

Ю. КАУП, Марина ГРИНЧАК, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ВЧ-ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

I. KAUP, Marina GRINCHAK, O. EISEN. FENÜLATSETÖLEENI MUUNDUMISEST VESINIKU
HUUMLAHENDUSPLASMAS

J. KAUP, Marina GRINCHAK, O. EISEN. ON THE DECOMPOSITION OF PHENYLACETYLENE IN
HYDROGEN PLASMA OF GLOW DISCHARGE

Установлено, что молекулярный водород активируется в электрических разрядах и может непосредственно взаимодействовать с активированными молекулами других органических веществ [1, 2].

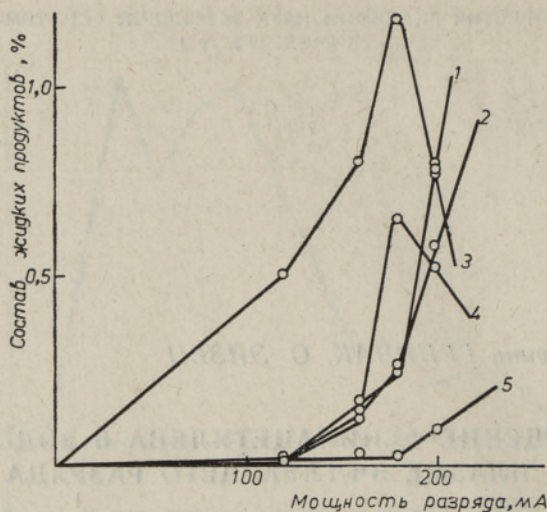
В [3] нами показано, что при взаимодействии активированного ВЧ-тлеющим разрядом ацетилен с активированным водородом (водород в состоянии плазмы) имеет место присоединение водорода к тройной связи, и образуются как этилен, так и этан, выход которых составляет до 2,7 и 27% соответственно от взятого ацетилена.

В настоящей работе изучено превращение фенилацетилена в водородной плазме ВЧ-тлеющего разряда в целях выяснения возможности присоединения водорода к тройной связи фенилацетилена.

Исследование превращения фенилацетилена в водородной плазме проводили в аппаратуре проточного типа, аналогичной описанной в [3, 4]. Смесь фенилацетилена и водорода (молярное соотношение 1:5) подвергали действию разряда, мощность которого варьировали от 120 до 200 мА по анодному току ВЧ-генератора (13,56 Мгц). Объем разрядной зоны составлял 10 мл, время контакта ~ 0,05 сек. Реактор охлаждали снаружи воздухом, нагнетаемым вентилятором. Все опыты проводили при давлении 3 мм рт. ст.

Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа «Вырухром». В качестве стационарных фаз для анализа жидких продуктов реакции использовали полиэтиленгликоль 6000 и дионилфталат. Компоненты реакционной смеси идентифицировали, применяя индивидуальные углеводороды. Газовые продукты анализировали на полисорбе-1.

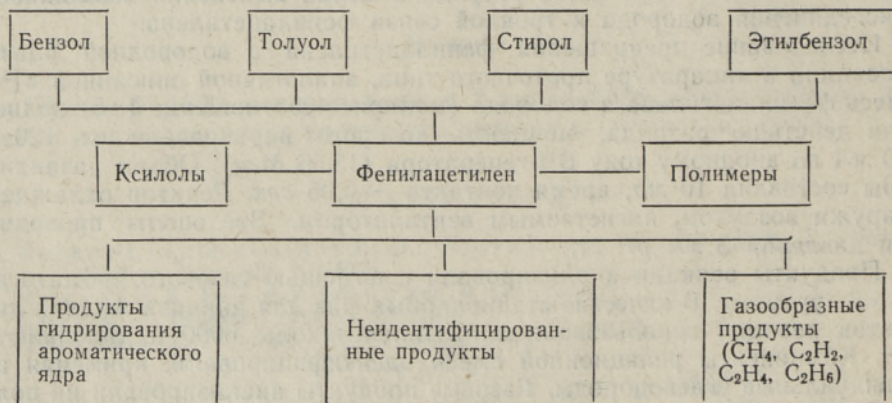
Известно [5], что область благоприятных условий для проведения бимолекулярных реакций двух различных компонентов в электрических разрядах исключительно узка, так как для инициирования таких процессов следует активировать оба компонента (в наших условиях — фенилацетилен и водород) до степени, необходимой для реакции между ними. В противном случае, реагирует лишь одно из исходных соединений, образуя ди- или полимеры.



