Доклады Академии наук СССР
1973. Том 209, № 1

УДК 541.127+547.411

ХИМИЯ

Ш. А. КАРАПЕТЬЯН, член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ОБЩАЯ КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ $-CH_2CCl_3$- И $-CH=CCl_2$-ГРУППЫ

Гидролиз полихлоралканов RCH_2CCl_3 и $R-CH=CCl_2$ крепкой H_2SO_4 является основным путем перехода к карбоновым кислотам и описан в работах ([1–3]). Реакция проводилась в гетерогенных условиях, кинетика не изучалась, о механизме имеются лишь отдельные высказывания. В ([1]) предположено, что реакция идет по схеме $RCH_2CCl_3 \rightarrow RCH=CCl_2 \rightarrow RCH_2C(Cl_2)OSO_2OH \rightarrow RCH_2COOH$. В ([2, 5]) высказано мнение, что реакция течет через дихлоркарбоний-катион, реагирующий по двум направлениям, с образованием $RCH=CCl_2$ и RCH_2COOH. В работе ([4]), посвященной водному гидролизу, при 250–300° получены данные, обосновывающие промежуточное образование карбоний-катиона. В ([1]) утверждается, что $RCH=CCl_2$ превращается в RCH_2COOH в более мягких условиях, чем RCH_2CCl_3, а в ([5]), наоборот, в более жестких. Для бензотрихлорида показано, что в 50% водном ацетоне реакция идет по S_N1-механизму с образованием карбоний-катиона ([6]).

Мы изучили в гомогенных условиях кинетику гидролиза замещенных полихлоралканов $HO_2C(CH_2)_4CCl_3$ (I) и $HO_2C(CH_2)_3CH=CCl_2$ (II), растворимых в H_2SO_4 и воде. Исходные вещества получали по ([7]) и дважды очищали ректификацией или перекристаллизацией. H_2SO_4 — реактив особой чистоты. Кинетические опыты проводили в стеклянных ампулах, термостатированных ±0,1°. Объем раствора 20–25 мл, концентрация вещества 0,01 мол/л. Показано, что торможение реакции исходными веществами и конечными продуктами вследствие уменьшения кислотности становится заметным при концентрации более 0,05 мол/л.

Таблица 1

Константы скорости гидролиза $10^2k_{эфф}$, мин$^{-1}$

H_2SO_4, масс. %	$HO_2C(CH_2)_4CCl_3$(I) k_1			$HO_2C(CH_2)_3CH=CCl_2$(II) k_2		
	50°	80°	90°	50°	80°	90°
70	—	—	8,6	—	—	0,7
75	—	4,5	11,0	—	1,9	4,1
80	0,35	10,0	20,0	0,9	10,5	20,0
85	1,3	33,0	61,8	6,1	62,5	105
90	3,6	74,1	156	26,0	—	—
93	6,8	118	—	65,5		

$10^2k_{эфф}$ для I, мин$^{-1}$

Т-ра, °C	0	20	30	40	80	90	95	100
H_2O	—	—	—	—	0,38	1,05	1,55	2,7
93% H_2SO_4	0,006	0,12	0,63	2,0	118	—	—	—

Примечание. Стандартная ошибка S для большинства опытов равна ±2–3% от величины $k_{эфф}$ и только для крайних значений она достигает ± 10%. Доверительный интервал с надежностью 0,95 не более $k_{эфф} \pm 3S$.

Кинетические кривые строили по данным аргентометрического определения HCl в молях на 1 моль исходного вещества. Для каждой кривой ставили 5—12 опытов в диапазоне 5—97% глубины превращения. Кривые описываются уравнением первого порядка. Константу скорости $k_{эфф}$ находили аналитически по опытным точкам без выравнивания. Значения $k_{эфф}$ даны в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Данные для функции кислотности (H_0) взяты из [8].

При гидролизе II для расчета $k_{эфф}$ принимали предельное количество HCl при полном превращении φ_∞ равным 2 молям. Из рис. 1 видно, что наклон прямых $\lg k_2 - H_0$ равен единице и, следовательно, k_2 пропорциональна кислотности h_0. В соответствии с общепринятыми взглядами на механизм гомогенного кислотного катализа [9—11] гидролиз II можно представить схемой

$$-CH{=}CCl_2 + H^{\oplus} \rightleftarrows [-CH{=}CCl_2 \cdot H]^{\oplus} \rightleftarrows -\overset{\oplus}{C}H_2CCl_2 \xrightarrow{H_2O} -CH_2COOH; \qquad (1)$$

k_2 — эффективная константа скорости суммарного процесса, включающего ряд элементарных стадий. Лимитирующей стадией является образование карбоний-катиона из протонированного дихлорвинильного соединения.

