

В. Л. ВАЙСЕР

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

(Представлено академиком А. В. Гопчиевым 20 VI 1949)

Развитие теории цепных реакций за последние 15—20 лет обязано, в первую очередь, советским ученым Н. Н. Семенову, С. С. Медведеву, В. Н. Кондратьеву и др.

Целью нашей работы по окислению циклогексена было выяснить механизм цепной реакции, характерный для большинства реакций медленного окисления органических соединений. При этом особое значение придавалось выяснению роли промежуточных соединений — перекисей, обуславливающих автокаталитический характер реакции.

Экспериментальная часть

Для изучения кинетики окисления циклогексена мы пользовались двумя параметрами: количеством поглощенного кислорода и количе-

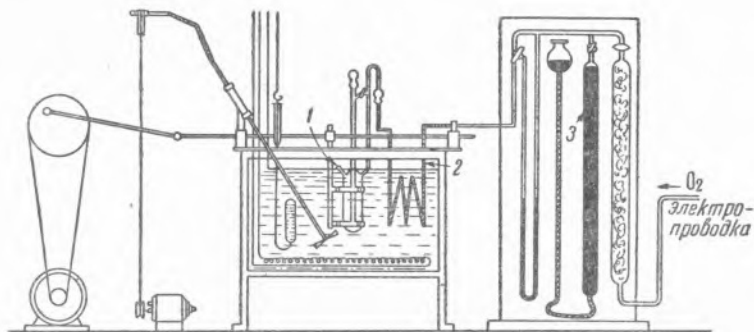


Рис. 1. Схема установки медленного окисления циклогексена

ством образовавшейся перекиси, выраженных в см³ кислорода на 10 г циклогексена.

Исследование кинетики окисления проводилось на следующей установке (рис. 1). Реактор, стеклянный сосуд, помещен в термостат. Кислород подается в реактор через медный капилляр (спираль 2), соединенный с бюреткой 3 в 50 см³. Спираль прикреплена с одной стороны к термостату, а с другой — к штанге, приводимой в движение мотором. В реакционный сосуд через отверстие 1 подается пипеткой предварительно взвешенная для реакции жидкость. Через каждые 20 мин. определяется количество израсходованного кислорода. Пробы из реакционного сосуда для анализа брались через каждые 2 часа.

Окисление чистого циклогексена проходит крайне медленно и в продолжение первых 80 мин. расход кислорода недоступен измерению. Только в дальнейшем скорость увеличивается, каждый опыт длится 10—12 час. Все числа расхода кислорода в течение

20 мин. приводятся к нормальным условиям (760 мм, 0°) и к 10 г циклогексена.

Из опытов видно медленное развитие реакции окисления чистого циклогексена за 10 час. расходуется в среднем 70,4 см³ O₂. Также медленно повышается скорость реакции.

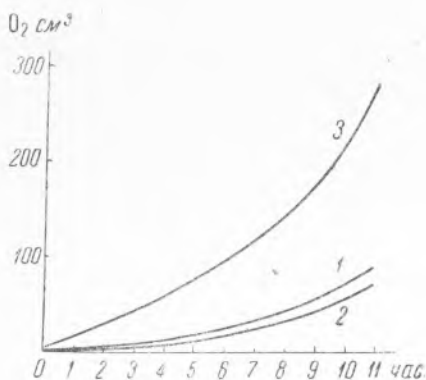


Рис. 2. Окисление циклогексена, $t = 65^\circ$. 1 — чистый циклогексен; 2 — чистый циклогексен + 12 см³ O₂-перекиси тетралина; 3 — чистый циклогексен + 40 см³ O-перекиси тетралина

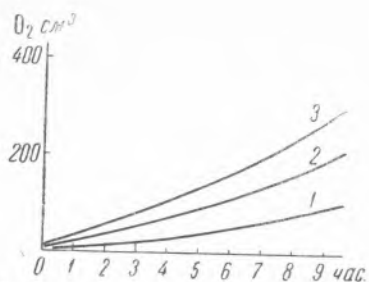


Рис. 3. Окисление циклогексена, $t = 65^\circ$. 1 — чистый циклогексен; 2 — чистый циклогексен + 18 см³ O₂-перекиси циклогексена; 3 — чистый циклогексен + 28 см³ O₂-перекиси циклогексена

В дальнейшем выяснилось влияние различных перекисей на реакцию окисления циклогексена, а именно: перекиси тетралина (рис. 2), перекиси бензоила, перекиси циклогексена (рис. 3, 4), а также исследовалось влияние продуктов распада перекиси циклогексена на скорость реакции.

