

вания в силу изменения соотношения приэлектродных концентраций реагентов (подбензол) или появления альтернативных механизмов реакции (анизол).

2. Использование трехкамерной ячейки, в которой раствор субстратов отделяется от электрода дополнительной диафрагмой, позволило определить истинные значения избирательности нитрования анизола ($k_{\text{OME}}/k_{\text{H}}$ 170 ± 20) и подбензола (k_1/k_{H} 0.25).

Список литературы

- [1] Хусаинов Н. М., Чичиров А. А., Устюгов А. И., Каргин Ю. М. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 2. С. 454—459.
- [2] Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1972. 1055 с.
- [3] Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А., Семанов Д. А., Каргин Ю. М. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 2140—2143.
- [4] Milligan B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. Vol. 25. N 4. P. 783—789.
- [5] Найденов С. В., Гук Ю. В., Голод Е. Л. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. Вып. 9. С. 1974—1976.
- [6] Каргин Ю. М., Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А., Семанов Д. А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2562—2565.
- [7] Каргин Ю. М., Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А., Семанов Д. А., Ягин П. В. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2557—2562.
- [8] Miller L. L. // Tetrahedron Lett. 1968. N 15. P. 1831—1835.
- [9] Евтюгин Г. А., Семанов Д. А., Искандеров Р. Р., Латыпова В. З., Каргин Ю. М. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 5. С. 1184—1185.
- [10] Miller L. L., Watkins B. F. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 98. N 17. P. 1515—1519.
- [11] Каргин Ю. М., Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А., Семанов Д. А., Ягин П. В., Пунегова Л. Н., Марченко Г. А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 2112—2115.
- [12] Miller L. L., Hoffman A. K. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. N 3. P. 595—597.
- [13] Каргин Ю. М., Рывданский Ю. В., Евтюгин Г. А., Семанов Д. А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 2169—2170.
- [14] Stock L. M., Brown H. C. // Adv. Phys. Org. Chem. 1963. Vol. 1. P. 35—154.
- [15] Eberson L., Radner F. // Acc. Chem. Res. 1987. Vol. 20. N 1. P. 53—59.
- [16] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 320 с.
- [17] Столяров Ю. М. Газовая хроматография. М.: Химия, 1983. 233 с.

Казанский государственный
университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в Редакцию
10 марта 1988 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БУТИЛЬНЫХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Е. Соколовский, А. К. Баев

Термическое разложение бутильных цинкорганических соединений представляет значительный интерес, так как его изучение позволяет установить влияние строения углеводородной цепи на кинетику и механизм процесса. Вместе с тем в настоящее время почти все литературные данные [1-4] относятся к термораспаду диметил- и диэтилцинка, и только в одной работе [5] изучено разложение ди-трет.-бутилцинка. Исследования проводили в запаянных ампулах, степень разложения определяли по данным ХПЯ спектров. При этом не указано, в какой фазе находилось соединение и какова его концентрация в ампулах.

В плане исследования влияния длины и строения углеводородной цепи на кинетику и механизм термического разложения цинкорганических соединений нами ранее был изучен термораспад дипропил- и диизопропилцинка [6]. Поэтому в настоящей работе в качестве объектов исследования

были выбраны цинкдиалкилы с первичным (дибутилцинк), третичным (ди-трет.-бутилцинк) и разветвленным (диизобутилцинк) радикалами. Исследования проводили статическим методом с мембранным пульс-манометром, обеспечивающим полную герметичность системы и возможность изучения в течение длительного времени. Термораспад дибутилцинка изучен в температурном интервале 452—505 К при исходной концентрации $0.0085 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, диизобутилцинка — при 451—494 К и $0.0085 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, ди-трет.-бутилцинка — при 334—358 К и $0.0027 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Концентрации были выбраны с таким расчетом, чтобы соединения при минимальной температуре термораспада полностью переходили в газовую фазу. Разложение во всех опытах происходило с увеличением давления, которое через определенное время достигало значения $p_{к.}$, отвечающего полному

