

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.421.081.7 : 544.421.032.76

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ БЕНЗОЛА С АТОМАРНЫМ ФТОРОМ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Е. С. Васильев¹, Н. Д. Волков¹, Г. В. Карпов¹, И. И. Морозов^{1*},
Д. Р. Нигматуллин¹, Е. А. Сайгина³, С. А. Савилов², С. Я. Уманский¹, Н. И. Бутковская¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: igormrzu@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2021;

после доработки 14.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Методом конкурирующих реакций изучена кинетика реакции фтора с бензолом при температуре $T = 293$ К. Исследования проводили в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим детектированием реагентов и продуктов реакции. В качестве конкурирующих реакций использованы реакции атомов фтора с циклогексаном, трифторуксусной и трихлоруксусными кислотами. Впервые определены соотношения констант скорости бензола и этих конкурирующих реакций с атомарным фтором. На основе полученных экспериментальных данных и известных из литературы констант скорости реакций рассчитана величина константы скорости реакции атомов фтора с бензолом: $k_1(293 \text{ K}) = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

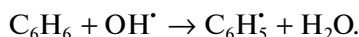
Ключевые слова: бензол, фтор, константа скорости реакции, масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21100125

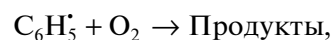
1. ВВЕДЕНИЕ

Бензол относится к одному из наиболее распространенных в промышленности классов химических веществ. В 2019 г. в России было произведено порядка 1500 тыс. т бензола. Некоторая часть его попадает в окружающую среду вследствие техногенных аварий, при испарении растворителей и другими способами. Известно, что бензол и его производные токсичны и негативно влияют на окружающую среду и животный мир. Бензол воздействует на организм человека через неповрежденную кожу, при вдыхании его паров способен вызвать лейкемию и анемию [1, 2]. Поэтому вопросы трансформации бензола в атмосфере представляют значительный интерес. Установить продукты его трансформации в атмосфере очень важно, так как они также могут быть токсичными.

Окисление органических соединений в атмосфере в основном инициируется гидроксильным радикалом, атомами галогенов и нечетным кислородом. Первичная стадия окисления бензола в атмосфере имеет вид



В ходе этой стадии образуются фенильные радикалы, которые затем вступают в реакцию с молекулярным кислородом атмосферы. Эта реакция чрезвычайно важна для построения моделей изменения климата:



а чтобы изучить ее, необходимо иметь стабильный источник фенильного радикала. Таким источником могут быть реакции бензола с атомарным фтором. В работах [3–5] были определены константы скорости и механизмы реакций бензола с атомами фтора, но их результаты частично противоречат друг другу. В нашей работе [6] с использованием метода конкурирующих реакций была определена константа скорости реакции атомов фтора с бензолом:

$$k_1 = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Метан использовали в качестве вещества-конкурента. Оказалось, что значение k_1 существенно отличается от литературных данных. Для установления причины возможных расхождений было решено провести дополнительные исследования кинетики реакций атомов фтора с бензолом, используя в качестве конкурирующих реакций

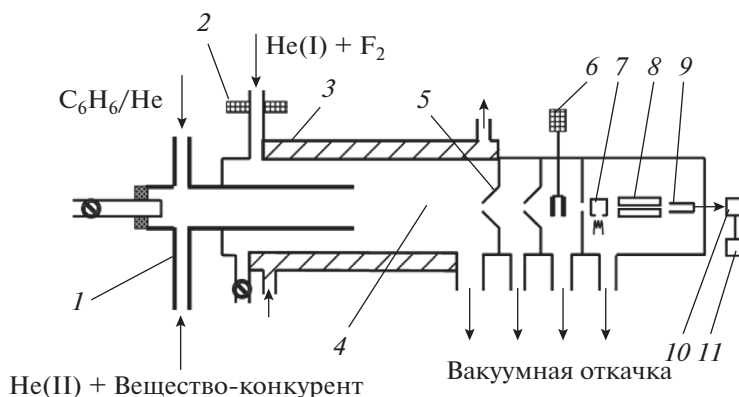
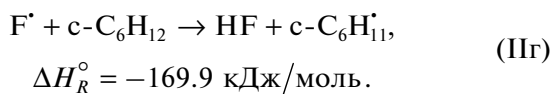
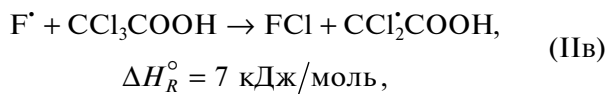
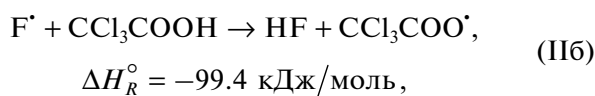
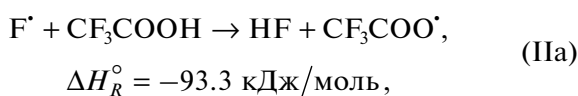
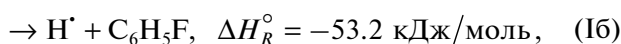
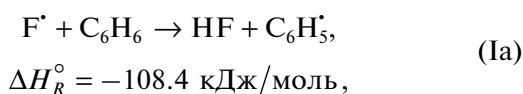


