

УДК 541.124.7

РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ АЛКАНОВ

А. П. Баллод, В. Я. Штерн

Обзор посвящен исследованию газофазного нитрования алканов. Приводятся и подвергнуты критическому рассмотрению основные химические и кинетические данные, полученные при изучении этой реакции. Кратко охарактеризован промышленный способ использования этой реакции с получением нитроалканов в качестве целевых продуктов. Обсужден предложенный в последние годы детальный механизм нитрования алканов двуокисью азота на уровне элементарных актов. С помощью экспериментальных данных обоснован вывод о принципиальной близости механизмов нитрования алканов двуокисью азота и азотной кислотой.

Библиография — 119 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Жидкофазное нитрование алканов	1428
II. Газофазное нитрование алканов	1430
III. Исследования кинетики и механизма газофазного нитрования алканов. Радикально-цепной механизм нитрования метана и пропана	1442

I. ЖИДКОФАЗНОЕ НИТРОВАНИЕ АЛКАНОВ

В конце XIX столетия Коновалов¹⁻³ открыл получившую широкую известность реакцию введения нитрогруппы в алканы и боковую цепь жирноароматических углеводородов путем их обработки разбавленной азотной кислотой в запаянных трубках (HNO_3 ; уд. в. 1,075; $T=120-130^\circ$, 4—6 часов). С этого времени исследования в области нитрования парафиновой цепи становятся традиционными для русской школы химиков-органиков.

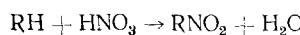
В первый период, длившийся до 1914 г., наиболее примечательны работы Коновалова⁴⁻¹⁰, Марковникова¹¹⁻¹⁹ и Наметкина²⁰⁻²⁷. Внимание, уделенное этими выдающимися химиками реакции нитрования предельных углеводородов, вполне объяснимо. На переломе XIX и XX столетий остро стоял вопрос об использовании нефти, причем не только в качестве топлива, но и как сырья для производства полупродуктов промышленного органического синтеза. На этом последнем пути серьезным препятствием являлась значительная химическая стабильность и, следовательно, малая реакционная способность предельных углеводородов — основных компонентов нефти. Поэтому любая возможность химического «оживления» этих углеводородов была крайне важной, а работы, приводящие к открытию и изучению химических реакций предельных углеводородов, имели глубоко прогрессивное значение.

В упомянутый выше первый период жидкофазная реакция нитрования парафиновой цепи (алкановых, нафтеновых и алкилбензольных углеводородов) азотной кислотой подвергалась Коноваловым, Марковниковым и Наметкиным интенсивному обследованию. Этими авторами были установлены экспериментальные условия протекания этой реакции, образование в ее ходе продуктов и нитрования (нитросоединений).

и окисления (альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, CO, CO₂), качественный и в ряде случаев количественный состав продуктов. Одновременно были предложены и первые схемы механизма этой реакции на уровне валентно-насыщенных промежуточных и конечных соединений.

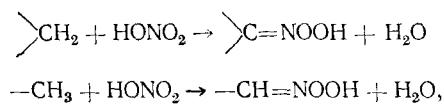
Первое представление о механизме новооткрытой реакции было отражено Коноваловым в таком положении: «азотная кислота всегда, какой бы концентрации она ни была, сначала нитрует, а явления окисления представляют собой вторичный, последующий акт». В дальнейшем, однако, когда выяснилась большая устойчивость к окислению нитропродуктов (например, ксилилнитрометан окислялся азотной кислотой при температуре на 25°С выше, чем исходный псевдокумол), Коновалов пришел к выводу об окислении нитропродукта только в момент его образования.

По другому пути пошел при исследовании механизма нитрования Наметкин. Его внимание привлекло предположение Коновалова о том, что нитросоединение в момент своего образования по реакции двойного обмена.



находится в неустойчивом состоянии и потому легко подвергается немедленному дальнейшему окислению, давая соответствующие продукты (альдегиды, кетоны, спирты, CO, CO₂ и др.). Такой путь получения продуктов окисления Наметкин, однако, рассматривает как несовместимый с законом «постепенных стадий реакций», сформулированным Оствальдом²⁸ следующим образом: «при всех процессах не сразу достигается наиболее устойчивое состояние, но сначала наступает ближайшее или из числа возможных наименее устойчивое». Действительно, принятие такого закона и предположения Коновалова приводит к выводу, что в нашем случае образование устойчивых нитросоединений вообще невозможно, так как, находясь в момент образования в неустойчивом состоянии, нитросоединение подвергается дальнейшему окислению.

Выход из создавшегося противоречия Наметкин видит в выдвинутой им гипотезе о том, что промежуточной стадией при взаимодействии предельных углеводородов с азотной кислотой является образование аци- или изонитросоединений



которые под влиянием кислой среды или высокой температуры либо изомеризуются в устойчивые нитросоединения, либо по реакции Нефа разлагаются на кетоны (альдегиды) и закись азота с последующим окислением кетона (альдегида) в карбоновые кислоты.

Таким образом, в то время как Коновалов предположил наличие в общей реакции нитрования двух последовательно протекающих реакций — сперва нитрования углеводорода до нитропродукта и затем окисления нитропродукта азотной кислотой в кислородные продукты, Наметкин постулировал наличие в нитровании двух параллельных реакций — собственно нитрования и окисления.

Как увидим в дальнейшем, прав оказался Наметкин. В свете современных представлений в рамках общей реакции нитрования действительно существуют два параллельных пути химического превращения — один с получением нитропродуктов, второй с получением кислородсо-

держащих продуктов. Мы теперь знаем, что это осуществляется с участием свободных радикалов, классикам же науки о нитровании — Коновалову, Марковникову и Наметкину — это было неизвестно, и им приходилось ограничиваться предположением о механизме этой реакции на уровне валентно-насыщенных соединений. Принципиальная же схема нитрования была правильно намечена в гипотезе Наметкина.

В целом весь полученный в первый период исследования обширный и добротный экспериментальный материал и развитые начальные теоретические представления о механизме реакции явились фундаментом, на котором в последующем продолжалось интенсивное изучение нитрования предельных углеводородов. Вызывает удивление глубокая интуиция, проявленная этими блестящими исследователями, сумевшими предвидеть большое значение процессов нитрования для нефтехимии.

II. ГАЗОФАЗНОЕ НИТРОВАНИЕ АЛКАНОВ

С начала первой мировой войны в течение целых двух десятилетий в литературе практически отсутствуют публикации в области нитрования предельных углеводородов. И лишь в середине 30-х годов снова начинается, и уже не только в нашей, но и в других странах, дальнейшее изучение этой химической реакции.

Можно констатировать, что и вопросы, стоящие перед возобновленным исследованием, и экспериментальная обстановка, в которой оно теперь осуществлялось, и, наконец, теоретические представления о механизме сложных химических реакций, к числу которых несомненно принадлежит нитрование, — все это за прошедшие два десятилетия (1914—1934 гг.) претерпело значительное развитие и усложнение. А так как общая характеристика реакции нитрования Коновалова, условия ее осуществления и (в первом приближении) ее химизм были установлены еще в первый период до 1914 г., то в 30-ые годы перед исследованием стояли следующие две главные задачи.

Первая — это нахождение оптимальных условий проведения процесса нитрования, гарантирующих максимальные выходы целевых продуктов. Такими продуктами к этому времени сделались нитроалканы, для которых уже тогда было найдено применение. В настоящее время (70-е годы) круг использования нитроалканов достаточно широк. Они применяются и в качестве полупродуктов для производства нитроспиртов, алканоаминов, полинитросоединений, и в качестве растворителей, стабилизаторов, взрывчатых веществ, реактивного топлива и горючего для поршневых двигателей²⁹.

Увеличение акцента на практическое использование реакции имело естественным своим следствием изменение экспериментальных условий, в которых было продолжено изучение нитрования предельных углеводородов, главным образом, алканов. Жидкофазное нитрование по Коновалову с его невысокими температурами (120—140°С) и небольшими скоростями реакции не могло представлять интереса для целей промышленности. Поэтому, начиная с середины 30-х годов, все последующее исследование представляет собой изучение нитрования парафиновой цепи почти исключительно в газовой фазе при гораздо более высоких температурах (300—550°С). Увеличилось также число нитрующих агентов — помимо азотной кислоты, стали употреблять еще и двуокись азота. Последнее сделалось возможным после появления в 1934—1935 гг. работ Шорыгина и Топчиева^{30, 31}, впервые осуществивших нитрование алканов двуокисью азота. Как будет ясно из дальнейшего из-

ложении, открытие этих авторов оказало большое влияние на все последующее развитие исследования нитрования парафиновой цепи.

Вторая задача — это выяснение детального механизма нитрования предельных углеводородов. Следует подчеркнуть, что переход к практическим целенаправленному изучению нитрования не только не уменьшил, а напротив, увеличил интерес к выяснению истинного механизма этого превращения. И это вполне понятно, так как всякое расширение знаний о механизме химической реакции, помимо познавательного интереса, одновременно раздвигает границы рационального, а не изобретательского поиска оптимальных условий для практического использования этой реакции. Но теперь под истинным механизмом газофазной, высокотемпературной реакции уже нельзя было понимать одну только стадийную последовательность стабильных (валентно-насыщенных) соединений. В это время стали получать все большее распространение идеи цепной теории с ее утверждением о важной и определяющей роли лабильных образований (свободных радикалов) в протекании значительного числа высокотемпературных газофазных и жидкофазных реакций. И действительно, довольно скоро был накоплен экспериментальный материал, недвусмысленно утверждающий участие в ходе нитрования предельных углеводородов активных центров (свободных радикалов). С этого времени второй задачей, вначале иногда еще не ясно понимаемой и скорее интуитивно прозреваемой исследователями, становится раскрытие механизма нитрования парафиновой цепи на уровне элементарных актов, т. е. с участием свободных радикалов.

Из сказанного ясно, что решение второй задачи — установление механизма нитрования — требовало постановки развернутого химико-кинетического исследования с использованием всех необходимых для изучения этой реакции методов, имеющихся в арсенале химической кинетики. Понимание этого было достигнуто далеко не сразу, только в конце 50-х годов, т. е. через 20—25 лет после возобновления исследования нитрования парафиновой цепи. Это, понятно, не означает, что в течение целой четверти века вопросы механизма полностью были исключены из внимания исследователей нитрования. Напротив, уже в конце 30-х годов (см. ниже) Титов выдвинул для нитрования алканов механизм с участием свободных радикалов, который не потерял актуальности до настоящего времени.

В возобновленном с середины 30-х годов исследовании нитрования парафиновой цепи можно для удобства рассмотрения наметить два периода: второй*, длившийся с 30-х до 60-х годов, и третий — с начала 60-х годов и продолжающийся в настоящее время.

Второй период характеризуется как обширными экспериментальными работами по созданию промышленного процесса газофазного нитрования алканов, так и появлением первых исследований по установлению механизма этой реакции уже на уровне элементарных актов, т. е. с участием свободных радикалов.

Третий период характеризуется главным образом дальнейшим углубленным исследованием механизма реакции. В работах этого периода значительно увеличено изучение кинетических закономерностей и особенностей нитрования и выдвинута первая радикально-цепная схема этой реакции.

* Первый период — до 1914 г.

1. Разработка промышленного процесса получения нитроалканов

Обзор результатов, полученных на протяжении второго периода, начнем с рассмотрения основных работ, имевших целью промышленное использование нитрования алканов. Их содержание можно конкретизировать, как поиск оптимальных условий получения нитроалканов. Рассмотрению будут подвергнуты два больших цикла работ, проведенных в США.

Американские работы представляют собой совместное исследование фирмы Commercial Solvent Corporation и Purdue University. Первый цикл работ был осуществлен Хэсом с сотр. с 1934 по 1953 г.³²⁻⁴⁵, а второй — Бахманом с сотр. с 1952 по 1961 г.⁴⁶⁻⁵³.

ТАБЛИЦА 1

Нитрование алканов азотной кислотой и двуокисью азота (по данным Хэсса)

Алкан	Отношение RH:NHO ₃	T, °C	Давление, атм	Время контакта, сек.	Конверсия в RNO ₂ , %	Состав нитроалканов *					Ссылка на литературу
						НМ	НЭ	1-НПр	2-НПр	НБ	
Метан	9:1	475	1	0,18	13	—	—	—	—	—	38
»	12,7:1	442	1,25	2,01	16,7	—	—	—	—	—	38
»	10,5:1	444		7	0,75	27,1	—	—	—	—	43
»	20:1	465		70	0,28	18,8	—	—	—	—	43
Этан	1—2:1	420	1	1	9	10—20	80—90	—	—	—	33
»	8—10:1	450		7	0,3	33	27	73	—	—	36
Пропан	1—2:1	420	1	1	21	9	26	32	33	—	33
n-бутан	1—2:1	420	1	1	28	6	12	5	27	50	33
RH:N ₂ O ₂											
Пропан	4:1	248	1	14 мин	26	14	3	11	72	—	37
»	4:1	505—510	1	—	—	15	15	15	55	—	37
»	4:1	790—795	1	—	—	23,5	23,5	29,5	23,5	—	37

* НМ — нитрометан, НЭ — нитроэтан, 1-НПр — 1-нитропропан, 2-НПр — 2-нитропропан, НБ — нитробутан.

Хэсс использовал в качестве объектов нитрования алканы C₁—C₆. Он был одним из первых, перешедших к высокотемпературному нитрованию алканов в газовой фазе. Опыты проводились в стеклянных или металлических проточных установках лабораторного типа. Нитрующими агентами являлись либо 50—70%-ная азотная кислота (400—700°C; время контакта до 2 сек), либо двуокись азота (250—600°C; время контакта от нескольких секунд до 14 мин). В большинстве случаев реакция проводилась при атмосферном давлении.

