

Кинетика реакций циклоалканов и алканов в растворах ванадий(V) – серная кислота

Л.К. Волкова, М.А. Мерзликина

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044)559-66-75; volkovalk@gmail.com

Кинетическим распределительным методом показано, что в реакциях циклоалканов и изоалканов (RH) в растворах метаванадиевой кислоты в 93%-й серной кислоте при температуре 40–60 °С измеряемая константа скорости реакции псевдопервого порядка (k_λ) обратно пропорциональна исходной концентрации субстрата ($[RH]_0$) при $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ моль/л; в повторном опыте с новой порцией RH в прежнем растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 константа k_λ ниже, чем в первом опыте. Замедление реакции RH наблюдалось при высоких значениях $[RH]_0$, малых объемах раствора HVO_3 – H_2SO_4 и $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Эти результаты, а также отсутствие изменения распределения RH между раствором и газовой фазой над ним при переходе от самой 93%-й серной кислоты к системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 дали основание заключить, что зависимость k_λ от $[RH]_0$ обусловлена низкой концентрацией предполагаемой активной частицы тримера ванадия(V), которая уменьшается с ростом $[RH]_0$.

В условиях преобладания в химической индустрии углеводородного сырья (нефти и природного газа) селективная функционализация прочных ковалентных и неполярных связей C–H насыщенных углеводородов (RH) остается одной из актуальных фундаментальных и прикладных проблем химии [1–4].

Ранее показано [5], что циклоалканы окисляются в серноокислотных (мас. доля $[H_2SO_4] > 84$ %) растворах метаванадиевой кислоты ($[HVO_3] \geq 6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг). По $[RH]$ кинетика описывается первым порядком, по $[HVO_3]$ – порядком равным 1,61, и согласуется с активной частицей сложного состава $[-V-O-V-O-V-]$ (V_3). Оказалось, что k_λ – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка ($[HVO_3] \gg [RH]$), при прочих равных условиях, выше в опытах с более низкой исходной концентрацией циклоалкана ($[RH]_0$).

Цель данной работы – изучение кинетики реакций изоалканов и влияния начальной концентрации изо- и циклоалканов на скорость их превращений в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 , а также сравнение коэффициентов равновесного распределения циклоалканов между раствором и газовой фазой над ним в двух системах: в самой 93%-й серной кислоте и в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 для установления природы зависимости константы k_λ от $[RH]_0$.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворы. В работе использовали: концентрированную серную кислоту квалификации х.ч.; метаванадиевую кислоту квалификации х.ч.; хроматографически чистые насыщенные углеводороды. К навеске HVO_3 приливали 93%-ю серную кислоту. Образующаяся взвесь оранжевого цвета с перламутровым отливом постепенно переходила в прозрачный оранжево-красный раствор после энергичного продолжительного, в течение 1–3 ч, встряхи-

вания или при нагревании на водяной бане в течение 10 мин. Растворы, приготовленные двумя способами, после выдерживания в холодильнике не менее 17 ч перед началом опытов, в идентичных условиях проявляли одинаковую активность в реакциях с насыщенными углеводородами.

Кинетические измерения и их обработка. Для изучения кинетики и субстратной селективности окисления насыщенных углеводородов использовали кинетический распределительный метод (КРМ) Рудакова Е.С. [6] с ГЖХ-контролем убыли RH в газовой фазе над раствором:

$$-(d[RH]_G/dt) = k_\lambda [RH]_G; k_\lambda = k [HVO_3]^n / (1 + \alpha \lambda);$$

$$\alpha = [RH]_G / [RH]_L, \quad (1)$$

где k_λ – измеряемая (наблюдаемая) константа скорости реакции псевдопервого порядка; $k_1 = k [HVO_3]^n$, k – жидкофазные константы скорости реакции первого и $(n + 1)$ -порядка соответственно; α – коэффициент равновесного распределения RH между газовой фазой (G) и раствором (L); $[HVO_3] \gg [RH]_L$, $\lambda = V_G/V_L$ – отношение объемов двух фаз в реакторе, который интенсивно встряхивается. Ниже для обозначения концентрации и количества субстрата в газовой фазе подстрочный индекс (G) не используется. Значения k_λ находили по убыли RH из газовой фазы реактора в интегральной форме:

$$\ln[RH] = -k_\lambda \cdot \tau + \text{const}. \quad (2)$$

Кинетические измерения проводили как в одном реакторе, так, в основном, в двух реакторах (I, II) с близкими объемами (~30 см³) в общей термостатирующей рубашке. В последнем случае за кинетикой следили одновременно в двух параллельных опытах в идентичных условиях по составу раствора и температуре. При этом в каждом из реакторов изучали кинети-