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — инжектор, 2 — разрядная труба, 3 — термостатируемая рубашка, 4 — зона реакции, 5 — напускной конус масс-спектрометра, 6 — модулятор пучка, 7 — ионный источник, 8 — электроды квадрупольного масс-спектрометра, 9 — электронный умножитель, 10 — усилитель тока, 11 — ПК.

реакции атомов фтора с трихлоруксусной и трифторуксусной кислотами и циклогексаном.

Реакция атомов фтора с бензолом (k_1) может протекать по двум каналам: в одном — образуется фенильный радикал (Ia), а в другом — происходит замещение атома водорода на атом фтора в бензольном кольце (Iб). Представим возможную схему этой реакции:



В настоящей работе в качестве веществ-конкурентов использовались: трихлоруксусная кислота (ТХК), трифторуксусная кислота (ТФК) и циклогексан, для которых константы скорости реакций с атомами фтора установлены.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектрометрия с модулированным молекулярным пучком была применена для детектирования реагентов и продуктов реакции, включая свободные радикалы. Кинетику и механизм реакции атома фтора с бензолом изучали методом конкурирующих реакций в проточном реакторе при температуре 293 К и давлении 1 мбар. Подробно экспериментальная установка описана в работах [6, 7]. Здесь приведем краткое описание экспериментальной установки и методики проведения опытов. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Проточный цилиндрический реактор из пирекса имел длину 50 см и внутренний диаметр 2.3 см. Атомы фтора получали в высокочастотном разряде из смеси F_2 и He (избыток He — более 99%). Степень диссоциации фтора составляла ~97%, при этом концентрация атомов была $\sim 25 \cdot 10^{12}$ атом $\cdot \text{см}^{-3}$. По трубке реактора регулируемый поток газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора подавался в реакционную зону. Вдоль оси реактора располагалась цилиндрическая трубка диаметром 1.7 см, по которой в реактор вводилась газовая смесь, состоящая из бензола и реагента конкурирующей реакции. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 2.7 м/с, общее давление в реакторе — 1.0 мбар. Разрядная кварцевая трубка (2) помещалась в 40 см от напускного сопла масс-спектрометра. Внутри разрядной трубки из пирекса находилась цилиндрическая вставка из синтетического сапфира (Al_2O_3), которая значительно снижала гибель атомов фтора на поверхности разрядной трубки.

Для приготовления смесей реагентов использовали гелий марки 6.0 (99.9999%), трихлоруксусная кислота, трифторуксусная кислота и циклогексан. В табл. 1 приведены концентрации и чистота реагентов, используемых в экспериментах. Реактивы применяли без предварительной очистки. Три-

Таблица 1. Концентрации и чистота реагентов, используемых при проведении реакций в проточном реакторе

Реагент	Концентрация в He, %	Производитель; чистота реагента
Гелий	100	ООО “НИИ КМ марка 6.0; 99.9999%
Бензол	8.8	АО “Экос-1”, ХЧ; 99.8%
Циклогексан	5.6	Sigma-Aldrich; 99%
Трифторуксусная кислота	3.7	Sigma-Aldrich; >97%
Трихлоруксусная кислота	кристаллы	Sigma-Aldrich; >97%
Фтор	5	ИПХФ РАН; 98%

хлоруксусную кислоту вводили в реактор с помощью продувки потоком гелия кристаллов кислоты. Бензол подавался по отдельной линии из колбы, в которой он хранился. При подаче в реактор происходило смешивание потоков бензола и одного из веществ-конкурентов. Концентрации веществ, подаваемых в реактор, определяли по скорости падения давления в колбе определенного объема. Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron модель 122A (США). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в виде модулированного молекулярного пучка. Система его формирования состояла из сопла и сепаратора. Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра.

