

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ВОЕВОДСКИЙ, Г. К. ЛАВРОВСКАЯ и Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ

О МЕХАНИЗМЕ ОБМЕНА УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДЕЙТЕРИЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 IX 1951)

Изучению механизмов сложных химических реакций с помощью изотопа водорода — дейтерия посвящено очень большое число работ ⁽¹⁾.

Обычно исследовались превращения меченых дейтерием молекул. Выводы о механизме процесса делались на основании изучения содержания и расположения атомов дейтерия в конечных продуктах. Полученные таким образом заключения далеко не всегда можно считать однозначными ввиду большой скорости обмена, протекающего наряду с основной реакцией.

Однако, несмотря на большое значение обмена, подробным изучением механизма этого процесса в условиях протекания химических реакций в газовой фазе никто не занимался. Экспериментально доказано, что насыщенные молекулы (дейтерий, тяжелая вода, дейтерированные углеводороды и т. д.) не обмениваются, тогда как в присутствии различных катализаторов или свободных радикалов обмен идет с большой скоростью даже при сравнительно низких температурах ⁽²⁾.

Почти все имеющиеся в литературе сведения об обмене углеводородных радикалов получены при изучении реакций различных веществ с атомами дейтерия. Наиболее интересным фактом, установленным в этих опытах, является большая степень дейтеризации продуктов реакции. Так, метан, образующийся при реакции D с CH_3COCH_3 , CH_3OCH_3 , C_2H_6 , C_5H_{12} и др., дейтерирован на 65—98% ⁽³⁾.

Несмотря на то, что в этих опытах в системе, наряду с атомами дейтерия, всегда присутствовали молекулы D_2 , все авторы при составлении механизмов обмена учитывают только атомы.

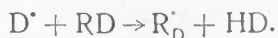
Такие схемы формально позволяют объяснить большую степень дейтеризации продуктов реакции. Однако проведенный нами количественный анализ таких схем показал полную их несостоятельность. Так, для того чтобы объяснить дейтеризацию метана на 95—98%, полученную в системе $\cdot\text{CH}_3 + \text{D}$, даже при отсутствии каких-либо кинетических затруднений, ввиду обратимости процесса, необходимо, чтобы в системе был большой избыток атомов D. Сопоставление такого рода расчетов с опытными данными показывает, что вычисленная на основании степени дейтеризации конечных продуктов концентрация атомов D в некоторых случаях в 5—10 раз выше истинной. Кроме того известно, что обмен радикалов с дейтерием может сопутствовать протеканию химических реакций в таких условиях, когда концентрация атомов D очень мала, как, например, при медленном окислении метана в присутствии молекулярного дейтерия ⁽⁴⁾.

Таким образом, можно сделать вывод, что нельзя объяснить опытные факты, исходя только из механизма обмена свободных алифатических радикалов с атомами D. Необходимо предположить, что в обмене принимают участие и молекулы дейтерия.

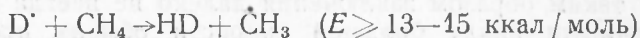
Наиболее простой реакцией такого типа представляется процесс



с последующей регенерацией дейтерированного радикала по реакции

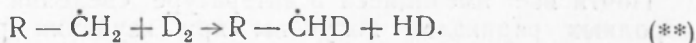


Эта схема снимает трудности, связанные с недостатком атомов D, поскольку теперь в реакции может принимать участие весь дейтерий. Однако и она является неудовлетворительной по ряду причин. Одним из возражений против этой схемы является относительно малая скорость ее стадий. Действительно, если обмен идет по такому механизму, то он принципиально не может быть более быстрым, чем сама химическая реакция, идущая через такие же элементарные стадии. Из опытных же данных следует, что обмен протекает в ряде случаев со значительно большей скоростью, чем основная химическая реакция. Кроме того, эта схема не может объяснить высокую степень дейтеризации метана, получающегося при распаде CH_3OCH_3 , CH_3COCH_3 и C_4H_{10} под действием атомов D. Известно, что сам метан при комнатной температуре в присутствии атомов D не обменивается, так как высокая энергия активации процесса

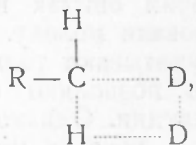


сильно затрудняет образование радикала CH_3 . Поэтому молекула CH_3D , образованная в первой стадии обмена при распаде перечисленных выше веществ, далее обмениваться не может.

Следовательно, обмен не может осуществляться через многократное насыщение свободной валентности радикала. Поэтому мы считаем более вероятным обмен свободного радикала с молекулой по реакции типа:



Такой процесс может протекать значительно быстрее, чем (*), как ввиду возможного понижения энергии активации за счет образования промежуточного комплекса типа



так и в силу увеличения энтропийного фактора.

Если принять сделанное нами предположение о большой скорости процесса (**), то все результаты, полученные в системах $RH + D + D_2$, могут быть объяснены количественно, что ранее авторам таких работ не удавалось.

Для проверки правильности этого предположения нами были поставлены специальные опыты по изучению обмена радикалов C_2H_5 с молекулярным дейтерием в отсутствие атомов D.

Радикалы C_2H_5 получались при реакции атомов водорода, вытягиваемых из разрядной трубки ($p = 0,2$ мм рт. ст., $i = 80$ ма, $t = 20^\circ$),

с этиленом. В качестве продуктов реакции были найдены: бутан (до 15% от исходного этилена), пропан (до 7%), этан (до 5%) и метан (до 40%). Наличие этих продуктов указывает на образование в ходе процесса радикалов C_2H_5 и CH_3 .

