

В. Д. КОМИССАРОВ, Э. М. КУРАМШИН, Р. Л. САФИУЛЛИН

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА,  
ИНИЦИИРОВАННОЕ ПЯТИОКИСЬЮ АЗОТА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 IX 1974)

Распад  $N_2O_5$  в присутствии циклогексана (RH) протекает по следующему механизму (<sup>1-3</sup>):



Алкильные радикалы  $\dot{R}$ , образующиеся по реакции (3), в отсутствие  $O_2$  в основном реагируют с  $NO_2$ , превращаясь в  $RNO_2$  и  $RONO_2$ . Это, в частности, имеет место при нитровании RH пятиокисью азота, механизм которого детально изучен А. И. Титовым (<sup>2</sup>) и Дж. Брандтом (<sup>3</sup>). Цель нашей работы заключалась в том, чтобы реализовать и изучить кинетику процесса, в котором основной реакцией расходования радикалов  $\dot{R}$  является их реакция с кислородом:



Опыты проводили при 30° С в стеклянном термостатированном реакторе, перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью маг-

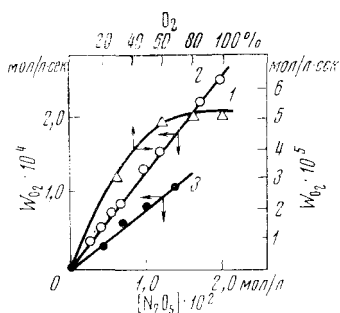


Рис. 1

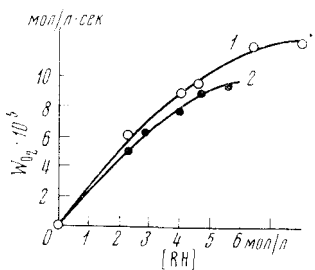


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции от содержания кислорода в газовой смеси (1) и от концентрации  $N_2O_5$  в растворе (2, 3) при 30° С,  $[RH] = 4,6$  мол/л. 1 —  $[N_2O_5]_0 = 0,010$  мол/л,  $[N_2O_4]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 2 —  $[N_2O_4]_0 = 3,3 \cdot 10^{-4}$  мол/л; 3 —  $[N_2O_4]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации циклогексана в растворе при 30°; 1 —  $[N_2O_5]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $[N_2O_4]_0 = 3,3 \cdot 10^{-4}$  мол/л; 2 —  $[N_2O_5]_0 = 0,010$  мол/л;  $[N_2O_4]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л

нитной мешалки. Пятиокись азота анализировали потенциометрическим титрованием щелочью;  $[N_2O_4]$  определяли спектрофотометрически при 340 нм,  $\epsilon_{N_2O_4} = 233$  л/мол·см (<sup>4</sup>);  $[NO_2]$  рассчитывали по известной константе равновесия  $K$  реакции  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ , при 30°  $K = 3 \cdot 10^{-4}$  мол/л (<sup>3</sup>). Продукты окисления циклогексана изучали в опытах, которые проводили до полного расходования  $N_2O_5$ . Все продукты реакции, за исключением перекиси, анализировали методом газожидкостной хроматографии

(25% полиэтиленгликольадипината на хроматоне, газ-носитель азот). Содержание перекиси в оксидате определяли йодометрически, после чего органическую фазу отделяли от водной, промывали водой, сушили и анализировали хроматографически. Очистка циклогексана и растворителя  $CCl_4$  описаны в работе (5).

За кинетикой окисления следили манометрическим методом, измеряя начальные скорости  $W$  поглощения кислорода. Опыты проводили в условиях, когда  $W$  не зависела от скорости перемешивания. Предварительное термостатирование растворов  $N_2O_5$  и  $RH$  в  $CCl_4$  проводили в раздельных сосудах. Так как за время предварительного термостатирования  $N_2O_5$  частично распадается, начальные концентрации окислов азота  $[N_2O_5]_0$  и  $[N_2O_4]_0$  в реакционной смеси измеряли в холостых опытах, в которых  $RH$  заменяли на растворитель.

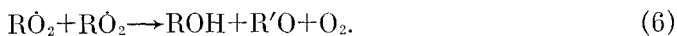
Кинетические закономерности реакции представлены на рис. 1, 2. При увеличении концентрации кислорода в газовой смеси  $[O_2]_r$  начальная скорость реакции возрастает и достигает предельного значения при  $[O_2]_r > 60\%$  (рис. 1). Это свидетельствует о том, что при достаточно большой  $[O_2]_r$  практически все радикалы  $R$  реагируют с  $O_2$ . Последующие опыты проводили в атмосфере чистого кислорода. Зависимость  $W$  от  $[N_2O_5]_0$  близка к линейной (рис. 1). Скорость реакции растет с увеличением  $[RH]$  (рис. 2) и падает с ростом  $[N_2O_4]_0$  (рис. 1, 2).