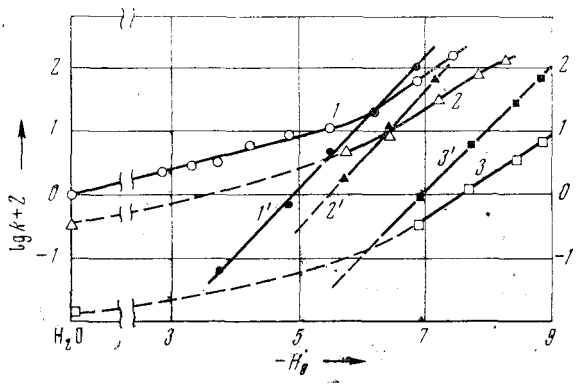

Рис. 1. Зависимость $\lg k_{эфф}$ от функции кислотности H_0 при гидролизе $HOOC(CH_2)_2CCl_3$ (*I*) и $HOOC(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ (*II*) в растворах H_2SO_4. *1*, *2*, *3* — для *I*; *1'*, *2'*, *3'* — для *II*; *2*, *2'* — 80; *3*, *3'* — 50° С

Гидролиз I протекает более сложно. В воде и 5—60% H_2SO_4 реакция останавливается при $\varphi_\infty = 1{,}6 \pm 0{,}1$ *M* HCl, что при полном расходовании I отвечает образованию 0,3 моля RCOOH и 0,7 моля II. Когда реакцию вели в воде, то по разности между общей кислотностью, найденной титрованием KOH и аргентометрическим определением HCl, рассчитывали содержание RCOOH, которое на всем протяжении кривой для 90° равно 0,3 моля. Эта же величина получена для воды при 80—110°. В работе [5] в препаративных опытах было получено для воды при 250° примерно также 0,3 моля RCOOH при $\varphi_\infty = 1{,}6$ моля.

Для 65—75% H_2SO_4 выделение HCl идет по кривым, аналогичным рис. 3. Анализ кривых по методу [12] показывает два участка, на которых HCl выделяется по первому порядку, с константами k_1 в начале и k_2 в конце кривой. В табл. 1 даны k_1, рассчитанные по начальному участку; k_2 найдены из независимых опытов гидролиза II. Для 85—93% H_2SO_4 константы k_1 на всем протяжении кинетических кривых постоянны при $\varphi_\infty = 3$ моля.

Температурная зависимость $k_{эфф}$ хорошо описывается уравнением Аррениуса. Эффективная энергия активации, вычисленная по данным табл. 1, равна:

для $HOOC(CH_2)_2CCl_3$ в H_2O $E = 25{,}4$ ккал/мол, в 80—90% H_2SO_4 $E = 23{,}2$ ккал/мол;

для $HOOC(CH_2)_3CH{=}CCl_2$ в 80—85% H_2SO_4 $E = 18{,}3$ ккал/мол и при постоянном $H_0 = -7$ $E = 27{,}4$ ккал/мол.

Сравнительный гидролиз I с 1,1,1-трихлорпентаном (III) и II с 1,1-дихлорпентеном-1 (IV) в гомогенных условиях в смесях H_2SO_4—CH_3COOH—H_2O и этанол — вода показал, что скорость и соотношение продуктов реакции не меняются при переходе от I к III и от II к IV, следовательно,

Таблица 2

Среда, вес. %		Т-ра, °С	HCl, мол.	Н.ф., вес. %	Состав н.ф., %	
					III	IV
H_2SO_4—CH_3COOH—H_2O *	69:27:4	130	1	52	65	35
H_2SO_4—H_2O	75:25	135	1,9	30	26	74
	93:7	60	1,1	62	98	2

* В кинетических опытах найдено $10^2k_3 = 3$; $10^2k_4 = 0{,}5$.

выводы, полученные на полихлоркислотах, можно переносить на полихлоралканы.

В опытах гидролиза 10—20 г III в колбе с мешалкой реакцию прерывали после выделения части HCl, извлекали продукты реакции, отделяли кислую фракцию и анализировали нейтральную фракцию (н.ф.) методом г.ж.х. Результаты этих опытов даны в табл. 2; они согласуются с закономерностями, найденными в кинетических опытах.

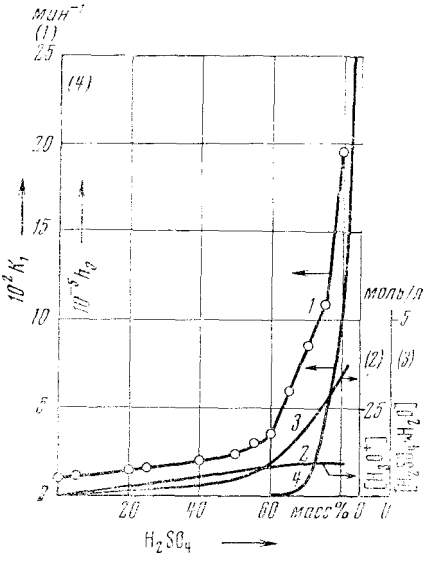

Рис. 2

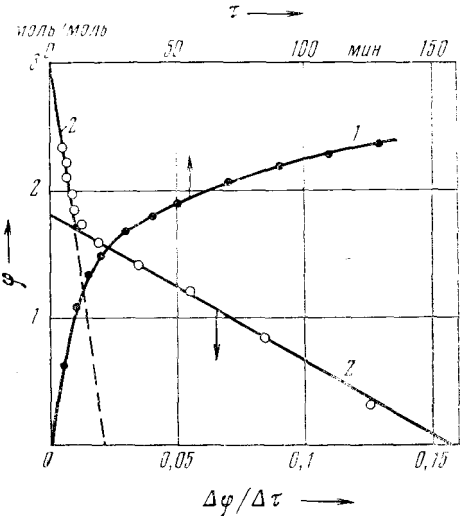

Рис. 3

Рис. 2. Сопоставление k_1 при 90° с изменением содержания частиц в растворах H_2SO_4 (*2*, *3*) при 25° по ([13]) и кислотностью h_0 (*4*)