ку с одним, а в случае конкурентного варианта КРМ – с двумя (или более) субстратами и с внутренним стандартом метаном. Конкурентный вариант КРМ дает возможность определить величину относительной константы скорости $k_{\lambda(\text{отн})} = (k_{\lambda(R_1H)} / k_{\lambda(R_2H)})$ двумя способами: 1) по линейной зависимости

$$\ln[R_1H] = (k_{\lambda(R_1H)} / k_{\lambda(R_2H)}) \ln[R_2H] + \text{const}, \quad (3)$$

которая следует из уравнений (1) для R_1H и R_2H и не содержит время и концентрацию реагента; 2) в виде отношений значений $k_{\lambda(R_1H)}$ и $k_{\lambda(R_2H)}$, найденных по уравнению (2) для каждого из одновременно реагирующих субстратов. Воспроизводимость этих отношений 5–10 %. Когда константы скорости $k_{\lambda(R_1H)}$ и $k_{\lambda(R_2H)}$ отличаются не более чем в 3–4 раза, определение их отношений по способу 1) из уравнения (3) надежнее, чем по способу 2).

Алканы анализировали на хроматографических (ДИП) колонках: 5 % SE-30 на хроматоне N-AW (1 м, 65 °С), силохром С-120 (1 м, 60 °С), силохром С-80 (1 м, 90 °С); хроматографы ЛХМ-80-6 и Хром-3700.

Показано, что $[R_iH]$ и $[CH_4]$ (или количества R_iH и CH_4 в газовой пробе фиксированного объема) пропорциональны высотам h^{RH} и h^{CH_4} соответствующих хроматографических пиков в пробе, тогда $[R_iH]_{\text{отн}} = [R_iH] / [CH_4] \sim h^{RH} / h^{CH_4}$, а кинетическое уравнение (2) можно представить и использовать в виде

$$\ln(h^{RH} / h^{CH_4}) = -k_{\lambda} \cdot \tau + \text{const}. \quad (4)$$

Коэффициенты распределения. Значения α_i , согласно уравнению (1), необходимы для перехода от наблюдаемых констант скорости (k_i) к истинным (k). Для насыщенных углеводородов основная база данных по α_i в системе вода–серная кислота в интервале от 0 до 100 % H_2SO_4 при 10–98 °С получена в работах [6–10] наиболее надежным методом – путем ГЖХ-анализа количеств углеводорода в равных объемах проб газовой фазы и раствора в условиях равновесного распределения R_iH . Опытные значения α_i для изученных в работе растворов серной кислоты отсутствуют, поэтому коэффициенты распределения оценивали по линейной зависимости:

$$\lg \alpha_i = a_i + b_i / T, \quad (5)$$

построенной для каждого субстрата R_iH по двум экспериментальным величинам α_i при 25 и 90 °С. Например, в 93%-й серной кислоте для циклогексана ($c\text{-}C_6H_{12}$) – 1,3 и 5,4, для 2-метилбутана (изопентана $i\text{-}C_5H_{10}$) – 13 и 29 [6] соответственно. Выполнение корреляции (5) ранее [7, 8] проверено для циклопентана ($c\text{-}C_5H_{10}$) и циклогексана в растворах 85,0; 89,0 и 94,3%-й серной кислоты в температурном интервале 2–98 °С. Ниже приведены использованные величины α_i для раствора 93 % H_2SO_4 при 60 °С, в скобках – при 40 °С:

$c\text{-}C_5H_{10}$	$c\text{-}C_6H_{12}$	$i\text{-}C_5H_{10}$	2,3-диметилбутан
4,2	3,0	21 (16)	18 (13)

Для насыщенных углеводородов с высокой растворимостью ($\alpha_i \leq 4$) кинетическим распределительным

методом [6] можно определить: 1) отношение концентраций R_iH в газе и растворе в начальный момент реакции:

$$\alpha'_{RH} = [R_iH]_0 / [R_iH]_{L,0}; \quad (6)$$

2) константу k_1 и коэффициент распределения α_i из ряда опытов при значениях λ от 0,5 до 5. Из уравнения (1) следует соотношение $k_{\lambda} = k_1 / (1 + \alpha\lambda)$, которое преобразуем к линейному виду

$$k_{\lambda}^{-1} = k_1^{-1} + k_1^{-1} \cdot \alpha \cdot \lambda \quad (7)$$

Из прямой в координатах $k_{\lambda}^{-1} - \lambda$ находим k_1 и α .