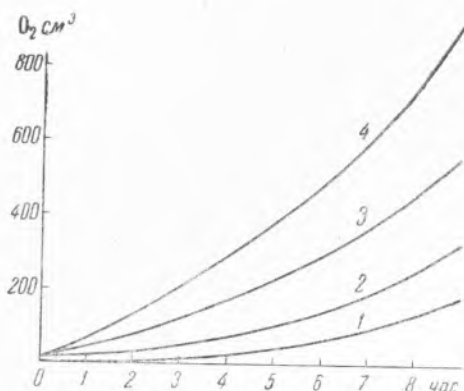


Рис. 4. Окисление циклогексена при различных температурах. 1 — чистый циклогексен + 8 см³ O₂-перекиси бензоила, $t = 55^\circ$; 2 — то же, $t = 60^\circ$; 3 — то же, $t = 65^\circ$; 4 — то же, $t = 70^\circ$

Теоретическая часть

Сущность классической теории окислительных процессов, созданной советским академиком А. Н. Бахом, заключается в том, что все тела, способные к окислению, в присутствии кислорода присоединяют молекулу O₂, образуя более или менее устойчивые перекиси. Образование перекисных соединений при окислении констатировано многими исследователями, подтверждающими на все большем и большем числе фактов пероксидную теорию А. Н. Баха, созданную им более полувека тому назад.

Дальнейшим развитием этой теории является то, что реакция окисления проходит за счет активации молекулы окисляющегося вещества, а не кислорода, и что образующаяся перекись, накапливаясь в процессе реакции, сама служит источником образования новых активных центров, обуславливающих автокаталитическое развитие реакции. Аналогично и при окислении циклогексена мы наблюдаем увеличение перекисных соединений, увеличение скорости реакции без изменения концентрации кислорода.

Форма кривых, выражающих зависимость поглощенного кислорода от времени, показывает, что окисление циклогексена протекает с все возрастающей скоростью. Это нарастание, несомненно, связано с накоплением перекисных соединений, распад которых является источником возникновения вторичных цепей.

Из теории цепных реакций известно, что скорость реакции при стационарном режиме пропорциональна концентрации образующихся в процессе реакции активных частиц n , а при постоянстве концентрации кислорода и циклогексена общая скорость $w = \alpha n$.

Опираясь на величины: $[P]$ — концентрация образующейся перекиси, и $[B]$ — концентрация продуктов распада перекиси, мы приходим к формуле:

$$w = \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 x}{1 + k_2 x},$$

где x — количество поглощенного кислорода $[O_2]$.

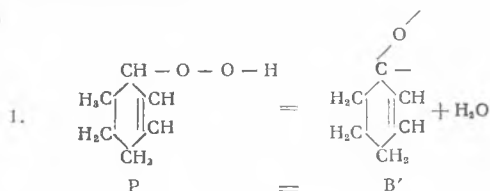
Если к циклогексену добавлено некоторое количество перекиси a , то скорость окисления может быть представлена уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(x + a)}{1 + k_2(x + a)}.$$

Уравнения эти после интегрирования дают возможность определять k_1 и k_2 в различных условиях опыта. Расчеты по этим формулам проведены по всем опытам, и полученные данные относительно хорошо совпадают с данными эксперимента.

