

Т. А. ТИТАРЧУК, А. П. БАЛЛОД, В. А. КУЛИКОВА,
Н. Г. ПРОХОРЦЕВА, В. Я. ШТЕРН

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ОКИСЬЮ АЗОТА

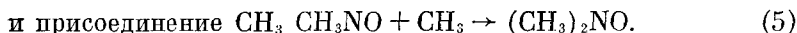
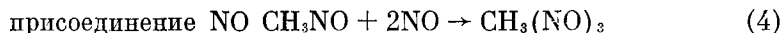
(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 VI 1972)

Константа скорости взаимодействия метильного радикала с окисью азота определялась рядом авторов ⁽¹⁾. Найденные величины константы скорости реакции второго порядка



лежат в интервале от $2 \cdot 10^{10}$ до $2 \cdot 10^{12}$ моль⁻¹·см³·сек⁻¹. Недостатком большинства работ является расчет скорости реакции только по расходу одного из исходных веществ без сведения баланса, а также отсутствие доказательства, что измерено предельное значение константы скорости, т. е. что константа действительно является константой скорости реакции второго порядка. Предельное значение константы скорости дается только в работах Кристи $5 \cdot 10^{11}$ моль⁻¹·см³·сек⁻¹ при давлении 100 мм рт. ст. (97 мм СО₂ и 3 мм СН₃J) ^(2, 3), Миллера и Стесси $1,6 \cdot 10^{11}$ моль⁻¹·см³·сек⁻¹ ⁽⁴⁾ (4,5 мм диметилртути, общее давление до 100 мм рт. ст. достигалось разбавлением азотом или ацетоном) и Баско, Джеймса и Суарта $2,2 \cdot 10^{12}$ моль⁻¹·см³·сек⁻¹ ⁽⁵⁾ при 400 мм рт. ст. азота. Слепши и Калверт ⁽⁶⁾ определили константу скорости при давлениях изопентана и неопентана 150–280 мм рт. ст. — $6 \cdot 10^{11}$ моль⁻¹·см³·сек⁻¹. Мы поставили целью определить константу скорости реакции метильных радикалов с окисью азота непосредственно по скорости образования продукта реакции — СН₃NO, который, как показано ниже, является конечным продуктом в наших условиях.

Известны дальнейшие превращения нитрозометана:



Реакцию, аналогичную (5), наблюдали Машке, Шаширо и Лампе ⁽⁷⁾ на примере соответствующих дейтеропроизводных.

Константа скорости реакции (2) известна ⁽⁸⁾, а именно: $k_2 = 0,63 \cdot 10^8 \exp(-4600/RT)$ и при 170° $k_2 = 2,6 \cdot 10^5$ см³·моль⁻¹·сек⁻¹. Сравнивая в наших условиях для стационарного состояния (концентрации СН₃*, NO и СН₃NO из данных табл. 2) скорости реакций (1) и (2), можно показать, что w_1 на порядок превышает w_2 , т. е. димеризация нитрозометана в газовой фазе будет мала.

Константы скорости реакций (3) и (4): $k_3 = 8 \cdot 10^8 \exp(-27100/RT)$ сек⁻¹ ⁽⁹⁾, $k_4 = 2,6 \cdot 10^6 \exp(1800/RT)$ см⁶·моль⁻²·сек⁻¹ ⁽⁸⁾, что при 170° составляет $4 \cdot 10^5$ сек⁻¹ и $2,4 \cdot 10^6$ см⁶·моль⁻²·сек⁻¹ соответственно. Сравнивая, как и ранее, скорости реакций (1), (3) и (4), можно показать, что скорости реакций (2) и (4) в условиях, приведенных в табл. 2, на несколько порядков меньше, чем скорость реакции (1).

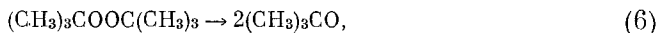
* Концентрация СН₃ рассчитывалась по этану.

Некоторые опасения может вызывать реакция (5), так как ее скорость, рассчитанная аналогично на основании константы скорости взаимодействия CD_3 с окисью азота, $k_5 = 13,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, соизмерима со скоростью реакции (1). Однако удовлетворительное сведение баланса по метильным радикалам без учета реакции (5), полученное в нашей работе, говорит о том, что реакция (5) также не имеет значения.

В настоящей работе определение константы скорости реакции метильного радикала с окисью азота производилось при использовании проточно-циркуляционной методики (вариант безградиентного реактора) (¹⁰, ¹¹). Проточно-циркуляционная методика, если она обеспечивает безградиентный реактор, обладает рядом преимуществ. В этом случае не нужны упрощающие предположения. Скорость реакции измеряется непосредственно в дифференциальной форме, поэтому не требуется интегрирование кинетических уравнений и анализ опытных данных весьма облегчается. Кроме того, использованная методика дает возможность, применяя малые концентрации CH_3 и NO , накапливать сравнительно большие количества конечных продуктов.