Оценка количеств циклоалканов в газовой фазе реактора и в растворе. Для изучения влияния исходной концентрации циклоалканов на наблюдаемую константу скорости реакции k_{λ} (жидкофазную константу k_1) в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 (мас. доля) использовали их насыщенные пары (н. п.) или смеси, приготовленные разбавлением н. п.; при 25 °С $[c\text{-}C_5H_{10}]_{\text{н.п.}} = 1,70 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[c\text{-}C_6H_{12}]_{\text{н.п.}} = 5,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л [11].

Предварительно перед опытом насыщенные пары или их смеси анализировали хроматографически, стандартный объем пробы $V_i = 0,125$ мл. Среднее значение высот хроматографических пиков ($h_{\text{н.п.}}^{RH}$) в 3–5 измерениях пропорционально количеству R_iH в пробе. Затем в реактор с раствором вводили ($n=0,125$) мл этих паров. Общее количество циклоалкана (N_i), поступившего в реактор, оценивали как величину, пропорциональную высоте соответствующего пика R_iH :

$$N_i \sim n_i \cdot h_{\text{н.п.}}^{RH}, \quad (8)$$

где n_i изменялось от 0,5 до 3, что позволяло варьировать N_i . Отметим, что при $n_i > 2$ количественный ввод в реактор методически менее надежен, чем при $0,5 < n_i < 2$.

В момент ввода ($\tau \rightarrow 0$, начальный момент реакции) количество субстрата (N_i) распределялось между газовой фазой ($N_i)_0$ и раствором ($N_i)_{L,0}$. Кинетику изучали, отбирая пробы объемом $V_{\text{пр}} = 0,125$ мл из газовой фазы реактора. Экстраполируя кинетическую прямую (4) к $\tau \rightarrow 0$, оценивали отношение $(h^{RH} / h^{CH_4})_0$. По высоте пика метана h^{CH_4} находили высоту пика R_iH ($h^{RH})_0$ и далее количество R_iH в газе в момент ввода:

$$(N_i)_0 \sim (h^{RH})_0 \cdot \frac{V_G}{V_{\text{пр}}}. \quad (9)$$

Количество циклоалкана в растворе в момент ввода оценивали из соотношений:

$$(N_i)_{L,0} = N_i - (N_i)_0; (N_i)_{L,0} \sim n_i \cdot h_{\text{н.п.}}^{RH} - (h^{RH})_0 \cdot \frac{V_G}{V_{\text{пр}}}. \quad (10)$$

Уравнения (8)–(10) позволяют оценить количество циклоалкана общее, введенное в реактор, и его распределение в начальный момент реакции в растворе HVO_3 – H_2SO_4 и в газе над раствором. Тогда начальные концентрации субстрата в газовой фазе $[R_iH]_0 = (N_i)_0 / V_G$, в растворе $[R_iH]_{L,0} = (N_i)_{L,0} / V_L$, а уравнение (6) можно представить в виде:

Константы скорости $k_{1,i}$ ($k_{\lambda,i}$) и величины α_5' , α_6' , измеренные в конкурентных реакциях циклопентана и циклогексана в растворах $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 60°C и различных исходных относительных количествах $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ (N_5'), $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (N_6'); распределение в начальный момент реакции циклоалканов в газе (N_i')₀ и растворе (N_i')_{L,0}

№ опыта	N_5'	N_6'	$\Sigma N_i'$	$k_{1,i} = k_{\lambda,i} \cdot (1 + \alpha_i \lambda) \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		(N_5') ₀	(N_5') _{L,0}	α_5'	(N_6') ₀	(N_6') _{L,0}	α_6'
				$c\text{-C}_5\text{H}_{10}^*$	$c\text{-C}_6\text{H}_{12}^*$						
1	1,0	1,3	2,3	1,93 (0,36)	5,44 (1,31)	0,7	0,3	2,2	0,9	0,4	2,2
2	1,6	2,3	3,9	1,34 (0,24)	4,82 (1,14)	1,0	0,6	1,7	1,45	0,85	1,7
3	1,6	4,7	6,3	1,46 (0,29)	4,42 (1,12)	1,3	0,3	4,8	3,4	1,3	2,6
4	3,4	8,8	12,2	0,90 (0,17)	2,87 (0,69)	2,8	0,6	4,4	6,3	2,5	2,8
5	≥ 6	10,4	> 17	0,63 (0,12)	2,73 (0,66)	≈ 8	?	?	?	?	?

* В скобках даны значения $k_{\lambda,i} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$; интервал изменения λ от 0,98 до 1,08; $[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$, моль/кг, равна 4,87 в опытах № 1, 2 и 4,75 в опытах № 3–5.

$$\alpha'_{RH} = \frac{[RH]_0}{[RH]_{L,0}} = \frac{(N_i)_0}{(N_i)_{L,0}} \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (11)$$

Величины высот хроматографических пиков $h_{н.п.}^{RH}$ и $(h^{RH})_0$ приведем к одному масштабу, используя найденные нами реальные, близкие к номинальным, коэффициенты пересчета.

