

УДК 547.564.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. БОГУСЛАВСКАЯ, Г. Ф. МАРТЬЯНОВА, О. Е. ЯКИМЧЕНКО,
Б. Л. КОРСУНСКИЙ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ Э. П. Р.

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 21 X 1974)

Изучение реакций разложения нитросоединений представляет большой теоретический и практический интерес и ведется широким кругом исследователей, однако четкие данные о механизме таких реакций в настоящее время отсутствуют. Наибольшую информацию можно получить, проводя параллельное изучение кинетики брутто-разложения и кинетики превращения активных промежуточных частиц. В данной работе одновременно следили за кинетикой газовой выделения при термическом разложении пикриновой кислоты и за образованием и гибелью активных радикалов, регистрируемых методом э.п.р. Анализ полученных результатов позволил установить строение радикалов и их роль в автокаталитическом разложении пикриновой кислоты.

Из литературы (¹, ²) было известно, что при нагревании ароматических нитросоединений возникают сигналы э.п.р. Строение парамагнитных частиц и их роль в термическом разложении не выяснялась. В предварительных опытах мы исследовали несколько ароматических нитросоединений (орто- и мета-нитроанилин, орто- и пара-нитробензальдегид, орто-нитрофенол, мета-динитробензол; 2,6-динитрофенол; 2,4,6-тринитроанизол; 2,4,6-тринитротолуол и др.). Наиболее интенсивные и воспроизводимые сигналы э.п.р. были получены в случае пикриновой кислоты, которая и была избрана объектом более детального исследования.

Опыты проводились на спектрометре э.п.р.-20 ИХФ АН СССР (³), обладающем достаточно высокой чувствительностью при работе с расплавами, нагретыми до высоких (200°С и более) температур. Тонкостенные кварцевые ампулы с пикриновой кислотой (~100 мг) обогревались потоком подогретого воздуха непосредственно в резонаторе спектрометра. Температура образца контролировалась термопарой. Спектры э.п.р. регистрировались как в атмосфере воздуха, так и в откачанных ампулах. В обоих случаях результаты были идентичны. Поскольку опыты в вакууме осложнялись выделением из исследуемого вещества пузырьков газов, затрудняющих регистрацию спектров э.п.р., большинство экспериментов проведено на воздухе.

Пикриновую кислоту предварительно дважды перекристаллизовывали из смеси дихлорэтана с CCl_4 . Температура плавления пикриновой кислоты, использованной в экспериментах, составляла 121–122°. Кинетику термического разложения по газовой выделению изучали манометрическим методом с помощью стеклянных мембранных манометров Бурдона. Опыты проводились в эвакуированных стеклянных сосудах объемом ~10 мл.

Через некоторое время после помещения образца в нагретый резонатор спектрометра регистрировался сигнал э.п.р. (рис. 1) — триплет с отношением интенсивностей компонент приблизительно 1:1:1 и расщеплением 30 э. Аналогичный сигнал при нагревании пикриновой кислоты наблюдали авторы работы (²). Концентрация парамагнитных частиц в образце приблизительно равна 10^{16} – 10^{17} частиц/г.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения концентрации па-

рамагнитных частиц и газовыделения при термическом разложении пикриновой кислоты. Видно, что после индукционного периода ($\tau \sim 5$ мин. при $T = 210^\circ$; $\tau = 15$ мин. при $T = 200^\circ$ и $\tau = 30$ мин. при $T = 190^\circ$ C) устанавливается стационарная концентрация радикалов и постоянная скорость газовыделения. Затем концентрация радикалов и скорость реакции резко падают. Интересно, что по крайней мере при высоких температурах, несмотря на сложную зависимость от времени, скорость газовыделения всегда пропорциональна концентрации радикалов. Это дает основание полагать, что обра-

