Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

Р. С. ГАЛАНИНА и А. С. НЕКРАСОВ

АКТИВНОСТЬ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ РАЗЛИЧНОГО ПОЛОЖЕНИЯ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ *н*-АЛКАНОВ C_6— C_9

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 1 VI 1954)

Важные в теоретическом и практическом отношении вопросы об ориентации атома хлора при замещении им водородного атома в молекуле *н*-алкана, а также о скоростях замещения хлором водородов различного положения при хлорировании *н*-алканов C_6—C_9 до сего времени мало изучены.

Ряд работ Хасса ([1], [2]) с сотр., посвященных этому вопросу, в основном касается хлорирования пропана, *н*- и изобутана, *н*- и изопентана. Авторами этих работ установлено, что при температуре 300° скорости замещения для первичного, вторичного и третичного атомов водорода относятся как 1 : 3,25 : 4,43. При более высокой температуре (до 450° и выше) эти отношения все более и более приближаются к единице.

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
н-гексан . . .	68—69	1,3765	0,665
н-гептан . . .	98—99	1,3880	0,684
н-октан . . .	125—126	1,3990	0,7052
н-нонан . . .	150—151	1,4120	0,7250

В работе А. В. Топчиева, Б. А. Кренцеля и Л. Н. Андреева ([3]) энергия активации при термическом хлорировании нормального бутана определена в 39 000 кал/мол. В наших работах ([4], [5]) по термическому хлорированию *н*-алканов C_6—C_9 показана зависимость степени использования хлора от температуры, избытка углеводорода и времени контакта реактантов. Данная работа является результатом дальнейших исследований в области хлорирования *н*-алканов.

В качестве исходного сырья нами были использованы *н*-алканы C_6—C_9, выделенные из нефти путем четкой ректификации. Константы выделенных углеводородов приведены в табл. 1. Изучение кинетики процесса термического хлорирования нормальных парафинов велось в проточной системе по приводимой схеме (см. рис. 1).

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на скорость реакции, а также на ориентацию вступающего в молекулу атома хлора, является температура реакции. Исследуя влияние температуры на ход реакции хлорирования, мы установили, что с повышением температуры скорость замещения хлором водородных атомов, связанных с первичным углеродом, растет и при некоторой температуре достигает максимума.

Если принять активность к замещению на хлор вторичных водородов равной единице, то активность первичных водородных атомов при оптимальных температурах для *н*-гексана (при 235°) будет 2,4, для *н*-гексана (при 260°) 3,4, для *н*-октана (при 250°) 3, для *н*-нонана (при 240°) 2,7.

Со снижением температуры ниже оптимальной, активность первичных водородов падает, вторичных — возрастает. При некоторой температуре наступает равновесие, затем наблюдается избирательное, в отношении вторичных водородных атомов, хлорирование. Если процесс хлорирования протекает при температуре, близкой к температуре точки кипения хлорпроизводного, то происходит более глубокое охлорение молекулы: до ди- и полихлоридов. Монохлорпроизводные состоят почти исключительно из вторичных хлоридов. Хлорирование при высоких температурах идет не-

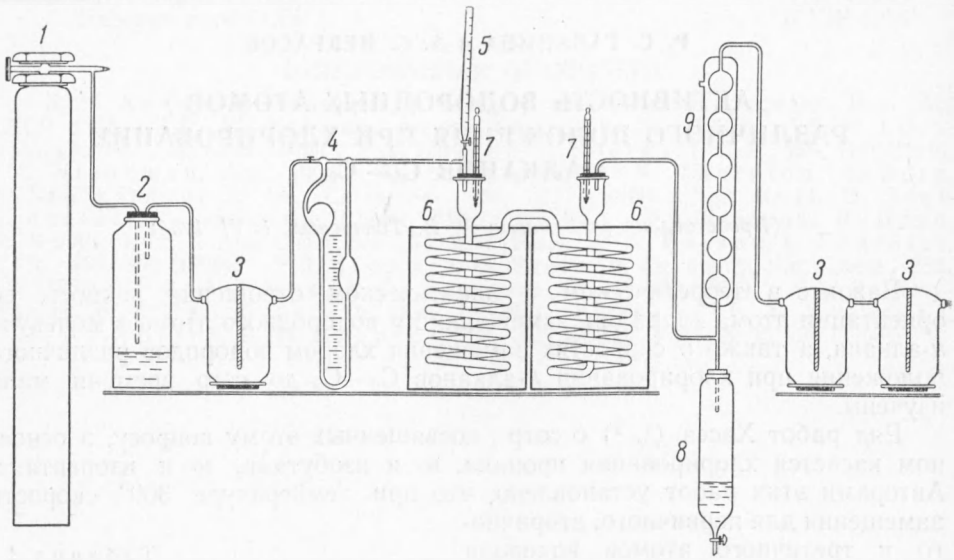


Рис. 1. Схема установки для термического хлорирования парафиновых углеводородов. *1* — баллон с хлором, *2* — осушитель, *3* — склянка Тищенко, *4* — флютометр для Cl_2, *5* — бюретка с углеводородом, *6* — хлоратор (змеевиковая трубчатка), *7* — термометр, *8* — приемник, *9* — шариковый холодильник

