

В. А. ГРЯЗНОВ, А. И. РОЗЛОВСКИЙ

**КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДВУОКСИ АЗОТА  
К УГЛЕВОДОДАМ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 X 1974)

Ранее сообщались <sup>(1)</sup> кинетические закономерности быстрого взаимодействия двуокиси азота с бутадиеном. Эта реакция, являющаяся первым порядком по каждому из компонентов, протекает с большой скоростью в изотермическом режиме уже при комнатной температуре. Ее энергия активации  $A \approx 3,3$  ккал/моль, предэкспонента константы скорости  $k_0 = 4,8 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/моль·сек, хотя и велика, но меньше, чем для взаимодействия истинных радикалов с окислами азота примерно на 4 порядка\*. Близкая к нулю энергия активации реакции присоединения была объяснена квазирадикальными свойствами двуокиси азота, способной благодаря этому легко присоединяться по месту кратной связи, как это происходит при реакциях истинных радикалов. Образующийся радикал  $\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_6^*$  взаимодействует со второй молекулой  $\text{NO}_2$ , главным конечным продуктом является динитробутен.

Сопоставление показало, что различные непредельные соединения неравноценны в таких процессах. В тех же условиях, при которых шла быстрая реакция  $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{NO}_2$ , в системах  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO}_2$  не наблюдалось заметного взаимодействия <sup>(3)</sup>. Джэфф и Кейт <sup>(4)</sup> установили, что этилен реагирует с двуокисью азота со скоростью в  $10^3$  раз меньшей, нежели в наших опытах со смесями  $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{NO}_2$ . Аналогичная реакция этилена с окисью азота протекала с заметной скоростью при комнатной температуре лишь при давлении не ниже нескольких атмосфер <sup>(5)</sup>.

Быстрое взаимодействие бутилена и пропилена с двуокисью азота наблюдалось при размораживании их твердых смесей до  $-(40 \div 80)^\circ\text{C}$  <sup>(6)</sup>. Реакция принимала взрывной характер, ее кинетические параметры не установлены. Возможность взаимодействия двуокиси азота с жидкими олефинами при комнатной температуре известна давно <sup>(7, 8)</sup>. Однако данные о газовой реакции были менее определенными. Лейтон <sup>(9)</sup>, ссылаясь на Кадла, дает для взаимодействия бутадиена с двуокисью азота значение константы скорости  $k$  меньше нашего <sup>(1)</sup> всего в 3,5 раза, но более подробные сведения об этой работе так и не были опубликованы. Указание <sup>(9)</sup> на якобы полученное в работе <sup>(10)</sup> значение  $k$  для взаимодействия  $\text{NO}_2$  с амиленом большее в 17 раз, чем наше для системы  $\text{C}_4\text{H}_6 + \text{NO}_2$ , неверно: в цитированной работе таких сведений нет.

Подробными исследованиями Джэффа <sup>(11)</sup> установлено, что многие олефины — этилен, пропилен, бутилены, амилен реагируют с двуокисью азота при комнатной температуре со скоростями одного порядка. Во всех случаях реакция имеет первые порядки и по олефину и по двуокиси азота и

\* Величина  $k_0$  здесь уточнена (прежнее значение  $k_0 = 6 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/моль·сек) в связи с исправлением величины давления насыщенного пара двуокиси азота. Используя данные обзора <sup>(2)</sup>, можно заключить, что общее давление насыщенного пара равновесной смеси  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$  при  $0^\circ$  (условия составления рабочей смеси азота и окислов азота в наших опытах)  $\text{NO}_2^0$  равно 282 мм рт. ст. Если учесть степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$  (10,8%), условное парциальное давление мономера  $\text{NO}_2$  при  $0^\circ$  равно 510 мм.

энергию активации 7—8 ккал/моль (некоторые до 4 ккал/моль);  $k=2—50$  см<sup>3</sup>/моль·сек, т. е. величина  $k \approx 10^8$  для реакции амилена с NO<sub>2</sub>, приписываемая авторам (10), не подтверждается. Вслед за присоединением NO<sub>2</sub> к олефину происходит деструкция молекулы последнего. Таким образом, высокие скорости присоединения NO<sub>2</sub> к олефину, на котором завершается реакция, по-видимому, специфичны для бутадиена. Взаимодействие NO<sub>2</sub> с циклогексеном в растворе при комнатной температуре (12) характеризуется более высокой  $A=15$  ккал/моль (также при первых порядках по обоим компонентам); сходные  $A=12,5—18$  ккал/моль наблюдались ранее (13) для реакции C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+NO<sub>2</sub> при 160—280°.