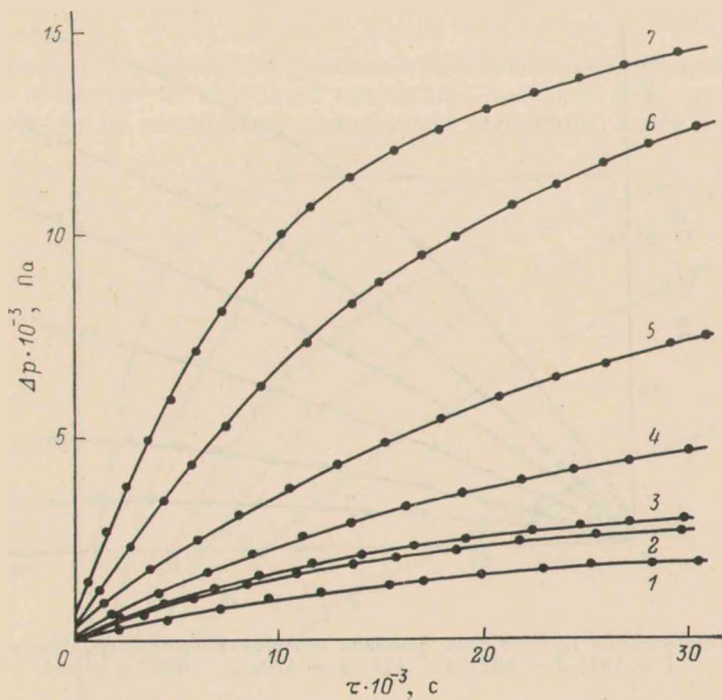


Рис. 1. Кинетические кривые термораспада дибутилцинка при температурах, К: 1 — 452, 2 — 462, 3 — 463, 4 — 473, 5 — 481, 6 — 492, 7 — 505.

разложению навески. В результате термораспада на стенках мембранной камеры образуются продукты конденсации. При их растворении в соляной кислоте выделяется водород без примесей углеводородов. Это указывает на то, что в продуктах конденсации присутствует только металлический цинк без примеси металлоорганических соединений и карбидов. При разложении дибутилцинка он выделяется в виде мелких кристаллов, имеющих нитевидную форму, а в случае распада двух других соединений образуются очень мелкие кристаллы, создающие зеркальную пленку.

Кинетические кривые, отвечающие процессу термораспада дибутил-, диизобутил- и ди-трет.-бутилцинка, приведены на рис. 1—3 соответственно. Прирост давления Δp_x рассчитывали как разность между давлением в момент времени τ и давлением соединения до начала разложения, рассчитанным по уравнению Менделеева—Клапейрона. Окончание разложения определяли по прекращению изменения давления при длительном термостатировании системы. При этом установлено, что при полном разложении вещества величина прироста давления для различных соединений существенно различается. Если при термораспаде дибутилцинка давление после разложения увеличивается на 40—50 %, то при термораспаде

ди-трет.-бутилцинка на 80—90 %, а для диизобутилцинка — на 100—130 %.

С целью определения порядка процесса были проведены опыты по выяснению влияния исходной концентрации на скорость термораспада. Концентрация соединений в мембранной камере была уменьшена в 2 раза и составила $0.0043 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для дибутилцинка и диизобутилцинка и $0.0013 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для ди-трет.-бутилцинка. Температура опытов (К): 473 для ZnBu_2 , 471 для $\text{Zn}(i\text{-Bu})_2$ и 346 для $\text{Zn}(t\text{-Bu})_2$. Обработка полученных результатов показала, что для всех соединений зависимости степени разложения, которую вычисляли как отношение прироста давления к моменту времени τ к приросту давления при полном разложении навески,