Хэсс изучал влияние температуры, времени контакта и состава смеси (алкан/нитрующий агент) на суммарные выходы нитроалканов при нитровании метана^{33, 38}, этана^{33, 36}, пропана^{37, 44}, n- и изобутана³³, n-пентана³, 2,2-диметилбутана⁴¹, 2,3-диметилбутана⁴⁰. Одновременно определялся состав получающейся смеси нитроалканов и анализировались другие продукты реакции. Исследовалась также возможность увеличения выхода нитроалканов в случае проведения реакции при повышенном давлении метана (7 и 70 ата)⁴³, этана (7 ата)³⁶ и при добавках O₂, N₂ и NO⁴⁴.

Представление о результатах, полученных Хэсом с сотр., дают данные табл. 1. Из них в первую очередь можно отметить увеличение скорости газофазного нитрования алканов при замене нитрующего агента N₂O₂ на HNO₃. Попытки объяснить этот факт Хэсом сделано не было.

Далее из табл. 1 следует, что при переходе от жидкокислотному взаимодействию алканов с HNO_3 (и с NO_2) сохранилась способность к замещению нитрогруппой атомов водорода в алкане. Более того, из значительного числа экспериментальных данных Хэсса, не помещенных в табл. 1, следует, что при газофазном нитровании наблюдается увеличение легкости замещения нитрогруппой атома водорода при переходе от первичного ко вторичному и далее к третичному атому углерода. Особо можно отметить, что, как доказал Хэсс, при газофазном нитровании так же, как и при жидкокислотном, образуются, помимо нитроалканов, и кислородсодержащие продукты (альдегиды, кетоны, спирты, окислы углерода), т. е. сохранилось и так называемое окислительное направление реакции.

Имеются, естественно, и отличия. Первое из них — то, что в противоположность жидкокислотному, газофазное нитрование приводит к получению изомерных нитроалканов, что означает уменьшение селективности реакции (см. табл. 1). Второе отличие — это образование при газофазном нитровании помимо нитроалканов, соответствующих исходному углеводороду и более низкомолекулярных нитроалканов (см. табл. 1). Третьим отличием является отсутствие полинитроалканов в продуктах газофазного нитрования, несмотря на попытки Хэсса направить процесс в сторону их образования. А между тем полинитроалканы почти всегда получаются при проведении реакции в жидкой фазе. И, наконец, следует отметить в качестве четвертого отличия нахождение олефинов в продуктах газофазного нитрования при их отсутствии в жидкокислотной реакции.

Все эти особенности обычно объясняют более жесткими температурными условиями газофазного нитрования. С этим можно согласиться. Так, например, открытое Хэсском образование при переходе от жидкокислотному нитрованию алкана, кроме 2-нитроалкана, еще и 1-нитроалкана, является следствием большей (на 4—5 ккал/моль) энергии связи $\text{C}—\text{H}$ у первичного, чем у вторичного атома углерода⁵⁴. Поэтому энергия активации замещения нитрогруппой атома водорода у первичного атома углерода больше, чем у вторичного и, следовательно, с повышением температуры должен расти удельный вес реакции, приводящей к образованию 1-нитроалкана.

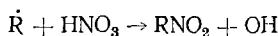
Далее, высокая температура газофазного нитрования алканов, по-видимому, является причиной появления олефинов, поскольку в настоящее время известно, что термический распад нитроалканов приводит к образованию, помимо алкильных радикалов и NO_2 , еще и соответствующего олефина и HNO_2 ^{55, 56}.

Несмотря на ряд высказанных им предположений^{33, 34, 39, 40, 45}, Хэсси не удалось связать с повышенной температурой газофазного нитрования второе отличие — образование нитроалканов с меньшим углеродным скелетом, чем у исходного алкана. В настоящее время (70-е годы), однако, можно считать общепринятым наличие алкооксильных радикалов в ходе высокотемпературного газофазного нитрования алканов и термический распад этих радикалов на альдегиды (или кетоны) и алкильные радикалы с меньшим числом атомов углерода, чем у исходного алкана. Взаимодействие же этих алкильных радикалов с NO_2 приводит к образованию низших нитроалканов.

Хэсс⁴⁴ исследовал также влияние добавок кислорода на нитрование CH_4 и C_3H_8 азотной кислотой и двуокисью азота при 395 и 410°С. Количества кислорода варьировались в молярных пределах $\text{O}_2 : \text{HNO}_3$ (или NO_2) = 0—5. Было найдено, что в случае метана конверсия HNO_3 в CH_3NO_2 проходила через максимум при $\text{O}_2 : \text{HNO}_3 = 2,6$, увеличиваясь

до 24,2% и падая при $O_2 : HNO_3 = 5$ до 1,4%. В случае же пропана с увеличением отношения O_2 : нитрующий агент от 0 до 3 при нитровании азотной кислотой конверсия непрерывно нарастала от 28 до 62%, а при нитровании двуокисью азота — от 13,7 до 24,7%. К сожалению, в работе не приведены данные о влиянии добавок O_2 ни на распад RH, ни на состав получаемых RNO_2 .

В результате проведенного цикла работ Хэсс сформулировал ряд эмпирических «правил» нитрования, большая часть которых касается технологических особенностей процесса. Взгляды автора на механизм нитрования алканов, высказанные в этих правилах, могут быть сведены к следующему: а) реакция нитрования в случае умеренных температур (300—500°C) не приводит к перегруппировке углеродного скелета исходного углеводорода; б) при таком нитровании, однако, происходит значительное разложение кислородных и нитросоединений с образованием олефинов и продуктов деградации (например, пиролиз, $C_2H_5NO_2$ и $1-C_3H_7NO_2$ дает олефины, альдегиды, CO , CO_2 и N_2 , но не дает низших RNO_2); в) окисление сопровождает реакцию нитрования, причем HNO_3 окисляет как алканы, так и нитроалканы; г) принимается утверждение Макклири и Дежерина⁵⁷ (см. ниже), что в случае нитрования азотной кислотой нитроалканы образуются взаимодействием алкильных радикалов с HNO_3 по реакции



В работах Бахмана с сотр., являющихся продолжением работ Хэсса, исследовалось газофазное нитрование пропана и бутана азотной кислотой и двуокисью азота. Авторы так же, как и Хэсс, изучали влияние температуры, соотношения углеводорода и нитрующего агента и времени контакта на образование нитроалканов. В табл. 2 приведены соответствующие результаты, полученные Бахманом.

ТАБЛИЦА 2

Влияние состава смеси, температуры и времени контакта на выход RNO_2 и конверсию нитрующего агента в RNO_2 (по данным Бахмана^{48, 49})

Углеводород	Нитрующий агент	Отношение RH:нитрующий агент	T, °C	Время контакта	Выход RNO_2 , %	Конверсия HNO_3 в RNO_2 , %
C_4H_{10}	HNO_3	15	405	1,6 сек	31	15
	»	12,3	425	»	50	36
	»	»	435	»	33	22
C_4H_{10}	HNO_3	12	425	1,6 сек	38	17,4
	»	16,2	»	»	44	24
	»	15,6	»	»	37	15,6
C_3H_8	HNO_3	20	423	1,8 сек	27,4	—
	»	10	»	1,73 сек	38,3	—
C_3H_8	NO_2	5,85	248	1,8 мин	47	14
	»	4,17	300	1,93 мин	49	14
	»	4,2	325	1,93 мин	51	17

Как видим, для нитрования C_4H_{10} азотной кислотой оптимальными оказались температура 425°C и соотношение $C_4H_{10} : HNO_3 = 12,3 : 1$ при времени контакта 1,6 сек. В этих условиях выход RNO_2 достигал 50% на израсходованный C_4H_{10} , а конверсия HNO_3 в $RNO_2 = 36\%$ ⁴⁷.

Для нитрования C_3H_8 двуокисью азота наиболее эффективными были найдены температура 325°C, соотношение $C_3H_8 : NO_2 = 4,2$ при времени контакта ~2 мин. Выход RNO_2 при этих условиях достигал 51% на из-

расходованный C_3H_8 , а конверсия в RNO_2 — 14—17% на израсходованную NO_2 ⁴⁸.

Определив максимальные выходы нитроалканов, Бахман направил дальнейшие усилия на улучшение полученных результатов. С этой целью было предпринято изучение влияния значительных добавок кислорода на нитрование бутана и пропана^{46, 49}. Результаты опытов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Влияние добавок O_2 на образование RNO_2 при нитровании бутана и пропана (по данным Бахмана^{48, 49})

Углеводород (RH)	Нитрующий агент	Отношение RH/нитрующий агент	Отношение NO_2 /нитрующий агент	T, °C	Время контакта	Выход RNO_2 , % на израсходованный RH	Конверсия $HNO_3(NO_2)$ в RNO_2 , %	Превращение RH, (моль)
C_4H_{10}	HNO_3	15	0	425	1,6 сек	48	36	0,55
	»	»	2	»	»	24	43	1,06
	»	»	3	»	»	10	26	2,0
C_3H_8	NO_2	4—4,2	0	325	1,93 мин	51	16,6	—
	»	»	0,5	»	»	43	19,9	—
	»	»	1,0	»	»	40	13,6	—
C_3H_8	NO_2	4—4,2	0	300	»	49	16,1	—
	»	»	0,5	»	»	58	28,1	—
	»	»	1,0	»	»	50	16,4	—

Как видно из табл. 3, конверсия нитрующего агента в нитроалканы проходит через максимум с увеличением добавки кислорода при нитровании как азотной кислотой, так и двуокисью азота. Объяснение такого увеличения конверсии Бахман видит в протекании одновременно с нитрованием еще и окисления исходного алкана с образованием по ходу реакции алкилгидроперекиси. Распад последней по связи O—O, приводя к образованию радикалов RO и OH, представляет собой акт разветвления, наличием которого Бахман и объясняет увеличивающее конверсию нитрующего агента действие кислорода на реакцию нитрования.

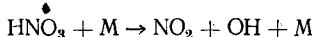
Предположение автора о протекании одновременно с нитрованием также и окисления алкана, очевидно, правильно. Однако одно лишь указание на разветвленный характер окисления алкана в качестве причины увеличения конверсии нитрования не может считаться достаточным для объяснения этого увеличения. Тем более, что дальнейшее за максимумом конверсии нарастание количества добавляемого кислорода действует в обратную сторону. Несомненно, желательно более детальное рассмотрение взаимодействия этих двух реакций, но так же, как и в работах Хесса, в работах Бахмана отсутствует ряд требуемых для этого данных, в первую очередь расхода исходных алканов и, часто, состава получаемых нитроалканов.

Бахман подверг далее изучению действие на нитрование C_3H_8 азотной кислотой и двуокисью азота добавок галогенов^{49, 50}. Их количества брались значительно меньшими, чем одновременно добавляемые количества кислорода. Было констатировано, что величины конверсии и выхода RNO_2 меняются в зависимости от концентрации галогенов. Были найдены оптимальные концентрации добавок хлора и брома, при которых получались максимальные значения конверсии и выхода RNO_2 .

Интересны опыты Бахмана⁴⁷ по изучению влияния на нитрование бутана азотной кислотой отношения поверхности реактора к его объему S/V . Было найдено, что при 425° С изменение S/V от 28 до 300 cm^{-1} не

оказало влияния на конечные результаты — ни превращение бутана, ни конверсия HNO_3 , ни выход RNO_2 практически не подвергались изменению. Несколько уменьшилась только доля карбонильных соединений и увеличилось количество CO . Из этих данных, вероятнее всего, следует вывод о гомогенности реакции в изученных условиях.

Взгляды Бахмана на механизм нитрования изложены им в работе⁴⁶. Он принял все основные положения Титова (см. ниже). Единственное изменение, внесенное Бахманом в систему представлений Титова, касается пути образования двуокиси азота в реакции нитрования азотной кислотой. Бахман в 1952 г., по-видимому, первый предложил для случая высокотемпературного нитрования алканов азотной кислотой образование NO_2 путем ставшей к тому времени хорошо известной и интенсивно изучаемой реакции

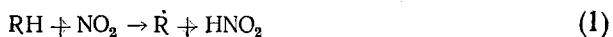


На основании результатов исследований Хэсса и Бахмана с сотр., в Стерлингтоне (Луизианна, США) сперва была пущена опытная, а затем (в 1955 г.) и заводская установка производительностью во многие тысячи тонн нитроалканов в год. Процесс по данным⁵⁸ представляет собой взаимодействие 75%-ной азотной кислоты с избытком пропана при 430—450° С, 7—9 ати и времени контакта 1 сек. Нитроалканы и разбавленная кислота конденсируются и разделяются, а окись азота после окисления в азотную кислоту возвращается в реактор. Варьированием условий проведения процесса соотношение отдельных нитроалканов может изменяться в пределах: нитрометан 10—30%, нитроэтан 20—25%, нитропропаны 55—65%.

2. Первые представления об участии свободных радикалов в газофазном нитровании алканов

Переходя теперь к рассмотрению тех работ второго периода исследования нитрования, целью которых являлось установление механизма этой реакции, изложим сперва основное содержание «теории нитрования предельных углеводородов и боковых цепей арилпарафинов», как в подводящей итог статье⁶⁹ Титов назвал свое исследование.

