

И. В. ДОБРОВ, В. А. ПОЛУЭКТОВ

ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА БЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 31 III 1971)

Тормозящее действие полициклических ароматических углеводородов при окислении органических соединений известно давно, однако механизм такого действия изучен недостаточно. В (1) изучалось тормозящее действие простейшего ароматического углеводорода — бензола на окисление бутана в жидкой фазе. Было показано, что ниже некоторой критической концентрации процесс имеет автокаталитический характер, а выше критической концентрации окисление протекает стационарно (2).

Тормозящее действие бензола было объяснено образованием комплексного радикала $(C_6H_5RO_2)^\cdot$ при взаимодействии перекисного радикала и молекулы бензола. Комплексный радикал менее реакционноспособен, чем перекисный радикал, и не вступает в реакцию продолжения цепи, т. е. образования комплексного радикала, и тем самым ведет к обрыву цепи. В (3, 4) изучалось торможение окисления бензальдегида полициклическими ароматическими углеводородами. В результате

этой работы стало возможным связать тормозную способность ароматического углеводорода с величинами, характеризующими его строение. Одним из авторов настоящей работы показано, что при взаимодействии перекисного радикала с молекулой ароматического углеводорода на первой стадии образуется комплекс с переносом заряда (5, 6); это дало возможность обнаружить корреляцию между потенциалом ионизации молекулы полициклического углеводорода и константой скорости реакции перекисного радикала с молекулой этого углеводорода. Такая корреляция позволяет предсказывать количественно тормозную способность ароматических углеводородов различного строения по нескольким измерениям.

В отличие от работы (1), было интересно изучить торможение окисления бензолом вещества, превращающегося по цепному механизму без выродженных разветвлений. В качестве такого вещества выбран тетрахлорэтилен, окисляющийся в интервале температур 50—120°С с достаточно большой длиной цепи — несколько сотен. Окисление проводили в интервале температур 50—100°, пропускаая через 100 мл жидкого тетрахлорэтилена 0,3 л/мин кислорода и облучая γ -квантами Co^{60} в интервале мощностей доз $(2,3 \div 8,2) \cdot 10^{15}$ эв/см³·сек. Увеличение скорости пропускания

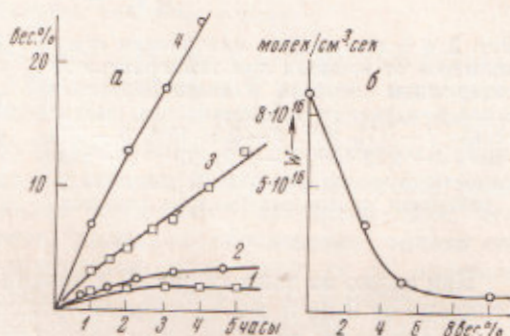


Рис. 1. а — зависимость накопления суммы изомеров от времени при мощности дозы $4,72 \cdot 10^{15}$ эв/см³·сек, температуре 90° и разных содержаниях бензола в тетрахлорэтилене (вес. %): 1 — 10, 2 — 5, 3 — 3, 4 — 0. б — зависимость скорости окисления от концентрации бензола

кислорода до 0,8 л/мин не привело к увеличению скорости окисления при разных условиях, что свидетельствовало о протекании процесса в кинетической области. Получившиеся вещества анализировали хроматографически⁽⁷⁾. Основные продукты реакции — окись тетрахлорэтилена и ее изомер — хлорангидрид трихлоруксусной кислоты, а также небольшое количество фосгена — не более 5% от веса исходного хлоруглерода (при высоких температурах).

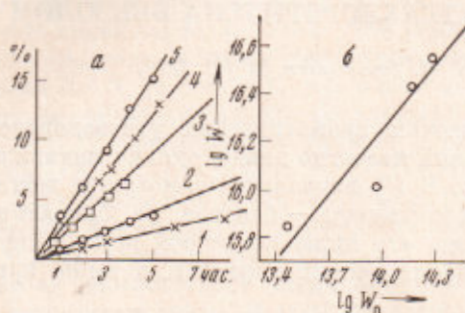


Рис. 2. а — зависимость накопления суммы изомеров от времени при температуре 90°, содержания бензола в тетрахлорэтилене 3 вес.% и разных мощностях доз (эв/см³·сек): 1 — 0,72·10¹⁵, 2 — 2,36·10¹⁵, 3 — 3,71·10¹⁵, 4 — 4,72·10¹⁵, 5 — 8,21·10¹⁵; б — зависимость скорости реакции от скорости зарождения начальных центров реакции