Для откачки камеры между соплом и сепаратором использовались паромасляные диффузионные насосы вакуумных агрегатов ВА-05 и ВА-01. Ионизация реагентов и продуктов реакции производилась электронным ударом. Энергия электронов регулировалась в пределах 12–100 эВ. Электронный ток устанавливали в диапазоне 0–2 мА. Детектирование ионов проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра МС7303 (Россия). Система регистрации включала в себя: вторичный электронный умножитель, синхронный детектор (Princeton Applied Research, модель 124A, США), соединенный с персональным компьютером. Предел детектирования бензола и веществ-реагентов составлял $\sim 10^{10}$ молекул \cdot см $^{-3}$ при накоплении сигнала в течение 300 с.

Методика кинетических измерений

Бензол и вещество-конкурент в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции. По расходу обоих веществ в реакции определяли отношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_2) согласно уравнению:

$$\ln \left(\frac{[C_6H_6]_0}{[C_6H_6]} \right) / \ln \left(\frac{[Конкурент]_0}{[Конкурент]} \right) = (k_1/k_2)_{\text{эксп}}, \quad (1)$$

где $[C_6H_6]_0$, $[Конкурент]_0$ и $[C_6H_6]$, $[Конкурент]$ – концентрации исследуемого вещества и вещества-

конкурента в реакциях без атомарного фтора и после ввода его в реакционную смесь, k_1 – константа скорости реакции бензола с атомарным фтором, k_2 – константа скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором, $(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенное отношение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Используемый метод конкурирующих реакций позволяет сравнить результаты, полученные различными экспериментальными методиками.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение масс-спектра бензола

Выбор веществ-конкурентов должен отвечает двум критериям:

1. Масс-спектры исследуемых веществ не должны перекрываться.
2. Величины констант скорости реакции исследуемого вещества и веществ-конкурентов должны не сильно отличаться друг от друга.

В предварительных опытах было проведено измерение масс-спектра бензола при ионизации электронным ударом, который сравнивался со спектром, известным из базы данных NIST [8]. Энергия электронов составила 70 эВ. Напуск реагентов в смеси с гелием и продуктов реакции, включая свободные радикалы, в ионный источник масс-спектрометра осуществляли в виде молекулярного пучка, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника. Оба спектра представлены на рис. 2 для диапазона значений $m/z = 30-90$, в котором расположены 20 наиболее интенсивных пиков. Полученный нами масс-спектр оказался подобен спектру NIST. В обоих масс-спектрах присутствует наиболее интенсивный молекулярный пик с $m/z = 78$.

Определение k_1 с использованием реакций атомов фтора с реагентами-конкурентами

Конкурирующие реакции были подобраны так, чтобы бензол можно было бы детектировать

