

УДК 541.127

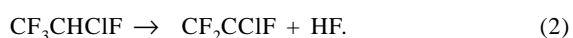
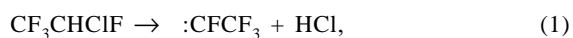
ИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ПИРОЛИЗ. КИНЕТИКА ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЯ CF_3CHClF

Н. Ю. Игнатъева, В. В. Тимофеев, Е. А. Тверитинова, Ю. Н. Житнев

(кафедра физической химии)

Методом «химического термометра» оценены кинетические параметры элиминирования фтористого водорода из CF_3CHClF в условиях импульсного лазерного пиролиза.

Соединение CF_3CHClF (фреон-124) интересно с точки зрения конкуренции процессов $\alpha, \alpha-\alpha, \beta$ -отщепления галогенводородов (HHal). Экспериментальные исследования превращения ИК-многофотонно возбужденного CF_3CHClF в присутствии Br_2 как акцептора радикалов [1] показали, что оба эти канала реализуются



При этом основным каналом превращения фреона-124 является реакция (1). Образующийся перфторкарбен $:CF_2CF_3$ может подвергаться вторичному ИК-фотолизу (реакция 3) [2, 3] или подобно другим сложным перфторкарбенам изомеризоваться с образованием C_2F_4 (4) [4].



При отсутствии акцепторов радикалов образованные по реакциям (1) и (3) перфторкарбены вступают только в реакции рекомбинации с образованием олефинов C_nF_{2n} .

Ранее нами была проведена конверсия фреона-124 в условиях импульсного лазерного пиролиза [5]. Было обнаружено, что при энергиях иницирующего ИК-излучения ниже 0.75 Дж (что соответствует средним начальным температурам < 950 К) единственным продуктом является C_2F_4 . Образование этого соединения было связано с протеканием реакции (1) дегидрохлорирования фреона-124. Были определены соответствующие нашим экспериментальным данным параметры Аррениуса константы скорости реакции (1) ($E_a = 59.2 \pm 2.5$ ккал/моль, $A = (1.27 \pm 0.14) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Целью настоящей работы является оценка кинетических параметров константы скорости реакции (2) дегидрофторирования.

Высокотемпературную конверсию фреона-124 изучали в условиях импульсного лазерного пиролиза (ИЛП). Установка и методика эксперимента описаны в работе [6]. В качестве ИК-сенсibilизатора использовали химически инертный и термически стойкий SF_6 , имеющий интенсивную полосу поглощения с максимумом 944 см^{-1} , совпа-

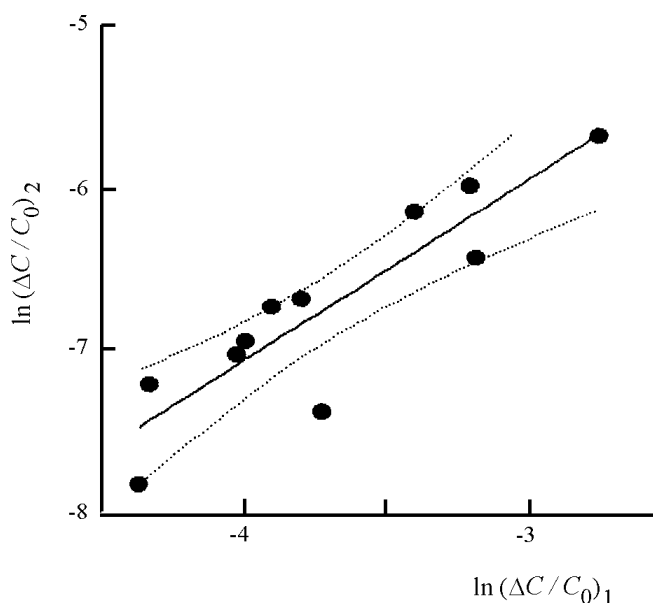
дающим с частотой генерации CO_2 -лазера. Начальное давление в системе составляло 3 мм рт. ст., соотношение CF_3CHClF к SF_6 – 1:2. Энергию иницирующего ИК-излучения варьировали в интервале 0.71–0.90 Дж. Анализ реакционной смеси осуществляли газохроматографическим методом, разделение компонентов реакционной смеси проводили на колонке с адсорбентом *Poropak-T*.

При энергиях иницирующего излучения свыше 0.73 Дж в качестве продукта ИЛП CF_3CHClF в воспроизводимых количествах образуется C_2ClF_3 . Помимо C_2F_4 получены также $n-C_3F_6$ и $2-C_4H_8$. Суммарный выход продуктов C_nF_{2n} , связанных с каналом (1), составляет в среднем 90%.