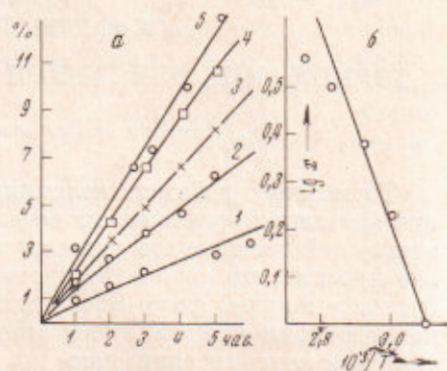


Рис. 3. а — зависимость накопления суммы изомеров от времени при мощности дозы 4,72·10¹⁵ эв/см³·сек, содержания бензола в тетрахлорэтилене 3 вес.% и разных температурах: 1 — 50°, 2 — 60°, 3 — 70°, 4 — 80°, 5 — 90°. б — зависимость коэффициента трансформации от температуры

Как видно из данных рис. 1, с увеличением содержания бензола в хлоруглероде от 0 до 5 вес.% скорость реакции резко падает, а с дальнейшим увеличением его концентрации практически не меняется.

При окислении тетрахлорэтилена без примесей скорость реакции пропорциональна корню квадратному из мощности дозы, т. е. пропорциональна корню квадратному из скорости зарождения начальных центров реакции в присутствии бензола (см. рис. 2). Скорость зарождения начальных центров реакции вычисляли по формуле

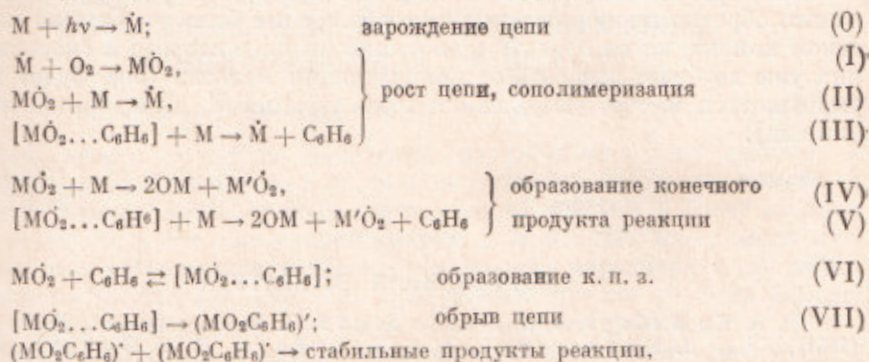
$$W_0 = 10^{-2} G_0 j, \quad (1)$$

где j — мощность дозы в эв/см³·сек, G_0 — радиационнохимический выход активных частиц, $G_0 \approx 4$ (взято по В. Л. Тальрозе). Из наклона прямой рис. 2б нашли показатель степени, с которой входит W_0 в выражение для скорости окисления; он оказался равным 0,92. Таким образом, можно считать, что скорость реакции прямо пропорциональна мощности дозы, или, иначе, скорости зарождения начальных центров реакции, т. е. в присутствии бензола обрыв цепи становится линейным.

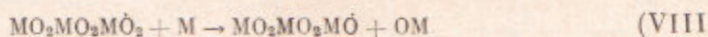
Серия кинетических кривых накопления суммы изомеров от времени при разных температурах, мощности дозы 4,72·10¹⁵ эв/см³·сек и содержании бензола в тетрахлорэтилене 3% приведена на рис. 3а. По кинетическим кривым была найдена эффективная энергия активации (энергии активации самой трудной стадии продолжения цепи) методом трансформации. Связь коэффициента трансформации с температурой видна из рис. 3б. Найденная из наклона прямой энергия активации равна 9,5 ккал/моль, что немного больше, чем энергия активации в отсутствие бензола, равная 8,8 ккал/моль.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим кратко механизм окисления тетрахлорэтилена. Тетрахлорэтилен относится к веществам, со-

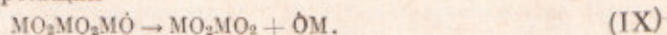
держащим двойную сопряженную связь, так как в состав молекулы входят атомы хлора, имеющие неподеленные пары электронов и располагающиеся по соседству с кратной связью. Окисление таких веществ протекает по цепному механизму с образованием полиперекисного радикала в качестве одной из активных промежуточных частиц путем сополимеризации исходного окисляемого вещества и кислорода; одновременно идет превращение полиперекисного радикала до конечных продуктов реакции ^(8, 9). Учитывая состав продуктов реакции, предлагается схема элементарных реакций