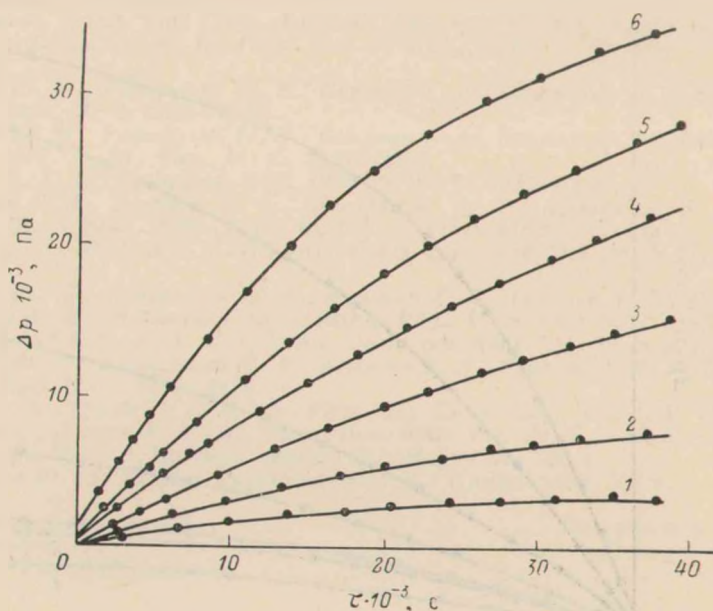


Рис. 2. Кинетические кривые термораспада диизобутилцинка при температурах, К: 1 — 451, 2 — 462, 3 — 471, 4 — 479, 5 — 485, 6 — 494.

от времени практически совпадали. Это указывает на то, что брутто-процесс разложения соединений имеет первый порядок. Обработка экспериментальных данных по уравнению первого порядка (1) показала правильность этого предположения.

$$\Delta p_x = (p_k - p_0) (1 - e^{-k\tau}) \quad (1)$$

Здесь Δp_x — прирост давления к моменту времени τ , p_0 — начальное давление, p_k — давление после разложения, k — константа скорости реакции первого порядка.

Значения констант скоростей, полученные при обработке результатов кинетических исследований методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Зависимости констант скорости от температуры описываются уравнениями (2—4).

$$\lg k = (6.8 \pm 0.4) - \frac{(103900 \pm 3100)}{2.3RT} \quad \text{ZnBu}_2 \quad (2)$$

$$\lg k = (8.4 \pm 0.4) - \frac{(120500 \pm 3500)}{2.3RT} \quad \text{Zn}(i\text{-Bu})_2 \quad (3)$$

$$\lg k = (13.2 \pm 0.6) - \frac{(104000 \pm 4000)}{2.3RT} \quad \text{Zn}(t\text{-Bu})_2 \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости реакции разложения дибутил-, диизобутил- и ди-трет.-бутилцинка

| Температура, К | $k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | Температура, К | $k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | Температура, К | $k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| ZnBu ₂ | | Zn (<i>i</i> -Bu) ₂ | | Zn (<i>t</i> -Bu) ₂ | |
| 452 | 6.6 | 451 | 20.6 | 334 | 7.9 |
| 462 | 12.7 | 462 | 70.5 | 339 | 15.4 |
| 463 | 12.8 | 471 | 124.8 | 343 | 22.8 |
| 473 | 22.7 | 479 | 204.8 | 346 | 31.9 |
| 481 | 30.4 | 485 | 307.3 | 350 | 50.8 |
| 492 | 46.8 | 494 | 524.2 | 358 | 123.1 |
| 505 | 116.5 | | | | |

Так как хроматографический анализ с использованием пламенно-ионизационного детектора не позволяет определить содержание водорода, проводились опыты по измерению зависимости давления паров продуктов