Определение кинетических параметров при лазерном иницировании химических процессов затруднено, так как существуют пространственные и временные неоднородности температур. Для определения E_a и A реакций 1-го порядка в условиях ИЛП известны два способа. Первый из них основан на сравнении экспериментальных данных по превращению реагента и результатов математического моделирования физических и химических процессов, протекающих в реакционной системе [6]. Второй, называемый методом «химического термометра», первоначально разработанный для изучения кинетики реакций, протекающих в ударных трубах, основан на сравнении относительного выхода продуктов исследуемой реакции $(\Delta C/C_0)_{\text{неизв}}$ с протеканием «стандартной» реакции $(\Delta C/C_0)_{\text{станд}}$ с известными кинетическими параметрами [7]. В работе [8] было показано, что для реакций с близкими энергетическими барьерами, протекающих в идентичных условиях (пусть и с пространственной и с временной температурной неоднородностями), доля выхода продукта в каждой пространственно-температурной зоне будет одинакова для стандартной и исследуемой реакции и основной вклад в конечный выход вносит процесс, протекающий в высокотемпературной зоне. При этом выполняется соотношение

$$\ln(\Delta C/C_0)_{\text{неизв}} = \ln A_{\text{неизв}} - (1 - E_a(\text{неизв})/E_a(\text{станд})) \ln \tau - E_a(\text{неизв})/E_a(\text{станд}) \ln A_{\text{станд}} + E_a(\text{неизв})/E_a(\text{станд}) \ln(\Delta C/C_0)_{\text{станд}}, \quad (I)$$

где τ – эффективное время реакции. В работах [8, 9] τ



К определению параметров Аррениуса константы скорости реакции дегидрофторирования методом «химического термометра»

оценили как время, в течение которого температура в центральной высокотемпературной зоне изменяется на 10%. Моделирование физико-химических процессов, имеющих место в условиях ИЛП, показало, что τ составляет 10^{-4} – 10^{-3} с. Заметим, что некоторая неопределенность величины τ не влияет на наклон прямой линии в координатах уравнения (1) и, следовательно, на оценку E_a исследуемой реакции (рисунок). Ошибка в определении предэкспоненциального фактора A определяется величиной

$$(1 - E_{a(\text{неизв})}/E_{a(\text{станд})}) \cdot \tau$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato S., Makide Y., Tomimaga T. // *Laser Chem.* 1988. **8**. P. 211.
2. Yokoyama A., Yokoyama K., Fujisawa G. // *J. Chem. Phys.* 1994. **100**. P. 6487.
3. Величко А.М., Внуков А.В., Диманд В.А. и др. // *Химия высоких энергий.* 1996. **30**. С. 466.
4. Дуняхин В.А., Кармазин С.Е., Игнатъева Н.Ю. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1997. **38**. С. 78.
5. Игнатъева Н.Ю., Тимофеев В.В., Тверитинова Е.А. и др. // *Химическая физика.* 1994. **13**. С. 12.
6. Zhitnev Yu.N., Zakharchenko A.V., Mordkovich N.Yu. et al. // *Laser Chem.* 1991. **11**. P. 71.
7. Tsang W. // *J. Chem. Phys.* 1964. **40**. P. 1171.
8. McMillen D.F., Lewis K.E., Smith G.P. et al. // *J. Chem. Phys.* 1994. **86**. P. 709.
9. Житнев Ю.Н., Мордкович Н.Ю., Тверитинова Е.А. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1991. **31**. С. 329.
10. Тимофеев В.В., Житнев Ю.Н., Игнатъева Н.Ю. и др. // *Химическая физика.* 1992. **11**. С. 1049.
11. Cadman P., Day M., Kirk A.W. et al. // *J. Chem. Soc. (D).* 1970. P. 203.
12. Seckhar M.V.C., Tschuikow-Roux E. // *J. Chem. Soc. (C).* 1974. P. 137.
13. Millward G.E., Tschuikow-Roux E. // *J. Phys. Chem.* 1972. **76**. P. 292.

Поступила в редакцию 09.04.98

и будет тем меньше, чем меньше различие в энергиях активации исследуемой реакции и реакции-стандарта.

Методы «химического термометра» и математического моделирования приводят к одинаковым результатам определения E_a и A [9, 10], причем первый метод проще в экспериментальном исполнении и расчете. Поскольку энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель A константы скорости дегидрохлорирования (1) были определены нами ранее, реакция (1) была использована в качестве внутреннего стандарта.

Экспериментальные зависимости выходов продуктов по каналам (1) и (2) от энергии иницирующего излучения представлены на рисунке в координатах уравнения (1). Энергия активации реакции (2), определенная по тангенсу угла наклона прямой, равна $E_a = 70.02 \pm 3.5$ ккал/моль. Оценка величины предэкспоненциального множителя $\ln A$ с учетом неопределенности τ дает значение $10^{13.9 \pm 0.7} \text{ с}^{-1}$.

В подавляющем большинстве случаев [11, 12] реакции (3) центрального элиминирования галогенводорода HNaI , которые приводят к нестабильным метилкарбенам, имеют более высокий энергетический барьер, чем реакции (4) центрального элиминирования HNaI , приводящие к стабильным олефинам. Однако по мере замещения в исходном этане атомов водорода на атомы фтора происходит снижение энергетического барьера этой реакции, осуществляемое за счет стабилизации образующегося метилкарбена. При этом энергии активации реакции α, β -элиминирования HF имеют тенденцию к увеличению с увеличением замещающих водород атомов фтора (от 59.9 ккал/моль для $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ до 71.6 ккал/моль для C_2HF_5 [13]). Полученное нами значение E_a для реакции дегидрофторирования CF_3CHClF находится в согласии с результатами кинетических исследований фторзамещенных этанов.