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнение кинетики реакций изо- и циклоалканов в растворах $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$. В системах $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ скорость реакции изоалканов, как и циклоалканов [5], следует первому порядку по $[RH]$, наблюдаемые константы k_{λ} обратно пропорциональны исходной концентрации RH , а величина $k_{отн}$, измеренная при одновременном окислении двух или более субстратов, не зависит от $[RH]_0$. Кинетику двух опытов по конкурентному окислению изопентана и 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ), различающихся по величине исходной концентрации 2,3-ДМБ, иллюстрирует рис. 1. Экстраполяцией четырех кинетических прямых (4) к $\tau \rightarrow 0$ оценим в одном масштабе высоты хроматографических пиков для CH_4 , $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ и 2,3-ДМБ в начальный момент реакции:

№1	$(h^{2,3\text{-ДМБ}})_0 = 225$	$(h^{i\text{-C}_5\text{H}_{12}})_0 = 185$	$h^{\text{CH}_4} = 115$
№2	$(h^{2,3\text{-ДМБ}})_0 = 1125$	$(h^{i\text{-C}_5\text{H}_{12}})_0 = 170$	$h^{\text{CH}_4} = 120$

Исходная концентрация 2,3-ДМБ в опыте № 2 в 5 раз выше, чем $[2,3\text{-ДМБ}]_0$ в опыте № 1. При этом жидкофазные константы скорости $k_{1(RH)}$ для изопентана и 2,3-диметилбутана в опыте № 1 в 2 раза выше, чем в опыте № 2, а отношения этих констант в обоих опытах совпадают в пределах экспериментальных ошибок:

$k_{1(i\text{-C}_5\text{H}_{12})} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		$k_{1(2,3\text{-ДМБ})} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$		$k_{1(отн)} = \frac{k_{1(2,3\text{-ДМБ})}}{k_{1(i\text{-C}_5\text{H}_{12})}}$	
№1	3,15	№2	1,51	№1	3,9
№2	1,51	№1	12,2	№2	3,7
№2	5,60	№1	5,60	№2	3,7

Как и в случае с циклоалканами, при окислении новой порции алканов в растворе $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ сразу после его использования в реакциях с такими же субстратами скорость убыли RH снижается.

С ростом температуры зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от исходного количества изоалканов уменьшается. Так, при $T \geq 60^\circ\text{C}$ константы

скорости k_{λ} , при прочих равных условиях, воспроизводятся в пределах ошибок измерений при изменении $[RH]_0$ примерно в 8 раз. Для циклоалканов, растворимость которых выше, чем алканов, эта зависимость сохраняется при 60°C .

Влияние исходных количеств циклоалканов на скорость их реакций. В таблице для пяти конкурентных реакций циклопентана и циклогексана в растворах $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 60°C приведены константы скорости ($k_{\lambda,i}$, $k_{1,i}$), а также величины относительных исходных количеств N_5' для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ($i = 5$) и N_6' для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ($i = 6$):

$$N_i' = \frac{N_i}{N_{5,\text{min}}}, N_i' \sim (n_i \cdot h_{н.п.}^{RH}) / (n_5 \cdot h_{н.п.}^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}})_{\text{min}},$$

$$\Sigma N_i' = (N_5' + N_6'), \quad (12)$$

где $N_{5,\text{min}} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ моль $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – минимальное количество циклопентана, введенное в реактор в опыте № 1; $(n_5 \cdot h_{н.п.}^{c\text{-C}_5\text{H}_{10}})_{\text{min}}$ – высота пика в пробе, содержащей $N_{5,\text{min}}$. Величину N_i' изменяли от 1,0 до ≥ 6 для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ и от 1,3 до 10 для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$.

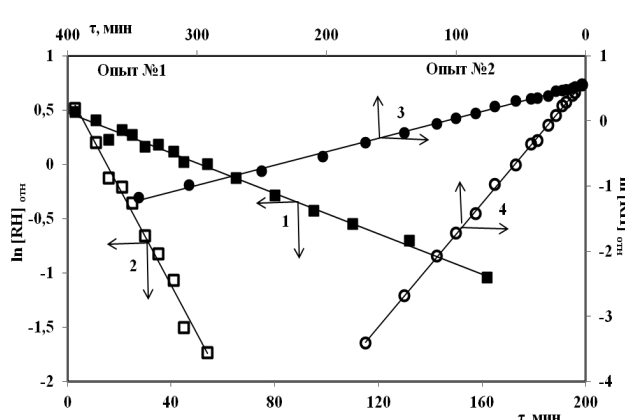


Рис. 1. Кинетика двух опытов по конкурентному окислению изопентана (1, 3) и 2,3-диметилбутана (2, 4) в системе $\text{HVO}_3\text{-}93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 40°C и $[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$ (моль/кг), равной 4,67 в опыте № 1 и 4,65 в опыте № 2. Кинетические прямые (1–3) представлены в координатах $\ln[RH]_{отн}\text{-}\tau$, прямая 4 – в координатах $(\ln[2,3\text{-ДМБ}]_{отн} - \ln 5)\text{-}\tau$, $[2,3\text{-ДМБ}]_0$ в 5 раз выше, чем в опыте № 1)

