

УДК 541.127

МЕТОД АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБЕНОВ

Колбановский Ю. А.

Рассмотрены физико-химические основы метода адиабатического сжатия, его особенности и возможности в исследованиях кинетики и механизма термических газофазных реакций. Представлены результаты изучения реакций с участием фторсодержащих карбенов. Приведены данные о высокотемпературной таутомерии тетрафторэтилен — трифторметилфторкарбен, обнаруженной и исследованной методом кинетической спектроскопии при адиабатическом сжатии. В рамках концепции о таутомерных превращениях при 1,2-сдвиге атома фтора в олефинах дана трактовка совокупности экспериментальных данных по пиролизу и газофазной изомеризации перфторолефинов.

Библиография — 53 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1800 |
| II. Метод адиабатического сжатия в физико-химических исследованиях | 1800 |
| III. Высокотемпературные карбеновые реакции с участием фторсодержащих молекул | 1804 |
| IV. Заключение | 1811 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод адиабатического сжатия не очень широко известен химикам. Поэтому одну из целей настоящего обзора мы видели в том, чтобы показать особенности и возможности этого метода для изучения кинетики и механизма термических газофазных реакций. Все примеры, которыми мы будем оперировать, иллюстрируя возможности метода адиабатического сжатия, относятся к реакциям фторорганических соединений и, в первую очередь, к реакциям образования и превращений фторолефинов.

Этот выбор может быть обоснован с различных точек зрения. Во-первых, реакции с участием карбенов весьма характерны для этой области химии; во-вторых, именно в этом направлении методом адиабатического сжатия был получен ряд принципиальных результатов; наконец, в-третьих, мы имели ввиду большое значение именно термических (пиролитических) процессов в современной технологии получения мономеров для фторкаучуков и фторопластов. Последнее обстоятельство делает задачу выявления детального механизма пиролиза, направленного на получение фтормономеров, актуальной для создания научных основ оптимизации их производства.

II. МЕТОД АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В термодинамике термин «адиабатический» относят к процессам, для которых в уравнении первого начала термодинамики $dQ=0$. Для соблюдения этого условия сжатие газа должно быть достаточно быстрым, чтобы можно было пренебречь теплообменом между газом и стенкой сосуда. Есть две возможности реализовать такое сжатие: одна — при характерных временах, меньших чем характерное время распро-

странения звука на расстояния порядка линейных размеров сжимаемого объема газа; другая — более медленное сжатие, когда соотношение этих времен характеризуется числом, большим единицы. В первом из этих случаев в газе возникают ударные волны и процесс описывается уравнением адиабаты Гюгонио, во втором случае ударных волн не возникает и процесс описывается уравнением адиабаты Пуассона. В устройствах для адиабатического сжатия газов при помощи поршня скорость его движения в несколько раз меньше скорости звука и, в соответствии с уравнением адиабаты Пуассона, давление и температура идеального газа при сжатии изменяются по закону $p = p_0 \epsilon^\gamma$ и $T = T_0 \epsilon^{\gamma-1}$, где $\gamma = C_p/C_v$ — показатель адиабаты; C_p и C_v — теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно; ϵ — геометрическая степень сжатия ($\epsilon = V_0/V$, где V_0 и V — начальное и текущее значения объема газа). При таком сжатии энтропия системы не изменяется, и поэтому иногда говорят об изоэнтропическом сжатии, имея в виду адиабатический процесс, описываемый уравнением адиабаты Пуассона. Чтобы у читателя сложилось представление о значениях параметров, достигаемых при изоэнтропическом сжатии, приведем один пример, иллюстрирующий возможности метода. Если до сжатия одноатомный инертный газ находится при температуре $T = 500$ К и давлении $p_0 = 2$ ат, то при степени сжатия $\epsilon = 50$ в нем будут достигнуты параметры $T_{\text{макс}} = 6700$ К и $p_{\text{макс}} = 1320$ ат (индекс «макс» показывает, что значение параметра относится к моменту достижения максимальной степени сжатия). Ни один аппарат не выдержал бы такого сочетания давления и температуры, если бы время их существования не было около 10^{-4} с. За это время потери тепла в стенку практически не успевают произойти — именно поэтому сжатие оказывается адиабатическим, стенки реактора не нагреваются и аппарат не разрушается. Таким образом, для химических исследований открывается новая область сочетаний высоких значений параметров p и T . Для этой области практически полностью отсутствуют кинетические (а иногда и термодинамические) данные, и их получение исключительно важно как с чисто научной, так и практической точек зрения.

При исследовании химических реакций этим методом во всех случаях стараются соблюдать условия, при которых теплообменом между газом и стенкой можно пренебречь. Однако далеко не всегда можно не учитывать тепловыделение (или поглощение тепла), обусловленное самой химической реакцией. Это не приводит к изменению принципа метода, но должно учитываться при расчетах. Ниже об этом будет сказано.

Уже из изложенного должны быть ясны две принципиальные особенности метода: возможность исследовать реакции в газовой фазе при заведомом исключении влияния стенок сосуда и то обстоятельство, что все параметры газа меняются во времени. Поскольку в число этих параметров входит и температура, то метод адиабатического сжатия относится к числу неизотермических. Остановимся на этих вопросах подробнее.

При изучении кинетики и механизма гомогенных газовых реакций вопросы, связанные с влиянием поверхности реакционного сосуда и особенно его количественной оценкой, всегда являются одними из самых сложных [1]. Мы обращаем на это внимание в связи с тем, что в настоящее время роль поверхности установлена в целом ряде процессов как при проведении их в статических условиях, так и в проточных реакторах различных типов [2—11].

Метод адиабатического сжатия по сути своей позволяет сводить влияние гетерогенных факторов до пренебрежимо низкого уровня. Что же касается неизотермичности условий в методе адиабатического сжатия, то это, особенно на первых порах, приводило к трудностям при обработке результатов. Поэтому на первом этапе работ по исследованию кинетики реакций этим методом изучали преимущественно так называемые брутто-одностадийные реакции и использовали приближен-

ные методы определения кинетических параметров [12—17]. В настоящее время разработаны надежные методы расчета на ЭВМ кинетических параметров по экспериментальным данным, полученным методом адиабатического сжатия. Отметим, что, в принципе, неизоэнтальпические методы информативнее неизотермических и это их преимущество может быть эффективно реализовано при использовании ЭВМ.