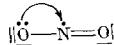
Титов^{59—69}, рассматривая высокотемпературное нитрование предельных углеводородов двуокисью азота, первый выдвинул утверждение об участии в этой реакции свободных углеводородных радикалов, возникающих, по его мнению, по реакции



Образование же нитропродуктов Титов приписал реакции рекомбинации свободных алкильных радикалов с NO_2 , как известно, также обладающей свободно-радикальной природой:



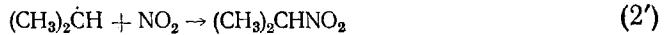
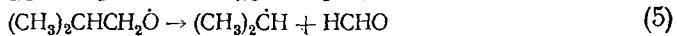
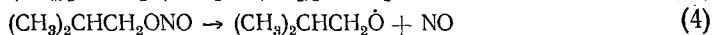
Структура NO_2 , которая при учете сопряжения неспаренного электрона с подвижными p -электронами изображается в виде



позволила Титову предвидеть ее взаимодействие со свободными алкильными радикалами как через атом N, так и через атом O, т. е. образование не только нитросоединений, но и нитритов по реакции рекомбинации



Как мы видели выше, Хэсс в конце 30-х годов с достоверностью показал образование в ходе высокотемпературного нитрования алканов нитропродуктов (RNO_2) с числом атомов углерода меньшим, чем в исходном углеводороде. Предпринятые Хэссом попытки объяснить этот факт не увенчались успехом. Титов в 1940 г.⁶¹ выдвинул механизм такой загадочной деградации нитросоединений. Он предположил, что в условиях высокотемпературного нитрования алкилнитрит подвергается пиролизу, что, согласно Райсу⁷⁰, должно приводить к образованию алко-ксильного радикала, при дальнейшем термическом распаде которого получается альдегид (или кетон) и алкильный радикал с меньшим числом атомов углерода, чем у исходного углеводорода. Сказанное для случая, например, изобутана Титов изобразил следующими реакциями (3')—(5):



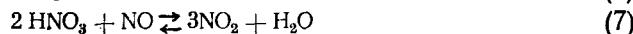
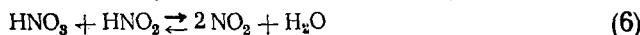
В целом предложенный Титовым в 30-х годах механизм газофазного нитрования алканов двуокисью азота представлял собой совокупность элементарных стадий. Следует подчеркнуть, что выбор самих свободных радикалов был произведен, а последовательность и содержание элементарных реакций были предложены только на основе данных о химизме нитрования по стабильным продуктам. Кинетическое изучение нитрования в то время еще не было проведено и, следовательно, отсутствовали сведения о формально-кинетических закономерностях реакции (например, о значениях эффективных констант скорости реакции в Аррениусовых координатах, о порядках реакции по исходным веществам, кинетика по давлению и др.) и о кинетике реакции по стабильным продуктам. Таким образом, отсутствовали все те данные, без знания которых так затруднено установление механизма химических реакций, протекающих при участии свободных радикалов. Тем более вызывает удивление прозорливость, которую проявил Титов, формулируя свой механизм. Действительно, как позже увидим, химический костяк его схемы в основном был принят последующими исследователями.

Титова интересовало, конечно, нитрование предельных углеводородов не только двуокисью азота, но (возможно, в еще большей степени) и азотной кислотой. Им были сформулированы основные положения и этого процесса. Титов смело постулировал, что молекулы HNO_3 не обладают самостоятельным нитрующим действием на парафиновую цепь, и что они являются лишь источником образования и, как он выражается, «средством прогрессивной регенерации» окислов азота. Истинным же нитрующим агентом и в этом случае — азотной кислоты — служит все та же молекула NO_2 . При этом нитрование, естественно, протекает по описанной выше схеме реакций (1)—(5).

Для доказательства химической пассивности азотной кислоты к парафиновой цепи Титовым были проведены специальные опыты по взаимодействию HNO_3 с разнообразными углеводородами^{61, 62, 67}; в отсутствие (что достигалось добавкой азотокислой мочевины) и в присутствии окислов азота: при температурах до 150°С азотная кислота (уд. в. менее 1,4) практически не реагировала с алканами и с боковой цепью алкилбензолов.

Такой результат привел к вопросу о том, путем какого химического превращения азотная кислота становится источником образования NO_2 . Титов ввел в свою концепцию предположение о легко осуществляющих-

ся не только при высоких, но даже и при низких температурах взаимодействия HNO_3 с HNO_2 и NO с образованием в обоих случаях NO_2 :



При этом подчеркивалось, что HNO_2 появляется уже на первичной стадии по реакции (1), а NO образуется в результате побочных процессов окисления, и что обе реакции (6) и (7) приводят к прогрессивному увеличению концентрации NO_2 , даже в случае жидкофазного нитрования при низких температурах.

Несколько позже, когда в печати появились данные Хэсса об увеличении скорости высокотемпературного нитрования алканов при замене нитрующего агента NO_2 на HNO_3 , Титов⁶⁹ предположил, что при высоких температурах возможно также возникновение из HNO_3 радикалов NO_3 :



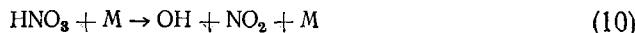
Очень быстрое взаимодействие $\cdot\text{NO}_3$ с парафиновой целью Титов по аналогии с соответствующей NO_2 изображает реакцией



Высокая активность $\cdot\text{NO}_3$ в этой реакции вытекает, по мнению Титова, из чисто энергетических соображений и большей электрофильности $\cdot\text{NO}_3$ по сравнению с NO_2 . Энергетические соображения основываются на большей теплоте образования HNO_3 по сравнению с HNO_2 . Электрофильность же $\cdot\text{NO}_3$ и NO_2 в первом приближении будет пропорциональна силам соответствующих кислот HNO_3 и HNO_2 .

Некоторые положения механизма, предложенного Титовым, вызвали появление в литературе возражений, на которых сейчас остановимся.

Первое из таких положений Титова — это его утверждение, что в случае нитрования азотной кислотой образование из последней двуокиси азота происходит по реакциям (6), (7) и (8), как мы видели выше. Бахман с сотр. были, по-видимому, первыми, которые в работе 1952 г.⁴⁶ отвергли такие пути образования NO_2 в ходе высокотемпературного нитрования азотной кислотой. Вторыми были Гейзелер и Рейнгард — авторы работы⁷¹, появившейся в 1957 г. В обеих этих работах вместо реакций (6), (7) и (8) предполагается термический распад HNO_3 по реакции *



В настоящее время этот газофазный распад может считаться хорошо изученным⁷²⁻⁷⁴, его константа скорости оказалась равной

$$k = 1,6 \cdot 10^{15} \exp(-30000/RT), \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Элементарный расчет показывает, что при таком значении константы скорости реакция (10) при температурах нитрования 300—400° С вполне обеспечивает образование количеств NO_2 , соответствующих реально получающимся количествам нитроалканов. И, действительно, в дальнейшем изложении будет показано, что авторами настоящей статьи были получены экспериментальные доказательства наличия реакции (10) в качестве первичной стадии высокотемпературного нитрования парафиновой цепи азотной кислотой.

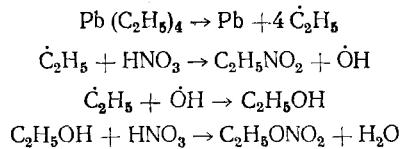
* Здесь и ниже M — любая молекула реакционной смеси.

Иначе обстоит дело с нитрованием (и жидкот- и газофазным) азотной кислотой при низких температурах. Расчет показывает, что в этих условиях уже невозможно обеспечить образование необходимых количеств NO_2 из азотной кислоты по реакции (10). Остается, следовательно, предположить иной путь возникновения NO_2 . Возможно, что выходом является принятие в случае низких температур реакций (6), (7) и (8), выдвинутых Титовым и для высоких и для низких температур. Следует отметить, что подробнее условия и возможность получения NO_2 из HNO_3 с достаточной скоростью при низкой температуре Титов не изучал.

Второе положение механизма Титова, вызвавшее возражение в литературе — это принятие в качестве непосредственного нитрующего агента двуокиси азота даже в случаях, когда для нитрования применяется азотная кислота. В противоположность этому некоторые авторы выдвигают предположение о реакции



Впервые эта реакция фигурирует в 1938 г. в работе Макклири и Дежерина⁵⁷, которые, изучая взаимодействие $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с HNO_3 при 150°C , обнаружили в продуктах реакции нитроэтан и этилнитрат. Авторы предложили следующую схему процесса:



Наличие этильного радикала в этом случае сомнений не вызывает. Действительно, термическое разложение тетраэтилсвинца хорошо изучено и представляет собой распространенный метод получения этильных радикалов. Таким образом, можно считать, что одно из основных положений Титова — об участии свободных алкильных радикалов в образовании нитропродуктов по ходу реакции нитрования алканов получило прямое экспериментальное подтверждение в цитируемой работе.

Нельзя, однако, согласиться с авторами, выдвинувшими для образования нитроалканов реакцию (11). Как указывалось выше, HNO_3 подвергается при повышенной температуре термическому распаду на NO_2 и $\dot{\text{OH}}$ по реакции (10). Поэтому для выбора между реакциями (2) и (11) необходимо рассмотреть конкуренцию между ними. Для реакции (2) авторы настоящей статьи в 1967 г.⁷⁵ экспериментально определили, что она идет без энергии активации с константой скорости $k = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Несравненно более трудной является реакция (11). Количественных данных по реакциям с отщеплением алкильным радикалом не атома Н, а группы атомов в настоящее время известно мало. Имеющиеся данные (например, о $\dot{\text{CH}}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \dot{\text{H}}^{76}$) говорят о том, что такие реакции связаны с энергией активации большей и с предэкспонентом меньшим, чем реакция отрыва атома Н. Разумно поэтому предположить, что в условиях высокой температуры (300 — 500°), когда идет интенсивный распад HNO_3 , скорость реакции (2) будет значительно больше скорости реакции (11). Действительно, если принять $E_{11} = 10 \text{ ккал/моль}$, а $A_{11} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при 300°

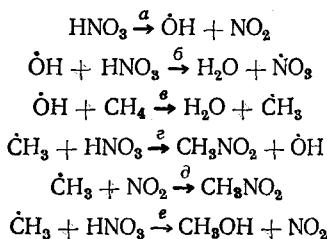
$$\frac{W_2}{W_{11}} = \frac{k_2 [\text{R}] \cdot [\text{NO}_2]}{k_{11} [\text{R}] \cdot [\text{HNO}_3]} = \frac{2,9 \cdot 10^{12} [\text{NO}_2]}{2 \cdot 10^{11} \cdot e^{-10000/R \cdot 573} \cdot [\text{HNO}_3]} = 0,6 \cdot 10^5 \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_3]}$$

Таким образом, даже если концентрация NO_2 составляет 0,01 часть от концентрации HNO_3 , все равно W_2 почти на два порядка больше, чем W_{11} . В результате нам представляется правомочным утверждение Титова о том, что в случае высокотемпературного нитрования алканов азотной кислотой непосредственно нитрующим агентом является двуокись азота.

Почти через 20 лет (в 1957 г.) появилась работа Гейзелера и Рейнгардта⁷¹, изучивших нитрование этана азотной кислотой при атмосферном давлении и температуре 380—460°. Была определена эффективная константа скорости процесса ($k_{\text{эфф.}} = 4,49 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-47500/RT)$, сек⁻¹), установлены оптимальные температуры образования нитроалканов и изучен термический распад нитроэтана. Помимо получения важных экспериментальных данных, было сделано заключение о наличии в качестве непосредственных актов нитрования этана как элементарной реакции (2), предложенной Титовым, так и элементарной реакции (11), выдвинутой Макклири и Дежерином. Следует отметить, что никаких доказательств — экспериментальных или теоретических — в пользу действительного протекания заметной степени реакции (11) в работе не приводится. Поэтому проведенный нами при рассмотрении работы Макклири и Дежерина расчет и полученный вывод о неконкурентноспособности реакции (11) с реакцией (2) остается в силе. Тем самым предложенный в работе⁷¹ механизм нитрования, представляющий собой механическое объединение механизмов Титова и Макклири и Дежерина, подтверждения не получил*.

В 1965 г. в литературе снова появилось утверждение об образовании нитроалканов (в процессе нитрования алканов азотной кислотой) по реакции (11). К такому выводу пришли Ингольд с сотр.⁷⁷, изучая взаимодействие метана с HNO_3 при температуре 349,5° и регистрируя изменение концентрации HNO_3 инфракрасным спектром. Авторы обнаружили ряд интересных закономерностей: 1) скорость распада HNO_3 увеличивается в присутствии CH_4 ; 2) расходование HNO_3 происходит по первому порядку по HNO_3 , а от CH_4 скорость расхода HNO_3 зависит очень слабо; 3) несмотря на образование в ходе процесса NO_2 , не наблюдается торможения его распада HNO_3 ; 4) скорость реакции найдена равной $W = 2,8 k_a (\text{HNO}_3)$, где k_a — константа скорости распада HNO_3 .

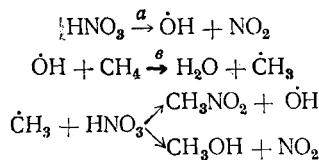
Для того, чтобы установить механизм взаимодействия CH_4 с HNO_3 , отвечающий найденным в работе закономерностям, авторы рассматривают ряд известных элементарных реакций:



Сперва Ингольд с сотр. рассматривают нецепные механизмы, например, совокупность реакций a , b и d или a , b , d и e и др. Выведенные из этих механизмов выражения для скорости реакции не удовлетворяют опытным данным. Лучше всего согласуется с перечисленными выше

* Мы сочли необходимым это подчеркнуть, так как работа Гейзелера и Дежерина приобрела известность и широко цитируется в литературе по нитрованию углеводородов.

экспериментальными закономерностями цепной механизма, состоящий из следующих основных реакций:



Следует отметить, что в понимании авторов CH_3NO_2 представляет собой сумму CH_3NO_2 и CH_3ONO . Авторы не отрицают также возможности протекания в незначительной степени реакций *b* и *e*.

Таким образом, в механизме Ингольда с сотр. лимитирующей стадией является распад HNO_3 на OH и NO_2 . В качестве же основной реакции образования CH_3NO_2 и CH_3ONO принимается взаимодействие алкильного радикала с HNO_3 (реакция *c*).

Первое заключение (о реакции *a*) не вызывает сомнений, по крайней мере для температур 350° и выше. Иначе обстоит дело со вторым заключением — об образовании CH_3NO_2 по реакции *c*. Странным образом у авторов не возникло желания хотя бы в самом первом приближении сравнить количественную кинетику двух возможных конкурирующих реакций *d* и *c* образования CH_3NO_2 . При разборе работы Макклири и Дежерина мы провели такое сравнение (см. стр. 1439) и пришли к выводу о крайне малой вероятности образования RNO_2 и RONO по реакции *c*.

