

В. И. ВЕДЕНЕЕВ, А. А. КИБКАЛО, Г. Г. ЧЕРВЯКОВ

КИНЕТИКА ТРАНС-ЦИС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИФТОРДИАЗИНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 XII 1973)

Известно различие в реакционной способности изомеров дифтордиазина (N_2F_2), однако причина этого различия недостаточно ясна ⁽¹⁾. При попытке количественного изучения реакционной способности изомеров в реакциях фторирования мы столкнулись с фактом неожиданного кинетического поведения реакции дис-транс-изомеризации дифтордиазина. В реакции изомеризации ($\text{транс-}N_2F_2 \rightleftharpoons \text{цис-}N_2F_2$) наблюдались четкие периоды индукции с последующим резким ускорением процесса.

Полученные результаты явно противоречат простому мономолекулярному механизму протекания процесса, который предлагается в работе ⁽²⁾. Это побудило нас изучить кинетику транс-цис-изомеризации дифтордиазина. Опыты по кинетике цис-транс-изомеризации N_2F_2 проводились в статической системе. В качестве реактора использовался цилиндрический сосуд ($d=36$ мм, $l=92$ мм) из фторопласта-4, снабженный малоинерционной нихрон-константановой дифференциальной термопарой для измерения разогревов в ходе реакции. Температура реакционного сосуда поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Дифтордиазин был получен по методу, описанному в работе ⁽³⁾. Очистка дифтордиазина от примесей (NF_3 , N_2F_4 , N_2O), разделение изомеров и их количественное определение осуществлялось хроматографически. В качестве адсорбента использовалась активная γ -форма окиси алюминия (ГОСТ 8136-56) ⁽⁴⁾. Идентификация хроматографических пиков проводилась методом и.к. спектроскопии.

Кинетика транс-цис-изомеризации дифтордиазина была изучена в температурном интервале $373-423^\circ\text{K}$ и начальных давлениях реагента 15-50 тор. В большинстве опытов исходным веществом являлась транс-форма N_2F_2 . При указанных условиях в тефлоновом реакционном сосуде побочные реакции были незначительны.

Во всех опытах в реакции всегда наблюдались периоды индукции различной продолжительности, за время которых исходная транс-форма практически не расходовалась. После периода индукции реакция протекает быстро и завершается установлением равновесного состава изомеров. Очевидно, что быстрая стадия реакции является автоускоряющимся процессом, однако изучить кинетику быстрой стадии с помощью г.-х. анализа оказалось затруднительным.

Наблюдение за протеканием реакции одновременно по данным хроматографического анализа и измерению разогревов показало, что началу разогрева отвечает появление в реакции хроматографически обнаруживаемых количеств дис- N_2F_2 , а концу разогрева — установление равновесного состава изомеров. Таким образом, высота и ширина пика разогрева качественно характеризует протекание быстрой стадии реакции.

Типичные кинетические кривые транс-цис-изомеризации дифтордиазина приведены на рис. 1. Следует отметить, что в экспериментах наблюдалась некоторая невоспроизводимость. На рис. 1 представлены результаты одной непрерывной серии опытов. Удовлетворительной воспроизводи-

сти удается добиться после проведения в сосуде нескольких предварительных опытов по изомеризации перед проведением каждой серии.

Изменение температуры и давления реагента сильно влияет как на продолжительность периода индукции, так и на скорость быстрой стадии реакции. Например, при температуре 373° К и $P(\text{N}_2\text{F}_2)=44$ тор период индукции составляет 15 мин., а быстрая стадия проходит за 2,5 мин. Во всех опытах наблюдаемые разогревы не превышали 1–2°.