Ввиду чрезвычайно малых количеств газа, с которыми нам пришлось работать, был радикально усовершенствован метод разгонки углеводородов в высоком вакууме при низких температурах, что позволило проводить анализ газовой смеси ($C_2 + C_3 + C_4$) в количестве $0,5 \text{ см}^3 \text{ НТР}$ с точностью до 1%, а также провести полное разделение этих смесей.

Добавляя в струю частично диссоциированного водорода, вытягиваемого из разряда, смесь этилена с дейтерием, мы получили возможность изучить взаимодействие радикалов C_2H_5 и CH_3 с молекулярным дейтерием в отсутствие атомов D^* .

Для определения степени дейтеризации продуктов реакции индивидуальные углеводороды, выделенные из смеси, сжигались в вакууме над окисью меди при температуре 900° . D-состав полученной таким образом воды определялся по зависимости теплоотдачи от упругости пара компенсационным методом. Мы имели возможность анализировать $\sim 0,5 \text{ мг}$ воды с точностью до 0,07%.

Наиболее подробно нами было исследовано D_2 -содержание бутана в зависимости от отношения

$$\alpha = \frac{[\text{дейтерий}]}{[\text{водород}]}$$

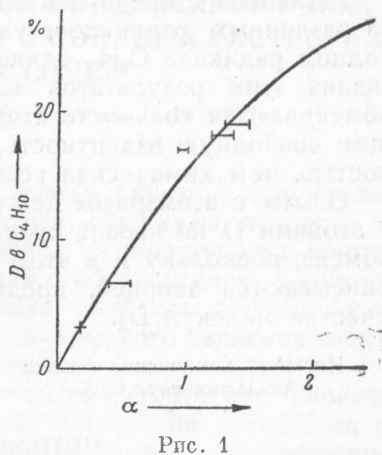


Рис. 1

в системе. Величина α менялась как путем изменения отношения D_2/C_2H_4 в примешиваемом газе, так и частичной заменой водорода в разрядной трубке на аргон.

Полученные нами данные приведены на рис. 1. По оси абсцисс отложены значения α , по оси ординат — процент дейтерия в бутане. Сплошная кривая вычислена нами независимым путем на основании следующих предположений: а) бутан образуется при рекомбинации радикалов C_2H_5 ; б) в радикале CH_3-CH_2 обмениваются только два атома H, расположенные у атома углерода, обладающего свободной валентностью; в) обмен протекает со значительно большей скоростью, чем рекомбинация радикалов, причем константы скорости процессов $\dot{R} + D_2 \rightarrow \dot{R}_D + HD$ и $\dot{R}_D + H_2 \rightarrow \dot{R} + HD$ отличаются в $\sqrt{m_{H_2}/m_D} \cong 0,71$ раз. Согласие этой кривой с опытными данными вполне удовлетворительно**.

Поскольку пропан может образовываться только при участии радикалов CH_3 , в которых могут обмениваться 3 атома H, то степень дейтеризации C_3H_8 в наших опытах должна быть выше, чем в бутане. Анализ смеси в опыте с $\alpha = 1$ показал, что процент D в C_3H_8 равен 32, тогда как процент D в C_4H_{10} в этом же опыте равен 19. Величина процента D в C_3H_8 также может быть предвычислена на основании определенного предположения о механизме его образования.

* Специальными опытами было показано, что атомы H реагируют с этиленом настолько быстро, что образованием атомов D по реакции $H + D_2 \rightarrow HD + D$ можно пренебречь.

** Расчет процента D (C_4H_{10}) = $f(\alpha)$ в предположении об обмене под действием атомов D, получающихся при реакции $H + D_2 = HD + D$, приводит к значениям этой величины в 50—100 раз меньше опытных.

Для проверки предположения о том, что бутан получается при рекомбинации этильных радикалов, частично обмененных в CH_2 -группе, был проведен специальный опыт, в котором через разрядную трубку пропускался не водород, а дейтерий. Так как при этом бутан должен образовываться путем рекомбинации радикалов $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2$, частично обмененных в CH_2 -группе, то, зная состав смеси, можно было рассчитать процент D в C_4H_{10} . Сопоставление с опытом вполне удовлетворительно (опыт $28 \pm 0,5$, расчет 28,8). С другой стороны, по принятому нами механизму наличие атомов D не должно сказаться на проценте D в C_3H_8 . Это предположение также подтверждается опытом.

Наши опыты доказывают правильность нашего предположения о том, что свободные алкильные радикалы могут обмениваться с молекулярным дейтерием в отсутствие атомов D.

Различная степень дейтеризации бутана и пропана, образующихся из различных радикалов, указывает на то, что не все атомы в свободном радикале C_2H_5 одинаково способны к обмену. Количественный анализ этих результатов подтверждает предположение о том, что обмениваются только те атомы H, которые связаны с атомом C, имеющим свободную валентность, и что обмен протекает с большей скоростью, чем химическая реакция.

Опыты с атомарным дейтерием доказывают, что обмен радикалов с атомами D не играет практически никакой роли в общем процессе обмена, поскольку и в этом случае опытные данные количественно описываются теорией, предполагающей, что обмен идет только при участии молекул D_2 .

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Обзоры: А. И. Бродский, Усп. физ. наук, **20**, 153 (1938); Г. П. Миклухин, Усп. хим., **17**, 686 (1948); **18**, 237 (1949). ² А. Morikawa, W. S. Benedict and H. S. Taylor, Journ. Chem. Phys., **5**, 203, 212 (1937); E. W. Steacie and N. A. Parlee, Canad. Journ. Res., B, **17**, 371 (1939). ³ W. R. Trost and E. W. Steacie, Journ. Chem. Phys., **16**, 353, 361 (1948). ⁴ J. Wijnen et A. A. Tiggelen, Bull. Soc. Chim. Belg., **57**, 446 (1948).