Ниже рассмотрим подходы к расчетам кинетических параметров по экспериментальным данным, полученным на установках адиабатического сжатия. Прежде всего покажем, что адиабатическое сжатие действительно обеспечивает гомогенное протекание газовых реакций. Очевидным условием гомогенности при диффузионном переносе вещества (см. [19—21]) является выполнение сильного неравенства $L_{\text{диф}} \ll L_{\text{реак}}$, где $L_{\text{диф}}$ — диффузионная длина, а $L_{\text{реак}}$ — характерный размер реакционного пространства. Выберем в качестве газа-разбавителя Хе, температуру 1600 К и показатель адиабаты смеси $\gamma = 1,6$. Такие параметры достигаются в газе с указанными свойствами при степени сжатия 17, что соответствует плотности среды, в 17 раз большей, а коэффициенту диффузии — в 17 раз меньшему, чем при атмосферном давлении. Имея в виду, что коэффициент самодиффузии ксенона при $p_{\text{атм}}$ давлении и $T = 1600$ К составляет $1 \text{ см}^2/\text{с}$ [18], а характерное время существования указанных параметров при адиабатическом сжатии — около 10^{-3} с, получим, что диффузионная длина будет порядка 10^{-2} см, тогда как характерный размер реакционного пространства при степени сжатия 17 в установках для исследования кинетики химических реакций этим методом обычно порядка 1 см. Таким образом, приведенное выше сильное неравенство выполняется (см. [19—21]).

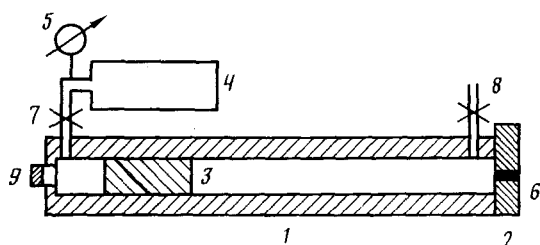
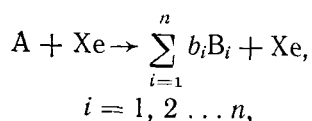


Рис. 1. Принципиальная схема установки адиабатического сжатия [22]: 1 — цилиндр, 2 — фланец, 3 — поршень, 4 — ресивер толкающего газа, 5 — манометр, 6 — датчик давления, 7 — клапан толкающего газа, 8 — вентиль для напуска рабочей смеси и отбора проб на анализ, 9 — инерционный клапан

На рис. 1 приведена принципиальная схема установки для исследования химических реакций методом адиабатического сжатия. Детали экспериментальной техники и методики эксперимента подробно описаны в книге [22].

Несколько слов об обработке результатов экспериментов. Все эксперименты можно условно разделить на две большие группы. В одной из них окажутся «обычные» данные — состав продуктов до и после импульса сжатия, в другой — данные экспериментов, в которых измерения (оптические) производятся непосредственно во время цикла сжатия — расширения. Здесь мы коснемся только экспериментов первой группы. Для большей наглядности можно без потери общности провести рассмотрение на простейшем примере.

Пусть исследуемая реакция может быть записана в виде:



где b_i — стехиометрические коэффициенты; n — число продуктов, включая и непрореагировавшее вещество А; B_i — продукты реакции. Урав-

нение кинетики можно записать в виде:

$$\dot{N}_A = -kN_A (N_{Xe}/Sx),$$

где N_A и N_{Xe} — количества молей вещества A и Xe соответственно, k — константа скорости, S — площадь поперечного сечения поршня (цилиндра), x — координата поршня. Принимается, что уравнение Аррениуса выполняется, т. е.

$$k = k_0 \exp(-E/RT).$$

Таким образом, в уравнении кинетики функцией времени оказываются не только N_A , как это обычно бывает, но и константа скорости (поскольку $T = T(t)$, где t — время) и, кроме того, объем системы $V = Sx$, так как x также зависит от времени. Поэтому необходимо ввести уравнения, которые определяют зависимости от времени и координаты поршня, и температуры.

Координата поршня может быть найдена при интегрировании уравнения его движения:

$$m\ddot{x} = S(p - p_\tau),$$

где m — масса поршня, p — давление сжимаемого газа, p_τ — давление толкающего газа. В этом уравнении силы трения, действующие на поршень при его движении в цилиндре, не учитываются, поскольку экспериментальные данные показывают, что движение поршня целиком определяется силами давления, а силы трения практически не сказываются на движении поршня. Как известно, связь давления с температурой газа описывается уравнением состояния. В сравнительно простых случаях (до степени сжатия ксенона около 17) можно пользоваться уравнением состояния идеального газа. При использовании в кинетических экспериментах сильного сжатия приходится пользоваться вириальным уравнением состояния. Поскольку детали расчета здесь, естественно, не рассматриваются, перейдем к зависимости от времени температуры — третьей величины, необходимой при расчете кинетических параметров. Расчет температуры может быть сделан по уравнению сохранения энергии:

$$N_2 C_V^{\text{см}} \dot{T} = q_V \dot{N}_A - S p \dot{x}.$$

Здесь $C_V^{\text{см}}$ — теплоемкость смеси при постоянном объеме, q_V — тепловой эффект реакции при постоянном объеме, N_2 — суммарное число молей компонентов газовой смеси.

Таким образом, мы получили систему из трех дифференциальных уравнений для всех трех зависящих от времени величин: числа молей реагирующего вещества, объема и температуры рабочей смеси.

Конечно, столь простая ситуация является исключением. На практике приходится иметь дело со сложными реакциями, когда уравнений кинетики становится больше (в соответствии с числом компонентов), приходится учитывать зависимость от температуры теплоемкости смеси и теплового эффекта реакции. При сильном сжатии дополнительно необходимо учитывать зависимости от температуры вириальных коэффициентов. Однако опыт решения этих систем дифференциальных уравнений при исследовании кинетики и механизма химических реакций методом адиабатического сжатия показал, что большинство трудностей при этом имеет технический характер, затрачиваемое машинное время сравнительно невелико, а результаты вполне надежны. Сейчас трудно указать другой метод, обеспечивающий исследование гомогенных газовых реакций при высоких температурах и давлениях столь же эффективно, как метод адиабатического сжатия.

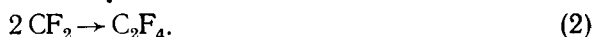
Работы по сильному адиабатическому сжатию газов при помощи поршня были начаты в АН СССР по инициативе и под руководством Харитона в 30-х годах в Ленинграде. В работах принимали участие Рейнов и Клязер. После Великой Отечественной войны работы были возобновлены в ИХФ АН СССР Рябиным, Маркевичем и их сотрудниками. Подробнее об этом со ссылками на литературу тех лет см. в работе [23].

