

УДК 541.124/128

МЕХАНИЗМ СПОНТАННОГО СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Ю. А. Сергучев, Г. А. Стецюк, Н. И. Сурмило

Галогенирование непредельных соединений в неполярных средах протекает по молекулярному и радикальному механизмам [1]. Изучение радикального направления хлорирования алкенов, которое осуществляется в отсутствие специального инициирования, важно для понимания механизма образования свободных радикалов, возникающих в результате взаимодействия реагентов. Однако кинетику и механизм темного радикального хлорирования пропилена в жидкой фазе ранее не изучали. Между тем, эта реакция кроме теоретического интереса может иметь практическое значение для получения при умеренных температурах хлорзамещенных пропанов, являющихся промышленными продуктами.

Продукты хлорирования пропилена в CCl_4 при 16°

Номер опыта	Время реакции, мин	Скорость подачи реагентов, мл/мин		Общий выход продуктов замещения, %	Соотношение продуктов реакции						f/инд	
		Cl_2	C_2H_4		1,2-Дихлорпропан	3-Хлорпропан-1	Трихлорпропаны			Тетрахлорпропаны		
							1, 2, 2-	1, 1, 2-	1, 2, 3-	1, 1, 2, 3-		1, 2, 2, 3-
1	45	60	60	21,1	6,31	0,07	0,32	0,15	1,0	—	—	0,17
2	125	10	60	18,3	13,6	0,24	0,41	0,27	1,0	—	—	0,15
3	150	20	25	7,4	20,7	Следы	0,46	0,23	1,0	—	—	0,075
4	35	60	60	2,6	1,0	0,027	—	—	—	—	—	0,027
5	60	100	33	52,0	3,1	—	1,32	0,65	1,0	0,18	0,22	0,45
6	270	100	33	62,0	1,9	—	1,0	0,48	1,0	0,28	0,36	0,59
7	440	100	4	94,9	0,17	—	0,9	0,33	1,0	0,21	0,26	1,03
8	400	100	4	—	0,22	—	0,46	0,22	1,0	0,33	0,43	1,70

Примечание. В опытах 1—3 растворитель до начала реакции насыщался пропиленом до концентрации $\sim 0,5$ моль/л, а в 5—8 — хлором до концентрации ~ 2 моль/л. В опыте 8 перед началом реакции содержалось 1,1 моль/л 1,2-дихлорпропана и 1,34 моль/л 1,2,3-трихлорпропана.

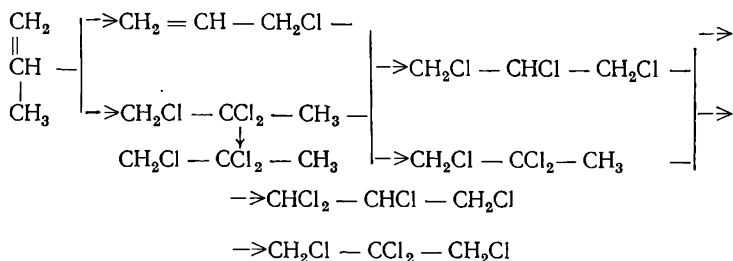
Чтобы выяснить, как влияют условия проведения реакции на эффективность радикального хлорирования пропилена, мы изучили выход и состав продуктов реакции хлора с пропиленом, а также ее кинетическую зависимость при различном соотношении реагентов. Продукты реакции определяли, пропуская пропилен и хлор с различными скоростями в растворитель CCl_4 , который в некоторых случаях предварительно насыщали одним из реагентов (пропиленом или хлором). Выход и соотношение продуктов реакции в зависимости от условий проведения опыта представлены в таблице.

В опытах 1 и 2 с высокой исходной концентрацией пропилена основным продуктом реакции является 1,2-дихлорпропан. Продуктами реакции замещения являются хлористый аллил и изомерные трихлорпропаны (1,1,2-, 1,2,2- и 1,2,3-трихлорпропан). Общий выход продуктов

замещения составляет в этих условиях 18—21 %. Количество трихлорпропанов растет с течением времени, однако при этом в большей степени увеличивается количество 1,2,3-трихлорпропана. Дополнительное количество 1,2,3-трихлорпропана получается за счет хлорирования образующегося хлористого аллила, о чем говорит уменьшение соотношения между хлористым аллилом и 1,2-дихлорпропаном во времени реакции.

При небольшой скорости подачи хлора и пропилена без предварительного насыщения растворителя одним из реагентов заметно снижается выход продуктов замещения (7,4 %, опыт 3). Еще большее снижение наблюдается при хлорировании пропилена хлором, содержащим ~5 % кислорода. Единственным продуктом замещения является хлористый аллил (2—3 %), который получается, по-видимому, не по радикальному механизму (опыт 4). Существенный ингибирующий эффект кислорода на выход продуктов замещения говорит о значительном вкладе радикальной реакции в опытах с высокой концентрацией пропилена.

