

А. Е. СОКОЛОВСКИЙ, А. К. БАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОПИЛЬНЫХ
ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

В работе изучены кинетические характеристики термического разложения ди-*n*-пропил- и диизопропилцинка. Установлен состав газообразных продуктов термораспада. Показано, что ди-*n*-пропилцинка разлагается по радикальному цепному механизму, а диизопропилцинка по радикальному механизму.

Данные о процессах термораспада элементоорганических соединений являются основополагающими при решении ряда задач их практического применения. Определенный интерес в этом плане представляют пропиловые цинкорганические соединения. Однако имеющиеся в литературе сведения по термораспаду цинкдиалкилов относятся только к диметил- [1—3] и диэтилцинку [4—6].

В настоящей работе изучен процесс термического разложения ди-*n*-пропил- и диизопропилцинка в вакууме.

Исследования проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром, существенным достоинством которого является полное отсутствие прямого контакта исследуемого соединения с воздухом и ртутью измерительного манометра.

Ди-*n*-пропилцинка был синтезирован из смеси подпропана-1 и бромпропана-1 и цинк-медной пары методом, приведенным в работе [7], а диизопропилцинка из иодпропана-2 и бромпропана-2 и цинк-медной пары методом [8]. Очистку соединений проводили многократной вакуумной перегонкой. Их дегазацию осуществляли многократным последовательным замораживанием и вакуумированием. Отбор навесок для опытов проводили пере конденсацией цинкдиалкилов жидким азотом в предварительно взвешенные ампулы, присоединенные через шлифы к специальной гребенке. Массы навесок определяли как разность между суммарной массой заполненной ампулы и шлифа и массой пустой ампулы со шлифом. Установление определенной концентрации осуществляли за счет подбора навесок к объемам мембранных камер. Заполнение нуль-манометров проводили в цельнопаяной системе пере конденсацией жидким азотом. Начиная со стадии отбора проб все манипуляции с соединениями проводили под вакуумом (0,13 Па).

Анализ газообразных продуктов термораспада проводили на хроматографе ЛХМ-72, детектор пламенно-ионизационный, колонка составная: 2 м заполнены фазой, содержащей 18 % динонилфталата на хроматоне-N, 2 м заполнены фазой, содержащей 20 % раствора AgNO_3 в этиленгликоле (1 : 3) на хроматоне-N-AB, температура комнатная.

Термораспад ди-*n*-пропилцинка изучен в температурном интервале 443—488 К при исходной концентрации 0,0150 моль/л, диизопропилцинка — в интервале 358—387 К при концентрации 0,0033 моль/л. Во всех опытах разложение происходило с увеличением давления, которое через определенное время достигало значения P_k , соответствующего полному разложению навески. Средний природ давления при термораспаде ди-*n*-пропилцинка составил $36,4 \pm 2,5$ %, а при термораспаде диизопропилцинка $27,3 \pm 2,7$ %. В результате реакции образуется смесь углеводородов и металлический цинк в виде мелких кри-

таллов серого цвета. При разложении ди-*n*-пропилцинка образуются нитевидные кристаллы длиной до 10 мм.

Термическое разложение обоих соединений описывается уравнением первого порядка

$$\Delta P_x = (P_k - P_0) (1 - e^{kt}),$$

где ΔP_x — прирост давления к моменту τ ; P_0 — начальное давление; k — константа скорости реакции первого порядка.

При обработке результатов по приведенному уравнению методом наименьших квадратов получены значения констант скоростей, приведенные в табл. 1.

Уменьшение исходной концентрации в два раза не оказало существенного влияния на величину констант скорости реакции, что указывает на правильность выбора уравнения первого порядка.

Зависимости констант скоростей от температуры описываются уравнениями:

$$\lg k = 6,6 \pm 0,2 - \frac{100300 \pm 3200}{2,3RT} \quad (\text{Zn}(n\text{-Pr})_2);$$

$$\lg k = 9,4 \pm 0,3 - \frac{99600 \pm 5200}{2,3RT} \quad (\text{Zn}(i\text{-Pr})_2).$$

Результаты хроматографического изучения состава газообразных продуктов реакции представлены в табл. 2, 3, из которых видно, что температура практически не влияет на механизм процесса.

В обоих случаях массовые отношения углерода и водорода отличаются от массовых отношений этих элементов в исходном диалкил-

Таблица 2

Массовый состав газообразных продуктов термораспада ди-*n*-пропилцинка (%)

Компонент	Температура, К					
	443,4	453,6	464,8	473,2	483,2	488,2
C ₃ H ₈	76,5	81,8	79,2	82,8	79,5	77,5
C ₃ H ₆	18,9	11,8	14,2	12,8	13,8	17,4
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	4,6	6,4	6,6	4,5	6,7	5,1

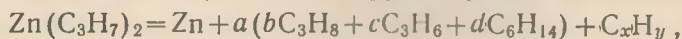
Таблица 3

Массовый состав газообразных продуктов термораспада диизопропилцинка (%)

Компонент	Температура, К						
	358,2	362,8	368,9	372,2	378,8	381,1	386,8
C ₃ H ₈	37,4	40,7	42,4	37,5	36,5	35,5	37,2
C ₃ H ₆	21,5	22,0	20,5	23,2	22,1	24,0	22,6
2,3-Диметилбутан	41,4	37,3	37,1	39,3	41,4	40,5	40,2

цинке, что указывает на возможность образования продуктов конденсации, содержащих углерод. Их выход может быть рассчитан по уравнениям материального баланса процесса, составленного с учетом результатов хроматографического анализа и данных по суммарному давлению продуктов термораспада при допущении, что вклад продуктов конденсации в суммарное давление незначителен и, следовательно, его можно не учитывать.

