

УДК 541.127

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

© 2000 г. И. М. Борисов, А. Я. Герчиков

Бакирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 12.10.98 г.

Изучены кинетические закономерности декарбонилирования каприлового и анисового альдегидов в атмосфере аргона при 85–120°C. Установлено, что оксид углерода образуется как по радикальному, так и по молекулярному механизму.

Полиатомные сложные эфиры (СЭ), являющиеся основой синтетических масел для авиационных двигателей, в процессе эксплуатации подвергаются воздействию кислорода при высокой температуре. При окислении кислородом СЭ подвергаются деструкции и при этом выделяется оксид углерода, образование которого в работе [1] объясняется реакцией альдегидов – продуктов окисления СЭ – с радикалами и гидропероксидами. Однако прямых подтверждений высказанному до настоящего времени получено не было. В связи с этим в настоящей работе изучены кинетические закономерности декарбонилирования альдегидов – каприлового (КА) и анисового (АА), которые можно рассматривать как модельные продукты окисления алифатических и ароматических СЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс декарбонилирования изучали в атмосфере аргона в замкнутой циркуляционной установке; в качестве аналитического прибора, способного определять концентрацию газов в ходе реакции, применяли газовый хроматограф “Газхром-3101”; включенный в циркуляцию. Состав жидких продуктов определяли с помощью ГЖХ. Исходные вещества – альдегиды, гидропероксид *трет*-бутила (ГПТБ) и ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) – очищали перегонкой при пониженном давлении в атмосфере аргона перед каждой серией опытов. Азодиизобутиронитрил (АИБН) перекристаллизовали из этанола, а растворитель – *о*-дихлорбензол – очищали с помощью концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией ее остатков и ректификацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [2], что при распаде гидропероксидов тетравалерата пентаэритрита в инертной атмосфере и в присутствии добавок капронового

альдегида оксид углерода образуется по двум механизмам: радикальному – при распаде карбонильных радикалов – и молекулярному – при взаимодействии гидропероксида с альдегидом.

При нагревании изученных в настоящей работе альдегидов до 115°C в атмосфере аргона в течение 1 ч не наблюдается выделения СО. В то же время, введение добавок ГПТБ в нагретый в инертной атмосфере АА приводит к выделению оксида углерода, концентрация которого достигает предельной величины $[CO]_{\infty}$. Величины $[CO]_{\infty}/[AA]_0$ и удельная скорость накопления СО $\omega = V/[AA]_0$, где V – скорость накопления СО, $[AA]_0$ – начальная концентрация альдегида, возрастают нелинейно с увеличением начальной концентрации ГПТБ (рис. 1). Величину ω с начальной концентрацией ГПТБ можно связать формальным соотношением: $\lg \omega = \lg a + n \lg [ГПТБ]_0$,

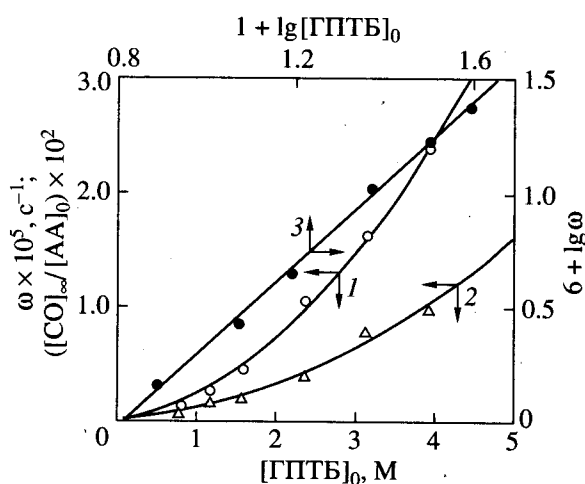


Рис. 1. Зависимость удельной скорости (1) и предельной концентрации оксида углерода (2) от $[ГПТБ]_0$ и логарифмическая анаморфоза (3) зависимости удельной скорости от начальной концентрации *трет*-бутилгидропероксида. 120°C, Ar.

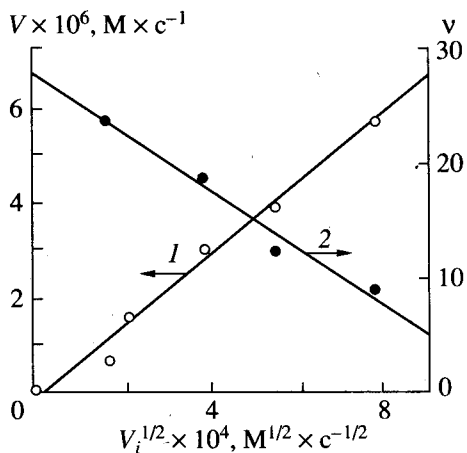


Рис. 2. Зависимость скорости образования СО (1) и длины цепи (2) от скорости иницирования. 100°C, [КА] = 6.4 М, инициатор – ДТБП.

