

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ПИРОЛИЗА АЦЕТИЛЕНА. ОБРАЗОВАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

И. В. Билера¹, Ю. А. Борисов², Ю. А. Колбановский³

Аннотация: На основании неэмпирических квантово-химических расчетов и анализа литературных данных предложен новый механизм начальных стадий термических превращений ацетилена, с единых позиций объясняющий все экспериментальные данные. Он основан на обнаруженной нами трансформации линейной структуры ацетилена в трансoidную при колебательном возбуждении 10 ккал/моль, при этом образуется синглетный бирадикалоид ацетилена. Его взаимодействие с молекулой ацетилена или другим бирадикалоидом приводит к образованию *транс*-1,4-бирадикала. Предлагаемый механизм образования винилацетилена состоит из шести стадий с образованием пяти интермедиатов (*транс*- и *цис*-1,4-бирадикалов, циклобутандиена, тетраэдрана, бицикло[1.1.0]бутандиила-2,2). В рамках этого механизма можно объяснить набор продуктов пиролиза ацетилена, полученных присоединением «блоков» C₂H₂, наличие индукционного периода и ингибирование реакции NO, а также данные, полученные в системе C₂H₂–C₂D₂.

Ключевые слова: ацетилен; пиролиз; винилацетилен; механизм реакции; бирадикал

Литература

1. Kiefer J. H., Von Drasek W. A. The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene // Int. J. Chem. Kinet., 1990. Vol. 22. No. 7. P. 747–786. doi:10.1002/kin.550220710.
2. Silcocks C. G. The kinetics of the thermal polymerization of acetylene // Proc. R. Soc. Lond. A, 1957. Vol. 242. No. 1231. P. 411–429. doi: 10.1098/rspa.1957.0185.
3. Ogura H. Pyrolysis of acetylene behind shock waves // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977. Vol. 50. No. 5. P. 1044–1050. doi: 10.1246/bcsj.50.1044.
4. Gay I. D., Kistiakowsky G. B., Michael J. V., Niki H. Thermal decomposition of acetylene in shock waves // J. Chem. Phys., 1965. Vol. 43. No. 5. P. 1720–1726. doi: 10.1063/1.1696996.
5. Tanzawa T., Gardiner W. C., Jr. Thermal decomposition of acetylene // Proc. Combust. Inst., 1979. Vol. 17. No. 1. P. 563–573. doi: 10.1016/S0082-0784(79)80057-0.
6. Frank P., Just Th. High temperature thermal decomposition of acetylene and diacetylene at low relative concentrations // Combust. Flame, 1980. Vol. 38. P. 231–248. doi: 10.1016/0010-2180(80)90056-5.

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, bilera@ips.ac.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, yuaborisov@mail.ru

³Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, kolbanovsky@ips.ac.ru

7. *Back M. H.* Mechanism of the pyrolysis of acetylene // *Can. J. Chem.*, 1971. Vol. 49. No. 13. P. 2199–2204. doi: 10.1139/v71-359.
8. *Tanzawa T., Gardiner W. C., Jr.* Reaction mechanism of the homogeneous thermal decomposition of acetylene // *J. Phys. Chem.*, 1980. Vol. 84. No. 3. P. 236–239. doi: 10.1021/j100440a002.
9. *Cullis C. F., Franklin N. H.* The pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000 °C // *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1964. Vol. 280. No. 1380. P. 139–152. doi: 10.1098/rspa.1964.0136.
10. *Duran R. P., Amorebieta V. T., Colussi A. J.* Pyrolysis of acetylene: A thermal source of vinylidene // *J. Am. Chem. Soc.*, 1987. Vol. 109. No. 10. P. 3154–3155. doi: 10.1021/ja00244a053.
11. *Kiefer J. H., Mitchell K. I., Kern R. D., Yong J. N.* Unimolecular dissociation of vinylacetylene. A molecular reaction // *J. Phys. Chem.*, 1988. Vol. 92. No. 3. P. 677–685. doi: 10.1021/j100314a021.
12. *Merkulov A. A., Ovsyannikov A. A., Polak L. S., Popov V. T., Pustilnikov V. Yu.* Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. I. Mechanism for homogeneous pyrolysis of acetylene // *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1989. Vol. 9. No. 1. P. 95–104. doi: 10.1007/BF01015828.
13. *Benson S. W.* Radical processes in the pyrolysis of acetylene // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992. Vol. 24. No. 3. P. 217–237. doi: 10.1002/kin.550240302.
14. *Билера И. В., Борисов Ю. А., Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А.* Эффект Реннера–Теллера в первичных стадиях термических превращений ацетиленов // *Хим. физика*, 2007. Т. 26. № 3. С. 11–16.
15. *Abe M.* Diradicals // *Chem. Rev.*, 2013. Vol. 113. No. 9. P. 7011–7088. doi: 10.1021/cr400056a.
16. *Nemirowski A., Reisenauer H. P., Schreiner P. R.* Tetrahedrane — dossier of an unknown // *Chem. Eur. J.*, 2006. Vol. 12. No. 28. P. 7411–7420. doi: 10.1002/chem.200600451.
17. *Sumita M., Saito K.* Ground state potential energy surface between cyclobutadiene and tetrahedrane looked down from S_1/S_0 conical intersections // *Tetrahedron*, 2010. Vol. 66. No. 27–28. P. 5212–5217. doi: 10.1016/j.tet.2010.04.083.

Поступила в редакцию 01.11.14