

## КИНЕТИКА И ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В 94 %-ной СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Мерзликина М. А., Волкова Л. К.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко

НАН Украины, г. Киев

L.K.Volkova@nas.gov.ua

Среди систем активных в окислении связи С–Н насыщенных углеводородов (РН) широко изучены сернокислотные растворы металлокомплексов, окислителей и радикалов. Для выяснения механизма этих превращений важно оценить вклад маршрута с самой серной кислотой.

В данной работе с помощью кинетического распределительного метода изучены кинетика и продукты реакций в условиях конкурентного окисления в 93,9 %-ной серной кислоте при 80 °С в опыте №1 изопентана ( $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ), 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ), 2-метилгексана ( $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ), 3-метилгептана ( $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ) и в опыте №2  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , метилциклопентана (МеЦП),  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ . Начальные концентрации РН ( $[\text{RH}]_0$ ) в этих опытах примерно одинаковы, а  $[\text{2,3-ДМБ}]_0$  в опыте №1 в ~ 7–8 раз выше.

В опыте №1 в реактор с серной кислотой вводили смесь паров  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , спустя 30 мин – пары 2,3-ДМБ. Как следует из рисунка убыль 2,3-ДМБ описывается 1-м порядком по  $[\text{2,3-ДМБ}]$ . Кинетические зависимости в координатах 1-ого порядка по РН для  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , и особенно четко для  $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , передаются двумя прямыми. Первый участок – медленная убыль (индукционный период (ИП) до 100 мин), второй – быстрая убыль РН. Спустя полчаса после ввода 2,3-ДМБ появляется пик, время удерживания ( $\tau_{\text{уд}}$ ) которого совпадает с  $\tau_{\text{уд}}$  для изобутана ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ). Накопление  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  идет по нулевому порядку, далее замедляется и выходит на плато, где  $[\text{i-C}_4\text{H}_{10}]$  на порядок ниже, чем  $[\text{2,3-ДМБ}]_0$ , и соизмерима с  $[\text{RH}]_0$  для остальных субстратов.

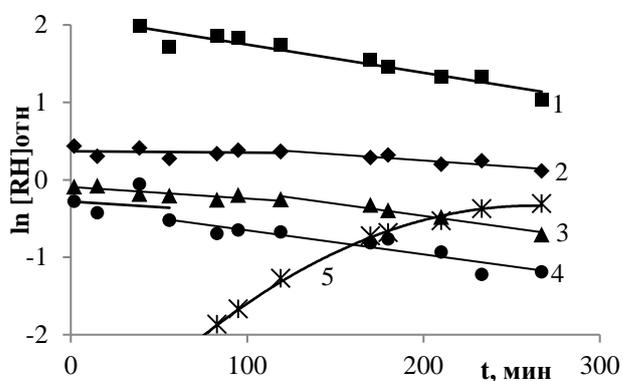


Рис. Кинетика конкурентного окисления 2,3-ДМБ (линия 1),  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  (2),  $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$  (3),  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$  (4) и накопления  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (5) в 94 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 80 °С. Величины относительных концентраций субстратов ( $[\text{RH}]_{\text{отн}}$ ), пропорциональные отношению высот хроматографических пиков РН и стандарта метана, приведены к одному масштабу; для  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  отложено ( $\ln[\text{RH}]_{\text{отн}}+1$ )

В опыте № 2 метилциклопентан,  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$  и  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  окисляются без ИП, кинетика следует 1-му порядку по  $[\text{RH}]$ , накопление изобутана не отмечено.

Согласно карбоцепному механизму при окислении 2,3-ДМБ могут образовываться трет-бутильные и трет-амильные катионы, которые при наличии источника гидрид иона  $\text{H}^-$ , например, самого 2,3-диметилбутана, могут превращаться в изобутан и изопентан соответственно. Так, в опыте №1 накапливается изобутан. Используемый метод ГЖХ не позволяет разделить изопентан, введенный в реактор как субстрат и образующийся в ходе реакции как продукт. В опыте №2 при малых исходных концентрациях РН образующиеся карбокатионы претерпевают глубокие превращения без перехода в изобутан и изопентан. Действительно, изобутан не обнаружен, а константа скорости реакции ( $k$ ) для  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  практически совпадает с величиной  $k$  для изопентана в опыте № 1 на участке быстрой убыли после ИП.