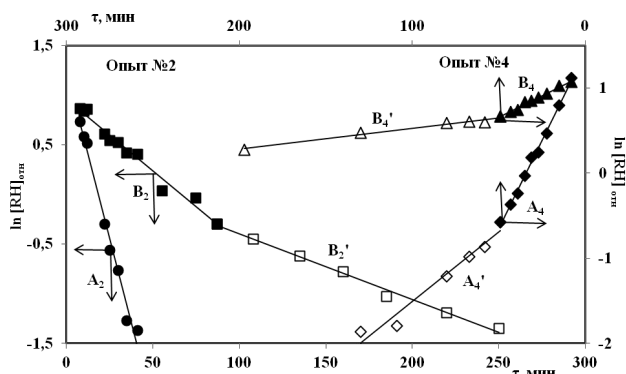


Рис. 2. Кинетика двух опытов (№ 2, 4, см. таблицу) по конкурентному окислению циклогексана (A_2 и A_4, A_4') и циклопентана (B_2, B_2' и B_4, B_4'). В опыте № 2 кинетические прямые (A_2, B_2, B_2') представлены в координатах $\ln[R_iH]_{\text{ост}}-\tau$; в опыте № 4 для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (A_4, A_4') – в координатах $(\ln[R_6H]_{\text{ост}}-\ln 4)-\tau$, для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ (B_4, B_4') – в координатах $(\ln[R_5H]_{\text{ост}}-\ln 2)-\tau$

В опытах № 1 и 2 (таблица) с общим количеством циклоалканов $\sum N'_i < 4$ циклогексан расходовался по реакции первого порядка до глубины превращения $\geq 90\%$. Кинетика убыли $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в опытах № 3–5, и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – во всех опытах описывается в координатах первого порядка по $[R_iH]$ двумя прямыми: первая – отвечает быстрой убыли R_iH до глубины превращения 85–90 % для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и 40–70 % для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$; вторая – отвечает медленной убыли R_iH . Рис. 2 иллюстрирует кинетику реакций циклоалканов в опытах № 2 и 4. Для опытов № 1–4 сопоставлены величины $k_{1,i} \cdot 10^3$ на быстром ($k_{1,6}, k_{1,5}$) и медленном ($k'_{1,6}, k'_{1,5}$) участках для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ($k_{1,6}/k'_{1,6}$) и $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ($k_{1,5}/k'_{1,5}$):

№ опыта	1	2	3	4
$k_{1,6}/k'_{1,6}$	5,4/–	4,8/–	4,4/3	2,9/1,1
$k_{1,5}/k'_{1,5}$	1,9/1,0	1,3/0,6	1,5/0,7	0,9/0,2

С ростом N'_6 и $\sum N'_i$ от опыта № 1 к опыту № 4 константы скорости уменьшаются как на быстром, так и на медленном участках. Величины $k_{1,i}$, приведенные в таблице, как и все значения $k_{1,i}$ далее по тексту, находили из участков быстрой убыли в случае замедления скорости реакции.

Линейные зависимости $k_{1,i} \cdot 10^3$ ($k_{1,i} \cdot 10^3 = k_{\lambda,i} \cdot (1 + \alpha'_i \lambda) \cdot 10^3$) от N'_6 или от $\sum N'_i$ по результатам первых четырех опытов лучше выполняются для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, чем для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$:

$$k_{1,6} \cdot 10^3 = -0,32 \cdot N'_6 + 5,78, R^2 = 0,977,$$

$$k_{1,6} \cdot 10^3 = -0,25 \sum N'_i + 5,94, R^2 = 0,992; \quad (13)$$

$$k_{1,5} \cdot 10^3 = -0,11 \cdot N'_6 + 1,88, R^2 = 0,756,$$

$$k_{1,5} \cdot 10^3 = -0,086 \sum N'_i + 1,94, R^2 = 0,796. \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) следует, что $k_{1,i}$ практически не зависит от N'_i при $N'_i \leq 1$ и это количество соответствует исходной концентрации циклоалканов в газовой фазе не более 10^{-5} моль/л. Увеличение введен-

ного количества циклоалканов в 2 раза по сравнению с N'_i в опыте № 5 приводило к существенному замедлению скорости убыли R_iH ($k_{1,6} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$).