Основными продуктами реакции при низком содержании  $N_2O_4$  в реакционной смеси являются перекись, циклогексанол ( $ROH$ ) и циклогексанон ( $R'O$ ). Циклогексилхлорид, нитроциклогексан и циклогексилнитрат ( $RONO_2$ ) в заметных количествах не обнаружены. Например, при  $[RH] = 4,6$  мол/л,  $[N_2O_5]_0 = 0,01$  мол/л и  $[N_2O_4]_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$  мол/л в результате окисления получено:  $[перекись] = 7,2 \cdot 10^{-4}$  мол/л,  $[ROH] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л и  $[R'O] = 0,9 \cdot 10^{-3}$  мол/л, что в сумме составляет  $\sim 91\%$  от израсходованной  $N_2O_5$ . Отсюда следует, что реакция протекает радикальным, не цепным путем.

Выделить перекись из реакционной смеси нам не удалось, так как при концентрации выше 60% она разлагается со взрывом ( $5-10^\circ C$ ). Поэтому для идентификации перекиси были изучены продукты ее восстановления. Мы установили, что при восстановлении иодистым калием, а также при действии двуокиси азота перекись практически количественно превращается в  $RONO_2$ .

В и.к. спектре оксидата, содержащего перекись, наряду с поглощением при  $850\text{ см}^{-1}$  ( $O-O$ ), наблюдается поглощение при  $1280\text{ см}^{-1}$ ,  $1630\text{ см}^{-1}$  ( $ONO_2$ ). Эти факты указывают на то, что перекись представляет собой нитроперекись циклогексана  $ROONO_2$ . Необходимо отметить, что гипотеза об образовании  $ROONO_2$  в качестве промежуточного лабильного продукта реакции радикалов  $RO_2$  с  $NO_2$  ( $RO_2 \xrightarrow{NO_2} ROONO_2 \xrightarrow{NO_2} RONO_2 + NO_2$ ) высказывалась в работах (6, 7).

Экспериментальные результаты согласуются с механизмом, включающим реакции (1-4), а также следующие реакции:



В результате диспропорционирования радикалов  $RO_2$  одновременно с  $ROH$  и  $R'O$  образуются также  $ROOH$  и циклогексен, причем  $[ROOH] + [\text{циклогексен}] \approx [R'O] \approx [ROH]$  (8, 9).

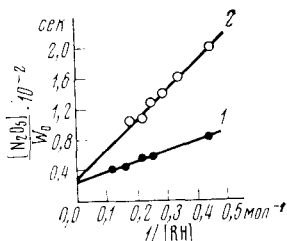


Рис. 3. Зависимость обратной скорости реакции от обратной концентрации циклогексана при  $30^\circ$ : 1 -  $[N_2O_5]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $[N_2O_4]_0 = 3,3 \cdot 10^{-4}$  мол/л; 2 -  $[N_2O_5]_0 = 0,010$  мол/л;  $[N_2O_4]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л

В соответствии со схемой реакции  $W = k_4[\dot{R}] \cdot [O_2] \approx k_3[RH] \cdot [NO_2]$ . В стационарном режиме:  $W = k_1 k_3 [RH][N_2O_5] / (k_2 [NO_2] + k_3 [RH])$ , откуда  $[N_2O_5]_0 W^{-1} = k_1^{-1} + (k_2/k_1 k_3) \cdot [NO_2]_0 / [RH]$ , что согласуется с опытом (рис. 3). Последнее выражение позволяет определить  $k_1$  и  $k_2/k_3$ : из рис. 3 найдено, что при  $30^\circ$   $k_1 = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$ ,  $k_2/k_3 = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$ . Приняв для  $k_2$  ее значение, измеренное в газовой фазе,  $k_2 = 6,9 \cdot 10^8$  л/мол · сек $^{(10)}$ , получим  $k_3 = (5,2 \pm 1,1) \cdot 10^4$  л/мол · сек. В газовой фазе при  $30^\circ$  С  $k_1 = 6,3 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$  $^{(1)}$ , по данным работы $^{(3)}$  в  $CCl_4$  при  $30^\circ$   $k_3 = 8,0 \cdot 10^4$  л/мол · сек.

Институт химии  
Башкирского филиала Академии наук СССР  
Уфа

Поступило  
16 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- $^1$  J. C. Hisatsune, B. Crawford, R. J. Ogg, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 4648 (1957).  
 $^2$  А. П. Тuroв, Н. В. Широ, ДАН, т. 81, 1085 (1951).  $^3$  J. C. D. Brandt, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 2703 (1955).  $^4$  C. C. Addison, J. C. Sheldon, J. Chem. Soc., 1958, 3152.  
 $^5$  Л. Г. Галимова, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 307.  $^6$  А. И. Titov, Tetrahedron, v. 19, 557 (1963).  $^7$  C. W. Spicer, A. Villa et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 13 (1973).  $^8$  Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.  $^9$  R. L. McCarty, A. MacLachlan, Trans. Farad. Soc., v. 57, 1107 (1961).  $^{10}$  С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., 1964, стр. 359.