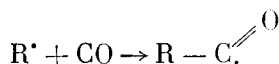


В. Е. АГАБЕКОВ, П. И. КОРСАК, Е. Т. ДЕНИСОВ, Н. И. МИЦКЕВИЧ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА
С ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 II 1974)

Жидкофазное окисление органических соединений часто сопровождается сопряженным с ним процессом образования окиси углерода, кинетика накопления которой зависит от условий проведения реакции. Сравнение кинетических кривых накопления CO при окислении циклогексанона в циркуляционной и проточной системах (рис. 1) показало, что CO частично расходуется в первом случае. По-видимому, окись углерода взаимодействует в жидкой фазе с продуктами окисления. Поэтому нами исследовано превращение окиси углерода при окислении органических соединений (циклогексанона и кумола) молекулярным кислородом. Взаимодействие окиси углерода с алькильными радикалами



в жидкой фазе наблюдается при повышенных давлениях (4). Отмечается также окисление окиси углерода трет.-бутоксипрадикалами в газовой фазе (2).

Изучение превращения окиси углерода проводили при 120–140°С. О кинетике реакции судили по выделению двуокиси углерода, анализ которой осуществляли по описанной методике (3). Окись углерода получали разложением муравьиной кислоты. Удельная активность продажной ¹⁴CO составляла 0,45 мС/мл. Анализ окиси углерода проводили на хроматографе ХЛ-4 (4), а определение ее активности — путем перевода при помощи

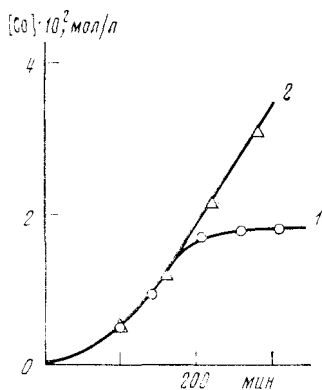


Рис. 1

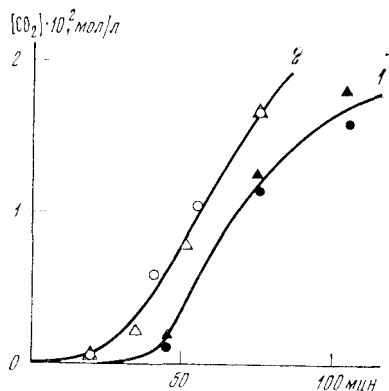


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления окиси углерода при окислении циклогексанона в циркуляционной (1) и проточной (2) установках; температура 120°С

Рис. 2. Кинетические кривые накопления двуокиси углерода при термическом разложении гидроперекиси кумола в растворе хлорбензола в атмосфере азота (1) и окиси углерода (2). Температура 120°С; точки — параллельные опыты

окси меди в двуокись углерода и затем в углекислый барий, активность которого измеряли на установке типа ПП-8, с учетом самопоглощения образца (5).

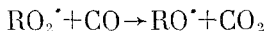
Окисление циклогексанона в растворе хлорбензола в циркуляционной установке при 120°С в присутствии радиоактивной окиси углерода показало, что часть ¹⁴СО превращается в ¹⁴СО₂.

Опыт, в котором через раствор перекиси кумила в хлорбензоле (0,73 мол/л, 120°) пропусклся ток СО, показал, что она не окисляется до СО₂ кумилоксирадикалами, возникающими при распаде перекиси.

При пропускании окиси углерода через раствор гидроперекиси кумила в хлорбензоле (3,47 мол/л, 120°) двуокись углерода появляется раньше, чем при пропускании через ту же систему тока азота (рис. 2). В опытах по разложению гидроперекиси кумила в атмосфере окиси углерода с добавкой ¹⁴СО обнаружена ¹⁴СО₂. Следовательно, гидроперекись кумила или кумилпероксирадикалы окисляют СО до СО₂. Прямое доказательство того, что окись углерода окисляют именно перекисные радикалы, было получено в опытах, где окись углерода пропусклась в смеси с кислородом через кумол в присутствии инициатора — перекиси кумила. Поскольку при постоянной скорости иницирования

$$[RO_2^*] = (W_i/k_6)^{1/2} = \text{const},$$

то по реакции



двуокись углерода должна образовываться с постоянной скоростью, что и наблюдается на опыте (рис. 3). По скорости превращения окиси углерода в двуокись можно определить константу скорости этой реакции

$$W_{CO_2} = k[CO][RO_2^*], \quad [RO_2^*] = (k_1[ROOR]/k_6)^{1/2}, \quad [CO] = \alpha p_{CO}.$$