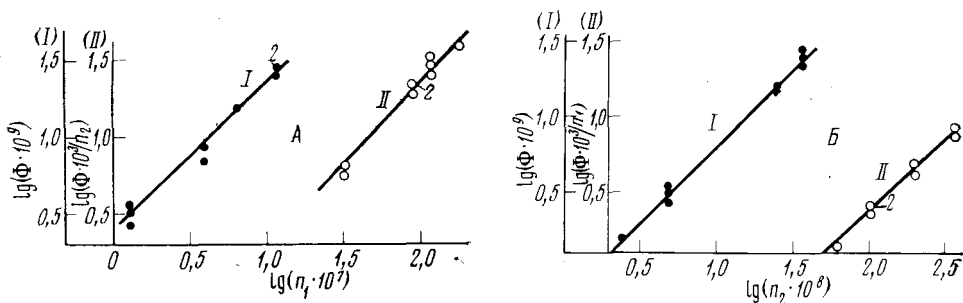


Рис. 1. Определение порядка реакции по углеводороду (А) и по двуокиси азота (Б). I — C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, II — C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Цифрой возле точки здесь и на рис. 2 отмечено число опытов с тождественными результатами

Специфичность кинетики реакции бутадиена дает основания ожидать, что и другие непредельные углеводороды с двумя кратными связями будут характеризоваться склонностью к быстрому взаимодействию с двуокисью азота, приводящему к образованию динитропродукта. Это предположение мы проверяли на реакциях с двумя углеводородами — изопреном (метилбутадиеном) и винилацетиленом, характеризующимися удобными для экспериментирования физико-химическими свойствами. Использовавшийся изопрен содержал 99,21% основного продукта. Главные примеси: метил- и диметилбутены 0,469%, *n*-бутан 0,092%. Винилацетилен содержал 96,8% C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, основные примеси: метилацетилен 2,28%; пропандиен 0,56%; триметилбутен 0,22%; другие углеводороды 0,17%; хроматографическое определение состава обоих углеводородов выполнено Л. А. Мартыновым, которому мы выражаем благодарность.

Методика опытов была сходна с применявшейся ранее (1). Дозированные потоки азота насыщались парами обоих компонентов в сатураторах, термостатированных при 0°, и смешивались после соответствующего дополнительного разбавления азотом. Калибровка реометров для очень малых потоков (<15 см<sup>3</sup>/мин) выполнялась с помощью мыльно-пленочного расходомера (см., например, (14)). Концентрации обоих компонентов проверялись по убыли веса сатураторов, они соответствовали (с точностью до 2—4%, судя по данным (15)) насыщению азотного потока паром каждого из них. При взаимодействии с двуокисью азота в обоих случаях образовывались конденсированные нелетучие продукты, в основном оседавшие на стенках трубчатого реактора и, в незначительной степени, на марлевых фильтрах на выходе из него.

Количество образовавшегося конденсированного продукта, а с ним и степень превращения определялись по приращению веса реактора и фильтров. Время реакции задавалось суммарной скоростью потока, во всех опытах оно имело порядок 1 сек. Изопрен, как и бутадиен, давал красно-бурые вязкие продукты присоединения, винилацетилен — твердые, золотистые, темневшие при нагревании до 130—160°. Продувка азотом реактора, содержащего эти продукты, в течение 15 мин. при 100° для винилаце-

тилена и при 60° для изопрена и такой же скорости газового потока, как и на стадии накопления продукта, не приводила к заметному изменению веса.

Определение элементарного состава продуктов реакции дало следующие средние (для трех измерений) отношения числа грамм-атомов элементов:

а) для изопрена  $[H]/[C]=1,51(1,46-1,56)$ ;  $[O]/[N]=1,92(1,88-1,96)$ ;  $[C]/[N]=2,78(2,65-2,92)$ ;

б) для винилацетилена  $[H]/[C]=1,11(1,02-1,16)$ ;  $[O]/[N]=2,09(1,98-2,23)$ ;  $[C]/[N]=2,05(1,95-2,12)$ .