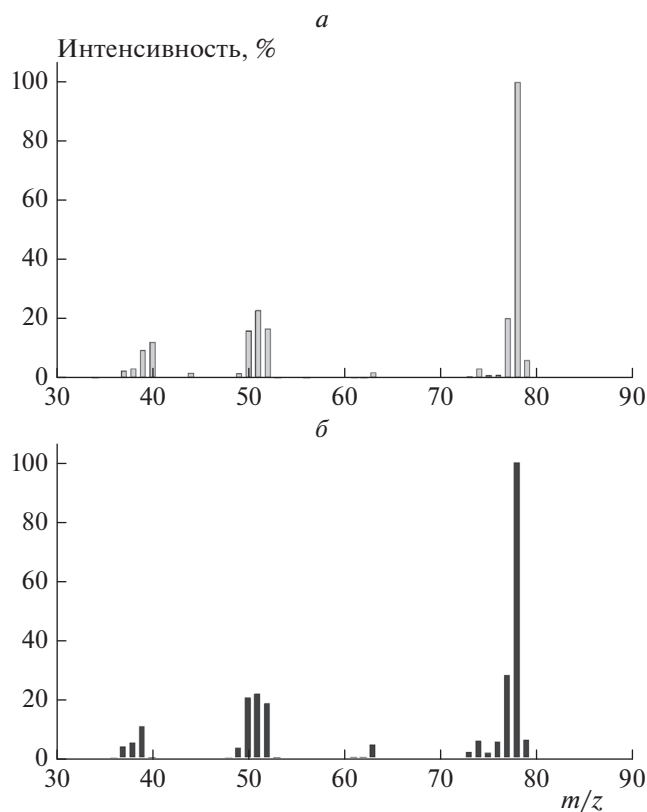


Рис. 2. Масс-спектры бензола, полученного при напуске в виде молекулярного пучка в ФИЦ ХФ РАН (а) и из базы данных NIST (б).

по линии с $m/z = 78$, а молекул конкурентов – по наиболее интенсивной линии масс-спектра. На рис. 3. приведены совместные масс-спектры бензола и ТХК (а), бензола и ТФК (б), бензола и циклогексана (в). Из этих рисунков видно, что основные линии масс-спектров этих соединений не пересекаются с линиями бензола, поэтому расход веществ детектировался по следующим линиям масс-спектров: бензол – на молекулярной линии с $m/z = 78$, циклогексан – на молекулярной линии с $m/z = 84$, ТФК и ТХК – на линиях осколков COOH^+ с $m/z = 45$.

Кинетические эксперименты

Реакции изучались в проточном реакторе при температуре 293 К и давлении 1 мбар: определяли концентрации бензола и вещества-конкурента в отсутствие атомов фтора и в реакции с атомами. При различной подаче реагентов производили несколько десятков таких измерений.

Отношение констант $k_1/k_2 = (k_1/k_2)_{\text{эксп}}$ определено из наклона прямой линии, полученного в результате линейного регрессионного анализа, согласно уравнению (1):