III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАРБЕНОВЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

1. Ранние концепции механизма образования низших перфторолефинов в условиях пиролиза

Попытки построения непротиворечивой схемы механизма образования C_2F_4 , C_3F_6 и C_4F_8 в условиях пиролиза предпринимались с самого начала развития этой области химии.

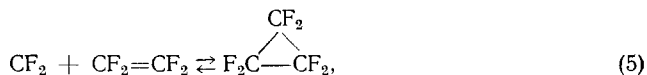
Вопрос об образовании тетрафторэтилена (ТФЭ) при пиролизе CHF_2Cl (Хл-22) был выяснен, пожалуй, одним из первых. Было показано, что распад Хл-22 приводит к образованию дифторкарбена (ДФК), а последующая рекомбинация двух молекул последнего к тетрафторэтилену:



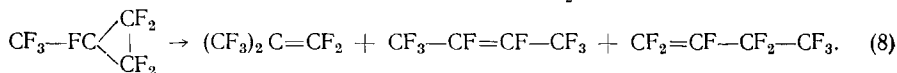
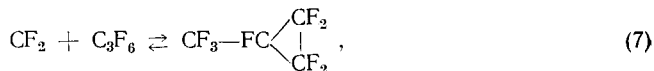
Однако уже для следующего члена ряда перфторолефинов — гексафторпропилена (ГФП) — выяснение кинетики и механизма образования оказалось сложной задачей. Обычная практика получения ГФП заключается в пиролизе ТФЭ. Было высказано мнение [24, 25], что за образование ГФП при пиролизе ТФЭ ответственны две реакции:



При этом оба малых цикла действительно образуются при пиролизе по реакциям [26—36]:



Традиционные представления относительно образования различных изомеров C_4F_8 основаны на аналогичном подходе:



Проанализируем, на чем были основаны эти заключения. Реакции циклоприсоединения (5) и (7) для дигалокарбенов хорошо известны, так же как и реакция циклодимеризации ТФЭ. Но эти реакции непосредственно к фторолефинам не приводят, и поэтому заключение о механизме процесса образования перфторолефинов было сделано на основании данных по пиролизу перфторциклопропана и перфторциклобутана — и в первом, и во втором случаях в продуктах был найден ГФП; однако настоящего кинетического анализа этих экспериментов в то время сделано не было. Что касается реакции (8), то надежные данные по пиролизу перфторметилциклопропана в литературе отсутствовали.

Рассмотрим теперь, как решилась задача выяснения кинетики и механизма образования и превращения фторолефинов при высоких температурах.

2. Доказательства некорректности ранних представлений о механизме образования перфторолефинов при пиролизе

Первые доказательства такого рода были получены нами без каких бы то ни было специальных экспериментов. Достаточно было проанализировать данные [37] методом относительных селективностей, как выяснилось, что ГФП не является первичным продуктом пиролиза перфторциклопропана и, следовательно, реакция (3) не имеет места. Из того же анализа следует, что единственной реакцией, в которой участвует этот трехчленный цикл, является реакция (—5). Только в этом случае ТФЭ будет единственным первичным стабильным продуктом пиролиза перфторциклопропана.

После этого возникли сомнения относительно возможности протекания аналогичной реакции (8), надежные экспериментальные данные о которой отсутствовали. Поэтому было предпринято экспериментальное исследование пиролиза перфторметилциклопропана методом адиабатического сжатия. Здесь мы приведем лишь качественные результаты этой работы, выполненной Григорьевым, Германом, Чепик и автором¹; среди первичных стабильных продуктов распада этого соединения есть только ТФЭ и ГФП, но нет веществ с формулой C_4F_8 . Это означает, что имеет место только реакция (—7), а реакция (8) не протекает вообще.

Таким образом, от первоначально предложенного механизма образования перфторолефинов состава C_3 и C_4 оставалась только реакция (4). Для выяснения возможной роли реакции (4) в образовании ГФП при пиролизе ТФЭ нами было предпринято исследование кинетики распада октафторциклобутана методом адиабатического сжатия. Приведем здесь основные результаты этого исследования [38]. Было установлено, что реакция распада перфторциклобутана имеет первый кинетический порядок с константой скорости $10^{15,9 \pm 1,0} \exp(-322 \pm 19 \text{ кДж/моль}/RT)$. Методом относительных селективностей показано, что единственным первичным стабильным продуктом является ТФЭ. Было выяснено, что порядок реакции образования ГФП по исходному веществу равен $3/2$, что также не соответствует предположению о протекании реакции (4)² — для нее очевиден первый порядок образования ГФП по исходному веществу.

Итак, в ходе предварительных исследований показано, что в условиях пиролиза ни одна из ранее предполагавшихся реакций образования ГФП и C_4F_8 не протекает вообще и механизм пиролитических превращений с участием низших перфторолефинов должен быть полностью пересмотрен. При этом было установлено, в частности, что перфторциклопропан и его производные в реакции изомеризации с раскрытием цикла не вступают и единственным путем их термических превращений являются реакции распада на олефин и CF_2 .

Таким образом, необходимо было не только создать новые, более совершенные методы экспериментального исследования механизма высокотемпературных реакций с участием карбенов, но и сформулировать новую концепцию таких процессов, поскольку стало ясно, что построение модели механизма в рамках любой совокупности ранее предполагавшихся стадий приводит к противоречию с экспериментом.

3. Экспериментальное обнаружение высокотемпературной таутомерии $C_2F_4 \rightleftharpoons CF_3 - CF$

Предварительно заметим, что только из соображений удобства изложения мы не начинаем этот раздел с анализа литературных данных, имеющих отношение к рассматриваемому вопросу, а также с данных по «традиционному» исследованию кинетики пиролиза перфторолефинов

¹ Доложено на юбилейной сессии Ученого совета ИНХС АН СССР в ноябре 1987 г.

² К такому же выводу пришли авторы работы [39], изучавшие иницированный лазером распад цикло- C_4F_8 .

методом адиабатического сжатия. Эти материалы будут представлены ниже.

Поскольку оказалось, что все данные по изучению механизма пиролиза, основанные только на анализе конечных стабильных продуктов, не могут привести к успеху, была применена спектральная методика исследования механизма пиролиза в рамках техники адиабатического сжатия. Эта методика и основные результаты, полученные с ее помощью, изложены в работе [40], на которую мы будем, в основном, опираться в нашем обзоре.