Относительные константы скорости, найденные из соотношения (3) по всем измерениям в пяти опытах, $k_5/k_6 = 0,24 \pm 0,02$, совпадают с величиной $k_5/k_6 = 0,22$, измеренной ранее [5] в близких условиях при 60 °С.

Оценка отношений $[R_iH]_0/[R_iH]_{L,0}$ для циклоалканов по кинетическим данным. Одной из причин зависимости констант скорости $k_{1,i}$ от исходного количества субстрата R_iH может быть отличие величины α'_{RH} в изученной системе ($0,6\text{--}6$) $\cdot 10^{-2}$ моль/кг $\text{HVO}_3\text{--}93\%$ H_2SO_4 от использованных в работе коэффициентов распределения циклоалканов (α_i) в 93 %-м растворе серной кислоты.

Как отмечено в экспериментальной части, кинетические данные дают возможность определить в начальный момент реакции количества (или относительные количества) циклоалканов в газовой фазе и в растворе по уравнению (9) и (10), а далее по уравнению (11) – величину α'_{RH} .

Выполнение уравнения (11) проверено в двух параллельных опытах для циклогексана в присутствии метана при 60 °С. Величина α'_6 измерена в первом реакторе для самой 93%-й серной кислоты в отсутствие реакции с $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, во втором – в условиях реакции циклогексана в растворе $4,77 \cdot 10^{-2}$ моль/кг $\text{HVO}_3\text{--}93\%$ H_2SO_4 . Количества циклогексана N_6 в условных единицах высоты хроматографического пика, введенные в реакторы, составляют 76960 в первом реакторе ($\lambda = 1,03$) и 62160 – во втором ($\lambda = 0,98$). Реакторы термостатировали, встряхивали и в течение 2 ч анализировали в них газовую фазу. По данным семи измерений определена средняя величина пика в пробе из газовой фазы первого реактора, что соответствует количеству циклогексана (N_6)₀ = 55750 ± 1480 и $\alpha'_6 = 2,6$. Из экстраполяции к $\tau \rightarrow 0$ кинетических данных, представленных уравнением (4), оценивали величину пика $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ в начальный момент реакции во втором реакторе, что соответствует (N_6)₀ = 47040 и $\alpha'_6 = 3,2$.

В таблице для каждого опыта приведены относительные количества циклопентана и циклогексана в газе (N'_i)₀ и в растворе (N'_i)_{L,0} в начальный момент реакции. По этим данным из уравнения (11) оценены величины $\alpha'_6 = 2,3 \pm 0,4$ для $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и $\alpha'_5 = 3,3 \pm 1,3$ для $c\text{-C}_5\text{H}_{10}$ с разбросом данных от 17 до 40 % (таблица). Расчет $k_{1,i}$ по наблюдаемым константам скорости $k_{\lambda,i}$ величинам λ и значениям α'_i , найденным в каждом из четырех опытов, не устраняет тенденцию снижения $k_{1,i}$ с ростом N'_i :

№ оп.	1	2	3	4	$(k_{1,6} \cdot 10^3)_{\text{cp}} = 3,6 \pm 0,6$
$k_{1,6} \cdot 10^3$	4,3	3,2	4,0	2,7	
№ оп.	1	2	3	4	$(k_{1,5} \cdot 10^3)_{\text{cp}} = 1,1 \pm 0,3$
$k_{1,5} \cdot 10^3$	1,2	0,7	1,6	0,9	

Отличие величин α'_i , найденных для циклогексана и циклопентана в 93%-й серной кислоте и в растворе HVO_3 –93 % H_2SO_4 , от используемых в работе значений α_i , находится в пределах погрешности опытов, что дает возможность исключить изменение распределения циклоалканов в системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 по сравнению с самой 93%-й H_2SO_4 .

Влияние величины λ на скорость реакции циклогексана. При 60 °С в растворах $(4,88\text{--}4,98)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 измерены величины наблюдаемых констант скорости для циклогексана ($k_{\lambda,6}$) при изменении значений λ от 0,5 до 4,9:

λ	0,49	0,75	1,00	1,46	2,25	3,66	4,86
$k_{\lambda,6}\cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	1,65	1,22	1,21	0,95	0,49	0,37	0,28

С увеличением объема газовой фазы и уменьшением объема реакционного раствора, т.е. с ростом λ , скорость убыли циклогексана из газовой фазы реактора снижается, причем в опытах с $\lambda = 3,66$ и 4,86 наблюдается замедление реакции. В этих двух опытах количество $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ примерно на 30 % больше количества N_6 , при котором, по данным таблицы, циклогексан убывает без уменьшения скорости. Однако в опытах с $\lambda = 0,49; 0,75; 2,25$ и с такими же значениями N_6 замедление реакции не отмечено.