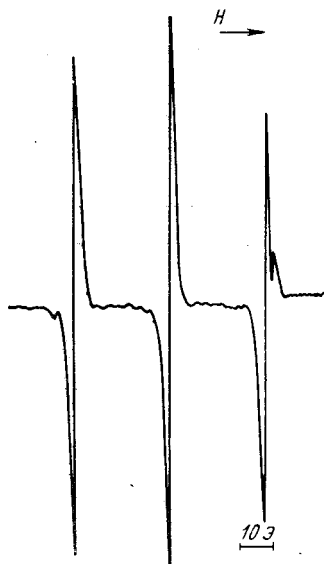


Рис. 1

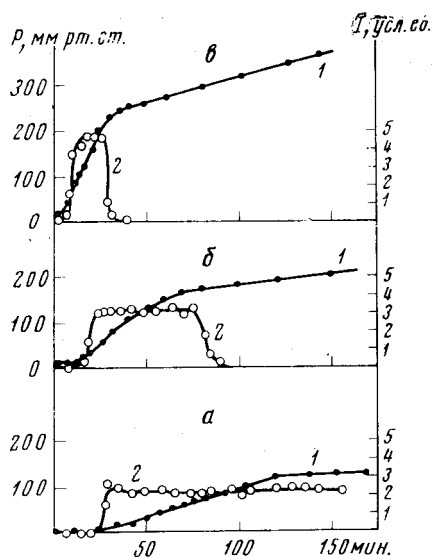


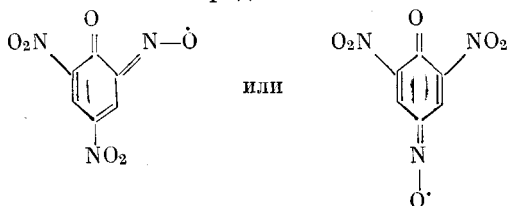
Рис. 2

Рис. 1. Спектр э.п.р. промежуточного продукта термического разложения пикриновой кислоты

Рис. 2. Кинетика термического разложения пикриновой кислоты: а — 290° ; б — 200° ; в — 210° C. 1 — кинетика газовыделения (давление газа в мм. рт. ст.); 2 — кинетика изменения концентрации парамагнитных частиц (интенсивность сигнала э.п.р. в условных единицах)

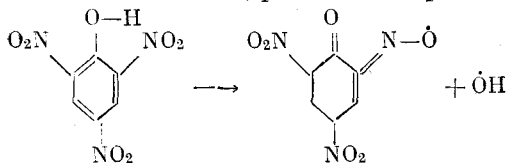
зование промежуточных свободных радикалов, регистрируемых методом э.п.р., является причиной автоускорения реакции. Наблюдаемое затем резкое падение концентрации радикалов и скорости разложения не связано с расходом какого-либо реагента, поскольку стационарная концентрация радикалов не меняется и свидетельствует о протекании другого автокаталитического процесса, приводящего к накоплению ингибитора радикалов. Природа этого ингибитора, так же как и детальный механизм разложения, требуют дальнейшего изучения.

Некоторые сведения о возможном механизме реакции можно почерпнуть из расшифровки строения промежуточных радикалов. Структура приведенного выше спектра э.п.р. и величина константы с.т.с. (30 э) позволяют отнести спектр к пминоксильным радикалам типа:



спектры э.п.р. подобных радикалов, полученных совершенно в других системах, имеют сходные параметры (⁴, ⁵). Дать однозначную трактовку ме-

механизма образования радикалов при термическом разложении в настоящее время затруднительно. Первый из них может получаться на начальных стадиях в результате внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной и орто-нитрогруппы с отщеплением гидроксильного радикала:



Однако полная схема процесса должна быть значительно сложнее, с тем чтобы объяснить автокаталитические явления при образовании и гибели радикалов.

Авторы выражают благодарность Г. М. Назину за помощь в обсуждении результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3531 (1965). ² J. Hara, S. Kamei, H. Osa-
sa, J. Ind. Exp. Soc. Japan, v. 34, 253 (1973). ³ Б. В. Ожерельев, Д. Б. Резинкин
и др., Достижения и проблемы радиоспектроскопии (Тез. докл. симпозиума), Л., 1973.
⁴ W. B. Fox, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A, 1966, 1503. ⁵ А. Л. Вучаченко, А. М.
Вассерман, Стабильные радикалы, М., 1973, стр. 199.