

ХИМИЯ

Л. И. БЕРЕНЦ и А. В. ФРОСТ

**ВЛИЯНИЕ ИОДАЛКИЛОВ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА  
ЦИКЛОГЕКСАНА***(Представлено академиком С. С. Наметкиным 11 VII 1939)*

В работах Джонса и Огга<sup>(5,8)</sup> и других [см. (4) и стр. 129 (3)] показано, что галоидалкилы при термическом распаде образуют в качестве промежуточных ступеней свободные радикалы:



С точки зрения развитой Фростом<sup>(6)</sup> теории, различные радикалы должны обладать неодинаковой реакционной способностью. Поставив перед собой задачей изучить ускоряющее действие различных радикалов на распад углеводородов, мы решили использовать галоидалкилы в качестве источника радикалов. В качестве объекта для изучения действия радикалов выбран циклогексан—углеводород, распадающийся очень медленно<sup>(7)</sup>, термический распад которого, согласно теории Райса, протекает без развития цепей, так как расщепление кольца приводит к образованию двухвалентных радикалов. Поэтому действие радикалов на циклогексан должно быть наиболее заметным.

Опыты ставились проточным методом при атмосферном давлении. В качестве реактора служила спиральная кварцевая трубка, погруженная в свинцовый термостат. Циклогексан или растворы галоидалкилов в циклогексане подавались с постоянной скоростью из бюретки в испаритель, откуда пары попадали в реактор. Выходящие из реактора пары охлаждались и конденсировались. Газ собирался в газометр. По скорости газообразования судили о величине распада. Опыты ставились при 580 и 600° при времени пребывания паров в реакторе около 11 сек. В этих условиях время практически полного распада галоидалкилов [см. (4, 5, 8)] составляет доли секунды, тогда как циклогексан распадается всего на 1—2%.

Так как работа Гиншельвуда и Баирстова<sup>(1,2)</sup> указывала, что иод действует ускоряюще на распад гексана, то для сравнения были поставлены опыты по установлению влияния иода на распад циклогексана.

Полученные результаты приведены в табл. 1. Из приведенных результатов видно, что иодалкилы действуют на распад циклогексана много сильнее, чем добавка иода. Интересно отметить также, что при увеличении добавки иода вначале происходит быстрое увеличение скорости распада. Увеличение же добавки иода выше, чем на 0.20% вызывает падение скорости распада.

Таблица 1

№ опыта	$t = 580^\circ \text{C}; \tau \approx 11 \text{ сек.}$		$t = 600^\circ \text{C}; \tau \approx 13 \text{ сек.}$								
	Добавка	М % добав-ки	Выделилось газа				№ опыта	М % до-бав-ки	а.	б	в
			а <sup>(4)</sup>	б <sup>(5)</sup>	в <sup>(6)</sup>	бром. число жид. пр.					
28	I <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	0.0029	4.17	0.17	—	3.1	—	—	—	—	
34 <sup>0</sup>	I <sub>2</sub>	0.0033	2.0	1.0	—	4.6	—	—	—	—	
35	I <sub>2</sub>	0.033	5.5	4.5	(136)	8.0	—	—	—	—	
34	I <sub>2</sub>	0.17	7.8	6.7	39.4	12.6	—	—	—	—	
33а	I <sub>2</sub>	0.34	4.5	3.5	10.3	8.56	—	—	—	—	
536	I <sub>2</sub>	0.34	4.8	3.8	11.2		—	—	—	—	—
31а	I <sub>2</sub>	0.9	2.5	1.5	1.6	6.5	—	—	—	—	
316	I <sub>2</sub>	0.9	2.7	1.7	1.9		—	—	—	—	—
5	Нет	0.0	1.01	—	—	—	18	0.00	1.5	—	
30	Нет	0.0	1.00	—	—	—	—	—	—	—	
10	CH <sub>3</sub> I <sup>(2)</sup>	1.76	10.6	9.6	5.5	—	21	1.69	16.5	15 8.9	
29	CH <sub>3</sub> I	0.89	9.7	8.6	9.7	—	—	—	—	—	
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	1.33	5.6	4.6	3.5	—	20	1.33	11.4	9.9 7.5	
27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0.75	4.8	3.8	5.1	—	—	—	—	—	
23а	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> I	0.90	7.2	6.2	6.9	—	16	1.19	11.3	9.8 8.2	
236	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> I	0.90	7.0	6.0	6.7	—	—	—	—	—	
26	CH <sub>3</sub> ·CH·I·CH <sub>3</sub>	0.91	6.4	5.4	5.6	—	—	—	—	—	
36	CH <sub>3</sub> I + Na <sup>(3)</sup>	0.89	16.4	15.4	17.3	—	—	—	—	—	
38	Na <sup>(3)</sup>	—	7.9	6.9	—	—	—	—	—	—	