Для перекиси кумила в кумоле $\lg k_1 = 14,63 - 34,5/\theta$ (6), $\lg k_6 = 8,58 - 6,0/\theta$ (7), где $\theta = 4,57 \cdot 10^{-3} T$. Коэффициент Генри (α) для окиси углерода в кумоле можно принять таким же, как в толуоле, где $\alpha_{25^\circ} = 7 \cdot 10^{-3}$ мол/л · атм (8), а температурный ход α для окиси углерода в углеводородах очень мал (в *n*-декане, по данным (9), теплота растворения окиси углерода составляет 300 кал/моль). Результаты расчета k приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты опытов по окислению окиси углерода кумилпероксирадикалами в окисляющемся кумоле; концентрация перекиси кумила 0,314 мол/л; $p_{O_2} = p_{CO} = 0,5$ атм.

Т-ра, °С	$k_1 \cdot 10^6$, сек ⁻¹	$W_i \cdot 10^6$, мол/л · сек	$k_6 \cdot 10^{-5}$, л/моль · сек	$[RO_2^*] \cdot 10^6$, мол/л	$W_{CO_2} \cdot 10^6$, мол/л · сек	$[CO] \cdot 10^3$, мол/л	k , л/моль · сек
120	2,69	3,60	1,8	4,47	2,84	3,5	1,81
130	7,94	10,64	2,1	7,12	7,00	3,5	2,81
140	22,39	30,00	2,6	10,72	11,66	3,5	3,11

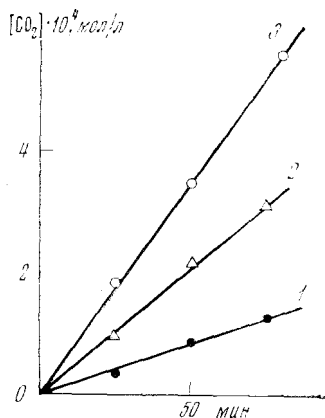


Рис. 3. Кинетические кривые накопления двуокси углерода при окислении кумола в присутствии окиси углерода при различных температурах (°С): 1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°; $p_{O_2} = p_{CO} = 0,5$ атм., $[ROOR] = 0,134$ мол/л

В литературе имеются данные о протекании реакции $\text{HO}_2^{\cdot} + \text{CO}$ в газовой фазе, с энергией активации 11,5 ккал/моль (¹⁰). Однако разброс значений k для реакций пероксипрадикалов в газовой фазе затрудняет сравнение этих величин для жидкой и газовой фаз.

Таким образом, при жидкофазном окислении органических соединений окись углерода не только образуется, но и может взаимодействовать с перекисными радикалами. Кумилпероксипрадикалы реагируют с окисью углерода с константой скорости

$$k = 6,76 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
15 II 1974

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Walling, E. S. Savas, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 1738 (1960). ² E. A. Lissi, J. C. Scaiano, A. E. Villa, Chem. Commun., № 9, 457 (1971). ³ Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, Сопряженное с окислением декарбоксилирование карбоновых кислот, 1970, стр. 183. ⁴ И. И. Корсаков, В. Е. Агабеков, Н. И. Мицкевич, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 1, 30 (1972). ⁵ Б. В. Ерофеев, Н. И. Мицкевич, И. И. Усков, Докл. АН БССР, № 4, 160 (1960). ⁶ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, М., 1971, стр. 31. ⁷ D. H. Hendry, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5433 (1967). ⁸ J. W. Melor, A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 5, London, 1924. ⁹ J. Timmermans, The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, v. 1, N. Y., 1959. ¹⁰ D. Garvin, Chemical Kinetics Data Survey, v. 4, Washington, 1973.