согласно с правилом Марковникова, по которому легче всего хлорируются водороды третичного и вторичного положения.

Таким образом, можно сказать, что правило Марковникова применимо только для реакций, протекающих при температурах не выше температур точек кипения монохлорзамещенных, т. е., в основном, в жидкой фазе. Проведенные нами опыты хлорирования при пониженных температурах подтвердили это положение. Результаты опытов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Хлорирование *н*-октана (объемная скорость 14 л/л·час; октан : хлор 10 : 1)

Т-ра реакции в °С	% первичных хлороктанов в монохлоридн. фракции	Выход дихлороктанов в %
140	20	34
160	21	20
180	30	13
200	40	13
220	46	5

Из табл. 3 видно, что, например, для *н*-нонана при температуре 240° скорость замещения водородов различного положения уравнивается, и при дальнейшем снижении температуры хлорирование становится избирательным в отношении вторичных водородов.

При температуре ниже 200° реакция проходит в жидкой фазе, так как хлорпродукт кипит при более высокой температуре и происходит более глубокое охлорение углеводорода.

Нами были установлены оптимальные температуры хлорирования *н*-алканов C_6—C_9, при которых происходит полное использование посту-

пающего в реакцию хлора, а также проявляется наибольшая активность первичных водородных атомов к замещению хлором (см. табл. 4).

Если сравнить оптимальные температуры хлорирования с температурами кипения исходных веществ, то можно видеть, какие количества тепла требуется ввести извне для каждого углеводорода, чтобы молекула его стала достаточно активной и могла вступать в реакцию. Принимая количество тепла, необходимого для активизации гексана, за единицу, находим, что для гептана, октана и нонана оно выразится, соответственно, величинами 0,9; 0,68; 0,58. Из этого следует, что чем длиннее цепь молекулы, тем меньше требуется тепла для ее активации.

Таблица 3

Хлорирование *н*-нонана (объемная скорость 18 л/л·час; нонан : хлор 10 : 1)

Т-ра реакции в °С	% первичных хлорнонанов в монохлоридн. фракции	Выход дихлорнонанов в %
180	10	16,2
190	15	13,8
200	21,5	10,3
210	30	8,1
220	40	5
230	48	2
240	50	Нет
250	54	»

Далее, из табл. 4 следует, что чем выше молекулярный вес парафина, тем меньше отношение процентного выхода первичных и вторичных монохлоридов; процент выхода первичных монохлоридов падает. Это можно объяснить тем, что чем длиннее цепь, тем больше водородов вторичного положения содержит молекула углеводорода. Так, в молекуле *н*-гексана 8 водородов вторичного положения, в молекуле *н*-нонана 14. Поэтому возможность образования вторичных хлоридов при хлорировании высших углеводородов становится значительно больше.

Таблица 4

Оптимальная температура хлорирования

Углеводород	Выход первичн. хлорида в %	Т-ра реакции в °С
н-гексан . . .	65	235
н-гептан . . .	67	260
н-октан . . .	60	250
н-нонан . . .	54	240

Нами предложена простая формула для определения активности атомов водорода в отношении замещения их хлором:

$$a = \frac{H_2 b_1}{H_1 b_2},$$

где a — относительная активность первичных водородов; H_2 — число вторичных водородных атомов; H_1 — число первичных водородных атомов; b_1 — выход первичных хлорпродуктов в процентах; b_2 — выход вторичных хлорпродуктов в процентах.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
23 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. B. Hass, E. T. McBee, Ind. Eng. Chem., **27**, 1190; 1133; **28**, 333 (1936); **29**, 1335 (1937). [2] H. B. Hass, Science of Petroleum, **4**, 2787 (1938). [3] А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Н. Андреев, ДАН, **85**, № 4, 823 (1952). [4] Р. С. Галанина, ДАН, **88**, № 6, 983 (1953). [5] Р. С. Галанина, ДАН, **91**, № 4, 829 (1953).