Интересно отметить, что в работе Панкратова и Соколова (⁵), посвященной изучению термодинамики процесса изомеризации дифтордиазина, приводится одна кинетическая кривая при 298° К, которая также имеет

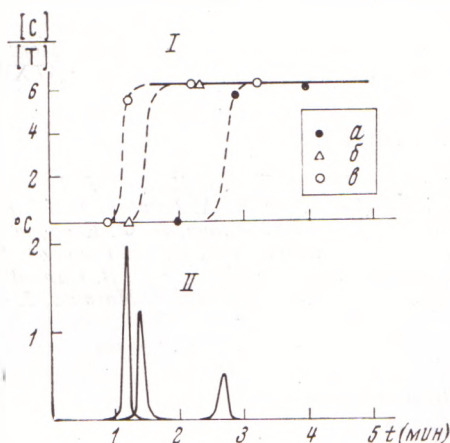


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые транс-цис-изомеризации N_2F_2 при $T=403^\circ \text{K}$ (I) и соответствующие кривые разогрева (II). Начальное давление транс-формы (тор): а – 15, б – 26, в – 32

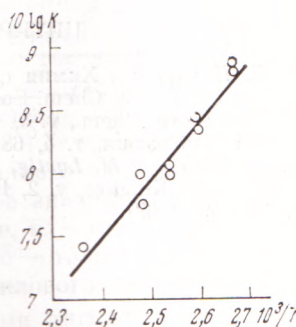


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $1/T$

четко выраженный S-образный характер. Реакция при этом протекала очень медленно (месяцы).

Длительные периоды задержки, автоускоряющийся характер быстрой стадии реакции, протекающей практически в изотермических условиях, не оставляет сомнения в цепной разветвленной природе процесса. Как следует из сказанного, механизм транс-цис-изомеризации дифтордиазина является весьма сложным. Полученных в настоящей работе данных недостаточно, чтобы предложить исчерпывающий механизм этого уникального для процессов цис-транс-изомеризации явления. Можно высказать, однако, весьма разумную, по нашему мнению, гипотезу.

Известно, что цис- N_2F_2 значительно легче распадается на N_2 и F_2 , чем транс-форма (⁶). Очевидно, что молекулярный фтор будет служить источником атомарного фтора в системе. Естественно предположить, что атомы F могут катализировать транс-цис-изомеризацию дифтордиазина по механизму, аналогичному каталитической изомеризации олефинов (⁷). Указанные особенности системы находят отражение в следующей схеме:

транс- $\text{N}_2\text{F}_2 \rightarrow$ цис- N_2F_2 , $\text{F} + \text{транс-}\text{N}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{F} + \text{цис-}\text{N}_2\text{F}_2$, цис- $\text{N}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{F}_2$, $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}$, $\text{F} \rightarrow$ гибель.

Нетрудно видеть, что предложенная совокупность реакций отвечает цепному вырожденно-разветвленному процессу.

Предварительные опыты показывают, что в соответствии с предложенным механизмом добавки цис- N_2F_2 и F_2 значительно сокращают периоды индукции, добавки NO и увеличение отношения s/v сильно ингибируют реакцию.

В указанном интервале температур были определены равновесные концентрации цис- и транс-дифтордиазинов. На рис. 2 показана температурная зависимость константы равновесия. Исходя из этих данных с использованием метода наименьших квадратов, для ΔH и ΔS реакции транс-цис-изомеризации получены следующие значения: $\Delta H = -2070 \pm \pm 145$ кал/моль, $\Delta S = -1,55 \pm 0,37$ э.е.

В работе (8) были определены теплоты образования изомеров дифтордиазина. Для ΔH транс-цис-изомеризации авторы приводят величину $-3,0 \pm 0,4$ ккал/моль. Из данных работы (5) следует, что для процесса изомеризации $\Delta H = 0$ ккал/моль и $\Delta S = 4,47$ кал/моль·град. Причины расхождений в найденных величинах ΔH и ΔS пока не ясны.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Панкратов, Химия фторидов азота, М., 1973, стр. 156. ² J. Binenboym, A. Barcat et al., J. Am. Chem. Soc., v. 88, 5039 (1966). ³ E. A. Lawton, D. Pilipovich, R. D. Wilson, Inorg. Chem., v. 4, 118 (1965). ⁴ Т. В. Кузнецова, Л. Ф. Егорова и др., Газовая хроматография, т. 4, 68 (1966). ⁵ А. В. Панкратов, О. М. Соколов, ЖНХ, т. 11, 1761 (1966). ⁶ M. Lusiig, Inorg. Chem., v. 4, 104 (1965). ⁷ R. B. Cundall, Progress in Reaction Kinetics, v. 2, 1964, p. 165. ⁸ G. T. Armstrong, S. Marantz, J. Chem. Phys., v. 38, 169 (1963).