В описанную в гл. II установку адиабатического сжатия были внесены следующие элементы. Для спектрального зондирования сжимаемого газа непосредственно во время импульса на расстоянии 9 мм от глухого торца (см. рис. 1) были установлены окна из оптического кварца. Установка была снабжена всем необходимым для вакуумирования рабочего объема. Всю установку жестко закрепили в горизонтальном положении на капитальной стене. Параллельно линии, соединяющей центры кварцевых окон, расположили оптическую скамью. На ней закрепили источник света (лампу ДРШ-500) и необходимую кварцевую оптику. Использовали светосильный спектрометр СДЛ-1 с ФЭУ-39 и двухлучевой запоминающий осциллограф С1-13, на экране которого регистрировали оптический сигнал и сигнал от пьезокварцевого датчика давления. Приведенные ниже данные получены со смесью 5 об.% C_2F_4 + 95 об.% Ar.

В первую очередь необходимо было добиться спектральной чистоты установки адиабатического сжатия. Были определенные опасения, связанные с возможностью образования аэрозолей при движении поршня в цилиндре. Поэтому нужно было надежно исключить возможность поглощения света за счет рассеяния его на частицах аэрозоля. Это было проверено в различных участках ультрафиолетового и видимого диапазона. На рис. 2 видно, что сжатие аргона особой чистоты не изменяет амплитуды оптического сигнала.

После этого необходимо было убедиться в том, что примеси триэтиламина, добавляемого в ТФЭ для предотвращения его спонтанной полимеризации, не вносят вклада в поглощение света. Для этого было проведено сравнение оптического сигнала в двух параллельных опытах, в одном из которых ТФЭ специально не очищали, а в другом уделяли триэтиламин тщательным вымораживанием при $-60^\circ C$. В пределах погрешностей эксперимента разницы в осциллограммах этих двух опытов обнаружено не было.

Известно, что при высоких температурах ТФЭ обратимо диссоциирует на два дифторкарбена:



В числе работ по исследованию реакции (9) отметим [41], в которой методом кинетической спектроскопии в ударных волнах при 1200—1600 К были еще раз проверены значения константы равновесия и константы скорости прямой и обратной реакции (9). Найденные в [41] значения кинетических констант использовали в [40]. Однако когда была получена первая серия данных методом адиабатического сжатия, выяснилось, что при известных из литературы значениях коэффициента экстинкции CF_2 оптическое поглощение в максимуме (рис. 3), будучи отнесенным к CF_2 , соответствует его концентрациям много выше равновесной. Поскольку никаких сверхравновесных концепций в момент максимума поглощения в условиях этих экспериментов быть не может (наоборот, можно показать, что в этой точке концентрация CF_2 должна быть равновесной), появилась уверенность в том, что во время сжатия в системе помимо CF_2 появляется еще один компонент, поглощающий свет в этой области длин волн. Можно было также утверждать, что этот компонент нестабилен и что его появление есть результат обратимого процесса, поскольку в конце импульса сжатия — расширения поглощение света исчезает и восстанавливается первоначальное пропускание.

В качестве дополнительного аргумента был использован результат решения прямой кинетической задачи. При этом на основании литературных данных о кинетике реакции (9) при известных значениях коэффициента экстинкции была получена расчетная кривая оптического поглощения в импульсе. Эта кривая сильно отличалась от экспериментальной не только по амплитуде, о чем уже была речь, но и по характерному времени процесса: 1,8—1,9 мс вместо ~ 3 мс.

Два эксперимента [40] способствовали окончательному выяснению ситуации. Во-первых, было обнаружено поглощение света на длине волны 250 нм, где CF_2 не поглощает (с учетом возможного уширения линий

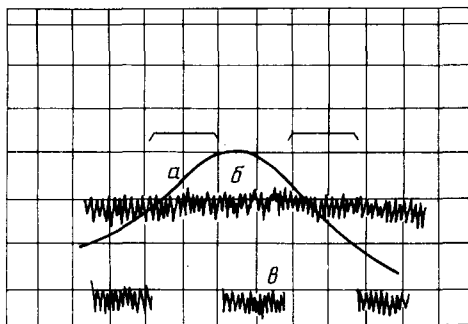


Рис. 2. Оциллограмма цикла сжатия—расширения аргона особой чистоты [40]: *a* — сигнал от пьезокварцевого датчика давления, *b* — оптический сигнал $\lambda = 248,3$ нм

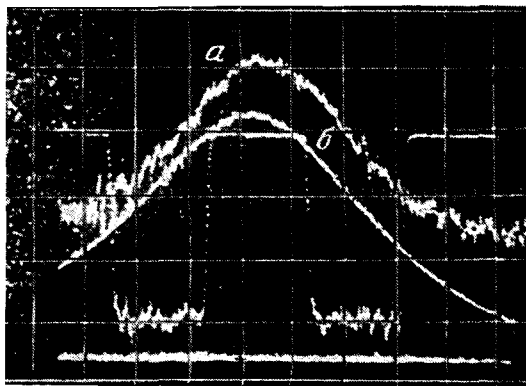


Рис. 3. Оциллограмма цикла адиабатического сжатия—расширения смеси [40]: 5 об.% C_2F_4 + 95 об.% аргона особой чистоты; *a* — сигнал от пьезокварцевого датчика давления; *b* — оптический сигнал $\lambda = 248,3$ нм, временной масштаб: 1 клетка — $5 \cdot 10^{-4}$ с

и ширины спектральной щели). Этот эксперимент был основан на данных работы [42], где приведен электронный спектр поглощения CF_2 . Во-вторых, есть поглощение на длине волны 271 нм, где как оказалось, поглощает только CF_2 (рис. 4). На рис. 4 хорошо видно что характерное время сигнала действительно составляет около 2 мс, в точном соответствии с кинетическими расчетами для CF_2 .

Дополнительно заметим, что во всех экспериментах [40] поглощение наблюдалось начиная с температуры около 820—850 К, хотя поглощение, обусловленное CF_2 , при этом далеко за пределами чувствительности спектрометра. Таким образом, в типичной для карбенов области поглощения света с длиной волны 240—270 нм при импульсном нагреве C_2F_4 в аргоне было обнаружено поглощение света карбеном $\text{CF}_3\text{—CF}_2$, незафиксированным ранее какими-либо прямыми методами. Подчерк-

нем, что процесс количественно обратим и что химическое превращение C_2F_4 в другие стабильные продукты находится в условиях [40] на уровне около 2% (главным образом, образуется октафторциклобутан, который в этой области спектра вообще не поглощает).