На рис. 3 представлена графическая анаморфоза корреляции (7). Из прямой в координатах $k_{\lambda,6}^{-1} - \lambda$ находим $k_{1,6} = 4,5\cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$, $\alpha_6 = 3,1$. Последняя величина практически совпадает с величиной коэффициента распределения циклогексана в 93%-й серной кислоте при 60 °С $\alpha_6 = 3,0$, которую использовали в работе.

Выводы. В реакциях циклоалканов и изоалканов в растворах $(0,6\text{--}6)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 40–60 °С измеряемая константа скорости реакции псевдопервого порядка (k_λ) обратно пропорциональна исходной концентрации RH в области $[\text{RH}]_0 > 10^{-5}$ моль/л (рис. 1, 2, уравнения (13), (14), таблица) и не зависит от $[\text{RH}]_0$ при $[\text{RH}]_0 < 10^{-5}$ моль/л; в повторном опыте с новой такой же порцией RH в прежнем растворе величина k_λ была меньше, чем в первом опыте. Замедление реакции RH наблюдалось при высоких значениях $[\text{RH}]_0$ (рис. 2); малых объемах раствора ($\lambda \geq 3$) и при $[\text{HVO}_3]_0 \leq 1\cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Изменение распределения RH между раствором и газовой фазой над ним при переходе от самой 93%-й серной кислоты к системе HVO_3 –93 % H_2SO_4 не отмечено, о чем свидетельствуют данные об отношении $\alpha'_{\text{RH}} = [\text{RH}]_0/[\text{RH}]_{\text{L},0}$ (таблица) и о зависимости $k_{\lambda,6}^{-1} - \lambda$ (рис. 3). Вероятно, свойства среды, определяющие коэффициенты распределения в ней RH , не меняются при переходе от H_2SO_4 к HVO_3 – H_2SO_4 .

Полученные результаты, возможно, обусловлены тем, что в растворах HVO_3 –93 % H_2SO_4 стационарная концентрация предполагаемой активной частицы тримера ванадия(V) соизмерима или ниже концентраций

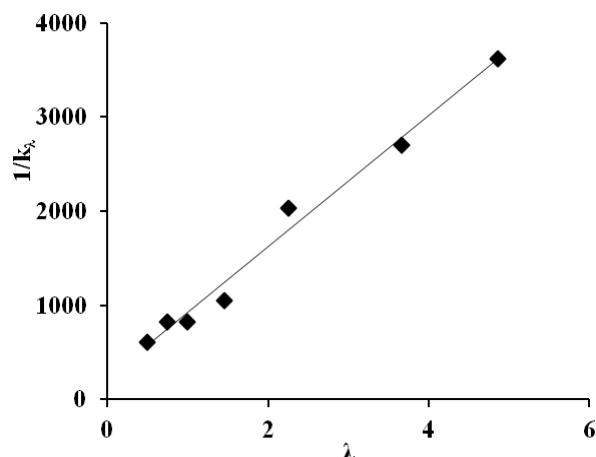


Рис. 3. Выполнение зависимости (7) для реакций циклогексана в растворах $(4,88\text{--}4,98)\cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 –93 % H_2SO_4 при 60 °С и вариации λ от 0,5 до 4,9

углеводородов в растворе ($[\text{RH}]_{\text{L}} = 10^{-6}\text{--}10^{-4}$ моль/л) и уменьшается при $[\text{RH}]_0 > 10^{-5}$ моль/л, снижении температуры реакции и исходной концентрации HVO_3 , а также в повторном опыте. Механизм влияния $[\text{RH}]_0$ на $[\text{V}_3]$ в системе HVO_3 – H_2SO_4 не установлен.

Ранее зависимость концентрации активной частицы гидроксильного радикала от исходной концентрации алкана обнаружена для реакции $\text{RH} + \cdot\text{OH} = \text{R} + \text{H}_2\text{O}$, протекающей в среде реагента Фентона ($\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_2\text{O}_2\text{--}\text{Fe}^{\text{II}}\text{--}\text{Fe}^{\text{III}}$) [12]. На основании кинетических моделей распада пероксида водорода в системе Фентона, предложенных С. Уоллингом [13] и А.П. Пурмалем [14], удалось количественно доказать, что с ростом $[\text{RH}]_0$ стационарная концентрация $\cdot\text{OH}$ -радикала уменьшается [12].

