

Идентификация опасных химических веществ

УДК 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА С ПИРИДИНОМ

Н. Д. Волков, И. И. Морозов, Е. С. Васильев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: volkovnd@outlook.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

Аннотация – Реакции токсичного третичного амина пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. По этой причине установление его реакционной способности в газовой среде представляет значительный интерес. В связи с этим методом конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена кинетика реакции атомарного фтора с пиридином и 2-фторэтанолом. Впервые была определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором, которая составила $k = (8.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Установлены основные продукты этой реакции: пиридинил и фторпиридин.

Ключевые слова: токсичность, пиридин, 2-фторэтанол, пиридинил, масс-спектрометрия, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

KINETICS OF THE REACTION OF FLUORINE ATOMS WITH PYRIDINE

N. D. Volkov, I. I. Morozov, and E. S. Vasiliev*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

*e-mail: volkovnd@outlook.com

Received November 11, 2018

Abstract – The majority of reactions of toxic tertiary amine pyridine studied previously were carried out mainly in the liquid phase, and only a few studies investigated pyridine reactions in the gas phase. For that reason, determination of pyridine reactivity in a gaseous medium is of considerable interest. Therefore, the kinetics of the reaction of atomic fluorine with pyridine and 2-fluoroethanol was studied by competing reaction method using molecular-beam mass spectrometry. The rate constant for the reaction of pyridine with atomic fluorine was determined for the first time and was found to be $k = (8.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The main products of this reaction were identified as pyridinyl and fluoropyridine.

Keywords: toxicity, pyridine, 2-fluoroethanol, pyridinyl, mass spectrometry, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.

ВВЕДЕНИЕ

Пиридин проявляет свойства, характерные для третичных аминов: образует N-оксиды, соли N-алкилпиридиния, в то же время пиридин обладает и явными свойствами ароматических соединений. Пиридин также характеризуется высокой токсичностью (ПДК = 5 мг/м [1]), негативно воздействуя на здоровье человека и животного мира. Пиридин широко используется в промышленности, в органическом синтезе, в аналитической химии, как растворитель многих органических и некоторых неорганических веществ и в других областях.

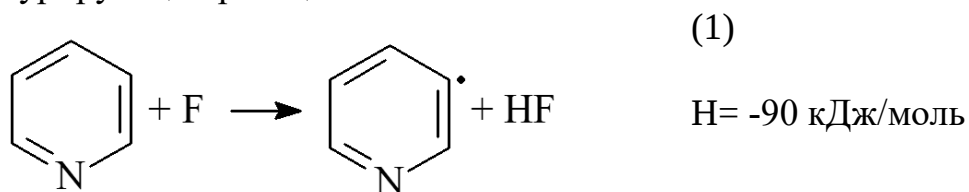
Реакции пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. По этой причине установление его реакционной способности в газовой среде представляет значительный интерес. Важная задача состоит в том, чтобы понять, какие продукты могут образоваться в результате элементарных химических реакций с участием пиридина, и не будут ли они токсичны. В настоящей работе для этого была исследована реакция атомарного фтора с пиридином.

Реакция пиридина с атомарным фтором – сложный процесс. Возможны два варианта первый - отрыв атома водорода от кольца и второй разрыв C=C связи. В литературе опубликовано мало данных об атмосферных реакциях с участием пиридина. Реакция $\cdot\text{F}$ + пиридин ранее не была изучена. В Международной кинетической базе данных NIST [2] мы не обнаружили сведений об этой реакции.

Поэтому нами поставлена задача, изучить реакцию радикалов пиридина с атомарным фтором: определить константу скорости реакции и обнаружить радикалы – продукты реакции.

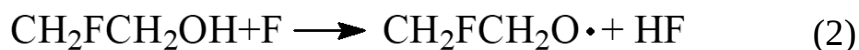
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию пиридина с атомами фтора исследовали методом конкурирующих реакций.



Метод конкурирующих реакций основан на том, что одна и та же активная частица (в данной работе это атомарный фтор) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов. Метод позволяет вычислять абсолютные значения констант скорости быстрых реакций, оценивать реакционную способность различных атомных групп в молекуле.

В качестве конкурирующей для реакции атомарного фтора с пиридином (реакция 1) была выбрана реакция атома фтора с 2-фторэтанолом (реакция 2), которая достаточно хорошо изучена [3].



$$\Delta H = -113 \text{ кДж/моль}$$

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений реакций атомов и радикалов в газовой фазе были подробно описаны в [3].