По кинетической кривой поглощения света было нетрудно установить, что исследуемый процесс имеет первый кинетический порядок. Это означает, что трифторметилфторкарбен образуется в результате мономолекулярной реакции 1,2-сдвига атома фтора. Этот факт имеет, по нашему мнению, принципиальное значение для данной области химии, и мы стараемся показать здесь не только, какие выводы из него следуют для понимания целого ряда экспериментальных данных, но и какой предсказательной силой обладает концепция об олефин-карбеновой таутомерии во фторолефинах.

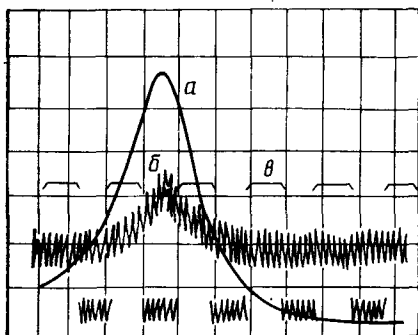


Рис. 4. Осциллограмма цикла сжатия—расширение той же смеси (см. рис. 3); $\lambda = 271,37$ нм, 1 клетка — 10^{-3} с

Прежде чем перейти к следующему разделу, отметим, что ранее авторы [43] интерпретировали появление наряду со фторбензолом бензотрифторида при совместном пиролизе тетрафторэтилена и цикlopentadiена, как результат образования CF_3-CF : из

C_2F_4 , и предположили, что этот карбен должен играть важную роль в образовании ГФП при пиролизе ТФЭ. Авторы [44], рассматривая данные по совместному пиролизу C_2F_4 и C_3F_6 с цикlopentadiеном и инденом, также предположили возможность участия в этих процессах карбенов CF_3CF и $(CF_3)_2C$.

4. Кинетика и механизм пиролиза ТФЭ и ГФП

В разд. 1 и 2 настоящей статьи, было показано что ранее существовавшие представления о механизме высокотемпературных превращений ТФЭ и ГФП не могут быть согласованы с экспериментом и необходимо сформулировать новую концепцию о механизме этих процессов. Рассмотрим, в связи с этим, экспериментальные данные, полученные методом адиабатического сжатия, и кинетический анализ механизма пиролиза ТФЭ и ГФП. При интерпретации результатов экспериментов принято, что все изменения числа атомов углерода в перфторолефинах являются результатом карбеновых реакций, причем карбены образуются либо в результате реакций распада олефина по двойной связи, либо при таутомерных превращениях, т. е. при 1,2-сдвиге атома фтора.

На рис. 5, 6 представлены экспериментальные данные [45] по пиролизу ТФЭ и ГФП методом адиабатического сжатия. Условия проведения опытов указаны в подписях. В таблице, заимствованной из данных, собранных и полученных в работе [46], представлены элементарные стадии, образующие в своей совокупности механизм образования ГФП при пиролизе ТФЭ; приведены также значения констант скоростей, некоторые из которых методом адиабатического сжатия удалось определить впервые.

Интересная деталь обнаружилась при расчете на ЭВМ текущих значений концентрации всех компонентов смеси во время единичного цикла сжатия—расширения. Оказалось, что концентрация перфторциклопропана в условиях пиролиза на порядки меньше концентрации карбенов на всех практически интересных режимах.

Видно, что в таблице приведены только стадии неглубокого пиролиза, когда еще не образуются вторичные продукты, в частности перфторбутены различного строения. Процессы, связанные с образованием и разложением перфторолефинов C_4 , требуют отдельного рассмотрения.

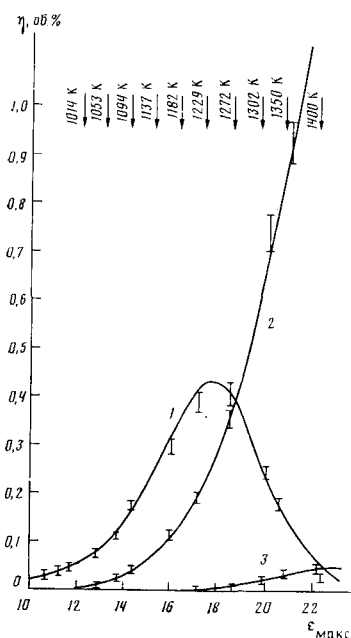


Рис. 5

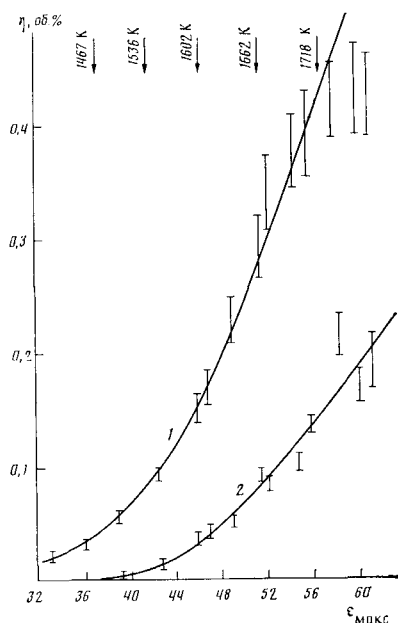


Рис. 6

Рис. 5. Пиролиз 5 об. % C_2F_4 в аргоне особой чистоты при адиабатическом сжатии [22]; T , К — максимальная температура в одном цикле сжатия—расширения; ϵ_{\max} — максимальная степень сжатия; η — содержание в смеси после опыта в об. %; 1 — цикло- C_4F_8 ; 2 — C_3F_6 , 3 — (фракция C_4); точки — эксперимент, линии — расчет

Рис. 6. Пиролиз 4,65 об. % в аргоне особой чистоты при адиабатическом сжатии (обозначения см. на рис. 5) [46] 1 — C_2F_4 , 2 — (фракция C_4)

Что касается пиролиза ГФП, то из данных, приведенных на рис. 6, видно, что единственным первичным стабильным продуктом в этом случае является ТФЭ. Реакция, по которой образуется ТФЭ при пиролизе ГФП, также приведена в таблице (реакция (9)) вместе с рассчитанными значениями предэкспоненциального множителя и энергии активации константы скорости. Замечание, сделанное выше относительно кинетики и механизма образования и разложения перфторолефинов C_4 , остается в силе и по отношению к пиролизу ГФП.