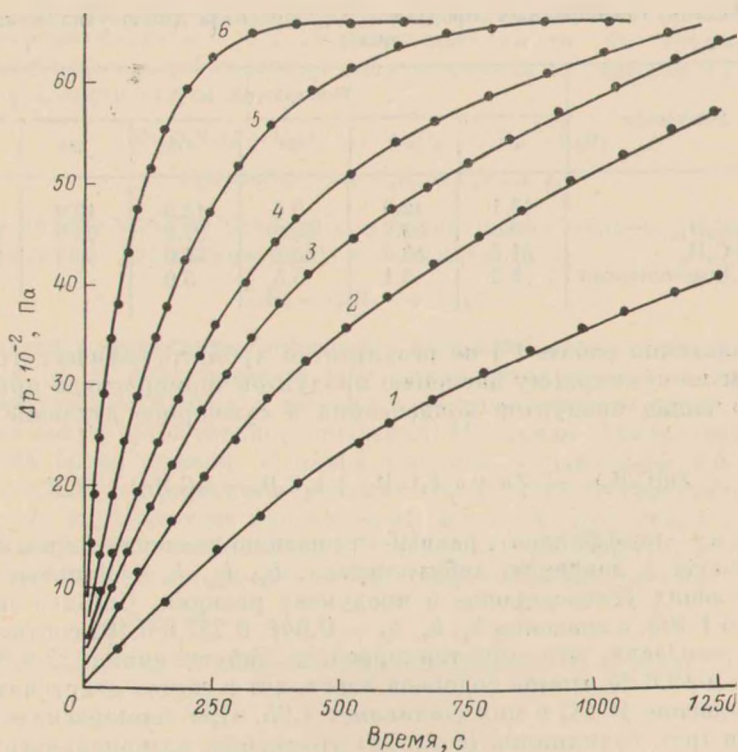


Рис. 3. Кинетические кривые термораспада ди-трет.-бутилцинка при температурах, К: 1 — 334, 2 — 339, 3 — 343, 4 — 346, 5 — 350, 6 — 358.

термораспада от температуры. При температуре кипения жидкого азота давление продуктов разложения дибутил- и ди-трет.-бутилцинка было равно нулю, что указывает на отсутствие водорода в их составе. При охлаждении продуктов разложения диизобутилцинка при температуре кипения жидкого азота остаточное давление составляло 2400 Па, что больше, чем давление паров метана при этой же температуре.

Химический состав продуктов термораспада приведен в табл. 2—4. Анализ указал на отсутствие метана в продуктах разложения. Поэтому можно считать, что разложение диизобутилцинка протекает с образованием водорода.

ТАБЛИЦА 2

Состав газообразных продуктов термораспада дибутилцинка, мол%

| Компонент | Температура, К | | | | | | |
|-----------------|----------------|------|------|------|------|------|------|
| | 452 | 462 | 463 | 473 | 481 | 492 | 505 |
| C_4H_{10} | 66.8 | 67.1 | 66.5 | 64.2 | 60.3 | 62.6 | 61.1 |
| ΣC_4H_8 | 23.3 | 24.8 | 23.9 | 25.3 | 28.4 | 26.2 | 27.9 |
| C_8H_{18} | 9.9 | 8.1 | 9.6 | 10.5 | 11.3 | 11.2 | 11.0 |

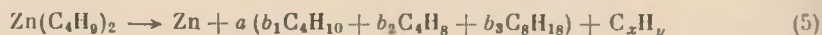
Массовые отношения углерода и водорода в продуктах термораспада дибутилцинка существенно отличаются от отношения в самом соединении, что указывает на образование углеродсодержащих продуктов конденсации. Их выход был рассчитан из уравнения материального баланса, составлен-

ТАБЛИЦА 3

Состав газообразных продуктов термораспада диизобутилцинка, мол%

| Компонент | Температура, К | | | | | |
|-------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| | 451 | 462 | 471 | 479 | 485 | 494 |
| H_2 | 13.1 | 12.3 | 9.6 | 12.5 | 10.9 | 13.1 |
| Изо- C_4H_{10} | 30.4 | 29.2 | 34.0 | 27.9 | 26.9 | 26.4 |
| Изо- C_4H_8 | 51.3 | 53.4 | 50.9 | 54.6 | 56.9 | 55.3 |
| 2,6-Диметилгексан | 5.2 | 5.1 | 5.5 | 5.0 | 5.3 | 5.2 |

ного аналогично работе [6] по результатам хроматографического анализа и данным по суммарному давлению продуктов термораспада при допущении, что вклад продуктов конденсации в суммарное давление незначителен.