Схема проточно-циркуляционной установки дана на рис. 1. Реактор представлял собой цилиндрический сосуд из молибденового стекла диаметром 2,8 см. Объем реактора составлял 150 см^3 . Реактор имел рубашку, через которую циркулировала термостатирующая жидкость. Перепад температуры в рубашке по длине реактора не превышал 2° . Для быстрого прогрева газовой смеси ввод в реактор был сделан в виде пяти параллельных трубок из «мягтого стекла». Длина каждой трубки около 7 см. Циркуляционный насос (системы ГИАП) с большой скоростью ($500 \text{ см}^3/\text{сек}$) подавал в реактор медленно обменивающуюся реакционную смесь.

Источником метильных радикалов служил термический распад дитретичной бутилперекиси



Превращение дитретичной бутилперекиси рассчитывалось по ацетону. В условиях наших опытов оно не превышало 1,5–2%.

Константа скорости взаимодействия метильных радикалов с окисью азота определялась при температуре 170° . Суммарное время контакта составляло около 12 сек. Количество окиси азота в исходной смеси изменялось от 0,2 до 1 мм рт. ст. Давление паров перекиси в реакционном сосуде составляло 6–8 мм рт. ст. Опыты проводились при суммарном давлении 200, 100, 50 и 25 мм рт. ст., что достигалось разбавлением N_2 или He .

Были найдены следующие продукты реакции: CH_3COSH , C_2H_6 , CH_3NO и небольшие количества CH_4 (не более $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ мол}/\text{см}^3$). В газовых пробах хроматографически анализировались C_2H_6 на колонке (длиной 6 м и диаметром 3 мм) с алюмогелем (0,25–0,5 меш), обработанным раствором NaOH и пропитанным 3% сквалана, ацетон и ди-трет.-бутилперекись анализировались на колонке (длиной 2 м и диаметром 4 мм), носитель ИНЗ-600 (0,25–0,4 меш), с 10% динонилфталата, 3% сквалана и 0,5% триэтилглицоля; окись азота анализировалась на колонке (длиной 1 м

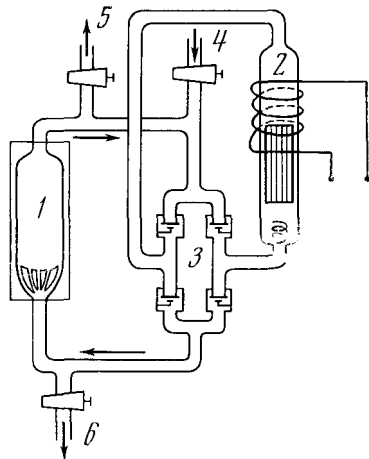


Рис. 1. Схема проточно-циркуляционной установки: 1 — реактор в термостате, 2 — электромагнитный поршневой насос, 3 — клапаны, 4 — ввод исходных веществ, 5 — вывод реагирующей смеси за реактором, 6 — вывод реагирующей смеси до реактора

и диаметром 4 мм) с пористым сополимером полисорб-1 при температуре -78° . Первая колонка подключалась к пламенно-ионизационному детектору, вторая и третья — к катарометру.

Количественное определение нитрозометана, который вымораживался из струи при -196° , проводилось по способу, использованному в работе (12). При размораживании нитрозометана димеризуется, образуя цис-димер. Образовавшийся цис-димер нитрозометана определялся спектрофотометрически (в фосфатном буфере при pH 7, $\lambda_{\max}$ 265 мμ) с использованием коэффициента экстинкции ($\log \epsilon$ 4,03) из работы (5). В жидкой фазе со значительной скоростью идет изомеризация нитрозометана в оксим (12). Чтобы избежать образования оксима, фосфатный буфер приливался лишь после размораживания нитрозометана, так как образовавшийся при размораживании цис-димер изомеризации не подвергался.

Если скорость циркуляции достаточно велика по сравнению со скоростью отбора, то в системе устанавливается стационарное состояние, отвечающее определенному содержанию исходных веществ и продуктов реакции в реакционной смеси.

Таблица 1
Опытная проверка стационарности*
 $w_{\text{цирк}} = 500 \text{ см}^3/\text{сек}$, $T = 170^{\circ} \text{C}$, $\theta = 12,5 \text{ сек.}$,
 $P_{\text{общ}} = 100 \text{ мм рт. ст.}$, $P_{\text{Реч}} \approx 7 \text{ мм рт. ст.}$,
 $[\text{NO}]_0^{**} = 17,8 \cdot 10^{-9} \text{ мол/см}^3$, газ-разбавитель — гелий

№ опыта	[NO]	[C ₂ H ₆]	[CH ₃ NO]	$k \cdot 10^{-11}$, см ³ ·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹
	10 ⁹ МОЛ/СМ ³			
546	2,9	—	—	—
	2,6	0,052	—	—
547	2,9	0,057	7,2	4,2
	3,2	0,043	7,3	4,4
549	2,7	0,042	7,3	5,3
	2,7	0,046	7,2	5,0
550	—	—	7,8	—
	—	—	7,2	—

* Цифры над чертой — отбор пробы до реактора, под чертой — после реактора.

