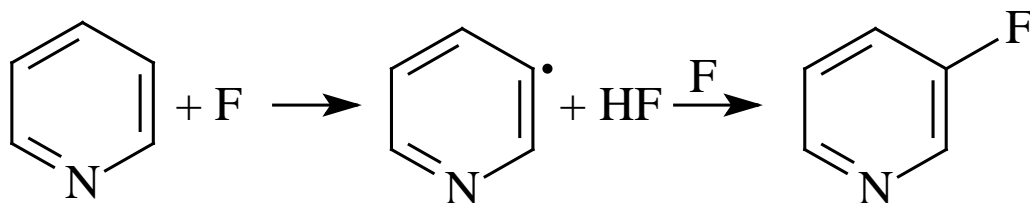


Рис. 3. Соотношение скоростей расходования молекул пиридина и 2-фторэтанола в реакции с атомарным фтором.

В ходе эксперимента в качестве основного продукта была обнаружена частица с молекулярной массой 97, которой является фторпиридин. Предположительно, его образование в реакции происходит по следующему механизму:



Реакция пиридина с фтором приводит к образованию радикала пиридирила, который в свою очередь реагирует с еще одним атомом фтора, образуя фторпиридин.

Проводилось исследование влияния температуры на скорость протекания реакции пиридина с фтором. Регулирование температуры осуществляли посредством термостата Lauda K2R, который прокачивал поток теплоносителя через рубашку реактора. Температура реактора повышалась до 85°C.

В результате нескольких экспериментов была получена зависимость концентрации пиридина от температуры в изучаемой реакции (рис. 4).

График показывает, что с повышением температуры концентрация пиридина уменьшается и достигает своего минимума при 80°C, отличаясь в 4 раза от концентрации при комнатной температуре. При этом при температурах выше 60°C концентрация выходит на постоянный уровень.

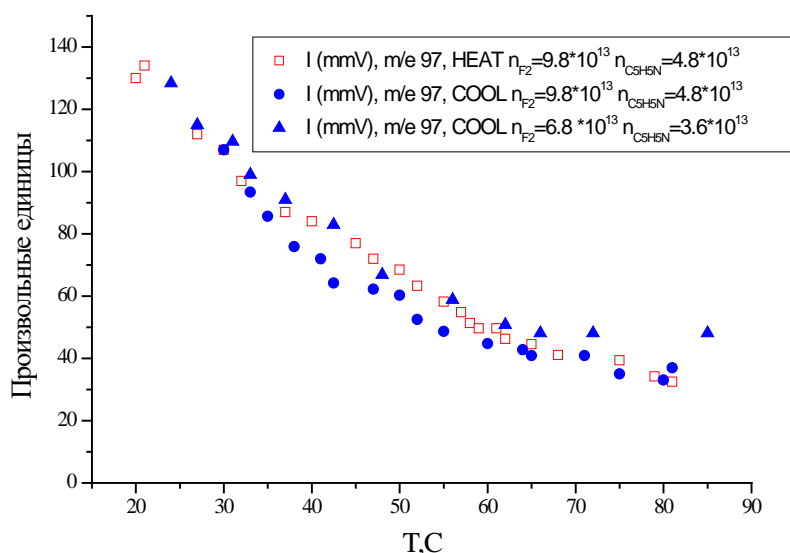


Рис. 4. Зависимость концентрации пиридина от температуры в реакции пиридина и атомарного фтора. Значки \square относятся к нагреванию, \bullet и \blacktriangle – к охлаждению.

По данным [5] была построена зависимость давления насыщенного пара пиридина от температуры (рис. 5).

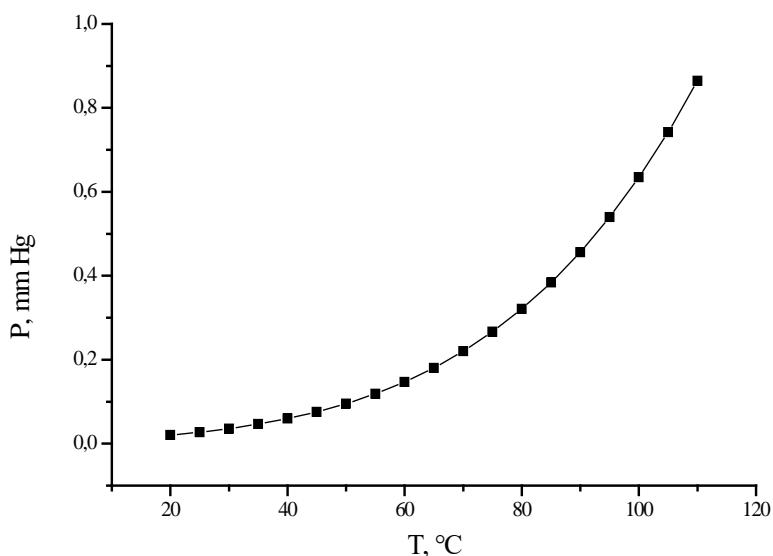


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара пиридина от температуры.

Как видно из рисунка, при достижении температуры выше 60°C давление насыщенного пара начинает резко возрастать. Обобщая представленные выше графики зависимостей, можно сделать вывод, что при температурах выше 60°C в реакторе происходит увеличение количества газообразного пиридина и уменьшение вклада поверхностных реакций.

ВЫВОДЫ

1. Методом конкурирующих реакций экспериментально определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором:

1. $k = (8.0 \pm 3.0) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ с}^{-1}$.
2. В качестве конкурирующей реакции пиридина с атомами фтора использовалась реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом.
3. Среди продуктов реакции был идентифицирован фторпиридин, который, по-видимому, образуется в ходе вторичной реакции радикала пиридинила с атомами фтора. Продуктов характерных для разрыва C=C связи не было обнаружено. Полученные данные и созданный источник радикалов пиридинила будут использованы для дальнейшего выяснения механизма окисления пиридина в атмосфере.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432/18 и частично в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 16-05-00432/18) and partly in accordance with Government Task No. 0082-2014-0012, Government Registration No. АААА-А17-117040310008-5.

Список литературы:

1. ГОСТ 13647-78 «Реактивы. Пиридин. Технические условия».
2. NIST Mass Spec Data Center, S. E. Stein, director, "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Doi:10.18434/T4D303 (retrieved October 8, 2018).
3. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118(23). P. 4013. dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
4. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyermann K.H., Hold M. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 834.
5. McCullough J.P., Douslin D.R., Messerly J.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4289.

References:

1. GOST [State Standard] 13647-78. Reagents. Pyridine. Technical conditions.
2. NIST Mass Specra Data Center, S. E. Stein, director, "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstrom, P.J. ; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899. Doi: 10.18434 / T4D303 (retrieved October 8, 2018).
3. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118 (23). P. 4013. dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
4. Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyermann K.H., Hold M. // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 834.
5. McCullough, J.P., Douslin, D.R., Messerly, J.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4289.