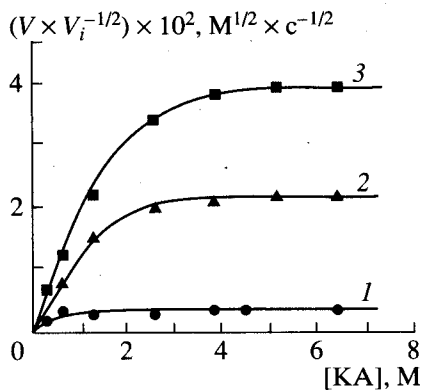
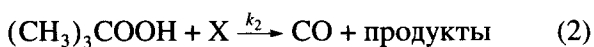


Рис. 3. Зависимость скорости радикального декарбонилирования от концентрации каприлового альдегида. $V_i \times 10^7$ (М с⁻¹) = 2.1 (85°C, 1); 0.3(100°C, 2); 1.7(115°C, 3).

где n имеет смысл порядка реакции по гидропероксиду (рис. 1, $r = 0.999$). Найденное из рис. 1 значение $n = 1.79 \pm 0.11$ позволяет считать порядок реакции по ГПТБ близким к 2. В описываемой реакции образование СО можно объяснить двумя альтернативными механизмами – молекулярным и радикальным, когда декарбонилирование осуществляется в реакции с гидропероксидом, либо продуктами гомолиза ГПТБ – $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ или HO^\cdot . В специальных опытах было показано, что при нагревании модельной смеси ДТБП и АА при 140°C в атмосфере гелия оксид углерода не обнаруживается на протяжении 40 мин. Следовательно, в условиях эксперимента анисовый альдегид декарбонирует по молекулярному механизму в соответствии со схемой:



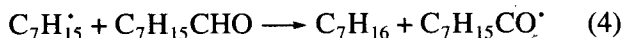
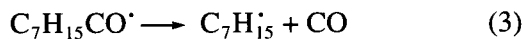
В этом случае скорость декарбонилирования подчиняется уравнению:

$$V = k_2 K_p [\text{AA}] [\text{ГПТБ}]^2,$$

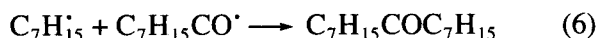
что согласуется с экспериментально установленным порядком реакции по ГПТБ.

Каприловый альдегид декарбонирует в присутствии источников радикалов – АИБН (85°C) или ДТБП (100°C, 115°C), при этом скорость выделения СО значительно превышает скорость иницирования V_i при распаде названных инициаторов, что свидетельствует о цепном механизме реакции. Скорость процесса V линейно связана с величиной $(V_i)^{1/2}$, а длина цепи $v = V/V_i$ уменьшается по линейному закону с ростом $(V_i)^{1/2}$, что объясняется квадратичным обрывом цепи в обсужда-

емой реакции (рис. 2). При этом ключевыми являются следующие стадии:



В рамках обсуждаемого радикального пути декарбонилирования КА становится понятным образование найденных нами с помощью ГЖХ молекулярных продуктов реакции – n -гептана, образующегося в реакции (4), а также n -тетрадекана и дигептилкетона, которые образуются в акте обрыва цепи (реакции 5 и 6):



С увеличением начальной концентрации КА в растворе *o*-дихлорбензола скорость декарбонилирования возрастает, достигая предельного значения (рис. 3). Возможной причиной наблюдаемой зависимости является смена лимитирующей стадии процесса, скорость которого определяется реакцией (4) при малых концентрациях и реакцией (3) при больших (>2 М) концентрациях КА. Подтверждением высказанного предположения является изменение величины эффективной энергии активации, определенной по данным рис. 3. Спрямление в координатах Аррениуса величины $V/(V_i)^{1/2}$ от температуры при $[\text{КА}]_0 < 2$ М (тангенс угла наклона зависимости) и при $[\text{КА}]_0 > 2$ М (величина предельного значения) приводит к значениям эффективной энергии активации $E_{\text{эфф}} = 21$ и 38 кДж/моль соответственно.

Таким образом, в конденсированной фазе альдегиды декарбонируют по молекулярному (в ре-

акции с гидропероксидом) и радикальному (взаимодействие с радикалами) маршрутам.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 годы" (Гос. контракт № 2.1-573).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мартемьянов В.С., Борисов И.М., Дегтярева Т.Г., Кивганова В.И.* // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 444.
2. *Борисов И.М., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т., Борисов В.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 272.