где М — молекула исходного олефина или остаточной полимерный радикал без концевой группы. Растущий цепной полимерный радикал в качестве концевой звена со свободной валентностью может содержать либо молекулу исходного олефина, либо молекулу кислорода; $\dot{\text{M}}$ — полимерный радикал, где концевая группа — молекула олефина; $\text{M}\dot{\text{O}}_2$ — полимерный радикал, где концевая группа — молекула кислорода. Предполагается, что реакционная способность полимерного радикала обусловлена только его концевым звеном со свободной валентностью и не зависит от природы остальных звеньев цепи. В дальнейшем, для краткости, полимерный радикал, оканчивающийся звеном галоидолефина или перекисной группой, будем называть галоидалкильным или перекисным радикалом соответственно. Превращение полиперекисного радикала до конечных продуктов реакции протекает по схеме



с образованием оксиалкильного радикала на конце цепочки и молекулы конечного продукта ОМ (окись или хлорангидрид). Оксиалкильный радикал далее превращается по реакции



В результате реакций (VIII) и (IX) перекисный радикал уменьшается на одно звено; на схеме элементарных реакций (VIII) и (IX) записаны одной суммарной реакцией (IV).

В присутствии бензола перекисный радикал образует к.п.з. $[\text{M}\dot{\text{O}}_2 \dots \text{C}_6\text{H}_5]$ по реакции (VI). Как и в ⁽²⁾, считаем, что к.п.з. может превращаться по реакции (VII) до малоактивного радикала $(\text{M}\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)'$, не способного вступать в реакцию продолжения цепи, что ведет к обрыву цепи. Квадратичным обрывом цепи $\text{M}\text{O}_2 + \text{M}\text{O}_2$ пренебрегаем. В отличие от схемы реакций, приведенной в ⁽²⁾, для объяснения наших результатов считаем, что к.п.з. $[\text{M}\dot{\text{O}}_2 \dots \text{C}_6\text{H}_5]$ вступает в реакцию продолжения цепи. Энергия связи перекисного радикала и бензола в к.п.з. составляет несколько килокалорий на моль, поэтому предположение об участии к.п.з. в реакции продолжения цепи не невероятно. Естественно, что при этом $k_2 > k_3$, а также и при образовании конечного продукта $k_4 > k_3$. Считаем концентрации активных промежуточных частиц квазистационарными и, учитывая,

что константа равновесия для к.п.з. $K = [\dot{\text{M}}\text{O}_2][\text{C}_6\text{H}_6] / [\dot{\text{M}}\text{O}_2 \dots \text{C}_6\text{H}_6] = k_6 / k_7$, для скорости реакции получим

$$W = d[\text{OM}] / dt = {}^{1/2}(k_4 K / [\text{C}_6\text{H}_6] + k_5) [\text{M}] W_0 / k_7. \quad (2)$$

Это уравнение справедливо для не слишком малых концентраций бензола, так как при малых его концентрациях должен иметь место квадратичный обрыв цепей, который мы не учитывали. При небольших концентрациях бензола первый член в скобках больше второго, и скорость реакции будет падать обратно пропорционально концентрации бензола. Однако наступит такой момент, когда первый член станет меньше второго и скорость реакции уже не будет зависеть от концентрации бензола (она будет и далее уменьшаться за счет уменьшения концентрации M , но в гораздо меньшей степени).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
29 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль, ДАН, 136, 1130 (1961). ² А. Д. Малиевский, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Сборн. Успехи химии органических перекисных и аутоокисления, М., 1969, стр. 345. ³ J. K. Dunn, W. A. Waters, J. M. Roitt, J. Chem. Soc., 1954, 580. ⁴ A. H. Turner, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1956, 879. ⁵ В. А. Полуэктов, ДАН, 194, 857 (1970). ⁶ В. А. Полуэктов, ДАН, 195, 889 (1970). ⁷ Н. Г. Агеев, И. В. Добров, Сборн. Газовая хроматография, в. 7, М., 1967, стр. 141. ⁸ Р. Розенвальд, Сборн. Химия углеводородов нефти, 2, Л., 1958, стр. 283. ⁹ F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 80, 2465 (1958).