Предполагается, что пиридин и 2-фторэтанол расходуются только в реакциях с атомами фтора. Измерения концентраций пиридина и 2-фторэтанола проводились по масс-спектральным пикам $m/z = 79$ для пиридина и $m/z = 64$ для фторэтанола. Эксперименты проводились с использованием молекулярно-пучкового масс-спектрометра и проточного реактора низкого давления. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

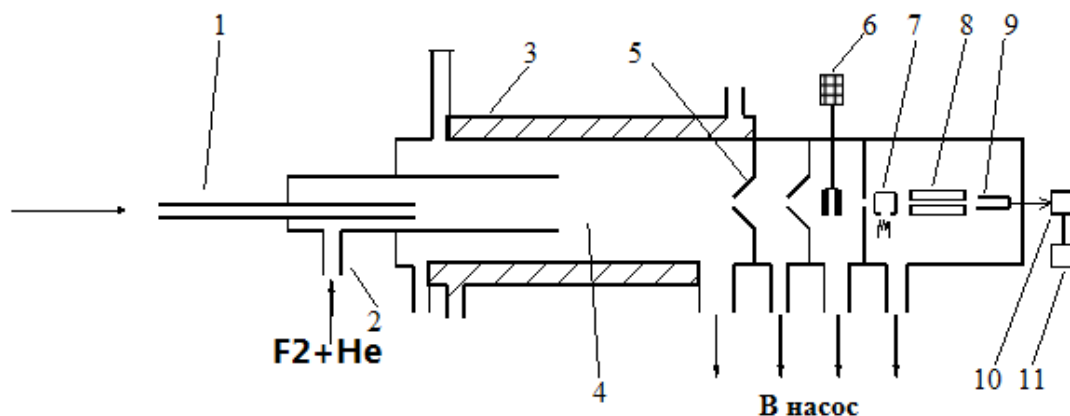


Рис. 1. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – инжектор, 2 – ВЧ разряд, 3 – охлаждающая жидкость, 4 – зона смешивания реагентов, 5 – напускной конус, 6 – модулятор, 7 – ионный источник, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

Реактор длиной 50 см с внутренним диаметром 2,3 см был изготовлен из стекла Рутех. Вдоль оси реактора был установлен цилиндрический инжектор диаметром 1,7 см. В качестве газа-носителя использовался гелий (Югра-ПГС, объемная доля гелия не менее 99,996%). Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 1-5 м/с, регулировка потока осуществлялась с помощью регулятора массового расхода MKS. Общее давление в реакторе измерялось с помощью манометра MKS Baratron, и составляла $1 \div 1,5$ мм рт. ст. Атомы фтора получали, пропуская 5%-ную смесь молекулярного фтора с гелием через ВЧ разряд. Степень диссоциации молекулярного фтора была ~ 98 -100%. Внутри разрядной трубки была установлена керамическая трубка из синтетического сапфира (Al_2O_3) для уменьшения образования атомов кислорода в реакции атомов фтора со стенками разрядной трубки.

По инжектору подавались пиридин и 2-фторэтанол с концентрациями 2,7% и 1,5%, соответственно. Газовую смесь, включая свободные радикалы из реактора, отбирали для анализа в ионный источник масс-спектрометра в виде модулированного молекулярного пучка. Молекулярный пучок формировался в системе, состоящей из сопла и сепаратора с дифференциальной откачкой камер. Ионизация отобранных газовых проб осуществлялась в квадрупольном масс-спектрометре МС7303 электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Ионы регистрировались системой, состоящей из вторичного электронного умножителя, синхронного детектора и персонального компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Линии масс-спектра $m/z = 79$ для пиридина и $m/z = 64$ для фторэтанола не перекрывают друг друга [4] и поэтому были выбраны для проведения кинетических опытов. Интенсивности масс-спектральных пиков пиридина и 2-фторэтанола измерялись в присутствии и отсутствии атомов фтора.