Следует добавить, что образование спирта по реакции *e* Ингольд рассматривает как подтверждение предложенного механизма. Однако его механизм оборван, можно сказать, «насильно» на стадии образования CH_3NO_2 , и в нем даже не фигурируют ни CH_3ONO , ни алcoxильный радикал (последний обязательно появится по реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{NO}$). А между тем такая обычная реакция, как взаимодействие CH_3O с исходным алканом, несомненно привела бы к образованию спирта и без включения в механизм реакции *e*.

Уточнению третьего положения из числа принятых Титовым, а именно, о термическом распаде образующихся в процессе алкилнитритов на RO и NO , посвящена работа Грея¹⁸. Этот автор, исходя из известных термохимических данных, подчеркнул, что в алкилнитрите энергия связи $\text{C}-\text{O}$ равна ~ 57 ккал/моль и что, следовательно, в случае образования этой молекулы рекомбинацией алкильного радикала с NO_2 , она обладает именно такой энергией возбуждения. В условиях жидкой фазы Грей предполагает, что, хотя рядом находится связь $\text{O}-\text{N}$ с энергией всего $\simeq 37$ ккал/моль, все же путем столкновений успеет произойти дезактивация возбужденного алкилнитрита. Такому потерявшему избыточную энергию стабильному алкилнитриту следует приписать первичное происхождение, как образовавшемуся в результате одного элементарного акта взаимодействия радикала $\dot{\text{R}}$ с NO_2 .

Иначе обстоит дело при нитровании в газовой фазе. Здесь, по Грею, время жизни возникшего возбужденного нитрита столь мало, что он распадается на RO и NO значительно раньше, чем путем столкновений отдаст свою избыточную энергию. В этом случае аналитически определяемый алкилнитрит образуется при последующей реакции RO с NO с возникновением связи $\text{O}-\text{N}$, по величине энергии наименьшей из имеющихся в молекуле связей. Такому алкилнитриту следует приписать вторичное происхождение, поскольку его образование включает в себя два последовательных элементарных акта.

Таким образом, в результате работы Грея возникла задача экспериментального определения первичного или вторичного происхождения алкилнитрита (в том смысле, в котором эти термины были употреблены выше) в реакции нитрования алканов.

III. ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГАЗОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ АЛКАНОВ. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА

Рассмотренными работами^{57, 71, 77, 78}, в которых был проведен критический разбор некоторых положений механизма, предложенного Титовым, завершился второй период в исследовании нитрования предельных углеводородов. С середины 50-х годов начался и продолжается в настоящее время третий период. Для него оказался характерным значительно выросший интерес к кинетическим закономерностям и особенностям высокотемпературного нитрования парафиновой цепи. Такой акцент в изучении, конечно, не случаен. В результате всех предшествующих исследований было сформулировано только самое общее представление о механизме нитрования. Научные основы этого химического превращения, т. е. детальный его механизм на уровне количественной кинетики элементарных актов, не был установлен. Поэтому возникла необходимость углубленного кинетического изучения процесса нитрования.

Одной из первых явилась работа Йоффе⁷⁹, изучившего взаимодействие алканов (C_1-C_5) с NO_2 . Исследование проводилось в статических условиях при давлениях ниже атмосферного. Автор обнаружил, что нитрование может протекать либо как медленная реакция без видимого свечения, либо как медленная реакция, сопровождающаяся голубой люминесценцией, либо как реакция со взрывом.

Медленная реакция в случае C_5H_{12} протекает при температурах 200—300° С. В продуктах ее были найдены первичные и вторичные нитроалканы, NO , CO и CO_2 . Кроме того, были обнаружены алкилнитриты. Автор принимает, что первичной стадией реакции является отрыв атома Н от алкана двуокисью азота. Образующиеся при этом алкильные радикалы дают с NO_2 нитроалканы и алкилнитриты.

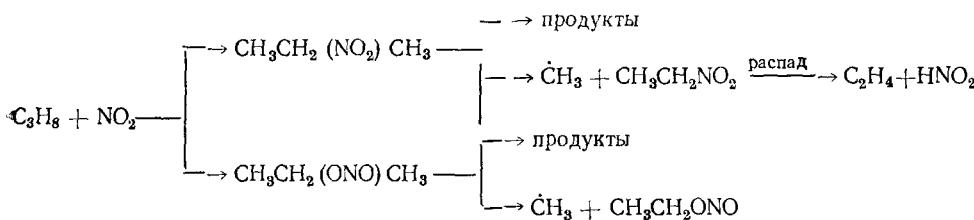
Для всех изученных алканов, кроме CH_4 , при температуре выше 300° и при давлении выше некоторого значения реакция сопровождается люминесценцией, которой предшествует индукционный период. В ходе последнего, по мнению автора, образуются алкилнитриты, распадающиеся на RO и NO . Люминесценция же может быть связана с реакциями алко-ксильного радикала⁸⁰. Повышенная давление (смесь $C_5H_{12}+4NO_2$), Йоффе обнаружил, что существует второе значение давления, выше которого происходит взрыв, сопровождаемый яркой белой вспышкой. Ей предшествует индукционный период, который может быть элиминирован добавкой C_2H_5ONO или уменьшен добавкой CH_3CHO . При температуре 400° для той же смеси наблюдались «сложные» пламена, возникновение которых автор связывает с диссоциацией $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$. Анализ газообразных продуктов в этом случае показал наличие CO , CO_2 , NO , N_2O и H_2 .

Таким образом, в рассматриваемой работе отмечены интересные особенности реакции нитрования алканов двуокисью азота: появление синей люминесценции и белых пламен, наличие периода индукции и его зависимость от добавок алкилнитрита и альдегида. Важен факт обнаружения алкилнитрита в продуктах реакции.

Отличающейся по трактовке полученного экспериментального материала является работа Майерсона, Тейлора и Фонс⁸¹, в которой исследе-

довалась реакция пропана с NO_2 при 400 и 503°. Изучалась только реакция с воспламенением. Авторы наблюдали, что в зависимости от давления и состава смеси цвет пламени изменяется от оранжево-красного до бледно-голубого и белого. Пламена были разделены ими на два типа: 1) одностадийные, слабо актиничные и 2) двухстадийные, содержащие одно пламя первого типа и следующее за ним (после периода индукции ~9 мсек) горячее яркое пламя. Причину возникновения первого пламени авторы видят в образовании алкилнитритов, второе же пламя является, по их мнению, результатом взаимодействия этилена, возникающего в первом пламени, с NO_2 . Анализ продуктов показал, что первое пламя, когда за ним не следует второе, сопровождается значительной реакцией, в которой расходуется до 20% пропана. В качестве основных продуктов найдены C_2H_4 , CH_4 , CO , CO_2 , NO , HCN и C_2H_2 .

Авторы высказываются против механизма Титова, выдвигая в качестве главного аргумента то, что они не нашли в продуктах реакции пропилена, который, по их мнению, должен был бы (в случае осуществления механизма Титова) образовываться в пламени путем распада *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Наличие вместо ожидаемого пропилена значительного количества этилена и невозможность его образования в рамках механизма Титова на следующих стадиях превращения из *изо*- C_3H_7 , дали авторам основания для принятия иного механизма нитрования, включающего образование промежуточных комплексов:



Последующие реакции комплексов с NO_2 и (или) распад комплексов приводит к образованию различных продуктов, в частности нитросоединений и алкилнитритов, с меньшим углеродным скелетом, чем у исходного алкана. Термический распад $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ приводит к образованию этилена.

Этот механизм с промежуточными комплексами не представляется убедительным. Уже сразу после его выдвижения Иоффе⁸² сделал вполне справедливое замечание, что при таких высоких температурах (400—500°) вряд ли реально образование комплексов. Также едва ли можно принять и утверждение авторов о том, что в рамках механизма Титова невозможно представить себе образование этилена. На самом же деле при распаде нормального пропоксильного радикала по реакции ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \rightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{HCHO}$) получается радикал $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, который, взаимодействуя с NO_2 , дает $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Термический распад последнего приводит в основном к этилену.

Несмотря на спорность предложенного механизма, включающего образование промежуточных комплексов, рассматриваемая работа является важной для развития исследования нитрования. В ней было продолжено начатое Иоффе⁷⁹ изучение нитрования в условиях, когда оно сопровождается слабо актиничным свечением. Последнее, как показали Майерсон, Тейлор и Фонс⁸¹, сохраняется и при проведении нитрования в условиях взрывного процесса. В этом случае слабо актиничное свечение предшествует горячему воспламенению. Ниже будет показано, что это свечение представляет собой медленно распространяющиеся «холодные»

пламена, раскрытие природы которых явилось важным опорным пунктом для установления кинетического механизма реакции нитрования.

Появившаяся в 1957 г. работа Гагариной и Эмануэля^{83, 84} посвящена химико-кинетическому исследованию взаимодействия метана с NO_2 в статических условиях при температурах 360—420° и давлении ниже атмосферного. Это одно из первых исследований газофазного нитрования алканов, в котором был усилен акцент на кинетическом изучении процесса. Были определены порядки реакции по исходным веществам. Порядок по CH_4 оказался равным единице во всем диапазоне исследованных температур, порядок по NO_2 изменялся от единицы при 360 и 380° до 0,5 при 400° и 0,3 при 420°. Определение порядков по NO_2 осложнялось тем, что одновременно с изменением начального давления NO_2 изменялись также и начальные давления NO и O_2 в соответствии с величиной константы равновесия (метан вводился в реактор после NO_2 ; в момент достижения равновесного состояния $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$).

Для выяснения вопроса об участии в реакции NO и O_2 , авторы поставили ряд опытов при 400°, в которых начальные давления CH_4 и NO_2 оставались постоянными и менялись только давления NO и O_2 . Оказалось, что повышение концентрации NO увеличивает скорость реакции (измеренную по приросту общего давления), а добавка O_2 резко ее уменьшает. Вследствие того, что авторы не определяли степень влияния NO и O_2 на реакцию при всех температурах, при которых определялись порядки реакции по NO_2 , они сами считают найденные ими значения порядков не вполне точными.

Далее в работе^{83, 84} было определено значение эффективной энергии активации нитрования $E_{\text{eff}} = 42$ ккал/моль. Скорость реакции CH_4 с NO_2 , как следует из полученных авторами результатов, не зависит от общего давления. По ходу реакции сохраняется нулевой порядок. Последнее, по мнению авторов, является результатом сочетания большого числа элементарных стадий, в которых помимо промежуточных веществ принимают участие также NO_2 и O_2 . Постоянная скорость по ходу реакции описывается эмпирическим уравнением $w = k [\text{CH}_4] \cdot [\text{NO}_2] / [\text{O}_2]$, где k — эффективная константа скорости, а $[\text{CH}_4]$, $[\text{NO}_2]$ и $[\text{O}_2]$ — текущие концентрации метана, двуокиси азота и кислорода.

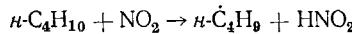
В^{83, 84} изучена также кинетика реакции по продуктам и найдено, что в результате взаимодействия CH_4 с NO_2 образуются CH_3NO_2 , CO , CO_2 , NO и небольшие количества HCHO и HCN . Нитрометан оказался промежуточным продуктом, но не единственным, что авторы подтвердили сравнением скорости расходования CH_3NO_2 со скоростью увеличения общего давления в различные моменты реакции. Из приведенного расчета следует, что примерно половина продуктов глубокого окисления метана (CO и CO_2) образуется, минуя стадию образования нитрометана.

При обсуждении механизма реакции алканов с NO_2 авторы принимают в качестве первичной стадии зарождения реакцию $\text{RH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{R} + \text{HNO}_2$ и считают, что метан реагирует с NO_2 по двум самостоятельным направлениям. Одно из них — нитрование метана с образованием нитрометана, второе — глубокое окисление метана кислородом двуокиси азота (окисление связанным кислородом).

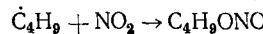
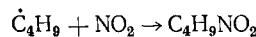
Изучению кинетики взаимодействия *n*-бутана с NO_2 посвящена работа Ермаковой, Чередниченко и Пшежецкого⁸⁵, появившаяся в 1961 г. Эксперимент проводился в статических условиях при давлениях ниже атмосферного в температурном интервале 250—450°. Порядки реакции по исходным веществам при 300° оказались равными для бутана 0,7 и

для NO_2 1,4. Эффективная энергия активации, определенная в интервале 250—450°, равнялась 30 ккал/моль.

При взаимодействии бутана с NO_2 наблюдалась в зависимости от условий либо медленная реакция, либо реакция с горячим воспламенением. Авторы определили температурную зависимость предела воспламенения для смеси $\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5 \text{ NO}_2$, причем предполагается, что взрыв имеет тепловую природу. Первичным актом реакции авторы считают взаимодействие бутана с NO_2 .



Затем следует образование либо нитросоединения, либо алкилнитрита по реакциям



С конца 50-х — начала 60-х годов в Институте нефтехимического синтеза АН СССР было начато развернутое химико-кинетическое исследование газофазного нитрования метана и пропана^{86—100}. Работа была ориентирована на установление механизма этих реакций. В настоящее время термин «установление механизма» в применении к газофазному превращению, протекающему с участием свободных радикалов, имеет вполне определенное и широкое содержание. В него входит в качестве первого этапа определение кинетического механизма, т. е. выяснение вопроса, является ли реакция свободно-радикальной, цепной неразветвленной, обычной разветвленной или вырожденно-разветвленной. Для этого необходимо установить ряд кинетических закономерностей — определить зависимость скорости реакции от таких параметров, как время, давление, температура, диаметр и отношение поверхности к объему реактора, добавка инертных газов и промежуточных продуктов, состав исходной смеси и т. д.

Вторым этапом является химическая конкретизация найденного кинетического механизма, т. е. построение системы элементарных химических актов, в своей совокупности отображающих истинный ход химического превращения. Здесь, помимо использования указанных выше кинетических закономерностей, большое значение получает определение кинетики реакции по стабильным веществам (исходным, промежуточным и конечным).

