

А. Е. ШИЛОВ

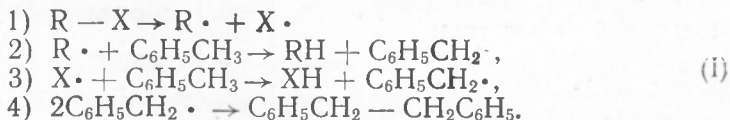
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНОГО РАСПАДА ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 21 V 1954)

Первичный термический распад галоидопроизводных может происходить по двум механизмам: радикальному и молекулярному. По первому из них молекула RX распадается на радикал R и атом галоида X ; по второму — молекула отщепляет галоидоводород, в результате чего образуется олефин без первичного образования радикалов (например, $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$). В тех случаях, когда отщепление галоидоводорода не может привести к образованию устойчивых молекулярных продуктов (распад CH_3Br , C_6H_5Br , $C_6H_5CH_2Br$ и пр.), всегда идет радикальный распад. Однако обратный вывод, что при наличии подходящей структуры молекулы должен всегда осуществляться молекулярный механизм, был бы неправильным. Так, бромистый аллил (¹, ²) распадается на радикал аллил и атом брома, хотя можно было бы ожидать распада по схеме: $CH_2 = CH - CH_2Br \rightarrow HBr + CH_2 = C = CH_2$. Объяснение этому можно искать в ослаблении связи $C - Br$ в C_3H_5Br (48 ккал по сравнению с 65 ккал в C_2H_5Br), так как, вообще говоря, снижение энергии связи должно способствовать радикальному механизму*.

С другой стороны, определяющую роль может играть структура бромистого аллила.

В настоящей работе изучался распад хлористого аллила, в котором энергия связи D_{C-Cl} значительно выше, чем D_{C-Br} в аллилбромиде, но сохраняется структура молекулы. Распад хлористого аллила проводился в струе в избытке толуола, бензола и без газа-носителя. Как показано в работах Шварца (см. напр. ⁽¹⁾), при наличии избытка толуола образующиеся при термическом распаде радикалы и атомы реагируют с толуолом с образованием радикалов бензила, которые при вылете из реакционной зоны димеризуются в дибензил.



Наличие дибензила и его количество (как явствует из схемы I, количество дибензила в молях должно быть равно RH и HX) может служить доказательством радикального характера распада.

Распад хлористого аллила изучался в интервале 594—709 °C на струевой вакуумной установке. Пары хлорного аллила, проходя через узкий капилляр, смешивались в газом-носителем и попадали в реакционный сосуд. Время контакта регулировалось нагретым капилляром, поставлен-

* Энергия активации радикального распада равна энергии разрываемой связи, в то время как энергия активации молекулярной реакции включает в себя лишь некоторую долю энергии связи. Поэтому снижение энергии связи более непосредственно отражается на радикальной реакции.

ным после реакционного сосуда. Дибензил собирался в ловушке, охлаждаемой льдом и солью до -10° ; остальные продукты реакции (кроме H_2 и CH_4) вместе с неразложившимися исходными веществами собирались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Небольшие количества водорода

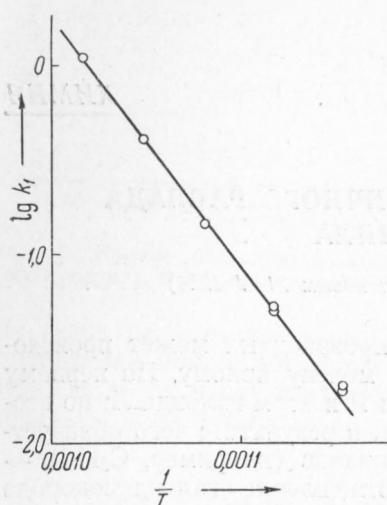


Рис. 1

и метана поглощались в ловушке с активированным углем, погруженным в жидкий азот. Дибензил определялся по весу и идентифицировался по температуре плавления (52°). Хлористый водород определялся титрованием щелочью и микротитрованием по Фольгарду. Олефины определялись поглощением в конц. H_2SO_4 , содержащей 1,5% Ag_2SO_4 .

Кинетика реакции подчиняется мономолекулярному закону, причем константа I порядка реакции (константы определялись по скорости образования HCl) несколько падает с уменьшением давления (табл. 1). Падение константы при уменьшении давления прекращается при проведении реакции в избытке бензола. В случае толуола в качестве газа-носителя константа заметно (в 1,5—2 раза) меньше, чем в бензоле и без газа-носителя.

В опытах с толуолом отмечено образование дибензила (табл. 2), причем молярное отношение $\frac{\text{дибензил}}{HCl}$ составляет около 20—25%, увеличиваясь при повышении температуры.

В продуктах реакции, вымораживающихся в жидком азоте, обнаружено образование газа (до 30 мол. % от HCl), на 90% представляющего собой пропилен и содержащего лишь около 10% аллена (масс-спектральный анализ).