Оба ряда величин достаточно близки к соответствующим образованию динитропродуктов присоединения (1,60; 2,00; 2,50 и 1,00; 2,00; 2,00). Это позволяет заключить, что вторичная деструкция и углеводорода и двуокиси азота при реакциях присоединения здесь происходит в еще меньшей степени, чем для бутадиена.

Скорость реакции определялась количеством образовавшегося продукта в расчете на динитроолефин. Время взаимодействия и концентрации были таковы, что степень превращения исходных компонентов не превышала 19%, а в большинстве случаев 3—7%. Поэтому текущие концентрации можно считать неизменными, а скорость реакции  $\Phi$  относить к исходному составу. В опытах с изопреном концентрации углеводорода  $n_1$  изменялись в диапазоне  $(1,26-11,4) \cdot 10^{-7}$  мол/см<sup>3</sup>, концентрация двуокиси азота  $n_2 = (2,45-36,6) \cdot 10^{-8}$  мол/см<sup>3</sup>. Для винилацетилена эти интервалы были соответственно равны  $(3,14-17,3) \cdot 10^{-8}$  и  $(6,27-37,3) \cdot 10^{-7}$  мол/см<sup>3</sup>.

Для определения порядков реакции по каждому компоненту  $s_1$  и  $s_2$  в серии опытов измеряли скорость реакции при варьировании концентрации одного из компонентов и приблизительном постоянстве содержания другого. Результаты измерений скорости реакции при комнатной температуре представлены на рис. 1А и Б в логарифмических координатах. Для винилацетилена в каждой серии опытов изменение  $n_1$  сопровождалось небольшим изменением  $n_2$  и наоборот. Скорость реакции мы здесь характеризовали отношением  $\Phi/n_1$  и  $\Phi/n_2$ . Все зависимости  $\lg \Phi - \lg n_1$ ,  $\lg \Phi/n_2$  или  $\lg(\Phi/n_1) - \lg n_2$ ,  $\lg(\Phi/n_2) - \lg n_1$  линейны и соответствуют следующим порядкам реакции:

$$\begin{array}{lll} C_5H_8 & s_1=0,975; & s_2=1,01; \\ C_4H_4 & s_1=1,10, & s_2=1,98. \end{array}$$

Таким образом, можно принимать, что в обоих случаях реакция присоединения двуокиси азота — первого порядка по каждому из компонентов. Это позволяет вычислять значения константы скорости  $k = \Phi/n_1 n_2$  (табл. 1). Как следует из данных табл. 1, величины  $k$  сохраняют хорошее постоянство.

Температурные коэффициенты скорости реакции измерялись для изопрена в диапазоне от 0 до 60°, для винилацетилена — от 0 до 160°. На рис. 2 представлены зависимости констант скорости обеих реакций от обратной температуры. В отличие от бутадиена, винилацетилен дает достаточно стабильные во всем указанном диапазоне температур продукты присоединения двуокиси азота, температурный коэффициент константы скорости остается постоянным. Угловые коэффициенты прямых рис. 2 соответствуют следующим значениям энергии активации: для изопрена  $A=2,1$  ккал/моль, для винилацетилена  $A=3,4$  ккал/моль. Найденные по графикам значения

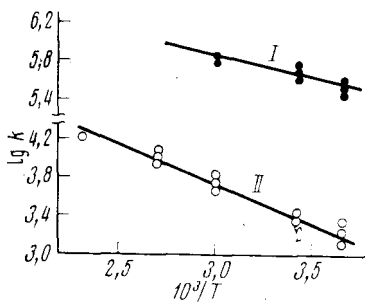


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры: I —  $C_5H_8$ , II —  $C_4H_4$

Константы скорости реакций присоединения  $C_5H_8 + NO_2$ ,  $C_4H_4 + NO_2$  при  $20^\circ$ 