И, наконец, завершающий этап — это сопоставление общей скорости реакции, рассчитанной из предложенного механизма методом квазистационарности, с экспериментально определенной скоростью. В последние годы в этот этап часто включается также сравнение кинетики по стабильным продуктам реакции, определенной путем расчета на ЭВМ предложенного механизма, с полученными экспериментальными данными по накоплению продуктов.

Реакция нитрования метана и пропана двуокисью азота изучалась в указанном исследовании^{89, 91—95, 99} в статических условиях в стеклянных вакуумных установках при температурах 400—600° и давлениях 10—630 мм рт. ст. в случае CH_4 и при 200—500° и давлениях 20—500 мм рт. ст. в случае C_3H_8 . По ходу реакции регистрировалось изменение концентрации NO_2 . Продукты реакции анализировали полярографически, спектроскопически и хроматографически.

Было установлено, что существуют три типа взаимодействия алканов с NO_2 (см. рис. 1)⁸⁶:

1. Медленная реакция. Кинетические кривые по изменению давления (Δp) и расходу NO_2 имеют вид, характерный для неразветвленных

цепных реакций. Скорость реакции постоянна до 30—50% израсходования NO_2 .

2. Холоднопламенная реакция. Начинается самоускоряющимся процессом, который заканчивается скачком по давлению. Синхронно с последним по смеси проходит слабо актиничное пламя, названное авторами «холодным» и видимое только в затемненном помещении. Скорость распространения таких пламен 10—20 см/сек, температура в них повышается примерно на 100—150°. К моменту максимума пика давления практически полностью расходуется NO_2 . Изучением спектра этих холодных пламен было установлено, что их свечение вызвано электронно-возбужденным формальдегидом⁹⁰.

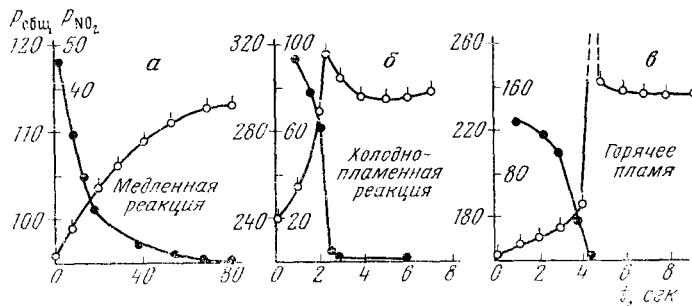


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости $P_{\text{общ}}$ от t и P_{NO_2} от t для трех типов реакций нитрования C_3H_8 двуокисью азота; $T=350^\circ\text{C}$. *a* — смесь $\text{C}_3\text{H}_8+\text{NO}_2$, $P_{\text{нач.}}=96$ мм рт. ст.; *б* — смесь $1,5\text{C}_3\text{H}_8+\text{NO}_2$, $P_{\text{нач.}}=237$ мм рт. ст.; *в* — смесь $\text{C}_3\text{H}_8+4\text{NO}_2$, $P_{\text{нач.}}=162,5$ мм рт. ст.; 1 — $P_{\text{общ}}$; 2 — P_{NO_2}

3. Реакция с горячим пламенем. Она также начинается с самоускоряющегося процесса с последующим скачкообразным ростом давления и быстрым его падением. В момент скачка давления реакция сопровождается ярким пламенем и полностью в нем заканчивается.

Специальными опытами по изучению горячих пламен, возникающих на пределе по давлению и вблизи предела внутри области горячего воспламенения, был констатирован двухстадийный процесс такого воспламенения⁹⁸. Первая стадия — это прохождение холодного пламени, за которым в смеси, измененной осуществлением холоднопламенной реакции, возникает в качестве второй стадии горячее пламя. Было найдено, что переход от первого ко второму и далее к третьему типу реакции нитрования осуществляется либо повышением давления, либо увеличением температуры, и носит предельный характер по этим параметрам.

Состав продуктов в конце медленной и холоднопламенной реакций нитрования C_3H_8 двуокисью азота при 350° приведен на рис. 2. Видно, что состав продуктов резко отличен. В медленной реакции основные продукты — это нитроалканы, CO и CO_2 . Количество олефинов, карбонильных соединений, CH_4 и H_2 невелико. В конце холоднопламенной реакции регистрируется только незначительное количество нитроалканов, основными же продуктами становятся олефины (C_2H_4 и C_3H_6), CO , CO_2 , формальдегид и CH_4 . Было найдено⁹¹, что к концу стадий горячего пламени обнаруживаются лишь CO , CO_2 и N_2 .

На рис. 3 представлены данные по кинетике накопления продуктов по всему ходу медленной реакции нитрования для случая пропана.

При изучении нитрования пропана был получен важный результат путем анализа продуктов в конце периода индукции холодного пламе-

ни*. Оказалось, что в этот момент состав смеси близок к составу смеси в ходе медленной реакции. Действительно, в конце периода индукции холодного пламени преобладающими продуктами являются нитроалканы и окислы углерода, а метан и олефины практически отсутствуют. Это дает основание предполагать, что самоускоряющаяся реакция, приводящая к холодному пламени, по своему механизму идентична медленной реакции, а различие в составе продуктов в конце медленной и холоднопламенной реакций связано с реакциями, происходящими в самом холодном пламени в результате повышения температуры.

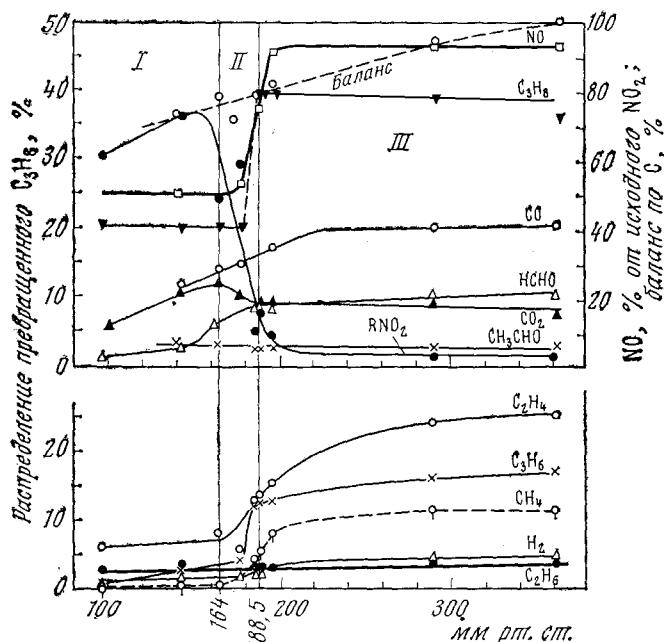


Рис. 2. Состав продуктов в конце медленной и холоднопламенной реакции нитрования пропана в зависимости от начального давления. Смесь $C_3H_8 + NO_2$, $350^\circ C$, I — медленная реакция, II — реакция «с пиком» на кривой прироста давления, III — реакция с холодным пламенем

Определение порядков по исходным веществам и энергий активации привело к следующим выражениям для начальных скоростей медленной реакции нитрования метана и пропана двуокисью азота^{89, 92}:

$$w_{CH_4+NO_2} = (7,3 \pm 0,6) \cdot 10^{14} \exp [(-33,6 \pm 0,9)/RT] \cdot [CH_4] \cdot [NO_2], \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(для $400-500^\circ C$)

$$w_{C_3H_8+NO_2} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{15} \exp [(-30,0 \pm 0,5)/RT] \cdot [C_3H_8] \cdot [NO_2], \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(для $200-250^\circ C$)

$$w_{C_3H_8+NO_2} = (8,5 \pm 2,5) \cdot 10^8 \exp [(-30,0 \pm 0,5)/RT] \cdot [C_3H_8]^{0,75} \cdot [NO_2]^{1,8}, \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(для $300-350^\circ C$)

В работе^{89, 93} изучено, как влияет на кинетику нитрования изменение величин отношения поверхности к объему (S/V), диаметра реактора, а

* Под периодом индукции холодного пламени понимается промежуток времени от момента пуска смеси в реактор до момента возникновения холоднопламенного воспламенения.

также добавки к смесям инертных газов (N_2 , CO_2 , He). Оказалось, что увеличение S/V и уменьшение диаметра практически не сказываются на начальной скорости медленной реакции нитрования и повышают предел по давлению холоднопламенного воспламенения. Что же касается добавок инертных газов, то они практически не меняют начальной скорости медленного нитрования метана и пропана, понижают предел по давлению холоднопламенного воспламенения в случае метана и, что оказалось несколько неожиданным, повышают предел по давлению холоднопламенного воспламенения в случае пропана.

Далее в работе исследовано действие добавок промежуточных продуктов (альдегидов и алкилнитритов) на протекание нитрования метана и пропана. Было установлено, что эти добавки практически не влияют на скорость медленной реакции, но уменьшают как период индукции, так и предел по давлению холоднопламенного воспламенения^{89, 93}.

Полученный экспериментальный материал дал авторам возможность установить кинетические механизмы холоднопламенного и медленного нитрования метана и пропана двуокисью азота. В отношении холоднопламенного нитрования задача была облегчена результатами сопоставления этой реакции с холоднопламенным окислением алканов свободным кислородом. Последняя реакция, известная свыше пятидесяти лет, подверглась углубленному исследованию, которое привело к принятию для нее кинетического механизма вырожденно-разветвленного цепного процесса. Сравнение двух этих реакций выявило близкое сходство между ними. В обоих случаях процесс после некоторого периода индукции

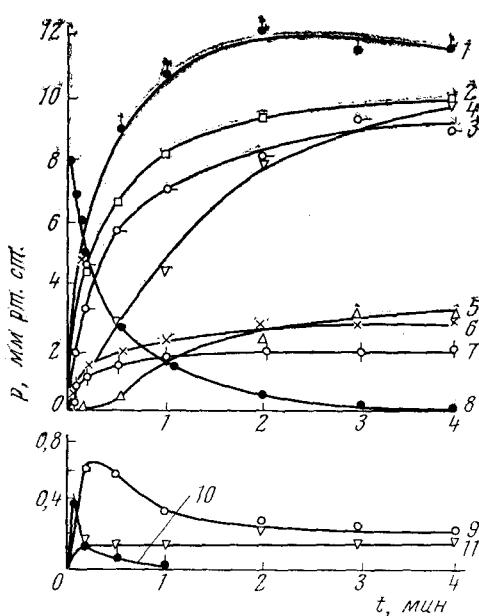


Рис. 3. Кинетика расходования NO_2 и накопления продуктов медленной реакции нитрования пропана. Смесь $C_3H_8+NO_2$; $p_{\text{нач.}}=320$ мм рт. ст.; $300^\circ C$; 1— $2-C_3H_7NO_2$, 2— $CO_2 \cdot 0.5$, 3— CH_3NO_2 , 4— $CO \cdot 0.5$, 5— $(CH_3)_2CO$, 6— $1-C_3H_7NO_2$, 7— $C_2H_5NO_2$, 8— $NO_2 \cdot 0.1$, 9— CH_3ONO , 10—изо- C_3H_7OH , 11— CH_3CHO

начинается самоускоряющейся реакцией, приводящей к резкому скачку давления, синхронно с которым по смеси проходит слабо актиничное холодное пламя; за скачком следует быстрый спад давления, с которым совпадает угасание холодного пламени. В обоих случаях скорость распространения холодного пламени 10—20 см/сек, а температура на 100—150° выше температуры стенок реактора. Наконец, источником свечения холодного пламени и в нитровании, и в окислении является электронно-возбужденный формальдегид^{90, 100}.

Имеются и отличия: а) в нитровании возникает только одно холодное пламя, а в окислении число последовательных холодных пламен может, как, например, у пропана, доходить до семи; б) при нитровании в единственном холодном пламени реагирует все количество исходных

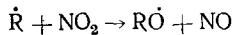
реагентов, а при окислении в каждом из холодных пламен расходуется только 10—20% исходных реагентов.

Авторы рассматриваемого исследования⁹⁸ показали, однако, что эти отличия связаны с присущим окислению алканов явлением отрицательного температурного коэффициента скорости реакции, отсутствующим при нитровании. Поэтому указанные отличия не опровергают близкого сходства природы холоднопламенных реакций нитрования и окисления алканов и не помешали авторам предположить, вначале по аналогии, вырожденно-разветвленный кинетический механизм и для холоднопламенного нитрования алканов.

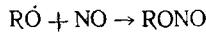
Это заключение подтверждают следующие приведенные выше экспериментальные данные авторов^{89, 93}, полученные при изучении ими нитрования метана и пропана двуокисью азота: 1) сокращение периода индукции и предела по давлению холоднопламенного воспламенения при добавках в исходную смесь активных промежуточных продуктов (альдегидов, алкилнитритов); 2) повышение предела по давлению холоднопламенного воспламенения при увеличении отношения S/V и при уменьшении диаметра реактора; 3) уменьшение предела по давлению холоднопламенного воспламенения в нитровании метана при разбавлении исходной смеси азотом. Последние два пункта получают естественное объяснение при наличии обрыва цепей на стенке.

Заключению о вырожденно-разветвленном механизме холоднопламенного нитрования на первый взгляд противоречит найденный авторами и приведенный выше факт не уменьшения, как в случае метана, а увеличения предела по давлению холоднопламенного воспламенения пропана при добавке инертных газов. Объяснение этого различия было получено при рассмотрении путей, приводящих в ходе нитрования к разветвлению. Действительно, если бы удалось показать, что при добавках инертного газа скорость разветвления при нитровании пропана уменьшается, то это явилось бы объяснением неожиданного повышения предела его холоднопламенного воспламенения. Ниже будет показано, что в качестве разветвляющего акта нитрования авторы^{95, 99, 100} принимают взаимодействие NO_2 с альдегидами, образующимися в результате термического распада алcoxильных радикалов. Необходимо, следовательно, установить возможные пути образования самих алcoxильных радикалов.