Предметом дальнейших исследований является влияние кислотности среды и температуры на реакции циклических и ациклических насыщенных углеводородов в растворах HVO_3 – H_2SO_4 с целью выяснения природы активной частицы и механизмов превращений.

Благодарим профессора Е.С. Рудакова за проявленный интерес к работе.

1. Shilov A.E., Shul'pin G.B., *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Kluwer Acad. Publ., 2000.
2. Olah G.A., Prakash G.K.S., Molnar A., Sommer J., *Superacid Chemistry*, Hoboken, New Jersey, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2009.
3. Gunay A., Theopold K.H., *Chem. Rev.*, 2010, **110** (2), 1060–1081.
4. Rudakov E.S., Shul'pin G.B., *J. Organometal. Chem.*, 2015, **793**, 4–16.
5. Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Коробченко М.А.,

- Мерзлякіна М.А., *Укр. хім. журн.*, 2014, **80** (4), 75–80.
 6. Рудаков Е.С., *Реакції алканів з окислювачами, металлокомплексами і радикалами в розчинах*, Київ, Наук. думка, 1985.
 7. Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., Любчик С.Б., *Кінетика і каталіз*, 1989, **30** (3), 588–593.
 8. Тищенко Н.А., Рудаков Е.С., *Там же*, 1989, **30** (5), 1058–1060.
 9. Луцьк А.И., Рудаков Е.С., Мочалин В.Н., Гундилович Г.Г., *Журн. физ. хімії*, 1999, **73** (3), 456–459.
 10. Луцьк А.И., Рудаков Е.С., Гундилович Г.Г., Мочалин В.Н., *Там же*, 1999, **73** (3), 460–464.

11. *Фізико-хімічні властивості індивідуальних углеводородів: Рекомендовані значення*, под ред. В.М. Татевського, Москва, Гостоптехиздат, 1960.
 12. Волкова Л.К., Дис. ... канд. хім. наук, Донецьк, 1986.
 13. Walling C., *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8** (1), 125–131.
 14. Козлов Ю.Н., Надеждин А.Д., Пурмаль А.П., *Кінетика і каталіз*, 1973, **14** (1), 141–148.

Поступила в редакцію 26.04.2016

Кінетика реакцій циклоалканів та алканів у розчинах ванадій(V) – сірчана кислота

Л.К. Волкова, М.А. Мерзлякіна

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50, тел.: (044)559-66-75; volkovalk@gmail.com

Кінетичним розподільчим методом показано, що в реакціях циклоалканів та ізоалканів (RH) у розчинах метаванадієвої кислоти в 93%-й сірчаній кислоті за температури 40–60 °C вимірювана константа швидкості реакції псевдопершого порядку (k_x) обернено пропорційна вихідній концентрації субстрату ($[RH]_0$) при $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ моль/л; у повторному досліді з новою порцією RH у тому самому розчині HVO₃–93 % H₂SO₄ величина k_x нижча, ніж у першому досліді. Уповільнення реакції RH спостерігалось за високих $[RH]_0$, малих об'ємів розчину HVO₃–H₂SO₄ і $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Ці результати, а також відсутність зміни розподілу RH між розчином і газовою фазою над ним при переході від самої 93%-ї сірчаної кислоти до системи HVO₃–93 % H₂SO₄ дали підставу припустити, що залежність k_x від $[RH]_0$ обумовлена низькою концентрацією передбачуваної активної частинки тримера ванадію(V), яка зменшується з ростом $[RH]_0$.

Kinetics of the reactions of cycloalkanes and alkanes in vanadium(V) – sulfuric acid solutions

L.K. Volkova, M.A. Merzlykina

L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, 50, Kharkivske Av., 02160 Kiev, Ukraine; volkovalk@gmail.com

Having employed the kinetic distribution method it have been shown that in reactions of cycloalkanes and isoalkanes (RH) in solutions of metavanadium acid in 93 % sulphuric acid at 40–60 °C, the measured kinetic constant of the pseudo first order (k_x) is inversely proportional to the initial concentration of the substrate ($[RH]_0$) at $[RH]_0 \geq 10^{-5}$ mole/l. The replicated experiment with a new portion of RH in the same HVO₃ – 93 % H₂SO₄ solution has revealed that k_x value is lower than that in the first experiment. Reduction in RH reaction rate was observed at high $[RH]_0$ values, small volumes of HVO₃ – H₂SO₄ solution and at $[HVO_3]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mole/kg. These results, as well as absence of change in distribution of RH between the solution and the gas phase above it during transition from 93 % sulfuric acid as it is to the HVO₃ – 93 % H₂SO₄ system suggest that dependence of k_x on $[RH]_0$ is due to low concentration of the assumed active particle of vanadium (V) trimer, which declines with $[RH]_0$ increase.