Изопрен				Винилэтилен			
$n_1 \cdot 10^7$ , мол/см <sup>3</sup>	$n_2 \cdot 10^8$ , мол/см <sup>3</sup>	$\Phi \cdot 10^8$ , мол см <sup>3</sup> ·сек	$k \cdot 10^{-5}$ , см <sup>3</sup> моль·сек	$n_1 \cdot 10^8$ , мол/см <sup>3</sup>	$n_2 \cdot 10^7$ , мол/см <sup>3</sup>	$\Phi \cdot 10^3$ , мол см <sup>3</sup> ·сек	$k \cdot 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> моль·сек
1,26	2,45	1,57	5,13	3,14	12,7	7,28	1,83
1,26	4,90	2,70	4,36			8,25	2,07
		3,30	5,33	7,65	37,3	61,4	2,12
		3,42	5,52			63,4	2,22
1,26	24,5	14,5	4,72	8,23	20,1	34,4	2,07
		15,7	5,10			41,4	2,50
1,26	36,6	22,2	4,82	8,63	10,5	20,3	2,23
		24,8	5,38			20,3	2,23
		27,0	5,85			21,6	2,38
3,79	4,90	6,69	3,58	10,3	6,27	14,6	2,27
		8,75	4,70				
6,33	4,90	15,9	5,82	11,4	9,20	22,8	2,17
						26,7	2,54
11,4	4,30	26,9	6,28			29,0	2,76
		27,0	6,32	17,3	8,33	33,4	2,32
		29,3	7,00				

предэкспонент констант скорости  $k_0 = 1,7 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/моль·сек для изопрена и  $8,8 \cdot 10^8$  см<sup>3</sup>/моль·сек для винилэтилена; они меньше, чем для бутадиена, в 2,8 и 55 раз соответственно.

Полученные результаты подтверждают, что углеводороды с двумя кратными связями характеризуются особо высокой активностью в реакциях квазирадикального присоединения, чем существенно отличаются от других непредельных соединений. Эти реакции протекают в весьма малых значениях энергии активации — не более 3—3,5 ккал/моль — при достаточно больших абсолютных значениях константы скорости. Кинетические параметры значительно не различаются между собой для различных углеводородов с парой кратных связей. В отличие от моноклефинов, в процессе здесь не сопровождается в большой степени вторичным расходом продуктов присоединения двоекиси азота. Впоследствии это может оказаться существенным в случае использования этих реакций для получения различных динитропродуктов. Такой метод открывает возможности введения дополнительных групп в молекулу динитропроизводного, если учесть, что продукт присоединения двоекиси азота к углеводороду сохраняет по крайней мере одну кратную связь.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова  
Академии наук СССР  
Казань

Поступило  
17 XI 1974

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Розловский, В. А. Грязнов, ДАН, т. 195, 133 (1970). <sup>2</sup> Г. Г. Кулишов, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн., № 3, 53 (1967). <sup>3</sup> А. Н. Розловский, В. А. Грязнов, Кинетика и катализ, т. 13, 215 (1972). <sup>4</sup> S. Jaffe, J. Keith, J. Chem. Phys., v. 48, 2805 (1968). <sup>5</sup> Н. Н. Михайловская, А. Н. Розловский, К. С. Степанова, ДАН, т. 184, 608 (1969). <sup>6</sup> В. А. Лишевский, В. М. Ужинов, Г. Б. Сергеев, ДАН, т. 142, 4116 (1962). <sup>7</sup> C. W. Jordan, A. L. Ward, W. H. Falweiler, Ind. Eng. Chem., v. 23, 947 (1934). <sup>8</sup> N. Levy, C. W. Scaif, J. Chem. Soc., 1946, 1093. <sup>9</sup> P. H. Leighton, Photochemistry of Air Pollution, 1961. <sup>10</sup> H. W. Ford, N. Endow, J. Chem. Phys., v. 27, 1156, 1277 (1957). <sup>11</sup> S. Jaffe, In: Chemical Reactions in Urban Atmospheres, 1971, p. 103. <sup>12</sup> Г. Б. Сергеев, А. Н. Левинов, В. Г. Гарбузов, Кинетика и катализ, т. 14, 1394 (1973). <sup>13</sup> T. L. Cottrell, T. E. Graham, J. Chem. Soc., 1953, 556; 1954, 3644. <sup>14</sup> К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, 1967. <sup>15</sup> Д. Р. Стрэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.