Согласно<sup>(6)</sup> скорость взаимодействия радикалов с органическими молекулами должна падать в ряду: метил, этил, вторичный пропил, третичный бутил. Первичный пропил, распадающийся на метил и этилен, должен поэтому оказывать действие, превышающее действие вторичного пропила; первичный нормальный бутил, распадающийся на этил и этилен, должен действовать несколько медленнее этильного радикала; первичный изобутил, распадающийся на метил и пропилен, должен действовать быстрее, нежели первичный бутил.

Опыт показывает, что действие галоидалкилов не подтверждает полностью предсказаний теории Фроста. Так, иодистый этил оказывает несколько меньшее действие, нежели равная добавка вторичного иодпропила. В остальных случаях наблюдающиеся соотношения подтверждают выводы из теории. Так, иодметил оказывает наиболее сильное действие из всех испытанных иодалкилов и вторичный иодпропил оказывает меньшее влияние, нежели первичный иодпропил.

Исследование продолжается в направлении уточнения полученных данных и изучения влияния иодбутилов на распад циклогексана.

<sup>(1)</sup> В опытах с добавками иода процент рассчитан по формуле  $\frac{\text{г иода}}{\text{г иода}} \cdot 100$

<sup>(2)</sup> В опытах с добавками иодалкилов процент рассчитан по формуле  $\frac{127 \text{ (молициклогексана)}}{\text{г R} \cdot \text{I}} \cdot 100$

мол. вес. RI (молициклогексана)

<sup>(3)</sup> Натрий вводился непосредственно в змеевик, в количестве 3 г.

<sup>(4)</sup> Общее количество в мол. % к циклогексану.

<sup>(5)</sup> Избыток газа, вызванный добавкой, в мол. % к циклогексану.

<sup>(6)</sup> Число мол. газа, выделившихся под влиянием добавки и отнесенных на моль добавки = б/д.

Интересно отметить, что попытка увеличить концентрацию радикалов введением натрия в зону распада смеси циклогексана с подметилом показала, что натрий каталитически действует на распад циклогексана и его действие складывается приблизительно аддитивно с действием подметила (см. опыты № 10, 29, 36 и 38).

Из изложенного видно, что проведенная работа установила каталитическое действие подалкилов на распад циклогексана.

Институт горючих ископаемых  
Академии Наук СССР

Поступило  
21 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Bairstow, C. N. Hinshelwood. Jour. Chem. Soc. (London) 1155, (1933.) <sup>2</sup> C. N. Hinshelwood, Jour. Chem. Soc. (London) 1111 (1935). <sup>3</sup> Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, стр.151 и 155 (1937). <sup>4</sup> E. W. R. Steacie, R. D. Mc. Donald, Canadian Jour. of Reserch, **10**, 591 (1934). <sup>5</sup> R. A. Ogg, Jour. Amer. Chem. Soc. **56**, 526 (1934). <sup>6</sup> A. V. Frost, II Congr. mondial du petrole 2, sect. 2. **175** (1937); C. A. **33**, 843 (1939). <sup>7</sup> А. И. Динцес, Успехи Химии, **4**, 936 (1934). <sup>8</sup> I. L. Jones, R. A. Ogg, Jour. Am. Chem. Soc. **59** (1931, 1939, 1937).