

Е. С. РУДАКОВ, Л. Н. АРЗАМАСКОВА, Р. И. РУДАКОВА,
В. М. МАСТИХИН

АВТОКАТАЛИЗ И ФРОНТАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ В СИСТЕМЕ ДИАЛКИЛСУЛЬФИД — АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ДИОКСАН

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 22 III 1971)

Окисление органических сульфидов азотной кислотой или окислами азота известно с 1866 г. ⁽¹⁾ и используется для получения сульфоксидов ^(2, 3), но механизм процесса не изучался. Мы нашли, что в диоксановом растворе (3 M HNO₃, 1 M сульфида, 4 M H₂O) при 20°C реакция имеет необычную кинетику: автокатализ с периодом индукции 10–30 мин. и длительностью «взрыва» (собственно реакция) 1 мин. (рис. 1). В момент «взрыва» появляется коричневая окраска (промежуточный продукт), переходящая в слабо-желтую; при этом происходит полное превращение диметилсульфида (ДМС) в диметилсульфоксид (ДМСО). Реакция не сопровождается заметным разогревом. Подобная кинетика наблюдается также

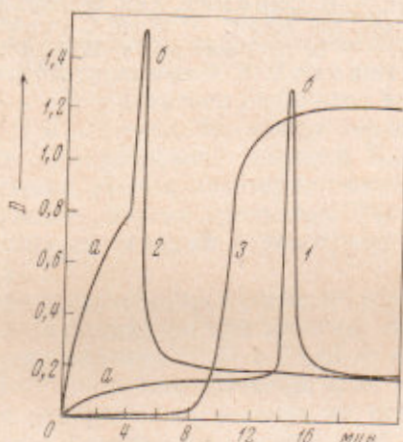


Рис. 1

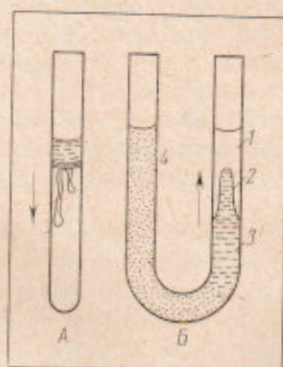


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые образования промежуточных комплексов (1, 2) и HNO₂ (3) в ходе реакций: а — предвзрывная фаза, накапливается РК; б — «взрыв», образуется и «выгорает» РК. Раствор — 3 M HNO₃, 1 M ДМС, 4 M H₂O в диоксане. Условия опытов: 1 — 510 мк, кювета 10 мм; 2 — 510 мк, кювета 10 мм; добавлено 10⁻² M Cu(NO₃)₂; 3 — 363 мк, кювета 0,2 мм

Рис. 2. Фронтальная реакция в трубках (d = 4 мм). А — капильный фронт. Б — язычковый фронт. 1 — раствор до реакции, 2 — передний край фронта, 3 — зона «догорания», 4 — раствор после завершения реакции

для ди-н-пропилсульфида. Исследование процесса в неподвижном слое жидкости показывает, что он состоит из двух фаз: первая завершается появлением локального центра «взрыва», вторая — распространение фронта реакции на весь объем. Рассмотрим особенности явления.

Зарождение и движение фронта реакции. Через 1–2 мин. после приготовления раствор окрашивается в слабо-розовый цвет, который до «взрыва» почти не меняется. «Взрыв» обычно возникает на границе

жидкость — газ. Мениск становится коричневым, окрашенный слой утолщается и движется вниз. Возникает фронт реакции. Дальнейшая картина зависит от состава раствора и других факторов. Возможны два случая (рис. 2).

А. От фронта отделяются и быстро опускаются (за счет различной плотности ДМСО и ДМС) коричневые капли. За каплей тянется окрашенный след. От капель и их следов реакция распространяется на весь объем и через 1 мин. заканчивается.

Б. Фронт имеет вид мениска или языка, проходящего по центру трубки. При этом видна структура фронта: за резко очерченным передним краем следует широкая диффузная область «выгорания» (2—5 см при скорости движения фронта 2—5 см/мин). Подъем температуры в зоне «выгорания» 5—7°.

