

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

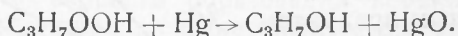
Н. В. ФОК и А. Б. НАЛБАНДЯН

**К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО  
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО РТУТЬЮ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 VI 1952)*

В предыдущем сообщении<sup>(1)</sup> было показано, что при комнатной температуре гидроперекись изопропила является практически единственным продуктом реакции фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана. Данная работа посвящена установлению механизма ее образования при комнатной температуре. Измерен квантовый выход реакции, а также зависимость выхода гидроперекиси изопропила от времени контакта, состава исходной смеси, давления, интенсивности света и разбавления смеси инертным газом. Квантовый выход, измеренный с помощью термостолбика, оказался равным 2.

В согласии с нашими предыдущими опытами<sup>(2)</sup>, при небольших временах контакта найдена линейная зависимость выхода перекиси от времени контакта (до 10 сек.), при дальнейшем увеличении времени контакта выход перекиси становится постоянным. Ввиду того, что при исследованной температуре гидроперекись изопропила является единственным продуктом реакции, постоянство перекиси при больших временах контакта может быть объяснено взаимодействием атомов ртути с перекисью, приводящим к образованию окиси ртути и изопропилового спирта по схеме



Прямым подтверждением сказанному служит опыт, в котором было показано, что если определенную порцию гидроперекиси привести в соприкосновение с ртутью, то через некоторое время перекись полностью исчезает, образуя изопропиловый спирт и черный налет окиси ртути на поверхности ртути. Поскольку концентрация паров ртути во время кинетических опытов при комнатной температуре в сотни раз меньше максимальной концентрации образуемой перекиси, то такое взаимодействие сказывается лишь на содержании паров ртути и практически не сказывается на содержании перекиси.

Вследствие этой побочной реакции нам не удалось получить кинетическую картину в широком интервале изменения времени контакта, и пришлось ограничиться анализом данных, полученных на начальных прямолинейных участках кривых.

В представляющем интерес интервале времени контакта была изучена зависимость выхода перекиси от состава исходной смеси при общем давлении  $p = 50$  мм рт. ст. Использовались смеси пропана с кислородом и инертным газом, содержащие 50% пропана, при переменном соотношении между содержанием кислорода и инертного газа. Опыты показали, что скорость образования перекиси не зависит от концентрации кислорода в весьма широких пределах изменения его концентрации (рис. 1).

На рис. 2 приведены линейные участки зависимости выхода перекиси, выраженного в процентах к пропущенному пропану, от времени контакта для различных смесей пропана с кислородом. Как видно из рис. 2, относительный выход перекиси падает с увеличением содержания пропана в смеси.

Аналогичная зависимость была получена для выхода перекиси от давления при постоянном составе смеси. Скорость образования перекиси как функция от состава и давления реагирующей смеси хорошо описывается единой эмпирической формулой

$$W_{[C_3H_7OOH]} = \frac{A [C_3H_8]}{B + [C_3H_8]}.$$

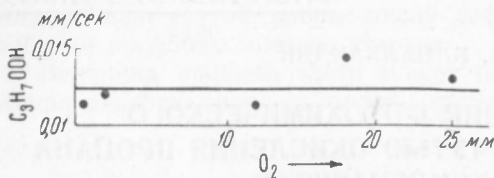
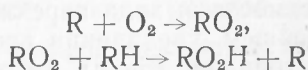


Рис. 1. Зависимость выхода перекиси от парциального давления кислорода в смеси

Опыты по влиянию интенсивности света и инертного газа на скорость реакции показали, что выход гидроперекиси изопропила растет линейно с увеличением интенсивности света (см. рис. 3); шестикратное разбавление реагирующей смеси инертным газом не сказывается на скорости реакции.

Этими опытами было установлено, что время жизни активных центров — носителей цепей большое и что гибель их происходит преимущественно на поверхности реакционного сосуда.