5. Пиролиз и изомеризация перфторбутенов в газовой фазе

Во всех данных, о которых шла речь в этой статье, содержались те или иные сведения об образовании соединений C_4F_8 , но за двумя исключениями мы воздерживались от их трактовки. Напомним об этих двух

Аррениусовские параметры элементарных реакций на начальных стадиях пиролиза ТФЭ [46]

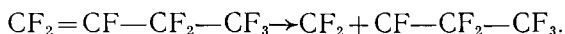
$$k = AT^n \exp(-E/RT)$$

| № п/п | Реакция | $\lg A$ | E , ккал/моль | n |
|-------|---|---------|-----------------|-----|
| 1 | $2C_2F_4 \rightarrow \text{цикло-}C_4F_8$ | 12,1 | 30,3 | 0 |
| 2 | $\text{цикло-}C_4F_8 \rightarrow 2C_2F_4$ | 16,1 | 75,6 | 0 |
| 3 | $C_2F_4 \rightarrow 2CF_2$ | 15,5 | 68,1 | 0 |
| 4 | $2CF_2 \rightarrow C_2F_4$ | 8,7 | 1,2 | 1 |
| 5 | $C_2F_4 + CF_2 \rightarrow \text{цикло-}C_3F_6$ | 9,8 | 7,5 | 0 |
| 6 | $\text{цикло-}C_3F_6 \rightarrow CF_2 + C_2F_4$ | 13,3 | 38,6 | 0 |
| 7 | $C_3F_4 \rightarrow CF_3CF$ | 6,0* | 18,0 | 0 |
| 8 | $CF_3CF \rightarrow C_2F_4$ | 4,5* | 0,6 | 0 |
| 9 | $CF_3CF + CF_2 \rightarrow C_3F_6$ | 6,7* | 1,2 | 0 |
| 10 | $C_3F_6 \rightarrow CF_2 + CF_3CF$ | 16,6 | 90,3 | 1 |

* Предварительная оценка

случаях. Во-первых, на основании данных по пиролизу перфторметилциклопропана, среди первичных продуктов которого не было никаких соединений C_4 , мы отказались рассматривать его в качестве нестабильного интермедиата на пути образования перфторолефинов $C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$. Во-вторых, не вызывает сомнений, что циклическое соединение C_4F_8 — октафторциклобутан легко образуется в результате реакции циклодимеризации ТФЭ, но не вступает в реакцию изомеризации с раскрытием цикла. Таким образом, осталось невыясненным, как образуются и как ведут себя в условиях пиролиза при высоких температурах главные из минорных продуктов — перфторуглероды C_4 с открытой цепью. Отметим, что до начала работ с применением метода адиабатического сжатия в известной нам литературе сведений по этому вопросу не было.

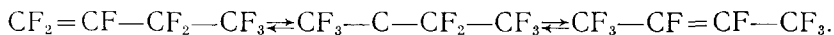
Рассмотрим сначала данные [47] по пиролизу и изомеризации перфторбутенов нормального строения, полученные методом адиабатического сжатия. При пиролизе смеси 1,3 об.% перфторбутена-2 (ПФБ-2) с аргоном установлено следующее. Еще до начала других превращений при максимальной температуре в импульсе около 1100 К начинает становиться заметной *цис*—*транс*-изомеризация. При дальнейшем повышении температуры до 1200 К отношение *цис/транс* сохраняется практически постоянным и равным 0,35. В качестве первичных стабильных продуктов при малых степенях превращения ПФБ-2 зарегистрированы только ТФЭ и ГФП в молярном отношении 1:2. Нужно признать, что результат этот оказался для авторов [47] неожиданным. Действительно, после изучения пиролиза ТФЭ и ГФП, когда выяснилось, что их распад идет по карбенному механизму, естественно было ожидать аналогичного поведения и для следующих членов гомологического ряда перфторолефинов, в частности, для ПФБ-2. Тогда среди первичных стабильных продуктов пиролиза должен быть только ТФЭ. Для того, чтобы в первичных стабильных продуктах пиролиза были ТФЭ и ГФП в отношении 1:2, нужно было каким-то способом отнять от молекулы ПФБ-2 одну CF_2 -группу, которой в этой молекуле нет вообще. Экспериментальные данные легко было бы объяснить, если бы распад предшествовала изомеризация ПФБ-2 в ПФБ-1. Распад ПФБ-1 по двойной связи должен приводить к образованию двух карбенов:



Последующие процессы рекомбинации дифторкарбена и 1,2-сдвига атома фтора в перфторэтилфторкарбене давали бы ТФЭ и ГФП в наблюдаемом отношении. Однако в продуктах пиролиза ПФБ-2 не было обнаружено ПФБ-1. Поэтому необходимо было сделать и второе предположение: изомеризация ПФБ-2 в ПФБ-1 протекает медленнее, чем распад ПФБ-1. Другими словами, ПФБ-1 существенно менее стабилен при высоких температурах, чем его изомер.

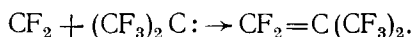
Полученные в той же работе [47] данные по пиролизу ПФБ-1 подтвердили оба этих предположения. Действительно, при пиролизе ПФБ-1 первичными стабильными продуктами являются ТФЭ и ГФП в отношении 1:2 и термическая стабильность ПФБ-1 заметно ниже, чем ПФБ-2: при 1174 К, когда ПФБ-2 вполне устойчив, степень превращения ПФБ-1 достигает 6%. Важно отметить, что при этом обнаруживаются и примеси ПФБ-2; это свидетельствует о протекании реакции изомеризации по двойной связи в строго гомогенных условиях адиабатического сжатия. Ранее об этой реакции никаких данных не было. Кроме того, упомянем еще об одной интересной особенности пиролиза ПФБ-2: при высоких температурах (около 1500 К) распад по двойной связи идет быстрее изомеризации — в продуктах реакции начинает преобладать ТФЭ. При пиролизе ПФБ-2 появление его структурного изомера — перфторизобутилена (ПФИ) отмечалось лишь при очень больших степенях превращения и лишь в следовых количествах, а при пиролизе ПФБ-1 не было замечено совсем. Можно сделать вывод, что структурная изомеризация бутенов в условиях гомогенного пиролиза не происходит.