Первый возможный путь — это диспропорционирование:



В этом случае аналитически определяемый алкилнитрит образуется во вторичном акте



т. е. имеет вторичное происхождение. Второй путь — образование из тех же R и NO_2 возбужденного RONO^* , который либо, потеряв избыточную энергию в дезактивирующих столкновениях, превратится в стабильный нитрит первичного происхождения, либо, благодаря малому времени жизни, распадается на $\text{R}\dot{\text{O}}$ и NO . Тогда стабильный нитрит, как и в случае диспропорционирования, будет образовываться по реакции $\text{R}\dot{\text{O}} + \text{NO}$, т. е. будет вторичного происхождения.

При изучении элементарного акта $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ авторы смогли показать, что получающийся при этом стабильный CH_3ONO имеет вторичное происхождение⁷⁵. Добавки инертного газа, конечно, не могут повлиять на реакцию диспропорционирования, но могут способствовать дезакти-

вации RONO , тем самым снизить концентрацию RO , а, следовательно, снизить и концентрацию альдегидов, что в свою очередь уменьшит скорость разветвления.

Расчет по формуле Касселя приводит и для случая CH_3ONO^* и для $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}^*$ к относительно большим временам жизни этих возбужденных частиц (для CH_3ONO $t=10^{-6}$ сек, для $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ $t=10^2$ сек) и, следовательно, при давлениях даже меньших 1 ата они успеют стабилизироваться. В этом случае должен образоваться первичный нитрит.

В последние годы, однако, в литературе появилось представление о том, что не все связи в молекуле равнозначно участвуют в перераспределении энергии^{101, 102}. Так, например, в молекуле алкилнитрита при распаде происходит разрыв связи $\text{O}-\text{N}$, т. е. связи тяжелых атомов, частота колебаний которой значительно ниже (в 2–3 раза), чем частота связи $\text{C}-\text{H}$. Поэтому из-за отсутствия резонанса между частотами медленных колебаний связи $\text{O}-\text{N}$ и быстрых колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ можно не учитывать переход энергии на эти последние связи. Тогда в формуле Касселя для CH_3ONO число эффективных степеней свободы, по которым распределяется энергия, уменьшится и будет равно не 15, а 6, и соответственно время жизни окажется равным 10^{-11} сек. Это означает практически немедленный распад на CH_3O и NO . Заставить таковой нитрит при давлении ~ 1 ата невозможно. Применение этого метода расчета к $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ приводит к времени его жизни $\sim 10^{-8}$ сек. В этом случае добавка инертного газа существенно увеличит вероятность дезактивации, что естественно приведет к уменьшению скорости разветвления, т. е. к повышению предела холоднопламенного воспламенения.

Установление вырожденно-разветвленного кинетического механизма для холоднопламенной реакции нитрования сыграло важную роль при решении вопроса о кинетическом механизме медленной реакции. Вид кинетических кривых медленной реакции (см. рис. 1а), отсутствие влияния на нее добавок альдегидов, алкилнитритов, инертных газов, изменения отношения S/V — все, казалось, говорило о том, что медленная реакция является неразветвленной цепной реакцией с зарождением и обрывом цепей в объеме. Однако такое представление, по мнению авторов данного обзора, явились бы ошибочным.

Действительно, невозможно согласовать изменение кинетического механизма от вырожденно-разветвленного к неразветвленному (которое будто бы происходит при переходе от холоднопламенной к медленной реакции нитрования) с констатированным в работе⁹³ отсутствием каких-либо химических различий между медленной реакцией и самоускоряющейся реакцией, приводящей к холоднопламенному воспламенению. В обоих случаях образуются одни и те же промежуточные и конечные продукты, и даже в одних и тех же количественных соотношениях. Таким образом, альдегиды, ответственные за разветвление в холоднопламенной реакции, образуются и в медленной реакции и, поскольку переход из первой во вторую реакцию и наоборот носит предельный характер по температуре и давлению, то трудно предположить, что ничтожное изменение этих параметров на пределе по давлению холоднопламенного воспламенения способно либо полностью подавить разветвляющую способность альдегидов, либо наделить их этой способностью. Здесь уместно вспомнить, что в окислении алканов свободным кислородом также имеется предельный переход между холоднопламенной и медленной реакциями, но обе они являются вырожденно-разветвленными процессами и кинетические кривые медленной реакции (графики зависимости Δp и концентрации альдегида от времени) имеют S -образный характер.

В итоге авторы принимают^{95, 99, 100}, что медленная реакция нитрования (так же, как и холоднопламенная) является, поскольку в ее ходе осуществляются акты вырожденного разветвления, вырожденно-разветвленной цепной реакцией, по такой, в которой скорость обрыва цепей больше скорости разветвления. При достаточной величине скорости зарождения цепей, что и имеет место при нитровании*, такая реакция по своим кинетическим проявлениям будет имитировать неразветвленный цепной процесс.

Согласно цепной теории, уравнение предела в вырожденно-разветвленной цепной реакции выводится из выражения

$$M = \{w_0/[k(v-1) - k']\} [e^{k(v-1)-k'} t - 1],$$

где условие $k[v-1] - k' = \phi = 0$ определяет предел. Здесь M — концентрация разветвляющего агента (в нашем случае альдегида); v — длина цепи, равная отношению скорости продолжения цепи к скорости ее обрыва; k — константа скорости вырожденного разветвления; k' — константа скорости обрыва разветвляющего агента. Как видим, для получения предела необходимо ввести обрыв разветвляющего агента. В работе принимается обрыв альдегида на стенике.

Переход через предел от холоднопламенной реакции к медленной при изменении давления (при $T = \text{const}$) получает теперь следующее объяснение. В области холоднопламенного нитрования $\phi > 0$. Уменьшение давления скажется лишь на величине k' , которая в случае обрыва в диффузионной области будет расти, в результате чего ϕ будет уменьшаться. При некотором значении давления ϕ станет равным нулю, и незначительное дальнейшее уменьшение давления приведет к переходу через предел в область медленной реакции.

При снижении температуры и соответствующем переходе от холоднопламенной реакции к медленной константа скорости объемного обрыва не изменится, константа скорости обрыва на поверхности лишь незначительно уменьшится. Сильно уменьшится при этом константа скорости реакции разветвления, имеющей, как всегда, достаточно высокую энергию активации. В целом скорость обрыва может стать больше скорости разветвления, и в отличие от обычных разветвленных процессов, где ниже предела ($\phi < 0$) реакция практически неизмерима, здесь (в нитровании) за счет относительно легкого зарождения наблюдается медленная реакция, имитирующая неразветвленный процесс.

Установление для медленного и холоднопламенного нитрования метана и пропана вырожденно-разветвленного цепного механизма выдвинуло задачу единой химической конкретизации этого кинетического механизма. Другими словами, должна быть найдена единая для каждого углеводорода радикально-цепная схема, расчет которой приводил бы, в зависимости от значений задаваемых температуры и давления, либо к самоускоряющейся холоднопламенной реакции ($\phi > 0$), либо к медленной реакции, хотя и включающей в себя акты разветвления, но имитирующей, благодаря перевесу обрыва над разветвлением, неразветвленный цепной процесс ($\phi < 0$).

Предложенные в цитируемом исследовании схемы для нитрования метана и пропана^{95, 99, 100} имеют одинаковую принципиальную структуру, причем схема для случая метана входит как составная часть в схему для пропана. Последняя является более сложной только в силу того,

* В табл. 5 (см. ниже) приведены значения констант реакции зарождения при нитровании пропана. При температуре, например, 350° $k_{\text{зарожд.}} = 10^{11} \cdot 8,5 \cdot 10^{-10} = 85$, что на 7 порядков больше, чем для зарождения в окислении пропана свободным кислородом.

что помимо радикалов с одним атомом С, в ней участвуют радикалы с двумя и тремя атомами С.

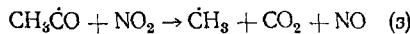
Реакция зарождения представлена в виде $RH + NO_2 \rightarrow \dot{R} + HNO_2$ (а). Расчет энергии активации реакции (а) по правилу Поляни-Семенова привел к значению 30,8 ккал/моль в случае образования CH_3 из CH_4 и к значениям 26,2 и 23,6 ккал/моль в случае образования $n\cdot\dot{C}_3H_7$ и изо- \dot{C}_3H_7 из C_3H_8 . Серьезным подтверждением действительного осуществления такого акта (а) является открытое советскими авторами¹⁰³⁻¹⁰⁷ ускоряющее действие добавок NO_2 на окисление алканов свободным O_2 .

Образовавшиеся в реакции (а) алкильные радикалы вступают во взаимодействие с NO_2 по параллельным реакциям $\dot{R} + NO_2 \rightarrow RNO_2$ (б) $\dot{R} + NO_2 \rightarrow [RONO]^* \rightarrow \dot{R}O + NO$ (в). Реакция (б) является обрывом цепи, реакция (в) — продолжением цепи. Константы скорости этих элементарных актов, а также элементарного акта $\dot{R} + NO \rightarrow RNO$ определялись авторами^{94, 96, 97} непосредственно на примере реакций CH_3 с NO_2 и NO^* .

Получившиеся в реакции (в) алcoxильные радикалы могут вступать в дальнейшие превращения по трем направлениям: 1) мономолекулярный распад с образованием альдегида и низшего алкильного радикала $\dot{R}O \rightarrow R'CHO + R''$ (г), а в случае метоксильного радикала $CH_3\dot{O} \rightarrow HCHO + \dot{H}$ (д); 2) реакция замещения с образованием спирта $RO + RH \rightarrow ROH + \dot{R}$ (е) и 3) рекомбинации с NO_2 и NO , которые в связи с малой термической стабильностью $RONO_2$ и $RONO$ имеют существенное значение только при относительно низких температурах. Возможное четвертое направление, а именно, диспропорционирование алcoxильных радикалов с NO с образованием альдегидов (или кетонов) осуществляется на поздних стадиях реакции, когда концентрация NO становится значительной. На начальных стадиях нитрования основной реакцией алcoxильных радикалов является их распад с образованием альдегидов.

Последние вступают во взаимодействие с NO_2 по реакции $RCHO + NO_2 \rightarrow R\dot{C}O + \dot{H}NO_2$ (ж). Эта реакция представляет собой акт вырожденного разветвления, так как приводит к замене малоактивного радикала NO_2 на активный альдегидный радикал (при нитровании метана — $H\dot{C}O$, пропана — $CH_3\dot{C}O$). Рассмотрение имеющихся в литературе работ по взаимодействию CH_3CHO и $HCHO$ с NO_2 показало, что значения определенных на опыте $k_{\text{вр}}$ этих реакций близки к значениям констант скорости элементарных реакций (ж). Следует отметить, что, хотя принятое авторами разветвление и относится к типу вырожденного, однако величина его константы скорости ближе к константе скорости разветвления в реакции окисления H_2 , чем к константе скорости вырожденного разветвления при окислении алканов.

Образовавшийся радикал $CH_3\dot{C}O$ реагирует главным образом с NO_2 по реакции



Конкурирующие распад $CH_3\dot{C}O$ и взаимодействие с NO идут в изученных условиях со значительно меньшими скоростями и потому в схему включены авторами не были.

* Реакция $\dot{R} + NO \rightarrow RNO$, константа скорости которой оказалась значительно меньше константы скорости реакции $\dot{R} + NO_2$, не учитывается в схеме для начальных моментов реакции, когда концентрация NO еще мала.

На основании анализа литературных данных по реакции HCHO с NO_2 , в схему были включены три реакции радикала HCHO — обрыва цепи (μ) и продолжения цепи (κ) и (λ): $\text{HCHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}_2$ (μ), $\text{HCHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \dot{\text{H}} + \text{NO}$ (κ) и $\text{HCHO} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO} + \text{M}$ (λ).

Атомы водорода, образующиеся в реакциях (δ), (κ) и (λ), вступают с NO_2 в быструю реакцию продолжения цепи, идущую практически при каждом соударении $\dot{\text{H}} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ (μ). Получившийся радикал OH реагирует с RH по реакции $\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$ (κ). Взаимодействие $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ протекает по третьему порядку со значительно меньшей скоростью, чем реакция (μ). Образующаяся в нескольких стадиях реакции HNO_3 практически немедленно распадается по реакции $2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$. В схему введены гетерогенные обрывы альдегидов.