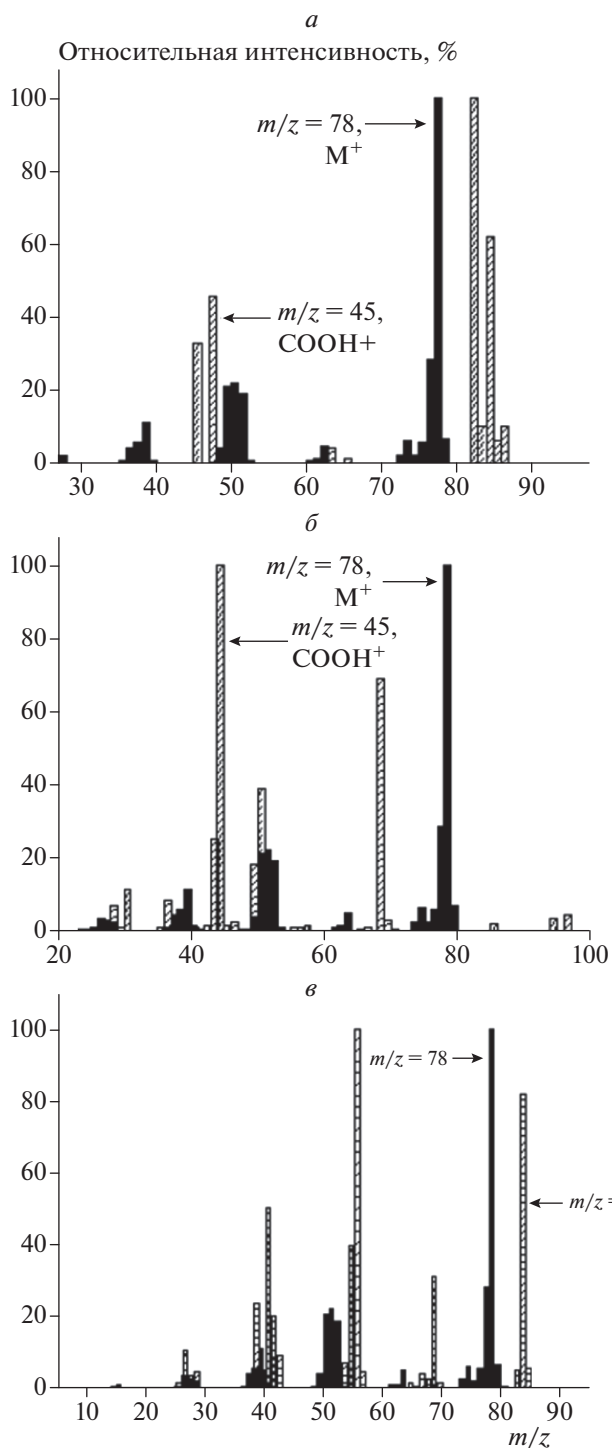


Рис. 3. Масс-спектры бензола и ТХК (а), ТФК (б) и циклогексана (в).

$$k_1 = (k_1/k_2)_{\text{эксп}} k_2, \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости реакции бензола с атомарным фтором, k_2 – константа скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором, $(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$ – экспериментально опреде-

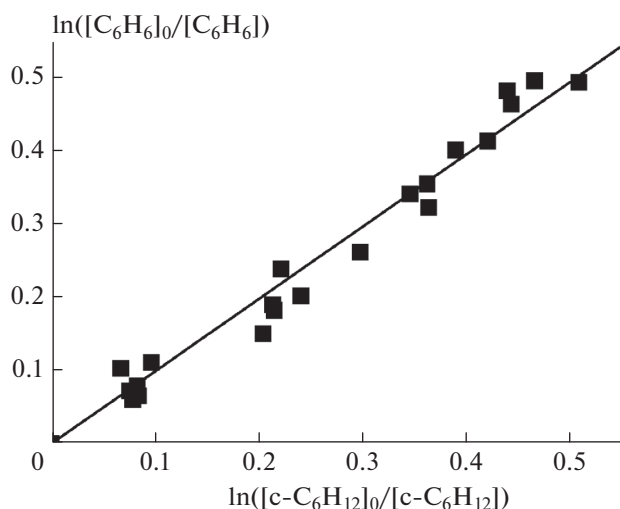


Рис. 4. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомарным фтором.

ленное отношение константы скорости реакции бензола с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 4.

Одним из продуктов реакции бензола и атомарного фтора является фторбензол. Это подтверждается тем, что в масс-спектрометре во время проведения эксперимента были зарегистрированы пики, которые соответствуют определенному нами ранее спектру фторбензола. При подаче бензола в отсутствие атомарного фтора не удалось зарегистрировать наличие фторбензола в проточном реакторе. Из данных, приведенных на рис. 4, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{\text{экс}} = 0.99 \pm 0.04$. Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном $k_2 = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9], получаем величину константы скорости реакции атомов фтора с бензолом:

$$k_1 = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трихлоруксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 5. Из данных, приведенных на рис. 5, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{\text{экс}} = 5.4 \pm 0.2$.

Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с трихлоруксусной кислотой $k_2 = (4.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10], получаем величину константы скорости реакции

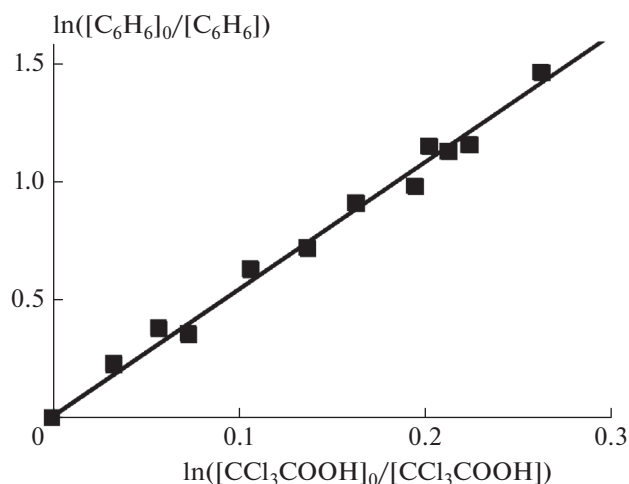


Рис. 5. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трихлоруксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором.