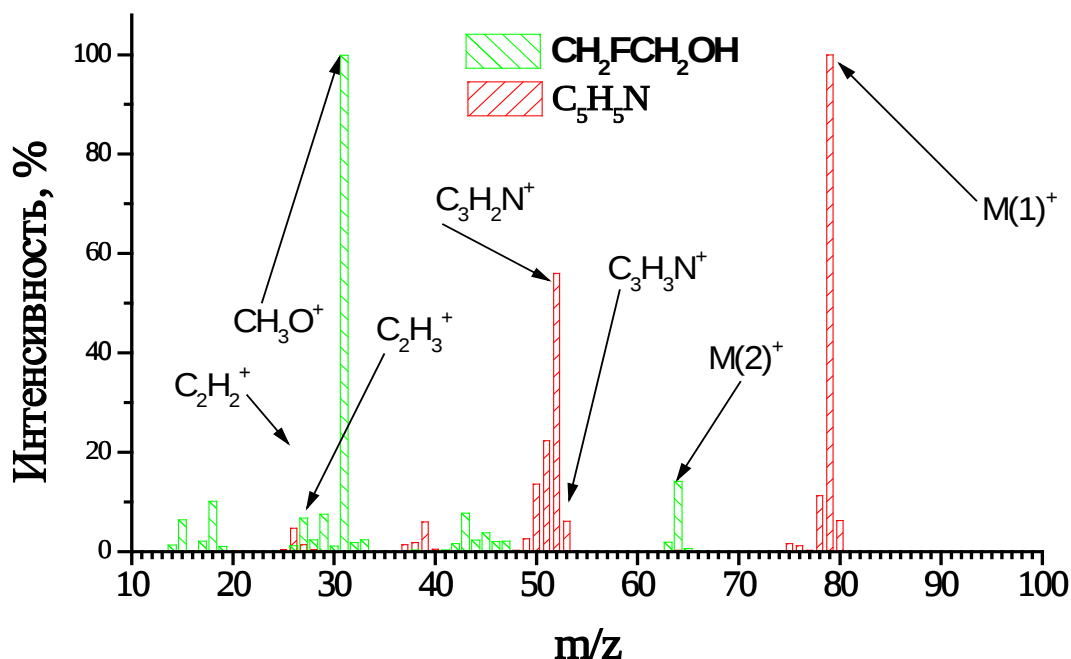


Рис. 2. Совместный масс-спектр пиридина и 2-фторэтанола. Ионы с $m/z = 79$ для пиридина и $m/z = 64$ для фторэтанола были использованы в кинетических экспериментах.

На рис. 3 показано отношение расходования пиридина и 2-фторэтанола в реакциях с атомарным фтором при комнатной температуре.

Зная константу скорости реакции 2-фторэтанола с фтором [4] и отношение констант (параметр А), можно вычислить константу скорости реакции пиридина.

$$A = (5,8 \pm 0,9), k_{\text{фторэтанол}} = (1,38 \pm 0,48) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

$$k_{\text{пиридин}} = k_{\text{фторэтанол}} \times A = (1,38 \pm 0,48) \cdot 10^{-10} \cdot 5,8 = (8,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

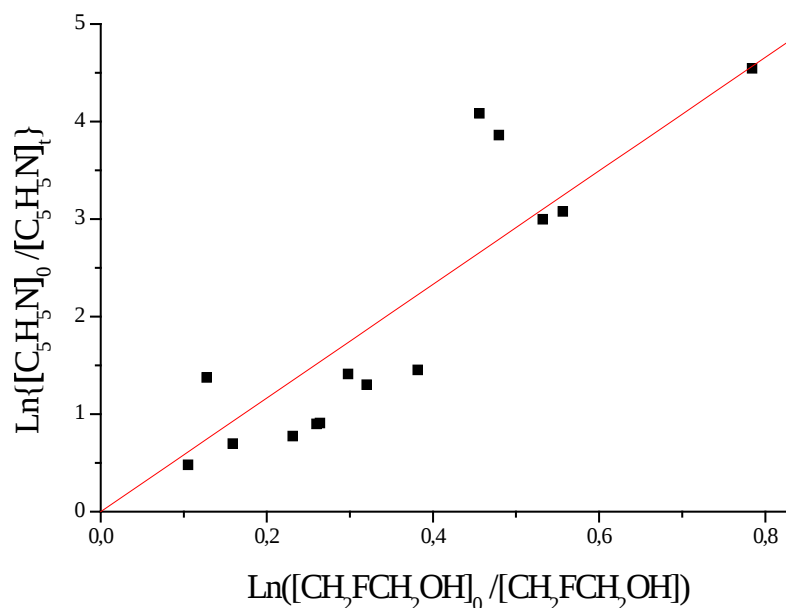
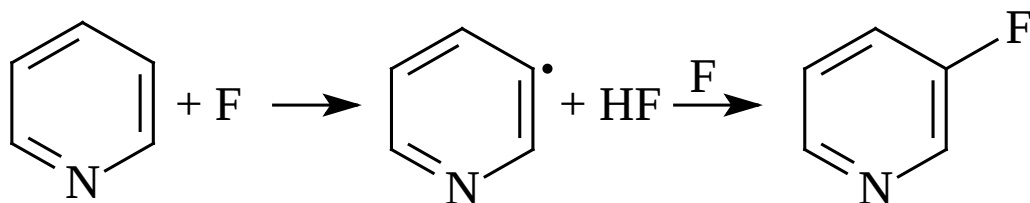