Рассмотрим теперь вопрос о механизме изомеризации перфторбутенов по двойной связи. При этом будем иметь в виду и строго гомогенные условия реакции, и ее первый кинетический порядок. В рамках представлений о таутомерных превращениях в перфторолефинах путем 1,2-сдвига атома фтора можно предложить схему:

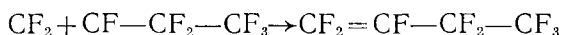


Здесь нужно сделать, однако, весьма, на наш взгляд, существенную оговорку. Согласно квантовохимическим расчетам [48], бистрифтometилкарбен $(\text{CF}_3)_2\text{C}:$ имеет триплетное основное состояние, отстоящее от возбужденного синглетного на 17,8 ккал/моль. Можно полагать, что и другие карбены, не имеющие атомов фтора у карбеного атома углерода, также будут иметь триплетное основное состояние. Но тогда такая изомеризация, как написано выше, запрещена по спине, если только речь не идет об образовании при 1,2-сдвиге карбена в электронно-возбужденном (синглетном) состоянии. Альтернативный подход — изомеризация через 1,3-сдвиг. В настоящее время сделать определенный выбор нам представляется преждевременным. Для простых, например, трехатомных, молекул, известно, что запрещенные по спине реакции действительно идут через образование частиц в электронно-возбужденных состояниях, как это имеет место, в частности, при распаде закиси азота. О реакциях с участием сложных молекул такого рода данных еще не имеется.

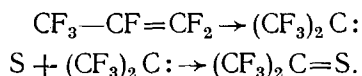
Теперь перейдем к вопросу о механизме образования ПФИ при пиролизе перфторолефинов. Напомним (выше это уже отмечалось), что при распаде перфторметилциклопропана никаких соединений формулы C_4F_8 не образуется. Проще всего предположить образование ПФИ в реакции рекомбинации двух карбенов:



Однако образование *бис*-трифторметилкарбена в основном состоянии при 1,2-сдвиге атома фтора в ГФП, согласно [48], запрещено по спине. Кроме того, рекомбинация триплетного $(\text{CF}_3)_2\text{C}$ с дифторкарбеном, основное состояние которого синглетное, также запрещена. Следовательно, для образования ПФИ этим путем при 1,2-сдвиге должен получаться только синглетный электронно-возбужденный карбен. По нашему мнению, этот вопрос заслуживает дополнительного специального рассмотрения. В то же время для образования, например ПФБ-1, в реакции рекомбинации



нет никаких запретов, поскольку образующийся при другом 1,2-сдвиге атома фтора в ГФП карбен $\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ имеет основное синглетное состояние и такой сдвиг не находится под запретом по спине. Нельзя исключить, что часто наблюдаемое при пиролизе в трубчатых реакторах образование больших количеств ПФИ связано с реакциями на стенке трубы, особенно если на ней имеются углистые отложения. Закоксовывание стенок при пиролизе в металлических трубах — явление известное, а еще в [49] было отмечено, что на активированном угле идут реакции образования *бис*-трифторметилкарбена из ГФП. Именно так было объяснено образование соответствующего тиокетона:



IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из изложенного выше, высокотемпературные превращения перфторолефинов, имеющие широкое практическое применение оказались очень интересными и с точки зрения теоретической органической химии. Мы попытаемся здесь подвести некоторые итоги. Поскольку эта статья и «о карбенах», и «о методе», то и заключение наше будет затрагивать обе темы.

Начнем с методической стороны. Концентрация обнаруженной в работе [40] таутомерной формы ТФЭ в интервале температур 800—1000 К становится равновесной за время порядка 10^{-3} с. В методе адиабатического сжатия такие температуры достигаются при степени сжатия 10, и, следовательно, концентрация ТФЭ возрастает по сравнению с исходной (при нормальных условиях) в 10 раз. Соответственно в 10 раз возрастает и равновесная концентрация трифторметилфторкарбена. При обычных приемах осуществления реакции нагревание газа до 1000 К приводит к снижению его плотности примерно втрое. Таким образом, концентрация таутомерной формы ТФЭ в методе адиабатического сжатия оказывается в итоге при прочих равных условиях на полтора десятичных порядка больше, чем это было бы в обычных экспериментах при атмосферном давлении³ (в которых она практически не могла быть и, действительно, не была обнаружена). Следует отметить, что в этом отношении метод ударной трубы также существенно уступает методу адиабатического сжатия, что касается других преимуществ метода адиабатического сжатия, то они достаточно подробно описаны в гл. II.

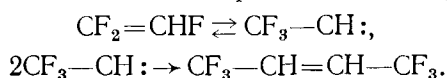
Перейдем теперь к «карбеновому» аспекту данного обзора. Начнем с одной важной качественной закономерности. Известные процессы пиролиза углеводородов обычно направлены на получение продуктов с меньшей молекулярной массой, чем исходное сырье. Классический пример такого рода процесса — пиролиз бензина для получения этилена. В области перфторолефинов все обстоит наоборот: при пиролизе C_4F_{10} (Хл-22) получают C_2F_4 , а при пиролизе последнего — C_3F_6 . При этом механизм пиролиза углеводородов — это набор цепных радикальных реакций, как это было установлено еще Райсом. В то же время процессы синтеза перфторолефинов имеют нецепной карбеновый механизм. Интересно отметить, что когда в химии углеводородов требуется объяснить некоторые высокотемпературные процессы наращивания углеродной цепи, то также приходится привлекать представления о карбеном механизме реакции. Именно так, судя по недавним исследованиям, происходит образование сажи из ацетилена [50]. Нельзя сказать, что радикальные высокотемпературные процессы совсем не характерны для перфторолефинов. При высоких температурах (обычно выше 1500 К) даже за время коротких ($\sim 10^{-3}$ с) импульсных воздействий из перфторолефинов образуются такие продукты, как C_2F_6 или C_4F_8 , которые являются следствием радикальных реакций; однако даже и в этих случаях, когда имеют место свободнорадикальные реакции, цепи не возникают.

Сделаем теперь несколько замечаний относительно таутомерных превращений перфторолефинов. Как отмечено выше, превращение C_2F_4 в его таутомерную форму, если и предполагали, то на основании косвенных данных (по конечным стабильным продуктам реакции). Что касается обратного перехода карбена в олефин, то здесь нельзя не отметить работы [51, 52], в которых не только впервые был получен ИК-спектр $(CF_3)_2C$: (карбен был получен фотолизом *бис*-трифторметилдиазирин в аргонной матрице при 12 К), но и изучены некоторые его химические реакции. Мы же здесь хотим отметить то обстоятельство, что при температуре выше 40 К этот карбен исчезал и появлялся C_3F_6 . Это и было первым прямым наблюдением обратного (карбен-олефинового) превращения при 1,2-сдвиге атома фтора. Протекание этой реакции при 40 К показывает, что обратный сдвиг фтора — это реакция практически безбарьерная. Нет оснований полагать, что для другого перфторкарбена — CF_3CF : дело будет обстоять иначе (или, по крайней мере, существенно иначе). В то же время для фторэтилена $CFH=CH_2$, согласно квантово-химическим расчетам [53], 1,2-сдвиг атома фтора и в олефине, и в карбене требует энергии активации.