Общепринятая схема образования перекисей как первичных продуктов реакций окисления углеводородов:



(где R — углеводородный радикал) долгое время носила чисто условный характер, так как до недавнего времени отсутствовали работы, в которых перекиси являлись бы главным продуктом окисления.

Впервые к выяснению детального механизма образования перекисей при окислении высших углеводородов подошел К. И. Иванов (3), которому удалось показать, что при низких температурах высшие углеводороды, окисляясь, образуют гидроперекиси.

Выводы, вытекающие из этих работ, Иванов распространил и на низшие углеводороды, полагая, что начальной стадией окисления этих углеводородов также является образование соответствующих гидроперекисей. Однако это предположение не могло быть подтверждено, поскольку до последнего времени отсутствовали работы по окислению этих углеводородов при низких температурах.

Впервые примененная одним из нас (4) методика фотохимической сенсibilизированной атомами ртути реакции окисления углеводородов позволила проводить реакцию при низких температурах и показать, что и при окислении низших углеводородов единственными продуктами реакции являются органические перекиси.

Тот факт, что образующаяся при окислении пропана перекись является гидроперекисью изопропила, позволяет также решить вопрос

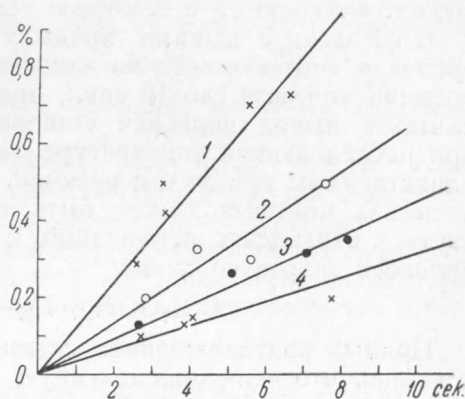
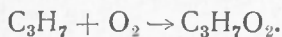


Рис. 2. Зависимость выхода перекиси от состава смеси пропана с кислородом. 1 — 5 мм  $C_3H_8$  + 45 мм  $O_2$ ; 2 — 10 мм  $C_3H_8$  + 40 мм  $O_2$ ; 3 — 25 мм  $C_3H_8$  + 25 мм  $O_2$ ; 4 — 40 мм  $C_3H_8$  + 10 мм  $O_2$

о природе начальных центров реакции. Очевидно, в данном случае начальными центрами являются изопротильные радикалы. Этот вывод получил прочное подтверждение в работах Стиси с сотрудниками<sup>(5)</sup>, показавших, что первичным актом при фотохимическом сенсibilизированном ртутью распаде пропана при комнатной температуре является расщепление молекулы пропана по связи С—Н с образованием изопротильного радикала и атома водорода.

Поскольку гидроперекись изопротила является при комнатной температуре единственным продуктом реакции, очевидно, что изопротильный радикал, реагируя с кислородом, дает перекисный радикал, который затем, при столкновении с молекулой пропана, отрывая атом водорода от нее, образует гидроперекись изопротила с одновременным восстановлением изопротильного радикала. Так может продолжаться цепная реакция окисления пропана.

Поскольку скорость реакции окисления не зависит от концентрации кислорода в весьма широком интервале изменений концентрации, наиболее быстрой стадией следует считать реакцию изопротильного радикала с кислородом:



Отсюда следует, что концентрация радикалов  $C_3H_7O_2$  должна быть больше, чем концентрация  $C_3H_7$ , следовательно, ведущими центрами реакции являются перекисные радикалы, и скорость реакции будет в основном определяться гибелью на стенках этих радикалов. Тот факт, что скорость образования перекисей не зависит от разбавления реагирующей смеси инертным газом, указывает, что реакция обрыва реакционных цепей протекает в кинетической области.

Полученную выше эмпирическую закономерность можно объяснить особенностями зарождения радикалов в фотохимической, сенсibilизированной ртутью, реакции окисления пропана. Возбужденный резонансным облучением ртутной лампы атом ртути при столкновении с молекулой пропана передает ей свою энергию, переводя ее в возбужденное состояние. Возбужденная молекула пропана может либо распасться, давая углеводородный радикал и атом водорода, либо дезактивироваться при столкновении с другими молекулами. Вероятность дезактивации при столкновении с молекулами пропана, благодаря резонансу частот, значительно больше, чем при столкновении с молекулами кислорода.