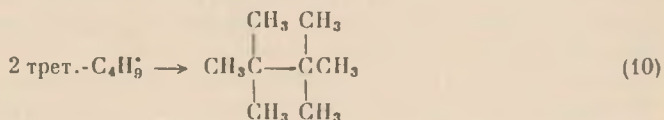
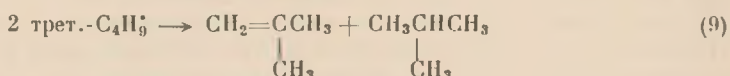
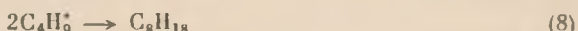
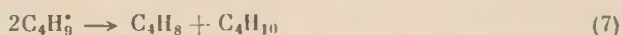
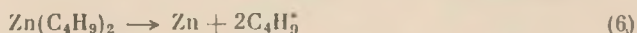
Здесь a — коэффициент, равный отношению давления паров продуктов термораспада к давлению дибутилцинка, b_1 , b_2 , b_3 — мольные доли соответствующих углеводородов в продуктах реакции. Среднее значение a составило 1.403, а значения b_1 , b_2 , b_3 — 0.641, 0.257 и 0.102 соответственно. Расчеты показали, что при термораспаде дибутилцинка 22.6 % атомов углерода и 19.6 % атомов водорода переходят в состав нелетучих продуктов. Отношение Н : С в них составляет 1.95. При термораспаде диизобутил- и ди-трет.-бутилцинка (согласно уравнению материального баланса) нелетучие соединения не образуются.

ТАБЛИЦА 4

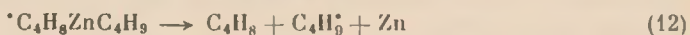
Состав газообразных продуктов термораспада ди-трет.-бутилцинка, мол%

| Компонент | Температура, К | | | | | |
|--------------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| | 334 | 339 | 343 | 346 | 350 | 358 |
| Изо- C_4H_{10} | 49.8 | 48.4 | 50.4 | 51.4 | 48.2 | 47.3 |
| Изо- C_4H_8 | 42.4 | 42.2 | 41.2 | 42.1 | 42.3 | 42.5 |
| 2,2,3,3-Тетраметил-бутан | 7.8 | 9.4 | 8.4 | 6.5 | 9.5 | 10.5 |

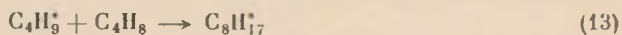
Полученные результаты позволяют считать, что разложение дибутил- и ди-трет.-бутилцинка протекает по радикальному механизму (6) и далее образующиеся радикалы вступают в реакции диспропорционирования и рекомбинации (7—10).



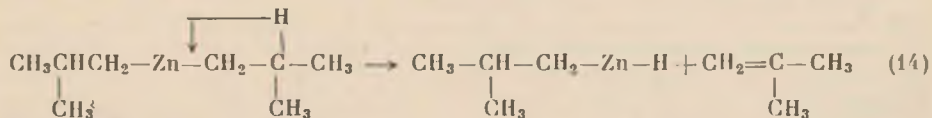
Для этих реакций величина $\Delta = k_{\text{д}}/k_{\text{рек}}$ для нормальных бутильных радикалов равна 0.14, а для третичных бутильных — 2.3—3.19 [7]. В наших опытах среднее отношение $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_8\text{H}_{18}$ равно 5.2, а изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}/2,2,3,3$ -тетраметилбутан — 3.2. Это указывает на то, что бутильные радикалы могут взаимодействовать с дибутилцинком по реакции (11) с последующим распадом (12).



Более низкие выходы бутиленов в сравнении с бутаном, по-видимому, объясняются их полимеризацией по реакции (13).



Для ди-трет.-бутилцинка отношение скоростей реакций диспропорционирования (9) и рекомбинации (10) приблизительно равны известным, выход изобутилена близок к выходу изобутана, следовательно, реакции (11, 12) не имеют существенного значения. Механизм термораспада диизобутилцинка более сложен. С одной стороны, образование 2,5-диметилгексана говорит о протекании реакции рекомбинации изобутильных радикалов, что указывает на радикальный механизм процесса, с другой — более высокий выход изобутилена в сравнении с изобутаном, образование водорода указывают на олефино-гидридный механизм распада (14).