Закljučая рассмотрение реакций 1,2-сдвига атома фтора, мы хотели бы привлечь внимание читателя к довольно давно известной работе [53].

³ Разбавление C_2F_4 инертным газом при исследовании его таутомерных превращений необходимо в любом методе — в противном случае концентрация ТФЭ будет резко уменьшаться из-за реакции циклодимеризации.

В ней при пиролизе трифторэтилена в качестве основного продукта был получен бутен $\text{CF}_3\text{—CH=CH—CF}_3$. В рамках концепции об 1,2-сдвиге атома фтора этот результат находит естественное и, пожалуй, единственно разумное, объяснение, если предложить следующую схему:



Несомненно, что в настоящее время еще далеко не все выяснено относительно реакций карбенов при высокотемпературных превращениях фторорганических соединений. Можно назвать такие вопросы, как причины низких значений коэффициентов рекомбинации перфторкарбенов C_2 и C_3 (неясно, сводятся ли они лишь к стерическим факторам, или имеются и другие, более глубокие причины), возможность образования электронно-возбужденных карбенов, когда реакции перехода в основное состояние запрещены по спине (этот вопрос тесно связан с механизмом образования ПФИ) и некоторые другие. Однако в целом можно сказать, что использование метода адиабатического сжатия в исследовании высокотемпературных реакций карбенов позволило получить ряд новых экспериментальных результатов, которые не просто дополнили копилку фактов, но и послужили основой при формировании концепции о таутомерных превращениях во фторсодержащих олефинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богоявленская М. Е., Ковальский А. А. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 1325.
2. Налбандян А. Б., Мангашян А. А. // Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975. С. 160.
3. Азатян В. В., Семенов Н. Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 17.
4. Азатян В. В., Александров Е. Н., Хачатрян М. С. // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. С. 456.
5. Азатян В. В., Семенов Н. Н. // Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 5.
6. Чайкин А. М. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 1306.
7. Суханов Г. В., Молчанова С. И., Ревзин А. Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 854.
8. Clyne M. A. A., Stedman D. H. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 1816.
9. Westenberg A. A., Haas N. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4405.
10. Ambidge P. F., Bradley I. N., Whytock D. A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 68. P. 2143.
11. Азатян В. В., Динабург Е. Н., Наморадзе М. А. // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. С. 716.
12. Маркевич А. М., Азатян В. В., Соколова Н. А. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. С. 431.
13. Волохонович И. Е., Маркевич А. М., Мастеровой Н. Ф., Азатян В. В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. С. 387.
14. Кондратьев В. Н. // Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966. С. 165.
15. Саркисян В. К. Дис. ... канд. хим. наук. Ереван; ИХМ АН АрмССР. 1979. С. 107.
16. Вурзель Ф. Б., Полак Л. С., Щипачев В. С. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1068.
17. Глазков Д. В., Полякова М. Е., Щипачев В. С. // Исследование химических реакций при адиабатическом сжатии газов. М.: Наука, 1978. С. 74.
18. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
19. Павленишвили О. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1980. С. 153.
20. Колбановский Ю. А., Павленишвили О. В., Цагарели Р. В., Щипачев В. С. Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 24.
21. Колбановский Ю. А., Павленишвили О. В., Цагарели Р. В. и др. // Там же. Т. 21. С. 1397.
22. Колбановский Ю. А., Щипачев В. С., Черняк Н. Я. и др. Импульсное сжатие газов в химии и технологии. М.: Наука, 1982. Гл. II.
23. Колбановский Ю. А., Маркевич А. М. // Вопросы современной экспериментальной и теоретической физики. Л.: Наука, 1984. С. 37.
24. Политанский С. Ф. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 500.
25. Dasey J. R., Litter J. // Canad. J. Chem. 1969. P. 3871.
26. Lenzi M., Mele A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1974.
27. Cohen N., Heicklen J. // Ibid. 1965. V. 43. P. 871.
28. Atkinson B., McKeagan D. // Chem. Commun. 1966. N 7. P. 189.
29. O'Neal H. E., Benson S. W. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1866.
30. Fieds R., Haszeldin R. N. // J. Chem. Soc. 1964. P. 1881.
31. Lacher J. R., Tompkin G. W., Park J. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1693.

32. Atkinson B., Trenwith A. B.//J. Chem. Soc. 1953. P. 2082.
33. Atkinson B., Atkinson V. A.//Ibid. 1957. P. 2086.
34. Butler J. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1393.
35. Drennan G. A., Matula R. A.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3462.
36. Буравцев Н. Н., Григорьев А. С., Колбановский Ю. А.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 7.
37. Bauer S. H., Hou K. C., Resler E. L. The Physics of Fluids. Suppl. I. 1969. V. 12. Pt II. N 5. P. 125.
38. Волохонович И. Е., Григорьев А. С., Маркевич А. М. и др.//Исследование химических реакций при адиабатическом сжатии газов. М.: Наука, 1978. С. 123.
39. Preses Y. M., Weston R. E., Flynn G. W.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. P. 69.
40. Колбановский Ю. А., Мамиконян Е. Р., Матвеева Л. Н., Шипачев В. С.//Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 539.
41. Schug K. P., Wagner H. G.//Ber. Buns. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 719.
42. King D. S., Schenck P. K., Stephenson J. C.//J. Molec. Spectr. 1978. V. 78. P. 1.
43. Кушина И. Д., Федурца Н. У., Барабанов В. Г.//V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Тез. докл. М.: Наука, 1986. С. 146.
44. Липкинд М. Б., Поливанский С. Ф., Волчков Н. В., Нефедов О. М.//Там же. С. 105.
45. Буравцев Н. Н., Григорьев А. С., Колбановский Ю. А.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 118.
46. Григорьев А. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1989. 146 с.
47. Герман Л. С., Григорьев А. С., Колбановский Ю. А., Чепик С. Д.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2143.
48. Dixon D. A.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 54.
49. Martin K. V.//J. Chem. Soc. 1964. P. 2944.
50. Попов В. Т., Меркулов А. А., Полак Л. С.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2692.
51. Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М.//V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Тез. докл. М.: Наука, 1986. С. 139.
52. Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 146.
53. Frenking G., Schmidt J.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 2123.
54. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Рожков И. Н.//Изв. АН СССР. ОХН. 1962. № 9. С. 16.

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