атомов фтора с бензолом: $k_1 = (2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трифторуксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором представлена на рис. 6. Из данных, приведенных на рис. 6, получено следующее отношение: $(k_1/k_2)_{\text{экс}} = 3.5 \pm 0.4$. Используя значение константы скорости реакции атомов фтора с трифторуксусной кислотой $k_2 = (4.72 \pm 1.08) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10], получаем величину константы скорости реакции атомов фтора с бензолом: $k_1 = (1.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

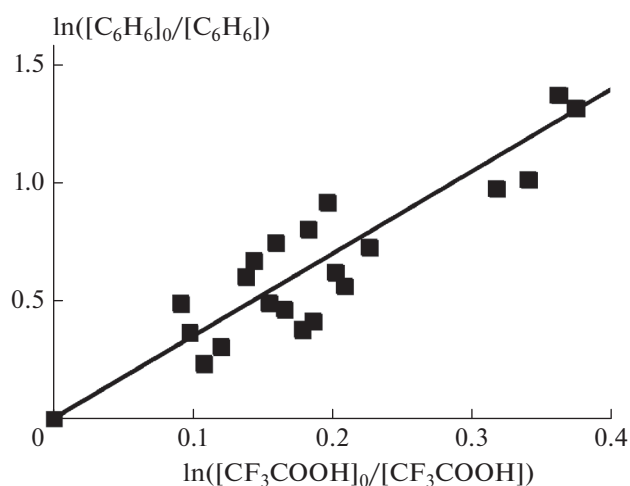


Рис. 6. Зависимость глубины превращения бензола в реакции с атомарным фтором по отношению к глубине превращения трифторуксусной кислоты в реакциях с атомарным фтором.

Таблица 2. Отношения константы скорости реакции атомов фтора с бензолом к константе скорости реакции атомов фтора с веществом-конкурентом, $(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$, и рассчитанные значения константы скорости k_1 этих реакций

Вещество-конкурент	$(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$	$k_1, 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Циклогексан	0.99 ± 0.04	1.3 ± 0.4 (настоящая работа)
Трихлоруксусная кислота	5.4 ± 0.2	2.3 ± 0.4 (настоящая работа)
Трифторуксусная кислота	3.5 ± 0.4	1.7 ± 0.8 (настоящая работа)
Метан	4.4 ± 0.3	2.7 ± 0.5 [6]
Абсолютное измерение	—	0.5 ± 0.1 [5]
Метан	—	0.97 [3]

Значения $(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$ и экспериментально полученных констант скорости реакций представлены в табл. 2, где для сравнения приведены литературные данные. Средняя константа скорости реакции рассчитана по трем экспериментам и результату нашей ранней работы [6]:

$$k_{\text{ср}} = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектральным методом изучена кинетика реакции фтора с бензолом при температуре $T = 293 \text{ К}$ с использованием метода конкурирующих реакций. Реакция изучена в проточном реакторе низкого давления. В качестве конкурирующих реакций использовались реакции атомов фтора с циклогексаном, трифторуксусной и трихлоруксусными кислотами. Впервые определены соотношения констант скорости исследуемой и этих конкурирующих реакций. На основе полученных данных рассчитана средняя константа скорости реакции атомов фтора с бензолом: $k_{\text{ср}}(293 \text{ К}) = (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В продуктах реакции зарегистрирован фторбензол. Следует отметить, что настоящая работа продолжает систематические исследования ФИЦ ХФ РАН влияния органических загрязнителей на окружающую среду в водной [11–13] и газовой [10, 14] средах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА-А20-120021390044-2) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 19-05-50076 – Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruckner J.V., Anand S.S., Warren D.A.* // Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 7th edition. Ch. 24. Ed. Klaasen C.D. N.Y.: McGraw Hill Medical, 2008. P. 1007.
2. *Омельяненко Л.М., Сенкевич Н.А.* Клиника и профилактика отравлений бензолом. М.: Медгиз, 1957.
3. *Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898; <https://doi.org/10.1021/j100524a019>
4. *Moehlmann J.G., McDonald J.D.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3061; <https://doi.org/10.1063/1.430904>
5. *Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
6. *Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484; <https://doi.org/10.31857/S0044453720100295>
7. *Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
8. "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2018.
9. *Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. P. 723; <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077725>
10. *Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. P. 909; <https://doi.org/10.1002/kin.21319>
11. *Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 17; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120171>
12. *Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 26; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18070087>
13. *Карпов Г.В., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 40; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100076>
14. *Дьяков Ю.А., Пузанков А.А., Адамсон С.О. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100040>