Зависимость содержания бензола (1), толуола (2), стирола (3), этилбензола (4) и ксилолов (5) в продуктах превращения фенилацетилена от мощности разряда.

Как следует из наших опытов, превращение фенилацетилена в водородной плазме ВЧ-тлеющего разряда (схема) протекает в нескольких направлениях и включает процессы распада, отщепления, замещения, а также полимеризацию. Аналогичные явления наблюдались и в реакциях бензола и толуола с CH_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [6], толуола с NH_3 [7] и CH_3CN [8].

Схема превращения фенилацетилена в водородной плазме ВЧ-тлеющего разряда



Нами показано [3], что условия реакции (мощность разряда) оказывают существенное влияние на ход присоединения водорода к тройной связи ацетилена. В случае реакции превращения фенилацетилена в водородной плазме мощность разряда в основном влияет на степень превращения фенилацетилена и на образование полимеров (таблица).

Следует отметить, что образуются и продукты гидрирования ароматического ядра.

Зависимость состава продуктов превращения фенилацетилена в водородной плазме от мощности ВЧ-тлеющего разряда

Состав, %	Мощность разряда по анодному току, мА			
	120	160	180	200
Бензол	0,007	0,165	0,240	0,793
Толуол	0,013	0,143	0,257	0,579
Этилбензол	0,100	0,126	0,649	0,522
Ксилолы	0,013	0,049	0,027	0,089
Стирол	0,637	0,780	1,271	0,778
Фенилацетилен	65,830	53,011	40,534	23,227
Метан	0,100	0,900	1,000	1,000
Этан	0,500	0,800	0,500	0,500
Этилен	0,100	2,400	3,300	4,000
Ацетилен	0,500	2,600	3,600	4,500
Неидентифицированные жидкие продукты	0,400	0,626	0,615	1,712
Твердые полимеры	31,800	38,400	48,000	62,300

тической части фенилацетилена — производные циклогексана, циклогексена и циклогексадиена.

На основе наших данных можно сделать вывод о том, что превращение фенилацетилена в водородной плазме ВЧ-тлеющего разряда в

H_2 H_2

направлении фенилацетилен \rightarrow стирол \rightarrow этилбензол имеет место в незначительной степени. Оптимальной мощностью разряда с точки зрения этой реакции является 180 мА, причем выход стирола и этилбензола составляет соответственно 1,28 и 0,65% (рисунки).

Основным направлением превращения фенилацетилена в водородной плазме ВЧ-тлеющего разряда является полимеризация. Образующиеся при этом полимеры представляют собой твердые порошкообразные вещества, нерастворяющиеся в обычных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бебешко Г. И., Еремин Е. Н., Ж. физ. химии, **48**, 95 (1974).
2. Бебешко Г. И., Еремин Е. Н., Ж. физ. химии, **48**, 611 (1974).
3. Кауп Ю. Ю., Эйзен О. Г., Химия высоких энергий, **11**, 100 (1977).
4. Кауп Ю., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **26**, 18 (1977).
5. Suhg, H., Angew. Chem., **84**, 876 (1972).
6. Kikkawa, S., Nomura, M., Tanida, M., Techn. Repts of the Osaka University, **25**, 233 (1975).
7. Matsuda, S., Kikkawa, S., Oka, S., Tanaka, Y., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., **71**, 1499 (1968).
8. Kikkawa, S., Nomura, M., Tanaka, Y., Doi, H., Sumi, H., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **93**, 1463 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/III 1977