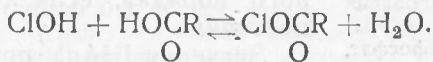


Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ и Г. В. КУПИНСКАЯ

АЦИЛГИПОХЛОРИТЫ И ХЛОР-КАТИОН КАК АГЕНТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Изучая кинетику присоединения HOCl к триметилаллиламмоний-перхлорату ⁽¹⁾, мы обнаружили, что добавка карбоновых кислот при неизменном значении рН ускоряет реакцию присоединения, причем нарастание скорости реакции приблизительно пропорционально концентрации добавленной карбоновой кислоты. Этот эффект аналогичен явлениям, которые наблюдали недавно Маугер и Сопер при хлорировании хлорноватистой кислотой *N*-метилацетамида ⁽²⁾ и Исраэл при гипохлорировании аллилового алкоголя ⁽³⁾. Этот эффект должен найти, повидимому, аналогичное объяснение в промежуточном образовании высокоактивных ацилгипохлоритов*:



Изучая эффект присутствия карбоновых кислот в реакции между хлорноватистой кислотой и аллитриметиламмонийперхлоратом (обозначаемым далее через *A*), необходимо сохранять рН достаточно высоким, потому что с повышением концентрации водород-иона за счет неизбежной примеси хлор-иона усиливается реакция, идущая через элементарный хлор. Расчет показывает, что не следует применять растворы с рН ниже 3,5. Чтобы концентрация карбоновой кислоты была достаточно высокой, приходится вместе с кислотой вводить и ее анион в более или менее значительной концентрации. Нетрудно, однако, установить, что ускорение реакции связано с недиссоциированными молекулами кислот, а не с их ионами. В самом деле, в опытах при более высоких рН, когда концентрация свободной карбоновой кислоты становится ничтожной (а процент свободной HOCl еще высок), например при рН=7,5, исчезает и всякое каталитическое действие карбоновой кислоты. С другой стороны, опыт показал, что действие нейтральной соли, например KNO_3 , в исследуемой реакции незначительно и может быть сведено к обычному солевого эффекту в реакции между ионом (*A*) и нейтральной молекулой.

Для реакции между хлорноватистой кислотой и триметилаллиламмоний-ионом установлено ⁽¹⁾, что в отсутствие добавок скорость присоединения определяется уравнением

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 A [\text{HOCl}]^2$$

* Такого рода соединения были известны до сих пор как неустойчивый продукт реакции между хлором и серебряными солями карбоновых кислот в неводных растворах ⁽⁴⁾.

(C — аналитическая концентрация активного хлора в молях в л, k_3 при 25° равно 3,5 (время в минутах)).

Добавки уксусной, хлоруксусной и фталевой кислот, ускоряя присоединения, меняют кинетический порядок относительно HOCl , приближая его к первому.

Это отношение указывает на появление в кинетическом уравнении второго члена:

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 A [\text{HOCl}]^2 + k'_3 A [\text{HOCl}] [\text{HAn}], \quad (1)$$

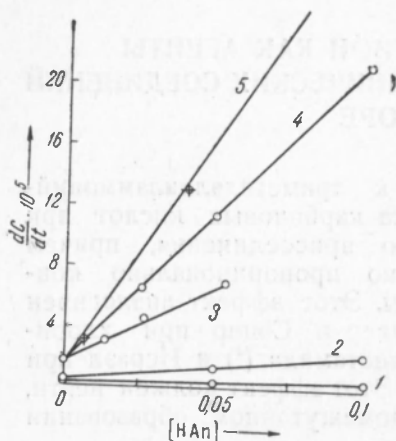


Рис. 1. Скорость хлорирования A в зависимости от концентрации HAn . 1 — натрийфосфат, pH 7,5; 2 — уксусная кислота, pH 3,64; 3 — фталевая кислота, pH 5,22; 4 — фталевая кислота, pH 3,87; 5 — хлоруксусная кислота, pH 3,6

тературным данным⁽⁵⁾. $[\text{HAn}]$ фталевой кислоты при pH 3,87 приравнено общей концентрации фталата в растворе. Для фосфорной кислоты (добавленной для сравнения), которая при pH 7,5 представлена ионами H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , за $[\text{HAn}]$ взято условно $1/2$ общей концентрации фосфата.