В атмосфере аргона характер реакции сохраняется. Отсюда следует, что зарождение «взрыва» в мениске обусловлено не окислительными процессами при участии воздуха, а скорее адсорбционными эффектами на границе газ — жидкость. Диоксан был взят для гомогенизации системы ДМС — HNO_3 — H_2O . Фронтальная реакция наблюдается также в среде ДМСО. (В этом случае скорость движения фронта в 2—3 раза меньше, а промежуточный продукт ярко-желтый.) Однако в среде 70—90% H_2SO_4 наблюдается обычная кинетика последовательных реакций, без «взрыва».

Катализ и ингибирование. Предвзрывная фаза имеет ряд признаков радикальноцепной реакции. Период индукции $\tau_{\text{инд}}$ зависит от состава и способа приготовления раствора и четко не воспроизводится. Обычно $\tau_{\text{инд}}$ растет с уменьшением диаметра ампулы и снижается с ростом концентрации HNO_3 , при добавках кислот HCl , HClO_4 , H_2SO_4 . Соли переходных металлов влияют на $\tau_{\text{инд}}$, ускоряя реакцию (Cu^{2+} , рис. 1) или ингибируя ее (Ni^{2+}). Однако β -нафтол (0,01 M) не тормозит реакцию.

Скорость движения фронта несильно зависит от добавок Cu^{2+} и Ni^{2+} . Важно отметить каталитическую роль продуктов. Раствор после опыта (даже спустя месяц) при использовании в качестве затравки снимает индукционный период. Активный компонент затравки NO_2 . Для инициирования реакции достаточно контакта с парами NO_2 .

Промежуточные соединения и продукты реакции. В реакции участвуют по крайней мере три комплекса: розовый (РК) — появляется до «взрыва», коричневый (КК) — возникает в момент «взрыва», желтый (ЖК) — появляется в конце реакции и обеспечивает автокатализ. РК и КК — комплексы разного состава между ДМС и NO_2 . Соединения, подобные РК и КК по окраске и наличию полосы поглощения 510—530 м μ , получают при введении малых количеств раствора после реакции или NO_2 в ДМС или в раствор ДМС в диоксане. В восстановительной среде эти комплексы сравнительно устойчивы на воздухе. В отличие от ЖК, они не служат затравкой. Красные комплексы между ДМС и N_2O_4 при —70° описаны в работе (4).

ЖК — продукт взаимодействия NO_2 с ДМСО. При растворении NO_2 в ДМСО раствор вначале остается бесцветным, затем становится желтым и далее — зеленым. Все эти растворы служат затравкой реакции.

Кроме воды, диоксана и HNO_3 раствор после опыта содержит ДМСО и HNO_2 в соотношении примерно 1 : 1. Выход ДМСО, определенный по-

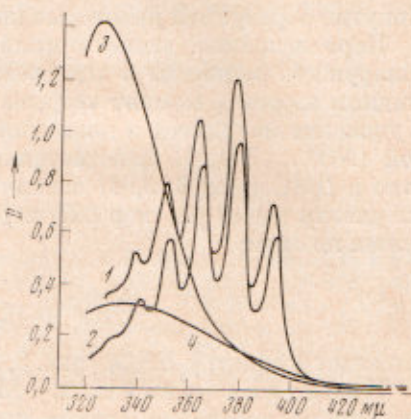
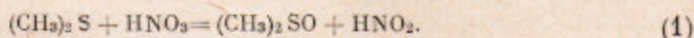


Рис. 3. У-ф. спектры: 1 — раствор после опыта (кювета 0,2 мм), 2 — раствор NO_2 во влажном ДМСО, 3 — раствор NO_2 в диоксане, 4 — раствор NO_2 в ДМС

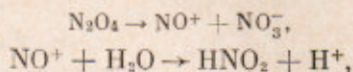
тенциометрическим титрованием хлорной кислотой в уксусном ангидриде ⁽⁵⁾, составляет 98—100% на ДМС. Азотистая кислота идентифицирована согласно ⁽⁶⁾ по полосе поглощения 340—400 мμ, имеющей характерную колебательную структуру (рис. 3, 1).

Эти данные позволяют представить стехиометрию реакции следующим уравнением



Попутно образуются некоторые количества NO_2 (ЖК) и NO .