Рис. 3. Кинетическая кривая (*1*) гидролиза $HOOC(CH_2)_4CCl_3$ в 65—75% H_2SO_4 и ее анаморфоза (*2*) по методу ([12])

Все результаты, полученные для I и II, хорошо объясняются одной общей схемой (2), в которой общим промежуточным продуктом в различных средах является один и тот же карбоний-катион, превращения которого и определяют состав конечных продуктов реакции

$$\underset{\text{(I)}}{-CH_2CCl_3} \rightarrow -\overset{\oplus}{C}H_2CCl_2 + Cl^- \xrightarrow{+H_2O} -CH_2COOH + 2HCl, \qquad (2)$$

$$-\overset{\oplus}{C}H_2CCl_2 \rightleftarrows -CH{=}CCl_2 + H^{\oplus}$$

$$\text{(II)}$$

k_1 и k_2 — эффективные константы скорости образования карбоний-катиона из I и II соответственно.

Для концентрации $H_2SO_4 \leqslant 60\%$, когда $k_1 \gg k_2$, реакция останавливается при полном превращении I. При этом накапливается 70% II, и его количество характеризует отношение скоростей гидратации и отщепления $H^{\oplus}$ карбоний-катионом.

Учитывая постоянство количества II при изменении температуры, можно предположить, что переходное состояние между карбоний-катионом и $[-CH{=}CCl_2 \cdot H]^{\oplus}$ (см. схему (1)) весьма близко к карбоний-катиону и отщепление протона протекает с очень малой энергией активации, такой же как и для гидратации ([10]).

Для 65—75% H_2SO_4, когда $k_1 > k_2$, вначале идет накопление II и HCl выделяется с практически постоянной константой, равной k_1. По мере накопления II скорость его превращения становится соизмеримой со скоростью превращения I и $k_{эфф}$ образования HCl уменьшается, доходя к моменту полного расходования I до k_2, после чего остается постоянной. Для 85—93% H_2SO_4, когда $k_1 < k_2$, а отношение скоростей гидратации и отщепления, возможно, увеличивается, накопление II незначительно и выделение HCl от начала до конца контролируется константой k_1.

О механизме образования карбоний-катиона из $-CH_2CCl_3$ полученные данные позволяют высказать следующие предположения. В воде и разбавленной H_2SO_4 реакция, очевидно, протекает аналогично гидролизу бензотрихлорида по S_N1-механизму, и основной реагирующей частицей является молекула воды. Увеличение k_1 при повышении содержания H_2SO_4 можно объяснить увеличением полярности среды. Подтверждением такой трактовки может служить снижение $k_{эфф}$ в 5—20 раз при гидролизе I и III в менее полярных 20—25% водных растворах этанола, ацетона, ацетонитрила, муравьиной и уксусной кислот.

Представляется вероятным ([13]), что в растворах H_2SO_4 в реакцию вступают частицы $H_3O^{\oplus}$ и $H_2SO_4 \cdot H_2O (HSO_4^{\ominus} \cdot H_3O^{\oplus})$, увеличение концентрации которых и определяет рост $k_{эфф}$ в слабых растворах. В крепкой H_2SO_4 доминирующим становится кислотный катализ по h_0. Из рис. 2 видно, что имеется явная зависимость между ходом изменения k_1, $[H_3O^{\oplus}]$, $[H_2SO_4 \cdot H_2O]$ и h_0.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. M. Joyce. Am. Pat. 2 398 430; Chem. Abstrs, **40**, 3768 (1946). [2] Л. И. Захаркин, Докторская диссертация, 1958, стр. 40. [3] Ш. А. Карапетьян, Н. А. Семенов, ЖПХ, **37**, 2003 (1964). [4] Ш. А. Карапетьян, Н. В. Круглова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 307. [5] K. Bott, H. Hellmann, Angew. Chem., **78**, 932 (1966). [6] J. Hine, D. E. Lee, J. Am. Chem. Soc., **73**, 22 (1951). [7] А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 40. [8] C. D. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., **91**, 6654 (1969). [9] Э. М. Арнетт, В сборн. Современные проблемы физической органической химии, М., 1967, стр. 202. [10] Д. Бетел, В. Гольд, Карбониевые ионы, М., 1970, стр. 130, 231. [11] П. Де Ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, М., 1968, стр. 47. [12] Е. С. Рудаков, Кинетика и катализ, **1**, 177 (1960). [13] Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, ЖФХ, **37**, 503 (1963); М. И. Винник и др., ЖФХ, **41**, 252 (1967).