Рис. 1 показывает, что скорость присоединения HOCl для каждой карбоновой кислоты возрастает приблизительно пропорционально $[\text{HAn}]$, чем в пределах ошибок опыта подтверждается уравнение (1). Фосфорная кислота при pH 7,5 оказывает очень малое действие. Фталевая кислота при pH 3,86 ускоряет реакцию больше, чем при pH 5,22. Отсюда следует, что при более низком pH действует некоторый дополнительный агент — вероятнее всего, свободная фталевая кислота. При этом предположении уравнение (1) для фталевой кислоты изменится в следующее:

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 A [\text{HOCl}]^2 + k'_3 A [\text{HOCl}] [\text{HAn}] + k''_3 A [\text{HOCl}] [\text{HAn}_1], \quad (2)$$

где $[\text{HAn}_1]$ — концентрация свободной фталевой кислоты и $[\text{HAn}]$ — концентрация ее моно-иона.

Полагая теперь, что скорость реакции выражается уравнением (1) (или, соответственно, (2)), можно определить значения константы скорости k'_3 для различных кислот. Результаты вычисления, полученные с помощью значений dC/dt , сведены в табл. 1.

где $[\text{HAn}]$ — концентрация недиссоциированной карбоновой кислоты. Если при постоянном значении pH и A выбрать определенное значение концентрации HOCl , то величина dC/dt , отложенная по $[\text{HAn}]$, должна представить прямую. Результаты опытов подтверждают этот вывод.

На рис. 1 представлены значения dC/dt для различных кислот при 25° в зависимости от $[\text{HAn}]$. Начальная концентрация A всегда равна 0,1 M , хлорноватистой кислоты 0,01 M , за исключением уксусной кислоты, где $c_0 = 0,005 M$. Значения dC/dt для $C = 0,007 M$ (или 0,00375 M для уксусной кислоты) определены графически или вычислены из константы скорости первого порядка, если константа достаточно постоянна.

Значения $[\text{HAn}]$ при больших концентрациях буферной смеси находились по аналитическому составу раствора, при меньших — вычислялись из значений $K_{ac} = \frac{\alpha_{\text{H}^+} [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$ по имеющимся табличным и ли-

Таблица 1*

Добавл. к-та и ее концентрация	10°C ₀	pH	[HAn]	[HAn ₁]	K'_{ac}	k'_3	k''_3
CH ₃ CO ₂ H							
0,1 M	5	3,64	0,05			0,44	
0,2 M	5	3,64	0,1			0,46	
					2,4 · 10 ⁻⁵	0,45	
o-C ₆ H ₄ (CO ₂ H) ₂							
0,025 M	10	5,22	0,0136			1,40	
0,05 M	10	5,22	0,0269			1,46	
0,1 M	10	5,22	0,0534			1,40	
					5,2 · 10 ⁻⁵	1,4	
0,025 M	10	3,86	0,0224	0,0018		(1,4)	21
0,05 M	10	3,87	0,0447	0,0036		(1,4)	20
0,1 M	10	3,88	0,090	0,0068		(1,4)	23
					1,7 · 10 ⁻³		21
ClCH ₂ CO ₂ H							
0,056 M	10	3,64	0,0064			3	
0,3 M	10	3,62	0,040			4,1	
0,75 M	10	3,50	0,11			5,1	
					1,9 · 10 ⁻³	4,5	

* A_0 во всех случаях равно 0,1 M. Для фталевой кислоты [HAn] означает концентрацию иона C₆H₄O₂⁻, [HAn₁]—свободной фталевой кислоты; им соответствуют константы k'_3 и k''_3 . Значение константы электролитической диссоциации карбоновой кислоты K_{ac} соответствует средней ионной силе при различных концентрациях кислоты.

Как видно из табл. 1, константы k'_3 и k''_3 различны для различных кислот и, в общем, видимо растут с константой электролитической диссоциации, достигая максимума для свободной фталевой кислоты. Однако зависимость между k'_3 и K_{ac} не проста и, во всяком случае, далека от прямой пропорциональности.

Это отношение объясняется, повидимому, наложением двух противоположно действующих факторов. С одной стороны, электроноакцепторная способность агента состава ClAn будет, очевидно, тем больше, чем больше электронное сродство An-группы, или, соответственно, чем сильнее кислота HAn. С другой стороны, с увеличением электронного сродства An-группы возрастает степень гидролиза ClAn и, следовательно, уменьшается концентрация активного агента. Не исключены, вероятно, и специфические структурные влияния.

В связи с открытием ацилгипохлоритов как активных агентов возникает вопрос, как сложатся кинетические отношения, если вместо карбоновой кислоты взять сильную минеральную кислоту. Для аналогичного случая бромноватистой кислоты показано, что в присутствии азотной или серной кислоты бромирование значительно ускоряется благодаря образованию малых количеств бром-катиона⁽⁶⁾.