На рис. 1 представлен график зависимости логарифма константы k_1 от $1/T$ для распада C_3H_5Cl в избытке толуола. Вычисленная из наклона прямой энергия активации реакции E составляет 59,3 ккал. Предэкспоненциальный множитель A в уравнении $k_1 = Ae^{-E/RT}$ равен $1,48 \cdot 10^{13}$.

Очень незначительное количество аллена (до 3% от HCl) и образование дибензила свидетельствуют о радикальном характере распада $CH_2=CH-CH_2Cl^*$. Молярное

отношение $\frac{\text{дибензил}}{HCl}$ меньше того, которое должно быть по простой схеме (I). Однако нужно учитывать, что образующиеся при распаде ра-

Таблица 1

№ опытов	$T^{\circ}K$	Газ-носитель	$p_{C_3H_5Cl}$ в мм	p газа-носителя в мм	Время контакта в сек.	k_1 сек $^{-1}$
37	896	—	37	—	0,46	0,11
36	896	—	27	—	0,56	0,099
16	896	—	15	—	0,85	0,085
18	896	—	7,6	—	1,12	0,075
34	896	Бензол	2,82	25	0,55	0,074
35	896	"	1,60	23,5	0,51	0,082
20	896	Толуол	2,34	21	0,54	0,052
25	896	"	2,92	21	0,55	0,052
27	926	"	2,60	21,6	0,55	0,14
31	926	"	1,60	13	0,66	0,13
30	926	"	0,77	24,5	0,41	0,12

* Образование аллена не обязательно свидетельствует о том, что наряду с радикальной реакцией распада идет в незначительной степени молекулярный распад. Аллен может образоваться при распаде аллильного радикала: $CH_2=CH-CH_2^* \rightarrow CH_2=C=CH_2 + H$.

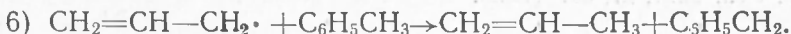
дикалы аллила так же инертны, как и радикалы бензила, и так же могут димеризоваться при вылете из реакционной зоны.

Можно предложить следующую схему распада $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ в толуоле:

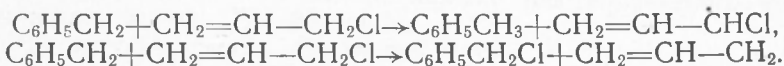
- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$,
- 2) $\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$,
- 3) $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
- 4) $2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,
- 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Очевидно, что по этой схеме должно получиться 25% дибензила от HCl (если принимать равновероятными реакции 3, 4, 5).

Образование пропилена указывает на то, что имеет место реакция:

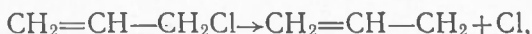


Эта реакция должна была бы увеличить количество дибензила. Однако и бензильные радикалы могут расходоваться, вступая, например, в реакции:



Это должно привести к уменьшению количества дибензила.

Таким образом, можно считать, что скорость образования HCl лимитируется скоростью распада:



а принимая, что энергия активации обратной реакции равна нулю, мы получаем, что энергия активации распада хлористого аллила 59,3 ккал равна энергии связи C—Cl в этом соединении. Эту величину можно сравнить с вычисленной из термодинамических данных по формуле:

$$D_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}} = \Delta H_{\text{Cl}} + \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_5\cdot} - \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$$

$\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 0,6$ ккал ⁽³⁾, $\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_5\cdot} = 29,5 \pm 2$ ккал ⁽⁴⁾, $\Delta H_{\text{Cl}} = 29,0$ ккал. Отсюда $D_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}} = 58 \pm 2$ ккал. Согласно этой величины с полученной нами подтверждает вывод о радикальном характере распада хлористого аллила.

В отсутствие толуола механизм должен быть аналогичным, но атомы хлора реагируют с самими молекулами хлористого аллила с образованием и димеризацией соответствующих радикалов*:

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$,
- 2) $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCl}$,
- 3) $2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$,
- 4) $2\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}\cdot \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
- 5) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HCl} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

* Как показано Н. Н. Семеновым для случая распада бромистого аллила ⁽⁵⁾ вероятность возникновения цепей для этой реакции очень невелика. То же, очевидно, имеет место в случае хлористого аллила.

Таблица 2

№ опыта	T °K	$P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}$ в мм	$P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$ в мм	Время контакта в сек.	Отношение дибензил HCl в %
33	985	2,61	26,6	0,487	25,4
2	979	3,29	22,7	0,25	22,3
3	979	2,97	21,5	0,257	20
1	967	3,26	21,8	0,273	17,7

Образующиеся димеры типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ должны очень легко терять HCl с образованием молекул гексатриенового типа. Это объясняет, почему при одинаковой энергии активации константа k без газа-носителя и в бензоле, рассчитанная по образованию HCl , в 1,5—2 раза выше, чем в толуоле (по предложенной схеме разница должна быть 75%).

Поступило
21 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Szwarc, B. N. Ghosh, A. H. Schon, J. Chem. Phys., 18, 1142 (1950).
² A. Maccoll, *ibid.*, 17, 1350 (1949). ³ J. S. Roberts, H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., 45, 339 (1949). ⁴ M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950). ⁵ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 21, 641 (1952).