

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

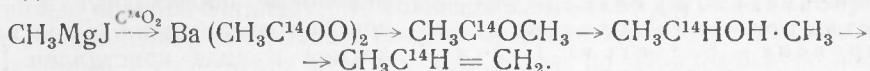
А. Ф. ЛУКОВНИКОВ и М. Б. НЕЙМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ РАДИОУГЛЕРОДА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 IV 1953)

Применение метода меченых атомов помогло пролить свет на механизм ряда сложных органических реакций (1). В настоящей работе мы применили радиоуглерод для выяснения механизма окисления пропилена.

Для этой цели мы приготовили 2-С¹⁴ пропен, причем синтез (2) был проведен по схеме:



Полученный таким образом и очищенный 2-С¹⁴ пропен после разбавления неактивным пропиленом сжигался до СО₂. Получившийся СО₂ переводился в ВаС¹⁴О₃, активность которого определялась на торцовом счетчике. Поправка на самопоглощение вводилась, как описано в работе (3).

В разных сериях опытов удельная активность полученного ВаС¹⁴О₃ была равна 930, 87, 318 и 497 имп/мин·мг. В расчете на 1 активный атом углерода 2-С¹⁴ пропена она была, соответственно, в 3 раза больше.

Окислению подвергалась равномолекулярная смесь CH₃C¹⁴H = CH₂ + O₂ при давлении 290 мм и температуре 350°. Применявшаяся нами установка в основных чертах не отличалась от описанной в работе (4). Окисление происходило в стеклянном реакционном сосуде объемом 300 мл. За кинетикой процесса можно было следить по приросту давления. Кинетическая кривая, наблюдавшаяся в условиях наших экспериментов, приведена на рис. 1.

В начале реакции давление почти не изменяется. Далее наблюдается небольшое падение давления, за которым следует сравнительно быстрый подъем давления, продолжающийся около 30 сек. Выбранные нами условия проведения опытов отвечают окислению вне области холодного пламени.

Выпуск продуктов окисления для их радиометрического исследования мы производили в двух точках кинетической кривой: а (через 4 мин.) и б (через 4 мин. 30 сек. после начала опыта). Эти точки отвечают началу и концу периода сравнительно быстрой реакции.

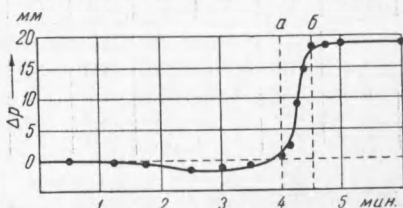
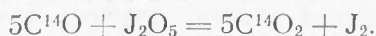


Рис. 1. Изменение давления при реакции в смеси 145 мм C₃H₈ + 145 мм O₂. T = 350°. В точках а и б производился радиометрический анализ продуктов окисления

Для накопления достаточного количества продуктов реакции мы производили в идентичных условиях от 25 до 40 опытов. Продукты окисления (вода, альдегиды, кислород, спирт, CO₂ и др.) вымораживались в ловушках, охлаждаемых жидким азотом; окись углерода, этилен и кислород собирались в эвакуированных колбах.

После окончания серии опытов ловушки медленно нагревались. Выделяющийся при этом C¹⁴O₂ очищался и пропускался в раствор Ba(OH)₂, где выпадал осадок BaC¹⁴O₃. Этот осадок отделялся центрифугированием, промывался, сушился и наносился тонким слоем на алюминиевый диск для определения активности. Образовавшаяся при окислении пропилена окись углерода пропускалась через трубку с пятиокисью иода при 150°, причем происходила реакция



Образующаяся C¹⁴O₂ переводилась в BaC¹⁴O₃, активность которого определялась, как указано выше. После выделения из вымороженных продуктов C¹⁴O₂ и углеводов в ловушках оставался водный раствор альдегидов, кислот, спиртов и других соединений. Мы выделяли из этого раствора альдегиды двумя способами.

Первый способ был основан на применении димедона, который при кипячении в течение 3—4 час. в 50% спирте в присутствии H₂SO₄ образует с формальдегидом энол, а с ацетальдегидом «ангидрид». Димедоновые производные альдегидов при охлаждении смеси выделяются в виде кристаллов. Промытый осадок обрабатывался 1 N NaOH, причем энольное соединение формальдегида растворялось. Нерастворимые ангидриды отделялись центрифугированием и перекристаллизовывались 2—3 раза из спирта. Температура плавления очищенных кристаллов 173—174° отвечала димедоновому производному ацетальдегида. Отделенный от ангидридов раствор

Таблица 1

Относительная удельная активность продуктов окисления 2-C¹⁴пропена в расчете на 1 атом углерода

№ опыта	Время отбора пробы в мин.	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	Глицерин. альдегид	CO	CO ₂
1	4,5	100	4	98	100	30	44
2	4,5	100	4,7	97	100	33	40
3	4,5	100	4	96	100	25	38
4	4,0	100	2	97	100	28	38

подкислялся H₂SO₄, причем выделялись кристаллы энольного соединения формальдегида, плавившегося после перекристаллизации при 189°.

Активность димедоновых производных определялась на торцовом счетчике. Полученная после введения необходимых поправок величина пересчитывалась на удельную активность 1 атома углерода в виде BaC¹⁴O₃.