Кинетика и конкретный механизм реакции

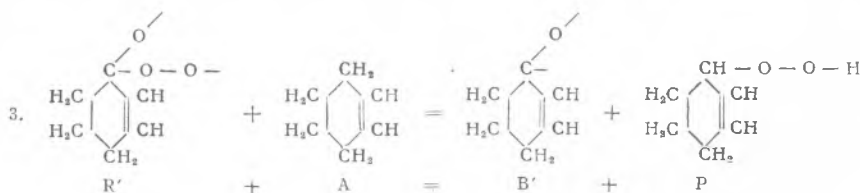
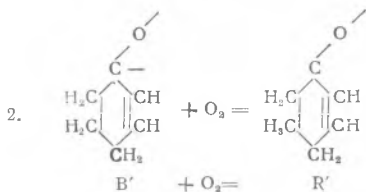
Основной процесс может быть определен следующим образом, исходя из анализа продуктов распада перекиси циклогексена, коими являются циклогексенон и вода:



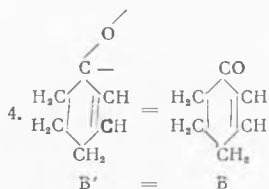
Распадаясь, молекула перекиси передает часть избыточной энергии молекуле циклогексенона B' (активная молекула циклогексенона).

Активная форма молекулы циклогексенона, сталкиваясь с молекулой кислорода, образует активный радикал R' (неустойчивая форма перекиси) (2).

Сталкиваясь с исходным продуктом, радикал превращается в активную форму кетона и устойчивую перекись циклогексена. Вот этот „возврат“ перекиси и является дополнительным кинетическим фактором, обеспечивающим автокатализаторность всего процесса:



Активная формула молекулы циклогексенона В' может дезактивироваться в результате соударений со стенками сосуда или в результате столкновения двух молекул.

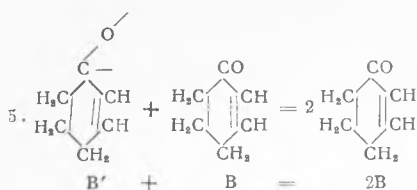


Решая эти 5 уравнений методом стационарных состояний (в условиях равновесия), получаем:

$$\frac{dB'}{dt} = k_1[P] - k_2[B'] [O_2] + k_3[R'] [A] - k_4[B'] - k_5[B'] [B] = 0. \quad (1)$$

$$\frac{dR'}{dt} = k_2[B'] [O_2] - k_3[R'] [A] = 0;$$

$$R' = \frac{k_2[B'] [O_2]}{k_3[A]}.$$



Вставляя это значение R' в уравнение (1), получаем значение для [B']:

$$[B'] = \frac{k_1[P]}{k_4 + k_5[B]},$$

а скорость

$$w = \frac{dO_2}{dt} = k_2[B'] [O_2] = \frac{k_1 k_2 [P] [O_2]}{k_4 + k_5[B]}.$$

Так как количество образовавшихся продуктов распада перекиси циклогексена В является, как выяснено, линейной функцией количества поглощенного кислорода:

$$[B] = \alpha [O_2] - \beta,$$

то

$$w = \frac{k_1 k_2 [P] [O_2]}{1 + \frac{\alpha k_5 [O_2]}{k_4 - k_5 \beta}} = \frac{k_1 x}{1 + k_2 x}.$$

Таким образом, полученная из рассмотрения конкретных условий отдельных элементарных актов процесса окисления формула совпадает с формулой, выведенной нами на основании общих кинетических воззрений цепной теории.

Количество поглощенного кислорода определяет собой количество образующейся перекиси, являющейся основным промежуточным продуктом, обуславливающим автокатализ реакции. В то же время продукты распада этой перекиси, в первую очередь циклогексенон, обуславливают торможение цепи.

Энергию активации процесса вычисляем из приближенного уравнения:

$$2,31g \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Из условий опытов при абсолютных температурах: 328, 333, 338 и 343° вычисляем среднее значение энергии активации $E \approx 25\,000$ ккал.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
16 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897); Вер., 30, 1669 (1897). ² Н. Д. Зелинский и Борисов, Вер., 63, 2362 (1930). ³ М. Bodenstein, Zs. Phys. Chem., 12, 111 (1931). ⁴ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ⁵ Bone and Hill, Proc. Roy. Soc., 129, 434 (1930). ⁶ Н. Вäckstrom, Journ. Am. Chem. Soc., 49, 1460 (1927). ⁷ С. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., 129, 284 (1930). ⁸ Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, 1946. ⁹ С. С. Медведев и А. Г. Подъяпольская, ЖОХ, 13, в. 6 (1939). ¹⁰ К. И. Иванов, ДАН, 48, № 1 (1945).