

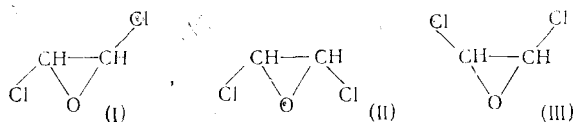
А. И. ЧЕРНЯВСКИЙ, В. А. ПОЛУЭКТОВ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ ДИХЛОРЭТИЛЕНОВ

(Представлено академиком И. В. Петрановым-Соколовым 11 XII 1974)

Окисление цис- и транс-дихлорэтиленов до настоящего времени не изучалось. Симметричные дихлорэтилены являются переходными соединениями в ряду хлорзамещенных этиленов от хлористого винила до тетрахлорэтилена. Хлористый винил и винилиден легко вступают в реакцию полимеризации, а склонность к полимеризации у три- и тетрахлорэтиленов отсутствует. Симметричные дихлорэтилены склонны к полимеризации в слабой степени. Большое различие у членов ряда в реакционной способности по отношению к реакции полимеризации должно проявиться и в процессе окисления, поскольку одной из первичных реакций при окислении галоидзамещенных этиленов является образование полиперексного радикала путем сополимеризации исходного мономера и кислорода. Кинетика и механизм окисления три- и тетрахлорэтиленов изучены в ^(1, 2). Окисление хлористого винила и винилидена практически не изучено; не изучалось также окисление и симметричных дихлорэтиленов.

Симметричные дихлорэтилены являются удобными объектами для изучения процесса окисления и вскрытия тонких деталей механизма окисления соединений с сопряженными двойными связями, к которым принадлежат хлорзамещенные этилены. Окисление изомеров 1,2-дихлорэтилена проводили в интервале температур 60—120°С и давлений 2—24 ата. Реакцию инициировали гамма-квантами Co^{60} . Для окисления использовали реактор из стекла молибден, диаметром 3,5 м и высотой 8 см, в который загружали 35 мл исходного дихлорэтилена. Кислород или смесь кислорода и аргона подавали снизу через распылитель из пористого стекла. Реактор помещали в стальной автоклав, который в нижней части имел электроподогреватель, а в верхней части — холодильник, охлаждавшийся твердой углекислотой. Продукты окисления выделяли и анализировали хроматографически. Основными продуктами реакции являются две изомерные окиси 1,2-дихлорэтилена с температурами кипения 81° и около 112°. Спектры поглощения в инфракрасной области показали, что для обоих веществ имеются полосы поглощения, характерные для окисной группы; для окиси с температурой кипения 81° 1270; 1278; 1360 и 1370 см^{-1} ; для второй окиси 1295; 1302; 1350 и 1360 см^{-1} . В масс-спектрах этих веществ имеются две линии, принадлежащие материнским ионам с массами 112 и 114, что соответствует брутто-формуле $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O})^+$. По этой формуле можно написать три структурные формулы веществ:



Если во всех трех веществах, как и в окиси этилена, атомы лежат в одной плоскости и дипольный момент окисного кольца по величине близок к дипольному моменту молекулы окиси этилена, то легко оценить дипольный

момент этих окисей. Дипольный момент окиси, имеющей структурную формулу (I), будет около 1,8—2,0 D, формулу (II) 3,0—3,5 D, для (III) значение близко к 0. Для окиси дихлорэтилена с температурой кипения 81° была измерена статистическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s^{20} = 4,41$ при 20°, $n_{20}^d = 1,440$ и плотность 1,4205 г/см³ при 20°. Рассчитанный по формуле Онзагера дипольный момент оказался равным 1,98 D, что соответствует структурной формуле (I). Окись 1,2-дихлорэтилена с температурой кипения 112° сравнительно неустойчива, ее дипольный момент

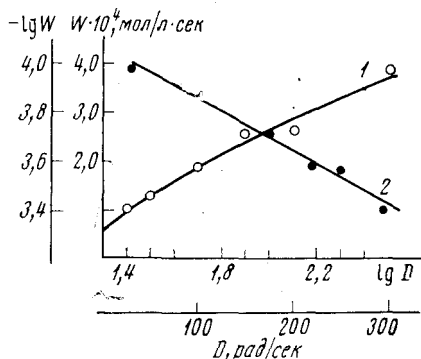


Рис. 1

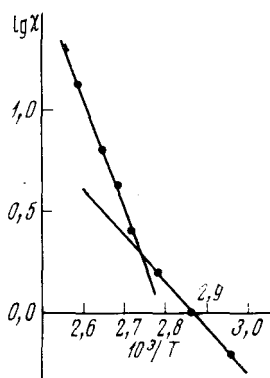


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции от мощности дозы (1) и логарифма скорости реакции от логарифма мощности дозы (2)

Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента трансформации кинетических кривых от обратной температуры

был оценен хроматографически на колонке с неподвижной фазой, имеющей достаточно большой дипольный момент. В качестве неподвижной фазы был использован трикрезилфосфат ($\mu = 2,8$ D). Значение дипольного момента этой окиси находится в пределах 2,5—3,5 D, что соответствует структурной формуле (II). Окиси дихлорэтилена с дипольным моментом, близким к нулю, которая соответствовала бы структурной формуле (III), в продуктах реакции не было обнаружено. При окислении каждого из изомеров 1,2-дихлорэтилена преимущественно образуется транс-окись. Отношение транс-к цис-окиси в продуктах реакции близко к 7,5 : 1.