Схема нитрования пропана

 Q , ккал/моль

0.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_0} \text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{HNO}_2$	—19,6
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_{01}} \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{HNO}_2$	
1.	$\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	+ 59,6
2.	$\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO} \rightarrow \text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} + \text{NO}$	+ 48,5
3.	$\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{HCHO}$	— 11,3
4.	$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	+ 55,6
5.	$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{NO}_2 \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}^*] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} + \text{NO}$	+ 14,3
6.	$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{HCHO}$	— 10,3
7.	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$	+ 59,7
8.	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow [\text{CH}_3\text{ONO}^*] \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{NO}$	+ 15,8
9.	$\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{NO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{ONO}$	+ 40,7
10.	$\text{CH}_3\dot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{HCHO}$	— 20,9
11.	$\text{HCHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{HNO}_2$	— 8,7
12.	$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}_2$	+ 59,8
13.	$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO}_2 + \text{NO}$	+ 33,5
14.	$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO} + \text{M}$	— 18,4
15.	$\dot{\text{H}} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	+ 29,0
16.	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{k_0} \text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{k_{01}} \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	+ 20,2 + 25,2
17.	$\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	+ 58,8
18.	$\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{NO}_2 \rightarrow [\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}^*] \rightarrow \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} + \text{NO}$	+ 46,5
19.	$\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	— 6,9
20.	$\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{k_0} \text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{k_{01}} \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{u}\text{z}\text{o}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	+ 4 + 8
21.	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} + \text{HNO}_2$	— 8,9
22.	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}$	+ 35,9
23.	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{обрыв}$	—
24.	$\text{HCHO} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{обрыв}$	—
25.	$2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	—

	Схема нитрования метана	$Q, \text{ ккал/моль}$
0'.	$\text{CH}_4 + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{HNO}_2$	-25,7
1'.	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$	+59,7
2'.	$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow [\text{CH}_3\text{ONO}^*] \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{NO}$	+15,8
3'.	$\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{CH}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$	-0,6
4'.	$\text{CH}_3\dot{\text{O}} \rightarrow \text{HCHO} + \dot{\text{H}}$	-20,9
5'.	$\text{HCHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{H}}\text{CO} + \text{HNO}_2$	-8,7
6'.	$\dot{\text{H}}\text{CO} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO} + \text{M}$	-18,4
7'.	$\dot{\text{H}}\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}_2$	+59,8
8'.	$\dot{\text{H}}\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO}_2 + \text{NO}$	+33,5
9'.	$\dot{\text{H}} + \text{NO}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \text{NO}$	+29,0
10'.	$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+15,3
11'.	$\text{HCHO} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{обрыв}$	-
12'.	$2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-

Расчет схем реакций пропана и метана с NO_2 произведен по методу квазистационарных состояний, при предположении, что альдегиды, вследствие их относительно быстрой реакции с NO_2 , являются активными центрами реакции. Из всех активных центров только для альдегидов (CH_3CHO и HCHO) изменение концентрации во времени не равно нулю, так как альдегиды участвуют в медленной стадии вырожденного разветвления. При расчете схемы нитрования пропана принято:

- 1) $k_1 = k_4 = k_7 = k_{17} = 0,45 k_2$ и $k_2 = k_5 = k_8 = k_{18}$;
- 2) $[\text{н-}\text{C}_3\text{H}_7] : [\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7] = 0,25$

Для изменения концентрации альдегидов во времени были получены дифференциальные уравнения, интегрирование которых (при условии, что концентрация альдегидов при $t=0$ равна нулю) привело для случая нитрования пропана к выражению:

$$[\text{HCHO}] = \frac{C}{A} \cdot \frac{k_{11} [\text{C}_3\text{H}_8] \cdot [\text{NO}_2]}{1 + n} \cdot \frac{1}{\varphi} \cdot (e^{\varphi t} - 1)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi = f - g = & \frac{[\text{NO}_2]}{1 + n} \left\{ \left[k_{11} \frac{C}{A} + nk_{21} \left(\frac{C}{A} + B \right) \right] - \right. \\ & - \left(k_{11} + nk_{21} \left[1 + \frac{C}{1,4 A} \left(0,4 + \frac{k_9 [\text{NO}]}{k_9 [\text{NO}] + k_{10}} \right) \right] + \right. \\ & \left. \left. + \frac{C}{A} \cdot \frac{k_{11}k_{12} [\text{NO}_2]}{(k_{12} + k_{13}) [\text{NO}_2] + k_{14} [\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2]} \right) \right\} - \frac{k_{24} + nk_{23}}{1 + n} \end{aligned}$$

где

$$A = k_{19} \left(0,9 + \frac{0,83 k_9 [\text{NO}]}{k_9 [\text{NO}] + k_{10}} \right) + k_{20} [\text{C}_3\text{H}_8] \left(0,62 + \frac{0,13 k_9 [\text{NO}]}{k_9 [\text{NO}] + k_{10}} \right);$$

$$B = \frac{0,7 k_{10}}{k_9 [\text{NO}] + k_{10}};$$

$$C = (1 + B) k_{19} + 0,25 (k_{19} + k_{20} [\text{C}_3\text{H}_8]) \left[1 + \frac{k_5}{k_4 + k_6} (1 + B) \right];$$

$$n = [\text{CH}_3\text{CHO}] / [\text{CH}_2\text{O}],$$

а f и g — кинетические коэффициенты разветвления и обрыва цепи соответственно.

Аналогичный расчет схемы, предложенной для нитрования метана, привел к выражению:

$$[\text{HCHO}] = \frac{k_2' k_4'}{k_1' k_3' [\text{CH}_4] + k_4'} \cdot k_0' [\text{CH}_4] [\text{NO}_2] \cdot \frac{1}{\Phi} (e^{\Phi t} - 1)$$

где

$$\Phi = k_5' [\text{NO}_2] \left[\frac{k_2' k_4' \{k_6' [\text{CH}_4 + \text{NO}_2] + k_8' [\text{NO}_2]\}}{k_1' \{k_3' [\text{CH}_4] + k_4'\} \{k_6' [\text{CH}_4 + \text{NO}_2] + k_7' k_8' [\text{NO}_2]\}} - 1 \right] - k_{11}'$$

Условие $\Phi = 0$ означает переход от медленной стационарной реакции к нестационарной холоднопламенной. Расчет величины Φ по уравнениям, полученным на основе схем, показал, что с увеличением температуры и давления Φ переходит от отрицательных значений к положительным, т. е. медленная реакция переходит в холоднопламенную. Этот переход происходит в удовлетворительном согласии с экспериментом (см. табл. 4). В нижней строке табл. 4 приведены эксперимен-

ТАБЛИЦА 4

Изменение значения Φ , (сек⁻¹) в зависимости от температуры и давления (смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$ и $4\text{CH}_4 + \text{NO}_2$)

$p_{\text{нач.}}$, мм рт. ст.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$			$4\text{CH}_4 + \text{NO}_2$
	300° C	350° C	400° C	450° C
50	—	—	—2,4	—
100	—1,6	—1,2	—0,04	—1,9
200	—0,7	+0,15	+2,3	+0,04
400	+0,02	+0,70	—	+1,5
500	—	—	—	+1,9
Экспериментальные значения $p_{\text{пред.}}$, мм рт. ст.	360	164	70	160

тально установленные значения предела холоднопламенного воспламенения.

Для расчета значения Φ были использованы значения констант скорости, приведенные в табл. 5. Константы скорости гибели альдегидов на стенке реактора рассчитывались для случая обрыва альдегидов по реакциям (23), (24) и (11') в диффузационной области. При этом константа скорости гибели альдегидов на стенке $k_{\text{гиб.}} = \frac{8D}{r^2}$. Коэффициент диффузии D рассчитывался по формуле $D = 1/3 \cdot u \cdot \lambda$ (u — скорость движения частиц, λ — длина свободного пробега, r — радиус реактора). Константы скорости гибели HCHO и CH_3CHO на стенке для нитрования пропана при 350° и $p_{\text{нач.}} = 200$ мм рт. ст. $k_{24} = 1,0$ сек⁻¹ и $k_{23} = 0,7$ сек⁻¹, а для нитрования метана при 450° и $p_{\text{нач.}} = 200$ мм рт. ст. $k_{11'} = 1,3$ сек⁻¹.

Проверка механизма, предложенного для нитрования пропана, была произведена также методом численного интегрирования на ЭВМ системы дифференциальных уравнений, описывающих механизм¹⁰⁸. В связи с особенностью схем, составленных из реакций стабильных веществ и свободных радикалов, у которых значения констант скорости различаются на многие порядки, для численного интегрирования был использован специальный алгоритм и программа, разработанные в Московском Государственном педагогическом институте^{118, 119}. Алго-

ритм основан на решении системы дифференциальных уравнений конечно-разностным методом с использованием метода «обратного шага».

Таким способом на ЭВМ были рассчитаны кинетические кривые расходования исходных веществ и накопления конечных продуктов для следующих начальных условий реакции: смесь $C_3H_8 + NO_2$, давление 320 мм рт. ст., 300°. Значения констант скорости, взятые для расчета, приведены в табл. 5*. Результаты расчета на ЭВМ приведены на рис. 4б, а соответствующие экспериментальные кривые — на рис. 4а. Учитывая, что схема реакции составлена для ее начальных стадий и не учитывает вторичных реакций стабильных веществ (например, дальнейших превращений нитроалканов), следует признать, что этот предложенный механизм удовлетворительно описывает процесс нитрования пропана двуокисью азота.

Константы скорости элементарных реакций

ТАБЛИЦА 5

№№ реакций в схемах		lg A	E, ккал/моль	Примечание, ссылка на литературу
C_3H_8	CH_4			
0		11 ($cm^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$)	26	оценка, 108
01		11 »	24	»
1, 4, 7, 17	1'	12,1 »	0	экспер., 75
2, 5, 8, 18	2'	12,3 »	0	»
3		9,6 ($сек^{-1}$)	13	оценка, 108, 95
6		9,6 »	13	экспер., 109
9		10,5 ($cm^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$)	0	расчет, 110
10	4'	13 ($сек^{-1}$)	24	оценка, 108
11	5'	12 ($cm^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$)	19	экспер., 111
12	7'	11,48 »	0	оценка, 108
13	8'	11,88 »	0	»
14	6'	14,5 »	12	»
15	9'	13,63 »	0	экспер., 112
16		12,86 »	1,3	» 113
19		11,8 ($сек^{-1}$)	17,3	» 114
20		12,8 ($cm^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$)	9,0	оценка, 108
21		11,28 »	15,2	экспер., 115
22		12 »	0	экспер., 116
23		0,5* $сек^{-1}$	—	оценка, 95
24		0,9* $сек^{-1}$	—	оценка, 95
25	3'	11,8 ($cm^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$)	11	оценка, 117
		11,8** »	—	оценка, 108

* Константа скорости при 300° С и 320 мм рт. ст.

** Константа скорости при 300° С.

Менее определенным является положение с расшифровкой механизма нитрования алканов азотной кислотой. Как было показано выше, в литературе нет согласия даже о том, что является в этом случае непосредственно нитрующим агентом — сама азотная кислота или образующаяся при ее распаде двуокись азота. Этот вопрос требует решения в первую очередь, так как если бы при нитровании азотной кислотой ее роль сводилась преимущественно к генерации двуокиси азота, то это означало бы, что весь предложенный выше механизм нитрования двуокисью азота должен войти, и притом в качестве основной составной части, в механизм нитрования азотной кислотой. Это, естественно, не означает, что переход от нитрования двуокисью азота к нитрованию

* Для решения на ЭВМ реакции (23), (24) и (11') записывались как $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ (23) и $HCHO \rightarrow H_2 + CO$ (24).

азотной кислотой не принесет никаких изменений в механизме реакции. Можно, в частности, предвидеть, что образование радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ (при распаде HNO_3) увеличит скорость реакции нитрования. Не исключен также и гетерогенный распад азотной кислоты, и влияние этого фактора на ход всей реакции нитрования. Но в целом механизм нитрования азотной кислотой, в случае сохранения реакции $\text{R} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RNO}_2$ в качестве непосредственного акта нитрования, будет близок предложенному механизму нитрования двуокисью азота.

Эти соображения привели авторов настоящей статьи к постановке в последние годы в Институте нефтехимического синтеза экспериментов по изучению нитрования пропана азотной кислотой с первоочередной задачей выяснить, участвует ли в этом случае двуокись азота в акте

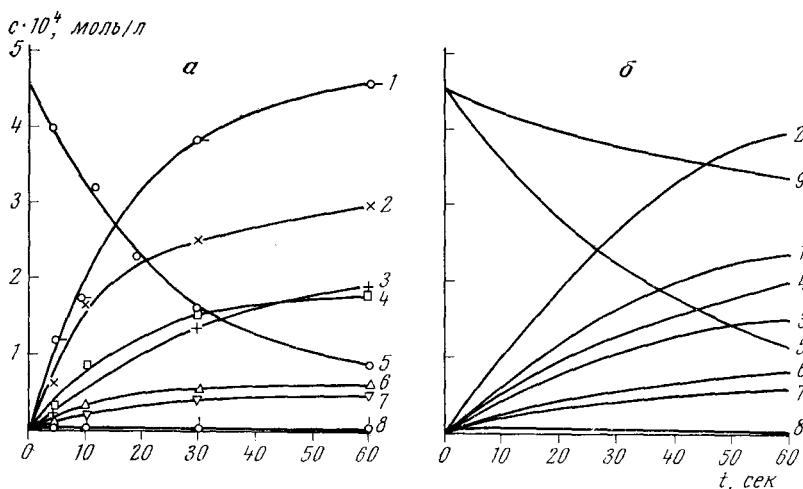


Рис. 4. Сопоставление опытных (a) и рассчитанных на ЭВМ (б) кривых накопления продуктов реакции и расходования исходных веществ. Смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2$, $p_{\text{нач.}} = 320 \text{ мм рт. ст.}$; 300° ; 1 — CO_2 , 2 — $2-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, 3 — CO , 4 — CH_3NO_2 , 5 — $\text{NO}_2 \cdot 0,1$, 6 — $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, 7 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, 8 — CH_3CHO , 9 — C_3H_8

образования нитросоединения¹⁰⁸. К настоящему времени установлено, что:

1. Реакция C_3H_8 с HNO_3 протекает (так же как и реакция C_3H_8 с NO_2) в зависимости от температуры и давления по трем кинетическим типам — медленная, холоднопламенная и реакция с горячим пламенем.

2. Составы продуктов в конце медленной и холоднопламенной реакций C_3H_8 с HNO_3 очень близки соответствующему составу продуктов реакций C_3H_8 с NO_2 .

3. В медленной реакции C_3H_8 с HNO_3 наблюдается самоускорение как для накопления NO_2 и RNO_2 , так и для прироста давления (Δp).

4. Концентрационная кривая зависимости $[\text{NO}_2]$ от t проходит через максимум.

5. Отношение скоростей накопления нитроалканов к скорости накопления NO_2 стремится к нулю при $t \rightarrow 0$.

Дополнительно к этим пятью пунктам уместно вспомнить результаты проведенного авторами данного обзора (см. стр. 1439) расчета скоростей реакций $\dot{\text{R}} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{RNO}_2 + \dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{R}} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RNO}_2$. Из расчета следовало, что при температуре 350° скорость второй из этих

реакций примерно в 10^5 раз больше скорости первой. Примем результат этого расчета шестым пунктом полученных сведений о нитровании азотной кислотой. Рассмотрим, к какому заключению приводят эти сведения.