В целом схему фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана при низких температурах можно записать следующим образом:

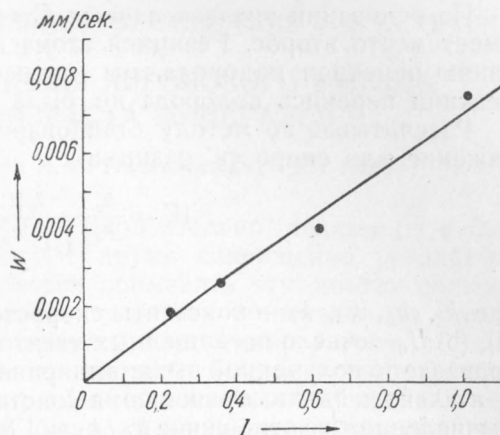
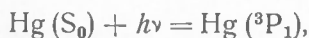
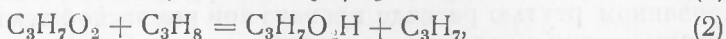
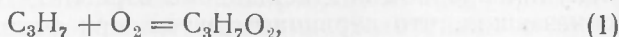


Рис. 3. Зависимость скорости образования перекиси от относительной интенсивности света



Атом водорода, образующийся при разложении возбужденной молекулы пропана, не включен в механизм, так как мы считаем, что он либо рекомбинирует на стенке, либо реагирует с молекулой пропана, образуя дополнительный центр — изопропильный радикал.

На основании анализа данных Стиси<sup>(5)</sup> следует, что, повидимому, имеет место второе. Реакцией атома водорода, приводящей к образованию перекиси водорода, мы пренебрегаем, так как в продуктах реакции перекись водорода не была обнаружена.

Рассчитывая по методу стационарных концентраций, получим выражение для скорости реакции

$$W = \frac{k_2}{k_3} \frac{I_0 [C_3H_8]}{1 + \frac{k_b}{k_a} [C_3H_8]},$$

где  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_a$ ,  $k_b$  — константы скоростей соответственно реакций (2), (3) (a), (b);  $I_0$  — число поглощенных квантов света по форме. Это выражение совпадает с полученной выше эмпирической закономерностью. Экспериментально найденные отношения констант  $k_a/k_b = 4,5 \cdot 10^{17}$  молекул / сек. Вычисленное же отношение  $k_a/k_b = 1,8 \cdot 10^{17}$  молекул / сек в предположении, что  $k_b = 10^{-10}$  см<sup>3</sup> / молекул · сек;  $k_a = 2\nu \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1}$ , где  $\nu = 9 \cdot 10^{13}$  1 / сек частота связи С — Н в молекуле пропана;  $\varepsilon = 108$  ккал — энергия метастабильного уровня ртути;  $\varepsilon_0 = 92$  ккал — энергия разрыва связи С — Н у вторичного атома углерода;  $s = 10$  — число степеней свободы молекулы пропана при учете только валентных колебаний.

Вследствие частичного рассеяния энергии истинная длина цепи должна быть больше вычисленной на основании измерения квантового выхода.

Таким образом, механизм реакции фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана при комнатной температуре, включающий в себя предположение о первичном образовании возбужденных молекул пропана, позволяет описать весь экспериментальный материал, полученный нами при комнатной температуре.

Поступило  
5 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН, 85, № 5 (1952). <sup>2</sup> Н. В. Фок, Б. Б. Береславский, А. Б. Налбандян, В. Я. Штерн, ДАН, 64, 499 (1949). <sup>3</sup> К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводородов, 1949. <sup>4</sup> А. Б. Налбандян, ЖФХ, 122, 1443 (1948). <sup>5</sup> E. W. K. Steacie, J. Chem. Phys., 9, 319 (1951).