На рис. 1 приведена зависимость скорости окисления цис-1,2-дихлорэтилена от мощности дозы (1) при температуре 95° и давлении пропускаемого кислорода 13,5 ата. Тангенс угла наклона прямой 2 составляет 0,47, что соответствует квадратичному обрыву цепи. Длина цепи при мощности дозы 100 рад/сек около 300. При мощности дозы, равной нулю, скорость реакции не равна нулю, т. е. имеет место термическое окисление, протекающее с небольшой скоростью. Была изучена зависимость скорости окисления от температуры при мощности дозы 165 рад/сек и давлении 6 ата. На рис. 2 представлена зависимость логарифма коэффициента трансформации кинетических кривых от обратной температуры. Прямая имеет излом около 95°. Эффективная энергия активации для температуры выше 95° составляет $23 \pm 0,5$ ккал/моль и соответствует эффективной энергии активации термического окисления, а для температуры ниже 95° составляет $12 \pm 0,5$ ккал/моль и соответствует эффективной энергии активации инициированного радиацией окисления. При низких температурах и радиационном инициировании реакции энергия активации стадии зарождения цепи равна нулю, и, следовательно, найденное значение эффективной энергии активации близко к значению энергии активации стадии продолжения цепи при условии, что энергия активации обрыва цепи близка к нулю. Из полученных данных легко найти энергию активации стадии термического за-

рождения цепей. При квадратичном обрыве цепи между энергиями активации элементарных стадий цепного процесса справедливо соотношение

$$1/2 E_3 + E_n - 1/2 E_0 = E_{эф}. \quad (1)$$

$E_{эф}$ — измеряемая эффективная энергия активации; E_3 — энергия активации термического зарождения цепей, E_n — энергия активации продолжения цепи, E_0 — энергия активации обрыва цепи. Отсюда

$$E_3 = 2[E_{эф} - (E_n - 1/2 E_0)] = (23 - 12) \cdot 2 = 22 \text{ ккал/моль.}$$

На рис. 3 приведена зависимость скорости реакции от давления при разных температурах и мощности дозы 165 рад/сек. Эта зависимость была измерена при протекании процесса в кинетической области. Так процесс протекает в кинетическом режиме при мощности дозы 165 рад/сек, скорости пропускания кислорода 60 см³/мин, давлении 2 ата и температуре 115°. Такая скорость

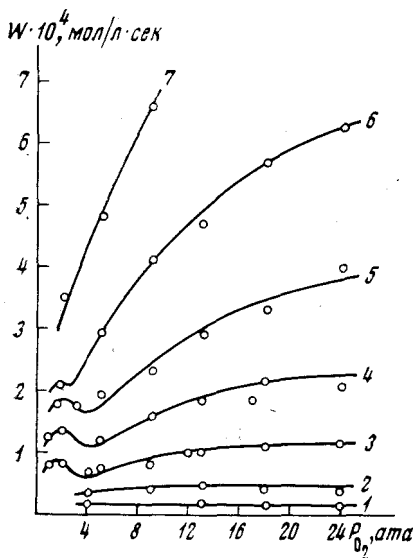


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от давления кислорода при разных температурах и постоянной мощности дозы 165 рад/сек. 1 — при температуре 65°, 2 — 75°, 3 — 85°, 4 — 95°, 5 — 100°, 6 — 105°, 7 — при 115°

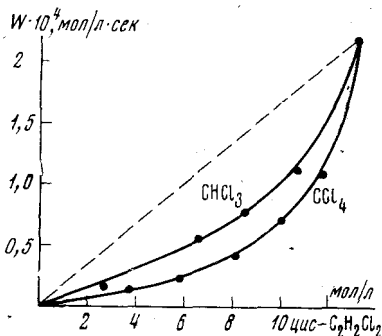


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости реакции от концентрации цис-1,2-дихлорэтилена в различных растворителях

пропускания кислорода поддерживалась при более низких температурах и более высоких давлениях. Из рисунка видно, что в интервале температур 85—105° и давлений 2—4 ата наблюдаются небольшие максимумы. Зависимость скорости реакции от давления кислорода нелинейная, что указывает на наличие перекрестного обрыва цепей. Чем выше температура, тем больше давление кислорода, при котором скорость реакции уже не зависит от давления кислорода. Как известно, область, где скорость реакции не зависит от давления (концентрации) кислорода, проявляется при преимущественном обрыве цепей на перекисных радикалах MO_2 . Была измерена зависимость скорости реакции от концентрации цис-1,2-дихлорэтилена при температуре 95°, мощности дозы 210 рад/сек и давлении кислорода 13,5 ата (рис. 4). В качестве инертных растворителей, практически не окисляющихся при этих условиях, были выбраны четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан, циклогексан. Оказалось, что скорость реакции в этих растворителях возрастает нелинейно при увеличении концентрации дихлорэтилена. Такая зависимость, по-видимому, может быть объяснена протеканием, наряду с реакцией окисления, реакции теломеризации 1,2-дихлорэтилена с соответствующим растворителем, что будет проверено позже.

Нами изучалось также окисление и транс-1,2-дихлорэтилена. При тер-

мическом окислении транс-1,2-дихлорэтилена при давлении кислорода 9 ата в интервале температур 75—125° эффективная энергия активации оказалась равной $16 \pm 0,5$ ккал/моль, т. е. транс-1,2-дихлорэтилен окисляется значительно легче, чем цис-1,2-дихлорэтилен.

Филиал научно-исследовательского
Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступило
24 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Полуэктов, Ю. Я. Мехрюшев, ЖФХ, т. 45, № 9, 2335 (1971). ² И. В. Добров, В. А. Полуэктов, Кинетика и катализ, т. 14, № 3, 557 (1973).