Перечисленные выше комплексы не дают сигнала э.п.р. Не удалось обнаружить радикалы в ходе реакции, а также в растворе, замороженном жидким азотом в момент «взрыва». Это указывает, что NO_2 в ДМС, ДМСО и диоксане находится в диамагнитной форме — димерной (N_2O_4) или ионной ($\text{NO}^+ \dots \text{NO}_3^-$). Действительно, у.-ф. спектры растворов NO_2 в диоксане и ДМС (рис. 3, 3, 4) совпадают со спектром N_2O_4 в парах ⁽⁷⁾. Такой же спектр имеет раствор NO_2 в ДМСО. Во влажном ДМСО N_2O_4 гидролизуется по схеме

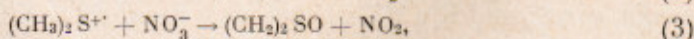
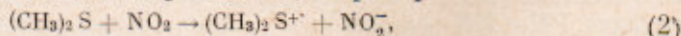


что ведет к спектру HNO_2 (рис. 3, 2).

Кинетика реакции. Методы спектрофотометрии и протонного магнитного резонанса (линии протонов ДМС и ДМСО сдвинуты относительно друг друга на 0,7 м.д.) позволяют получить важную информацию о развитии процесса. Кинетику образования РК в предвзрывной фазе передают кривые 1 и 2 (участки а) на рис. 1. Видно, что при добавке Cu^{2+} в растворе перед «взрывом» накапливается значительно больше РК. Спектры п.м.р. показывают равномерное снижение в индукционном периоде линии ДМС (обычно со скоростью около 1% в мин.) без появления эквивалентного сигнала ДМСО. Возможно, что убыль ДМС связана с накоплением РК.

Кинетические зависимости в момент «взрыва» учитывают как собственно реакцию, так и движение фронта в зоне наблюдения. Поэтому они дают несколько завышенные значения для длительности «взрыва». Кривые 1 и 2 (участки б) на рис. 1 передают кинетику образования — «выгорания» РК (полоса 510—530 мμ). Возникновение в ходе реакции полосы HNO_2 (спектр 1, рис. 3) иллюстрирует кривая 3 на рис. 1. Заметим, что несовпадение центров кинетических кривых 1 и 3 на рис. 1 обусловлено разными значениями $\tau_{\text{инд}}$ в этих опытах. В спектрах п.м.р. за время «взрыва» исчезает линия ДМС и появляется линия ДМСО. В момент «взрыва» обнаружена динамическая поляризация протонов, положительная для ДМСО и отрицательная для ДМС, что свидетельствует об участии в реакции парамагнитных частиц.

Поляризация протонов может быть следствием распада в ходе реакции парамагнитных комплексов NO или NO_2 с ДМС и ДМСО. Другая возможность — участие в реакции катион-радикалов, например:



По этой схеме первая стадия окисления ДМС — перенос электрона от ДМС к катализатору NO_2 . Стадия (3) замыкает каталитический цикл и дает поляризованный ДМСО. Реакция (4) с донором электронов D ведет к поляризованному ДМС. Действительный механизм может быть более сложным.

Вероятно, в предвзрывной фазе происходит накопление следовых количеств NO_2 . При некоторой критической концентрации NO_2 возникает локальный центр «взрыва», и начинается автокаталитическая реакция,

включающая чередование стадий $ЖК \rightarrow КК \rightarrow ЖК$ и вовлечение в реакцию соседних слоев раствора, что проявляется как движение фронта.

Главный результат работы — обнаружение необычного для реакций в растворах случая фронтальной кинетики. Это явление подобно горению в трубах, но удивительно, что оно реализуется в растворах и при комнатной температуре. Подобный эффект должен иметь место и в других процессах с достаточно резко выраженным автокатализом. Задача состоит в том, чтобы исследовать особенности реакций и условия, необходимые для развития фронтальной кинетики.

Выражаем благодарность А. В. Машкиной за содействие работе.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
15 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Зайцев, *Апп.*, 139, 355 (1866); 144, 148 (1867). ² D. W. Goheen, C. F. Bennett, *J. Org. Chem.*, 26, 1331 (1966). ³ Пат. ФРГ, 1063158, 1956; 1067018, 1963.
⁴ C. C. Addison, J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2705. ⁵ Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Сборн. 1, 1960, стр. 101. ⁶ N. S. Bayliss, D. W. Watts, *Austr. J. Chem.*, 9, 319 (1956). ⁷ T. C. Hall, F. E. Blacet, *J. Chem. Phys.*, 20, 1745 (1952).