** [NO]₀ — концентрация NO, измеренная в «холодном» опыте без перекиси.

си. В нашем случае $w_{\text{цирк}}/w_{\text{отб}} = 45$. Устройство циркуляционной системы позволяло отбирать смесь как после, так и до реактора по ходу газовой смеси. Если состав смеси, отобранной после реактора такой же, как и состав смеси до реактора, то можно считать, что в системе установилось стационарное состояние. Данные табл. 1 показывают, что на опыте это условие хорошо выполнялось.

Таблица 2

Константа скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{CH}_3\text{NO}$ при различных [NO]_{ст}
 $w_{\text{цирк}} = 500 \text{ см}^3/\text{сек}$, $T = 170^{\circ} \text{C}$, $\theta = 11,6 \text{ сек.}$, $P_{\text{общ}} = 100 \text{ мм рт. ст.}$,
 $P_{\text{Реч}} \approx 7 \text{ мм рт. ст.}$, газ-разбавитель — гелий

№ опыта	[NO] ₀ , МОЛ/СМ ³	[NO]	[C ₂ H ₆]	[CH ₃ NO]	k ₁ ·10 ⁻¹¹ СМ ³ ·МОЛЬ ⁻¹ ·СЕК ⁻¹
		10 ⁹ МОЛ/СМ ³			
432	37,3	15,0	0,002	8,7	5,2
458	14,2	1,5	0,070	4,7	4,9
433	10,7	0,8	0,300	5,2	4,9

Определение константы скорости реакции метильного радикала с окисью азота проводилось методом конкурирующих реакций (13), сравнением скорости образования нитрозометана со скоростью рекомбинации метильных радикалов



$$k_1 = w_1 k_3^{1/2} / [\text{NO}] w_8^{1/2}, \quad w_1 = [\text{CH}_3\text{NO}] / \theta, \quad w_8 = [\text{C}_2\text{H}_6] / \theta,$$

где θ — время контакта, $[\text{CH}_3\text{NO}]$ и $[\text{C}_2\text{H}_6]$ — стационарные концентрации нитрозометана и этана соответственно, а w_1 и w_2 их скорости образования. Константа скорости рекомбинации метильных радикалов была принята равной $2,12 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (¹⁴). Дополнительно вводилась поправка, учитывающая зависимость k_2 от давления (¹⁵).

В табл. 2 для примера приведены экспериментальные величины стационарных концентраций исходных веществ и продуктов реакции, а также значения константы скорости взаимодействия метильного радикала с окисью азота. Из данных табл. 2 видно, что изменение стационарной концентрации окиси азота в десять раз не влияет на величину константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}$.

С целью определения предельного значения константы скорости взаимодействия метильного радикала с окисью азота нами были проделаны опыты при различных давлениях в реакторе. Давление изменялось за счет разбавления гелием. Каждое значение константы скорости в табл. 3 среднее из 5–10 определений; табл. 3 показывает, что величина константы мало зависит от давления гелия.

Принимая во внимание результаты Баско, Джеймса и Суарта (⁷), наблюдавших зависимость константы скорости реакции (1) от давления азота, мы провели две серии опытов с азотом. Данные табл. 3 говорят, что и в этом случае константа скорости практически не зависит от давления. Большая погрешность, полученная в шестой серии, объясняется трудностями, возникающими в анализе NO при увеличении содержания азота в реакционной смеси. Баланс по метильным радикалам во всех шести сериях равен ~75%, а по окиси азота выполнялся хуже и составлял ~50%.

При рассмотрении полученных результатов можно сделать предположение, что гелий и азот являются малоэффективными стабилизирующими частицами. Установлено значение константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{CH}_3\text{NO}$ при 170° в присутствии 25–200 мм гелия или азота $k_1 = (5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для нахождения предельного значения константы скорости необходимы дополнительные исследования с применением более эффективного акцептора энергии, чем азот или гелий.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозафазных реакций, Справочник, «Наука», 1970. ² M. I. Christie, Proc. Roy. Soc., A, 249, 248 (1959). ³ M. I. Christie, J. S. Frost, Trans. Farad. Soc., 61, 468 (1965). ⁴ D. M. Miller, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 73 (1951). ⁵ N. Basco, D. G. L. James, R. D. Suart, Int. J. Chem. Kinet., 2, 215 (1970). ⁶ W. C. Sleppy, J. G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 81, 769 (1959). ⁷ A. Maschke, B. S. Sapiro, F. W. Lampe, J. Am. Chem. Soc., 86, 1929 (1964). ⁸ T. Jonston, J. Heicklen, J. Phys. Chem., 70, 3088 (1966). ⁹ L. Batt, B. G. Gowenlock, Trans. Farad. Soc., 56, 682 (1960). ¹⁰ М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 3, 509 (1962). ¹¹ Н. Л. Шляпникова, В. В. Кононова и др., Арм. хим. журн., 20, 974 (1967). ¹² B. G. Gowenlock, I. Trotman, J. Chem. Soc., 1955, 4190. ¹³ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, Sec. Ed., I, N. Y., 1954. ¹⁴ A. Shepp, J. Chem. Phys., 24, 939 (1956). ¹⁵ В. Н. Кондратьев, Кинетика и катализ, 8, 965 (1967).