Полученные данные позволяют считать, что в изученном температурном интервале реализуются оба механизма одновременно. Таким образом, нами впервые установлено, что алкильные производные цинка могут разлагаться по олефино-гидридному механизму. С другой стороны, известно, что диизоамилцинка разлагается по радикальному механизму [8]. Это указывает на то, что необходимым условием молекулярного термораспада является наличие подвижного атома водорода в β-положении к атому цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав газообразных продуктов разложения изучали на хроматографе ЛХМ-72, детектор пламенно-ионизационный, колонка составная: 2 м 18 % дионилфталата на хроматоне N, 2 м 20%-ного раствора AgNO_3 в этиленгликоле (1 : 3) на хроматоне N-AW. Температура 60 °C. Анализ

газообразных продуктов растворения осадка проводили на том же хроматографе, детектор по теплопроводности, колонка 2 м Rogarak-Q. Обработку хроматограмм производили с помощью интегратора И-02.

Подготовка навесок веществ, их хранение, заполнение пульс-манометров и кинетические исследования проводились так же, как в работе [6].

Дибутилциник синтезировали из смеси 1-нодбутана и 1-бромбутана и цинк-медной пары по методу, описанному в работе [9]. Диизобутилциник получали из хлористого цинка и соответствующего реактива Гриньяра при условиях, аналогичных приведенным в работе [10] для дибутилцинка. Ди-трет.-бутилциник синтезировали с помощью реактива Гриньяра [11]. Очистку соединений осуществляли для дибутилцинка и диизобутилцинка вакуумной перегонкой, а для ди-трет.-бутилцинка — сублимацией в вакууме. Чистота соединений, по данным хроматографического анализа [12], составляла 99.8 % мол.

А н а л и з т в е р д о й ф а з ы. После отбора газообразных продуктов термораспада мембранную камеру измельчали и переносили в сосуд, в который помещали ампулу с соляной кислотой. Систему откачивали до давления 13 Па, отсоединяли от вакуумной линии и ампулу вскрывали. После окончания реакции сосуд вскрывали (под водой) и образовавшийся при реакции газ анализировали хроматографически.

Выводы

1. Термораспад дибутилцинка протекает по радикальному цепному механизму. Часть углерода и водорода при этом переходит в состав конденсированной фазы.

2. Ди-трет.-бутилциник разлагается по радикальному механизму.

3. Диизобутилциник разлагается по смешанному радикальному и олефино-гидриднему механизму.

Список литературы

- [1] Lambert J. // J. chim. phys. 1965. Vol. 62. N 5. P. 516—526.
- [2] Разуваев Г. А., Галиулина Р. Ф., Петухов Г. Г. // ЖОХ. 1968. Т. 38. Вып. 1. С. 3—7.
- [3] Соколовский А. Е., Баев А. К. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 11. С. 2559—2566.
- [4] Дягилева Л. М., Диденкулова И. И., Цыганова Е. И., Александров Ю. А. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 4. С. 861—865.
- [5] Benn R. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 15. N 3. P. 369—376.
- [6] Соколовский А. Е., Баев А. К. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1985. Т. 28. Вып. 2. С. 30—33.
- [7] Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия, 1975. 256 с.
- [8] Петухов Г. Г., Галиулина Р. Ф., Краснос Ю. И., Каверин Б. С. // Тр. по хим. и хим. технол. Горький, 1973. № 2. С. 113—114.
- [9] Noller C. R. // Org. Synth. 1932. Vol. 12. P. 86—90.
- [10] Abraham M. H. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 4130—4135.
- [11] Coates G. E., Roberts P. P., Downs A. J. // J. Chem. Soc. (A). 1967. N 7. P. 1085—1091.
- [12] Philipp B. J., Mudry W. L., Watson S. // Anal. Chem. 1973. Vol. 45. N 13. P. 2296—2301.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова
Минск

Поступило в Редакцию
4 апреля 1989 г.