Рис. 3. Соотношение скоростей расходования молекул пиридина и 2-фторэтанола в реакции с атомарным фтором.

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 пиридинила, 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.

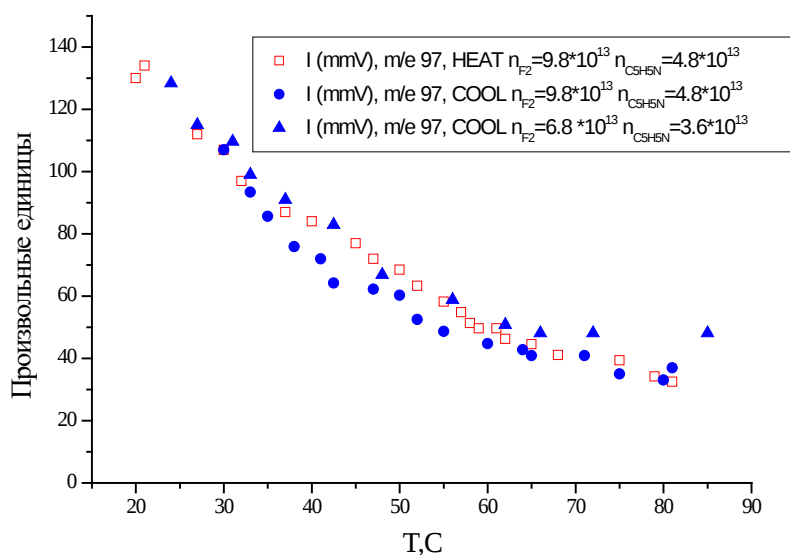


Рис. 4. Зависимость концентрации пиридина от температуры в реакции пиридина и атомарного фтора. Значки $\square$ относятся к нагреванию, $\bullet$ и $\blacktriangle$ – к охлаждению.

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

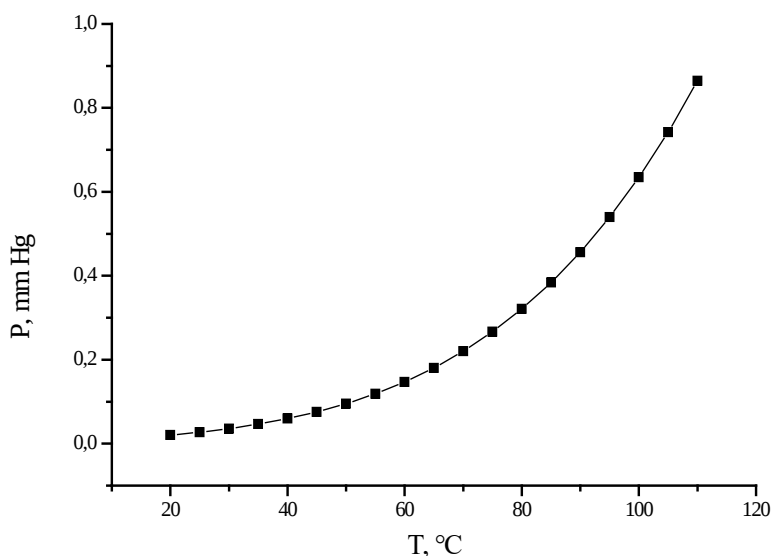


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара пиридина от температуры.

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, № AAAA-A17-117040310008-5).

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. AAAA-A17-117040310008-5.

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., Hoyer mann 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., Hoyer mann 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.