При проведении реакции с избытком хлора (опыты 5—7) хлористый аллил не был обнаружен. Продуктами реакции в этих условиях являются 1,2-дихлорпропан, трихлорпропаны и тетрахлорпропаны. Отношение количества трихлорпропанов к тетрахлорпропанам изменяется в пределах от 4 : 1 до 7 : 1. Максимальный выход три- и тетрахлорпропанов (около 95 %) наблюдается при наибольшем различии в соотношении скоростей подачи хлора и пропилена, равном 25 : 1, и предварительном насыщении растворителя хлором (опыт 7). Селективность процесса образования трихлорпропанов в этом опыте достигает 78 %. Еще более глубокое заместительное хлорирование происходит в присутствии 1,2-дихлорпропана и 1,2,3-трихлорпропана. В опыте 8, который проводился аналогично опыту 7, в реакции образуется большее количество тетрахлорпропанов. Все это говорит о том, что в условиях проведения эксперимента происходит эффективное радикальное хлорирование пропилена до 1,2-дихлорпропана и хлористого аллила, которые далее превращаются в трихлорпропаны, а последние — в тетрахлорпропаны. Соотношение изомерных трихлорпропанов и тетрахлорпропанов можно объяснить различной способностью групп к заместительному хлорированию. Количество образующихся в реакции 1,2,3-трихлорпропана и 1,2,2-трихлорпропана примерно одинаково, а соотношение между 1,2,2,- и 1,1,2-трихлорпропанами близко к 2:1. Это согласуется с данными [2] о большей реакционной способности к замещению на хлор водородов, связанных с вторичными атомами углерода, по сравнению с атомами водорода при первичных углеродных атомах. Таким образом, образование продуктов при радикальном хлорировании пропилена может быть представлено общей схемой:

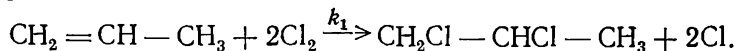


Для количественной оценки радикального хлорирования пропилена мы для всех опытов вычисляли фактор индукции ($f_{\text{инд}}$), который показывает отношение выхода продуктов замещения к выходу продуктов присоединения хлора к олефину. Значения $f_{\text{инд}}$ в опытах растут со временем хлорирования, что связано с накоплением в реакционной смеси количества продуктов, подвергающихся дальнейшему хлорированию. Приведенные в таблице факторы индукции для всех опытов рассчитаны на одинаковое количество прореагировавшего пропилена

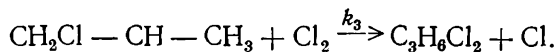
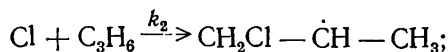
($\approx 0,5$ моль/л). При этом выход продуктов замещения и присоединения рассчитывали по количеству хлора, затраченному на замещение и присоединение. Значение $f_{\text{инд}}$ при избытке концентраций хлора является наибольшим. С уменьшением соотношения хлор — пропилен фактор индукции уменьшается и достигает минимального значения при одинаковой и небольшой скоростях пропускания реагентов, затем несколько возрастает при продолжении реакции в избытке пропилена. Таким образом, протеканию радикальной реакции способствует избыток и пропилена, и хлора, однако наибольший индуцирующий эффект в радикальном хлорировании наблюдается при значительной избыточной концентрации хлора. По-видимому, подобный результат связан с особым механизмом инициирования радикалов, который имеет место при проведении реакции в избытке хлора.

Чтобы получить экспериментальные данные о механизме хлорирования пропилена при высокой избыточной концентрации хлора, мы изучили кинетику этой реакции. Исследование нескольких серий кинетических кривых показало, что скорость хлорирования пропилена в CCl_4 при комнатной температуре и избыточной концентрации хлора описывается кинетическим уравнением 3-го порядка: $v = k_3 [\text{C}_3\text{H}_6][\text{Cl}_2]^2$. Наличие прямолинейного характера анаморфоз уравнения 1-го порядка указывает на псевдопервый порядок реакции по пропилену. Порядок реакции по хлору был установлен из тангенса угла наклона прямой логарифмической зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации хлора.

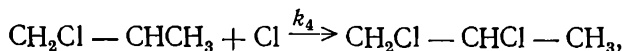
Вычисленное значение наблюдаемой константы скорости 3-го порядка равно $0,106 \pm 0,014$ л²/моль²·с. Полученное уравнение исключает молекулярный механизм реакции, для которого характерно кинетическое уравнение 2-го порядка (1-й порядок по каждому реагенту) [3, 4]. На радикальный характер реакции хлора с пропиленом в данных условиях указывает образование около 20 % продуктов замещения, в том числе трихлорпропанов. Полученное кинетическое уравнение не совпадает ни с одним из ранее известных для радикального хлорирования олефинов. В литературе приведены, в основном, кинетические уравнения, полученные в условиях избыточных концентраций олефина, для которых характерен 2-й порядок по неопределенному соединению [3, 4]. В этих условиях кинетические зависимости позволили предложить тримолекулярную (две молекулы олефина и одна хлора) и тетрамолекулярную (две молекулы олефина и две хлора) схемы инициирования радикальной реакции. Полученное кинетическое уравнение 3-го порядка (по хлору — 2-й) может свидетельствовать в пользу тримолекулярной схемы инициирования, в которой участвуют две молекулы хлора и одна пропилен:



Реакция продолжения цепи для радикального хлорирования алкенов обычно состоит из двух стадий:



Если стадия обрыва цепи представляет собой перекрестный обрыв



то полученное по методу стационарных концентраций кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k_1 \left(\frac{3}{2} + \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4 [\text{Cl}_2]}} \right) [\text{C}_3\text{H}_6] [\text{Cl}_2]^2,$$

который близок к полученному экспериментально.

Таким образом, предположение о возможности осуществления подобной схемы инициирования, высказанное нами на основании расчетов тепловых эффектов реакции [1], подтверждается кинетическими данными. По-видимому, данная схема инициирования более эффективна, чем реализуемая в области избыточных концентраций непредельных соединений [3, 4]. Результаты работы показывают, что в области высоких избыточных концентраций хлора пропилен может быть использован как инициатор радикального хлорирования органических соединений.

Кинетику темного хлорирования пропилена изучали по изменению поглощения хлора при $\lambda=370$ нм, применяя методику типа «остановленной струи» («Spectrum UV-VIS»). Начальную концентрацию исходных веществ изменяли в пределах 0,025—0,06 моль/л для пропилена и 0,1—0,4 моль/л для хлора. Константы скорости 1-го порядка по пропилену сохраняли постоянные значения при превращении реакции на 60%. Значения константы скорости 3-го порядка получали делением величины k_1 на квадрат концентрации хлора, находящегося в избытке. Точность средней величины k_3 вычисляли по распределению Стьюдента с вероятностью 0,95. Реагенты и растворитель очищали и высушивали обычными методами.

Продукты реакции выделяли в индивидуальном состоянии на препаративном хроматографе ПАХВ-08. Детектором служил катарометр, колонку использовали размером 2,1 м × 26 мм с 10% хроматографической жидкости ФС-16 на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель — гелий (300 мл/мин). Строение полученных веществ доказывали, сравнивая физико-химические константы ($T_{\text{кип}}$ и n_D) с литературными, и методом ПМР. Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla BS-487B» (80 МГц) при комнатной температуре без растворителя с внешним стандартом ГМДС.

Анализ реакционных смесей проводили на хроматографе Хром-4. Детектор — катарометр, колонка 3,7 м × 3 мм с 5% хроматографической жидкости ФС-16 на хроматоне N-AW-HMDS, газ-носитель — гелий (40 мл/мин). Идентификацию продуктов хлорирования проводили методом ГЖХ, сравнивая объемы удерживания эталонных соединений. Количественное определение — методом абсолютной калибровки.

1, 2, 2-Трихлорпропан. Спектр ПМР (δ , м. д.): 2,15 с (3H, CH₃); 3,95 с (2H, CH₂C). Т. кип. 122°, $n_D^{25}=1,4665$.

1, 1, 2-Трихлорпропан. Спектр ПМР (δ , м. д.): 1,65 д (3H, CH₃); 4,3 м (H, CHCl); 5,8 д (H, CHCl₂). Т. кип. 140°, $n_D^{25}=1,4610$.

1, 2, 3-Трихлорпропан. Спектр ПМР (δ , м. д.): 4,15 д (4H, CH₂Cl); 4,5 кв (H, CHCl). Т. кип. 158°, $n_D^{25}=1,4818$.

1, 1, 1, 2-Тетрахлорпропан. Спектр ПМР (δ , м. д.): 4,25 д (2H, CH₂Cl); 4,8 м (H, CHCl); 6,6 д (H, CHCl₂). Т. кип. 175°, $n_D^{22}=1,5037$.

1, 2, 2, 3-Тетрахлорпропан. Т. кип. 165°, $n_D^{22}=1,4935$.

1. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Молекулярные комплексы в жидкофазном галогенировании непредельных соединений.— Успехи химии, 1973, 42, № 1, с. 1545—1573.
2. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов.— М.: Мир, 1977.—606 с.
3. Стецюк Г. А., Сергучев Ю. А. Кинетика и механизм олефин-индуцируемых радикальных реакций хлорирования 1-гексена и циклогексена в CCl₄.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 4, с. 400—405.
4. Конюшенко В. П., Сергучев Ю. А., Стецюк Г. А. Отрицательный температурный коэффициент реакции хлорирования ненасыщенных соединений в четыреххлористом углеороде.— Теорет. и эксперим. химия, 1973, 9, № 3, с. 343—349.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
5 июля 1982 г.