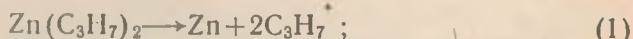
Расчет проводили по уравнению брутто-процесса



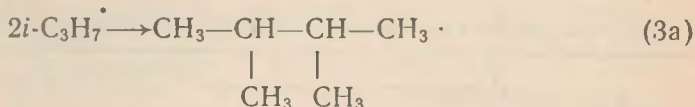
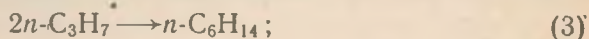
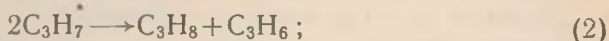
где a — коэффициент, равный отношению давлений продуктов термораспада и исходных цинкдиалкилов; b , c , d — мольные доли соответствующих углеводородов в составе продуктов реакции (средние значения).

Эти коэффициенты в случае термораспада ди-*n*-пропилцинка имеют значения: $a=1,364$, $b=0,796$, $c=0,148$, $d=0,056$, а для диизопропилцинка $a=1,273$, $b=0,382$, $c=0,233$, $d=0,503$. Расчет по приведенному уравнению балансов по углероду и водороду показал, что при термораспаде ди-*n*-пропилцинка 28,1 % атомов С и 21,1 % атомов Н переходят в состав конденсированной фазы. Для диизопропилцинка эти величины равны соответственно 10,6 % и 9,2 %. Отношение Н : С в продуктах конденсации для ди-*n*-пропилцинка составило 1,84, а для диизопропилцинка 2,03, что указывает на углеводородный характер продуктов конденсации.

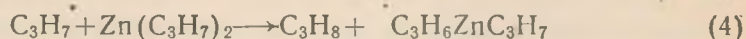
Полученные результаты позволяют считать, что разложение пропильных цинкорганических соединений протекает по следующему механизму:



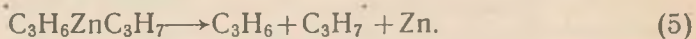
далее образующиеся радикалы вступают в реакции диспропорционирования и рекомбинации:



Для этих реакций $\Delta = k_d/k_{\text{рек}}$ равны в случае нормальных пропильных радикалов 0,154, а в случае изопропильных 0,687 [9]. При разложении ди-*n*-пропилцинка среднее соотношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_6\text{H}_{14}$ равно 14,1, а для диизопропилцинка отношение $\text{C}_3\text{H}_8/2,3\text{-диметилбутан}$ равно 0,96. Это указывает, что *n*-пропильные радикалы реагируют с ди-*n*-пропилцинком

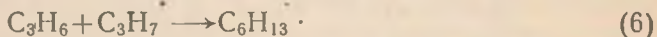


с последующим распадом



Для диизопропилцинка эта реакция, по-видимому, не имеет столь существенного значения.

Более низкие выходы пропилена в сравнении с пропаном и образование конденсированных углеводородов, наиболее вероятно, являются следствием полимеризации непредельных углеводородов.



Таким образом, разложение ди-*n*-пропилцинка происходит по радикальному цепному механизму, что подтверждается низкими значениями предэкспоненциального множителя и энергии активации. Для диизопропилцинка цепной механизм менее характерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dunlop A. N., Price S. J. W. *Can. J. Chem.*, 1970, vol. 48, № 20, p. 3205—3208.
2. Ganesan R., Yeddanapalli L. M. *J. Madras. Univ. B*, 1961, vol 31, № 2, p. 127—132.
3. Соколовский А. Е., Баев А. К. В кн.: Тез. докл. IV Всес. совещания «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов», 21—23 сент. 1983. Горький, 1983, с. 41.
4. Разуваев Г. А., Галиулина Р. Ф., Петухов Г. Г. *Ж. общей химии*, 1968, т. 38, № 1, с. 3—7.
5. Koski A. A., Price S. J. W. *Can. J. Chem.*, 1976, vol. 54, № 3, p. 482—487.
6. Дягилева Л. М. и др. В кн.: Тез. докл. IV Всес. совещания «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов», 21—23 сент. 1983. Горький, 1983, с. 43—44.
7. Noller C. R. *Org. Synth.*, 1932, vol. 12, № 1, p. 86—90.
8. Saragoos H., Morgana M. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, vol. 66, № 4, p. 893—894.
9. Степухович А. Д., Улицкий В. А. *Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга*. М.: Химия, 1975. 77 с.

Кафедра
аналитической химии

Поступила в редакцию
28 октября 1983 года