Второй способ выделения альдегидов был основан на их реакции с динитрофенилгидразином в 2 N HCl *. При этом образуется смесь нерастворимых гидразонов, которые мы разделяли разработанным нами методом хроматографии на ацетилованной бумаге (5). Этот метод позволил нам выделить динитрофенилгидразоны формальдегида и ацетальдегида, а также озон глициринового альдегида, плавившийся при 285°. Наличие гидроксильной группы в молекуле последнего соединения было доказано его реакцией с CH₃MgJ, причем выделялся CH₄. Глицериновый альдегид составлял около 10% от числа молекул всех выделенных нами альдегидов.

Из смеси озонов нам удалось также выделить небольшое количество продукта с т. пл. 295—300°, являющегося озонном пировиноградного альдегида. Активность гидразонов и озона определялась на тор-

* В этой серии опытов принимал участие Б. З. Иофа.

цовом счетчике и после введения необходимых поправок пересчитывалась на удельную активность 1 атома углерода в виде $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$.

Удельная активность каждого продукта в отдельных опытах определялась от 3 до 5 раз, причем расхождения между получавшимися данными обычно не превышали 7%. Средние значения полученных нами величин сопоставлены в табл. 1, в которой для удобства сравнения все удельные активности даны в процентах от удельной активности исходного пропилена.

Наши опыты позволяют сделать ряд заключений о путях образования ряда продуктов при окислении пропилена. Из таблицы видно, что 96% формальдегида образуется из крайних атомов и лишь 4% из среднего атома углерода молекулы пропилена. Весь ацетальдегид образуется из двух соседних атомов углерода исходной молекулы. Глицериновый и пировиноградный альдегиды получают при окислении пропилена без разрушения углеродной цепи. Наконец, 30% CO и 40% CO_2 образуются из среднего углеродного атома молекулы пропилена. Последнее обстоятельство показывает, что CO_2 образуется не только путем окисления CO , но, вероятно, также в результате прямого окисления альдегидов.

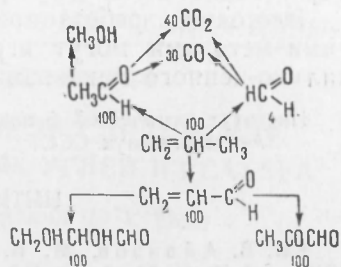
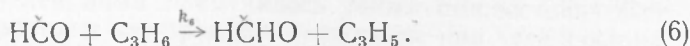
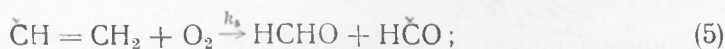
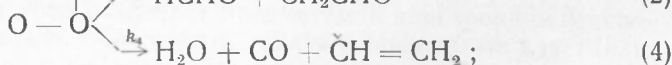
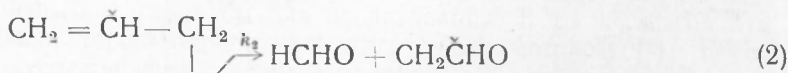


Рис. 2. Схема образования важнейших продуктов окисления пропилена

Пути образования различных продуктов схематически показаны на рис. 2. Очевидно, что пропилен, подобно бутилену (6), может окисляться по двум путям. Первый путь с сохранением углеродного скелета приводит к образованию акролеина, который в результате реакции окисления по Прилежаеву с последующей гидратацией или изомеризацией превращается в глицериновый или пировиноградный альдегид. По этому пути окисляется около 20% пропилена. Остальные 80% окисляются по пути, связанному с разрывом углеродной цепи, причем образуются молекулы формальдегида и ацетальдегида.

Небольшое количество активного формальдегида образуется, вероятно, из карбонильной группы ацетальдегида при окислении последнего, как это следует из работы (7). Так как при окислении ацетальдегида образуется также метанол, мы попытались обнаружить это вещество в продуктах окисления пропилена. Нам удалось выделить кристаллический эфир метанола и 3,5-динитробензойной кислоты с т. пл. 105° . Таким образом было доказано, что при окислении пропилена образуется CH_3OH .

Реакция окисления пропилена несомненно происходит по радикально-цепному механизму. Основные черты этого механизма, повидимому, правильно отражены в схеме, предложенной В. Я. Штерном и С. С. Поляком (8). Весьма вероятно, что в цепной реакции существенную роль играют радикалы $\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 -$ и $\text{CH}_2 = \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{OO} -$. Однако некоторые выводы из схемы Штерна и Поляка противоречат новым установленным нами фактам. В частности, эти авторы предполагают, что формальдегид образуется по реакциям:



Количественный анализ продуктов окисления требует, чтобы константы элементарных реакций были связаны соотношением

$$k_5 = k_6 = 0,5 k_2.$$

Отсюда следует, что 25% формальдегида должно образоваться из среднего атома углерода молекулы пропилена. Так как этот вывод противоречит результатам наших опытов, схема упомянутых авторов должна быть серьезно переработана. Исправленная схема должна учитывать образование метанола и глицеринового альдегида, а также образование CO и CO₂ при окислении и распаде альдегидов.

Настоящая работа показывает, какую важную роль наряду с другими методами могут играть меченые атомы при установлении радикально-цепного механизма сложных реакций.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. хим., 18, 402 (1949). ² М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН, 78, 493 (1951). ³ М. Б. Нейман, А. А. Прокофьев, П. С. Шантарович, ДАН, 78, 367 (1951). ⁴ А. А. Добринская, М. Б. Нейман, Кинетика цепных реакций окисления, изд. АН СССР, М., 1950, стр. 157. ⁵ М. Б. Нейман, В. Н. Левковский, А. Ф. Луковников, ДАН, 81, 841 (1951). ⁶ А. А. Добринская, М. Б. Нейман, ДАН, 58, 1969 (1947). ⁷ М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 90, № 4 (1953). ⁸ В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 84, 161 (1952).