Первый и второй пункты свидетельствуют о далеко идущем сходстве феноменологии и о близком родстве химизма реакций $C_3H_8 + HNO_3$ и $C_3H_8 + NO_2$. Четвертый пункт утверждает действительное наличие двуокиси азота в ходе реакции $C_3H_8 + HNO_3$. Пятый пункт означает, что при нитровании азотной кислотой нитроалканы и двуокись азота образуются в двух последовательных реакциях, причем образование NO_2 предшествует образованию RNO_2 . Другими словами, в акте образования RNO_2 участвует NO_2 .

Все это с учетом шестого пункта приводит и в случае нитрования алканов азотной кислотой к принятию схемы реакции $R + NO_2 \rightarrow RNO_2$ в качестве непосредственного акта образования нитроалкана. Выше отмечалось, что результатом этого должна явиться принципиальная близость механизмов нитрования алканов двуокисью азота и азотной кислотой. Можно ожидать лишь несущественные различия, одно из которых, очевидно, и отражает приведенный выше третий пункт. Продолжающееся в Институте нефтехимического синтеза изучение нитрования алканов азотной кислотой имеет своей целью вскрыть детальный механизм и этой реакции.

Приведенный очерк отражает развитие взглядов и современные представления о механизме газофазного нитрования алканов — области, в которую основной вклад внесли М. И. Коновалов, В. В. Марковников, С. С. Наметкин, А. И. Титов и А. В. Топчиев.

С. С. Наметкин, памяти которого посвящен настоящий номер журнала, был первым, плодотворно применившим при расшифровке механизма нитрования современные ему представления физической химии (например, влияние относительных концентраций исходных веществ на выходы продуктов нитрования и окисления при нитровании, связь выходов нитропродуктов со скоростью реакции, а последней — с «массой» кислоты, идея об окислении и нитровании в рамках реакции нитрования как о параллельных реакциях). Это превратило нитрование в объект исследования также и физической химии, в частности, химической кинетики. Превращение реакции нитрования в объект изучения смежными областями химии и обусловил тот значительный прогресс в установлении механизма этого процесса, свидетелями которого мы являемся.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Коновалов, ЖРХО, 19, 157 (1887).
2. М. И. Коновалов, Там же, 23, 217 (1891).
3. М. И. Коновалов, Там же, 25, 389, 472, 509 (1893).
4. М. И. Коновалов, Там же, 26, 68 (1894).
5. М. И. Коновалов, Там же, 27, 421 (1895).
6. М. И. Коновалов, Вег., 28, 1855 (1895).
7. М. И. Коновалов, ЖРХО, 31, 254 (1899).
8. М. И. Коновалов, Там же, 36, 232 (1904).
9. М. И. Коновалов, Х. Л. Гуревич, Там же, 37, 537 (1905).
10. М. И. Коновалов, Там же, 37, 134 (1905).
11. В. В. Марковников, Апп., 302, 15 (1898).
12. В. В. Марковников, ЖРХО, 31, 47, 215, 530 (1899).
13. В. В. Марковников, Там же, 32, 302, 1441 (1900).
14. В. В. Марковников, Там же, 35, 1023 (1903).
15. В. В. Марковников, Вег., 33, 1906 (1900).
16. В. В. Марковников, ЖРХО, 20, 118 (1888).

17. *B. B. Марковников*, Там же, 27, 174 (1895).
18. *B. B. Марковников*, Там же, 28, 125 (1896).
19. *B. B. Марковников*, Там же, 30, 151 (1898).
20. *C. C. Наметкин*, Там же, 40, 184, 1570 (1908).
21. *C. C. Наметкин*, Там же, 41, 145 (1909).
22. *C. C. Наметкин*, Там же, 42, 581, 585, 691 (1910).
23. *C. C. Наметкин*, *Бер.*, 42, 1372 (1909).
24. *C. C. Наметкин*, *ЖРХО*, 43, 1603, 1611 (1911).
25. *C. C. Наметкин*, Там же, 45, 1414 (1913).
26. *C. C. Наметкин*, *E. И. Позднякова*, Там же, 45, 1420 (1913).
27. *C. C. Наметкин*, *A. K. Руженцева*, Там же, 46, 1540 (1914).
28. *B. Оствальд*, *Основы неорганической химии*, М., 1902, стр. 204.
29. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Techn.*, II Edit., John Wiley and Sons, N. Y., London, Sydney, Toronto, v. 13, 1967.
30. *П. П. Шорыгин*, *А. В. Топчиев*, *Бер.*, 67, 1362 (1934).
31. *П. П. Шорыгин*, *А. В. Топчиев*, *Ж. общ. химии*, 5, 549 (1935).
32. *H. B. Hass*, *E. B. Hodge*, *M. B. Vanderbilt*, Пат. США 1967666 (July 24, 1934), С. А., 28, 5830 (1934).
33. *H. B. Hass*, *E. B. Hodge*, *M. B. Vanderbilt*, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 339 (1936).
34. *H. B. Hass*, *J. A. Patterson*, Там же, 30, 67 (1938).
35. *L. B. Seigle*, *H. B. Hass*, Там же, 31, 648 (1939).
36. *H. B. Hilsman*, *E. H. Pierson*, *H. B. Hass*, Там же, 32, 427 (1940).
37. *H. B. Hass*, *J. Dorsky*, *E. B. Hodge*, Там же, 33, 1138 (1941).
38. *Th. Boyd*, *H. B. Hass*, Там же, 34, 300 (1942).
39. *H. B. Hass*, *E. F. Riley*, *Chem. Rev.*, 32, 373 (1943).
40. *M. H. Danzig*, *H. B. Hass*, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 2017 (1944).
41. *A. P. Howe*, *H. B. Hass*, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 251 (1946).
42. *H. B. Hass*, *H. Schechter*, Там же, 39, 817 (1947).
43. *H. B. Hass*, *H. Schechter*, *J. G. Alexander*, *D. B. Hastsher*, Там же, 39, 919 (1947).
44. *H. B. Hass*, *J. G. Alexander*, Там же, 41, 2266 (1949).
45. *H. B. Hass*, *H. Schechter*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1382 (1953).
46. *G. B. Bachman*, *L. M. Addison*, *I. V. Hevett*, *L. Kohn*, *A. Millikan*, *J. Org. Chem.*, 17, 906 (1952).
47. *G. B. Bachman*, *H. B. Hass*, *L. M. Addison*, Там же, 17, 914 (1952).
48. *G. B. Bachman*, *H. B. Hass*, *J. V. Hevett*, Там же, 17, 928 (1952).
49. *G. B. Bachman*, *J. V. Hevett*, *A. G. Millikan*, Там же, 17, 935 (1952).
50. *G. B. Bachman*, *L. Kohn*, Там же, 17, 942 (1952).
51. *G. B. Bachman*, *M. T. Atwood*, *M. Pollak*, Там же, 19, 312 (1953).
52. *G. B. Bachman*, *M. Pollak*, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 713 (1953).
53. *G. B. Bachman*, *N. W. Standish*, *J. Org. Chem.*, 26, 570 (1961).
54. *M. Szwarc*, *Chem. Rev.*, 47, 75 (1950).
55. *R. Shaw*, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 5, 261 (1973).
56. *R. N. Spokes*, *S. W. Benson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6030 (1967).
57. *R. F. McCleary*, *Ed. Degering*, *Ind. End. Chem.*, 30, 64 (1938).
58. *W. J. Faith*, *D. B. Keyes*, *D. E. Clark*, *Industrial Chemicals*, J. Wiley, N. Y., 1965.
59. *А. И. Титов*, *Ж. общей химии*, 6, 1855 (1936).
60. *А. И. Титов*, Там же, 7, 1695 (1937).
61. *А. И. Титов*, Там же, 10, 1878 (1940).
62. *А. И. Титов*, Там же, 16, 1896 (1946).
63. *А. И. Титов*, Там же, 18, 465, 534 (1948).
64. *А. И. Титов*, Там же, 18, 1312 (1948).
65. *А. И. Титов*, Там же, 19, 1472 (1949).
66. *А. И. Титов*, Там же, 19, 1461 (1949).
67. *А. И. Титов*, Там же, 19, 1464 (1949).
68. *А. И. Титов*, *Н. В. Щитов*, *ДАН СССР*, 81, 1085 (1951).
69. *А. И. Титов*, *Успехи химии*, 21, 881 (1952).
70. *Ф. О. Райс*, *К. К. Райс*, *Свободные алифатические радикалы*, ОНТИ, Л., 1937.
71. *G. Geiseler*, *H. Reinhardt*, *Z. Elektrochem.*, 61, 296 (1957).
72. *H. S. Johnston*, *L. Foering*, *J. R. White*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4208 (1955).
73. *H. Harrison*, *H. S. Johnston*, *E. R. Hardwick*, Там же, 84, 2478 (1962).
74. *E. F. Greene*, *I. P. Toennis*, *Chemical Reactions in Shock Waves*, N. Y., 1964.
75. *Н. Л. Шляпникова*, *И. В. Пацевич*, *А. П. Баллод*, *В. Я. Штерн*, *Арм. хим. журнал*, 20, 972 (1967).
76. *M. T. H. Zin*, *K. I. Laidler*, *Canad. J. Chem.*, 46, 479 (1968).
77. *T. S. Godfrey*, *E. D. Hughes*, *C. Ingold*, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1063.
78. *P. Gray*, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1367 (1955).
79. *A. D. Joffe*, *Research*, 6, 11S (1953).
80. *P. Gray*, *Disc. Faraday Soc.*, 10, 310 (1951).

81. A. L. Myerson, F. R. Taylor, B. G. Faunce, Sixth Symposium on Combustion, New Heaven, Connecticut, 1956, p. 154.
82. A. D. Joffe, Там же, р. 156.
83. А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 33, 1641 (1959).
84. А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Там же, 33, 1872 (1959).
85. С. К. Ермакова, В. М. Чередниченко, С. Я. Пшежецкий, Там же, 35, 2352 (1961).
86. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, А. В. Топчиев, Т. В. Федорова, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 123, 464 (1958).
87. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, И. В. Пацевич, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Ж. аналит. химии, 14, 188 (1959).
88. А. П. Баллод, Н. Л. Галанина, И. В. Пацевич, А. В. Топчиев, А. М. Янюкова, Нефтехимия, 2, 924 (1962).
89. А. В. Топчиев, Т. В. Федорова, А. П. Баллод, В. Я. Штерн, Там же, 2, 71 (1962).
90. С. А. Гольдин, А. П. Баллод, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 164, 371 (1965).
91. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, В. Я. Штерн, Нефтехимия, 6, 894 (1966).
92. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, В. Я. Штерн, Там же, 7, 115 (1967).
93. С. И. Молчанова, А. П. Баллод, В. Я. Штерн, Там же, 7, 896 (1967).
94. А. В. Топчиев, А. П. Баллод, С. И. Молчанова, И. В. Пацевич, Т. В. Федорова, В. Я. Штерн, *Aspecte din Chimia Hidrocarburilor*, Bucuresti, 1960.
95. А. П. Баллод, С. И. Молчанова, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 12, 1365 (1971).
96. Т. А. Титарчук, А. П. Баллод, В. А. Куликова, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 208, 1404 (1973).
97. Т. А. Титарчук, А. П. Баллод, Н. Г. Прохорцева, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 15, 1375 (1974).
98. С. А. Гольдин, А. П. Баллод, В. Я. Штерн, Там же, 16, 7 (1975).
99. А. В. Топчиев, А. П. Баллод, Т. В. Федорова, В. Я. Штерн, Нефтехимия, 2, 211 (1962).
100. В. Я. Штерн, В сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 286.
101. B. S. Rabinovitch, J. F. Meagher, K. I. Chac, I. R. Barker, J. Chem. Phys., 60, 2932 (1974).
102. J. M. Parson, Faraday Disc. of Chem. Soc., 55, 344 (1973).
103. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 83, 717 (1952).
104. Н. С. Ениколопов, Н. А. Клейменов, Л. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, Ж. прикл. химии, 32, 913 (1959).
105. С. Ф. Гудков, А. К. Иванов, В. Ф. Корнилов, Б. И. Лурье, А. Б. Налбандян, П. С. Руденко, Газовая промышленность 1963, 351.
106. А. Б. Налбандян, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопов, Ж. физ. химии, 30, 798 (1956).
107. В. Т. Минасян, Т. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журнал, 26, 187 (1973).
108. А. П. Баллод, Докт. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1975.
109. M. H. J. Wijnen, J. Am. Chem. Soc., 82, 3034 (1960).
110. K. N. Bascomble, M. Cowperthwaite, R. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 3868.
111. F. H. Pollard, W. M. H. Wyatt, Trans. Faraday Soc., 45, 760 (1949).
112. E. A. Arden, L. Phyllips, J. Chem. Soc., 1964, 5118.
113. N. B. Greiner, J. Chem. Phys., 53, 1074 (1970).
114. D. L. Cox, R. A. Livermoore, L. Phyllips, J. Chem. Soc., B 1966, 245.
115. A. E. Pedler, F. H. Pollard, Trans. Faraday Soc., 53, 44 (1957).
116. M. I. Christie, M. A. Voisey, Там же, 63, 2459 (1967).
117. R. Shaw, J. C. J. Thynne, Там же, 62, 104 (1966).
118. И. Т. Левитина, Решение системы дифференциальных уравнений химической кинетики устойчиво-разностным методом. Стандартная программа для ЭВМ типа БСМ-4. Государственный фонд алгоритмов и программ. Инвентарный № П0000669. Аннотация № 62 в выпуске № 2 информац. бюллетеня «Алгоритмы и программы», Изд-во ВМТИЦ, 1974, стр. 34.
119. С. В. Адельсон, И. Г. Левитина, В. И. Никонов, А. В. Сакович, Кинетика и катализ, 13, 1327 (1972).

Институт нефтехимического синтеза АН СССР
им. А. В. Топчиева, Москва