фотохимическом

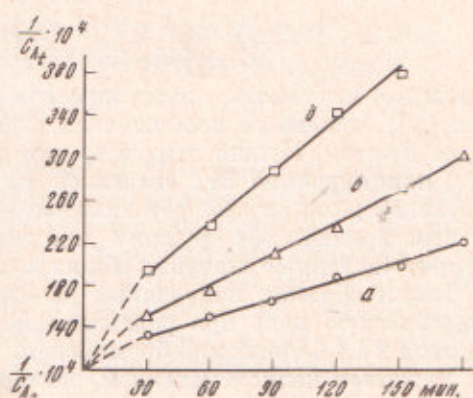


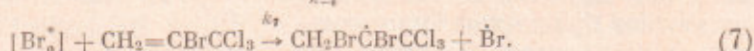
Рис. 1. График зависимости обратной величины концентрации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена от времени при иницировании реакции 1 моль-% Вг₂. а — 303° К, б — 313° К, в — 323° К

* СП-3 — сополимер-3 — продукт сополимеризации полифенилметилдисулксановой жидкости с гексаметилдисулксаном. Мол. вес ~ 2500.

иницировании при различных интенсивностях облучения:

Время, мин.	30	60	90	120	150	180	210
<i>I</i>	11,3	18,3	24,0	29,2	33,5	37,4	41,2
0,8 <i>I</i>	9,2	14,6	19,2	23,7	26,8	30,0	32,7
0,6 <i>I</i>	7,4	11,2	14,9	18,0	20,7	22,8	25,0
0,5 <i>I</i>	5,7	9,2	12,3	14,9	17,5	—	—

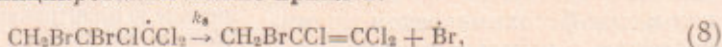
Обсуждение результатов. С учетом клеточного эффекта в жидкофазных реакциях (3) для стадии инициирования молекулой брома можно принять:



Очевидно, что можно постулировать и другие механизмы инициирования (4, 5), однако во всех случаях радикальную кинетическую цепь будет вести Br-атом. Нужно отметить, что несмотря на то, что кинетика реакции, инициируемой Br₂, оказалась на много сложнее кинетики соответствующей реакции при фотохимическом инициировании, на определенном участке времени обе реакции протекают с равными скоростями, о чем говорят численные значения общих констант скоростей.

Таким образом, полученные данные показывают, что Br-атом ведет кинетическую цепь при радикальной изомеризации 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен.

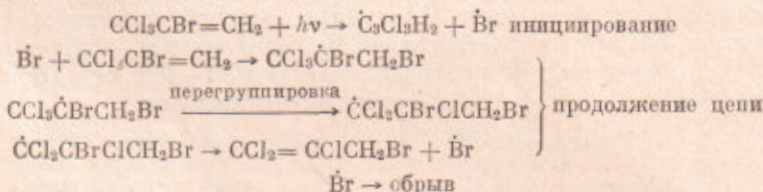
Учитывая цепной механизм, экспериментальный второй порядок и линейную зависимость скорости реакции от интенсивности облучения при фотохимическом инициировании можно принять:



Таким образом, считая мономолекулярными стадии инициирования и обрыва радикальной цепи для фотохимического инициирования с учетом стадий (2), (3), (8) и применяя к данной схеме метод стационарных концентраций, получим:

$$\partial [\text{CH}_2\text{BrCCl}=\text{CCl}_2] / \partial t = \frac{k_1 k_2}{k_5} [\text{CH}_2=\text{CBrCCl}_3]^2, \quad (10)$$

что согласуется с экспериментальным порядком реакции. Полученные результаты показывают, что фотохимическая изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен согласуется со следующей схемой радикального цепного механизма этой реакции:



Поскольку стадии продолжения цепи при фотохимическом инициировании идут с участием Br-атома, на котором и происходит основной обрыв цепи, то можно предположить, что лимитирующей стадией звена кинетической цепи является присоединение Br-атома к исходной молекуле.

Институт элементорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН, 113, 828 (1957).
² Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Гасанов и др., ДАН, 189, 129 (1969). ³ С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., 1964. ⁴ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954, p. 406. ⁵ G. B. Kistiakowsky, J. C. Steinfeld, J. Chem. Phys., 21, 2218 (1953).