Возможность образования аналогичного хлор-катиона или, вообще, возможность каталитического действия сильных кислот в реакциях хлорноватистой кислоты рассматривалась нами раньше⁽⁷⁾, причем было установлено, что влияние кислот для хлорноватистой кислоты, во всяком случае, не очень значительно. Наблюдение действий хлор-катиона затруднено тем, что добавка сильной кислоты увеличивает концентра-

цию весьма активного молекулярного хлора за счет превращения в хлор неизбежной примеси хлорид-иона: $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

В прежних работах мы стремились возможно уменьшить примесь соляной кислоты в исходной хлорноватистой кислоте; теперь мы применили другой метод, добавляя, наоборот, заранее в смесь столько соляной кислоты, чтобы ее возможная примесь не могла иметь значения — около 10% от взятой HOCl. Опасность улетучивания хлора при этом возрастает, но ее можно было сильно уменьшить, применяя со-

ответствующие предосторожности.

При большой концентрации азотной или серной кислоты почти вся добавленная соляная кислота превращается в Cl_2 , концентрация которого остается практически постоянной при различных концентрациях во время реакции (по крайней мере, в начальной стадии). Свободная хлорноватистая кислота, оставшаяся в количестве около 90% от первоначальной, должна была бы в таких условиях испытывать каталитическое воздействие минеральной кислоты.

Таблица 2

Начальные концентрации:
 $A_0 = C_0 = 0,005 \text{ M}$; температура 0°

(HCl)	(HNO ₃)	(H ₂ SO ₄)	k_2
0,0005 M	0,5 M	—	41
0,0005	0,75	—	39
0,0005	0,75	—	42
0,0005	1,5	—	54
0,0005	—	0,5 M	47
0,0005	—	1,0	37

Благодаря тому, что концентрация хлора в опыте остается, как сказано, постоянной, скорость реакции можно рассчитывать по уравнению псевдомономолекулярной реакции — $\frac{dC}{dt} = kA = k_2A [\text{Cl}_2]$ и потом сравнить значение k_2 с известным его значением $k_2 = 40$, определенным из опытов с малой добавкой соляной кислоты (1). Как показывает табл. 2, в которой сведены данные нескольких наших опытов, новое значение k_2 мало отличается от прежнего, колеблясь в обе стороны соответственно аналитическим ошибкам опыта.

Следовательно, в реакции триметилаллиламмоний-иона с хлорноватистой кислотой не заметно признаков существенного участия хлор-катиона*.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
20 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Шилов, Г. В. Купинская и А. А. Ясников, ДАН, **81**, № 3 (1951).
² R. Mauger and F. Soper, Journ. Chem. Soc., 71 (1946). ³ G. Israel, *ibid.*, 1286 (1950). ⁴ W. Bockemüller u. F. Hoffmann, Ann. d. Chem., **519**, 165 (1935); М. И. Ушаков, В. О. Чистов и М. А. Шлосберг, ЖОХ, **5**, 1391 (1935); **7**, 253 (1937). ⁵ Landolt-Börnstein, Tab., III. Ergb., 1936; E. Larsson u. B. Adell, Zs. phys. Chem., (A), **156**, 352 (1931); C. Morton, Journ. Chem. Soc., 1401 (1928).
⁶ Е. А. Шилов и Н. П. Каняев, ДАН, **24**, 891 (1939); ЖФХ, **13**, 1563 (1939); D. Derbyshire and W. Waters, Journ. Chem. Soc., 564, 573 (1950). ⁷ Е. А. Шилов, Н. П. Каняев и А. П. Отменникова, ЖФХ, **8**, 920 (1936); Е. А. Шилов и Г. В. Купинская, Сообщ. ВХО им. Д. И. Менделеева, в. 4, 46 (1947).
⁸ D. Derbyshire and W. Waters, Journ. Chem. Soc., 73 (1951).

* Во время печатания этой статьи мы познакомились с работой Дербишира и Уотерса (8), которые изучали хлорирование толуол- ω -сульфоновой кислоты хлорноватистой кислотой в присутствии серной и хлорной кислот. Дойдя до очень высоких концентраций минеральной кислоты (3—4 M), они обнаружили ускорение реакции, более значительное для серной, чем для хлорной кислоты одинаковой нормальности. Авторы указывают, что эффект ускорения нужно приписать хлор-катиону, или комплексу $(\text{H}_2\text{OCl})^+$, или ацилгипохлориту. Мы не шли в область очень высоких концентраций кислоты, опасаясь побочных явлений. В остальном наши наблюдения согласуются с данными Дербишира и Уотерса.