

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.955+547.314.2

ОБ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ РЕАКЦИИ
 ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В
 В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН, С. С. КАЗАЗЯН и И. И. ОГАНЕСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 15 V 1970.

Проведено исследование реакции гидрохлорирования ацетиленов в водных, неводных и смешанных водно-органических растворах хлористой меди. На основании полученных экспериментальных данных и имеющихся литературных сведений сделано предположение об электрофильном характере присоединения хлористого водорода к ацетилену в растворах хлористой меди.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 18.

До настоящего времени нет единого мнения о характере присоединения галогеноводородов, в частности, хлористого водорода к ацетилену и тройной связи вообще.

Одни авторы [1—6] считают, что каталитическое и некаталитическое гидрохлорирование (гидрогалогенирование) является электрофильной реакцией, протекающей по правилу Марковникова с образованием *транс*-продуктов, и начинается с атаки ацетиленового углеводорода H^+ -ионом; к образовавшемуся карбониевому иону или иному промежуточному соединению в дальнейшем присоединяется анион (Cl^- , Br^- , J^-). Другие авторы [7—9], наоборот, считают, что первичным актом реакции является нуклеофильное присоединение аниона, после которого следует присоединение протона.

Известно, что ацетиленовые соединения труднее атакуются электрофилами, чем соответствующие олефины [1,2].

Согласно нашим работам [10—12], скорость реакции гидрохлорирования ацетиленов в солянокислых растворах хлористой меди повышается с увеличением концентрации HCl и H^+ -ионов и падает с увеличением концентрации NH_4Cl и Cl^- -ионов. Аналогичные данные получены и для растворов хлорной ртути [13]. Все это говорит в пользу электрофильности реакции гидрохлорирования. Однако, по данным [7], скорость присоединения галогеноводородов к ацетилену растет в ряду



т. е. с усилением нуклеофильных свойств аниона, вследствие чего делается вывод о нуклеофильности исследуемой реакции.

Для убедительного доказательства электрофильности или нуклеофильности реакции гидрохлорирования (гидрогалогенирования) можно рекомендовать проведение реакции в различных средах, по-разному сольватирующих катионы (H^+) и анионы

(С17). Сравнение скоростей реакции присоединения HCl к ацетилену в различных средах и даст ответ на поставленный вопрос.

Целью настоящей работы является исследование реакции купрокаталитического гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид в водной и безводных (апротонных) средах для выяснения характера присоединения хлористого водорода к ацетилену.

Обсуждение экспериментальных данных

Исследования проводились в динамических условиях при 60° на установке и по методике, описанной ранее [10]. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографах ХЛ-4 и ЛХМ-7А. Растворимость ацетилена в каталитических растворах определялась на собранной нами установке [12].

Были проведены две серии опытов в купрокаталитических водных солянокислых и безводных растворах гидрохлоридов диметилформамида (ДМФ), диметилацетамида (ДМАА) и N-метилпирролидона (N-МП).

При постоянной концентрации хлористой меди, хлористого водорода, растворителя и скорости пропускания ацетилена были получены данные, приведенные в таблице.

Таблица

Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от среды (растворителя); CuCl — 2,45 М, HCl — 10,4 М, скорость пропускания ацетилена 400 л/ч-л.

Среда (растворитель)	% HCl в катализаторе	Растворимость, C ₂ H ₂ , М/л	W _{вх} , М/час
ДМФ · HCl	23—25	0,040	0,057
ДМАА · HCl	—	0,039	0,057
N-МП · HCl	23—24	0,038	0,045
H ₂ O · HCl	24	0,023	0,177

Как видно из таблицы, несмотря на то, что в условиях эксперимента растворимость ацетилена в гидрохлоридах диметилформамида, диметилацетамида и N-метилпирролидона почти в 1,5—2 раза больше, чем в водной соляной кислоте, скорость гидрохлорирования в них примерно в 3—4 раза меньше.

Известно [14, 15], что диметилформамид, диметилацетамид и N-метилпирролидон, являясь апротонными диполярными растворителями, сольватируют катион растворенного вещества лучше, чем анион. Сравнение радиусов анионов и катионов в этих растворителях показывает, что катионы несут на себе большую сольватную оболочку, в то время как анионы не имеют сольватной оболочки. Далее, по данным электропроводности, в диметилформамиде анионы оголены и имеют размеры, сопоставимые с их кристаллографическими радиусами. И, наконец, в диполярных апротонных растворителях анионы (галогены) значительно

более реакционноспособны и являются сильными нуклеофильными агентами, в то время как сольватация протона понижает активность водородного иона.

Исходя из этого, замедление скорости реакции гидрохлорирования ацетилен в указанных апротонных растворителях можно объяснить только электрофильностью реакции, т. е. она начинается с атаки ацетиленового углеводорода H^+ -ионом, активность которого в этих растворителях сильно понижена. Если бы реакция начиналась нуклеофильной атакой Cl^- -иона, реакционноспособность которого в диметилформамиде, диметилацетамиде и N-метилпирролидоне значительно выше, чем в водных растворах, то скорость реакции в них была бы намного выше, чем в водной среде.

Различие в скоростях присоединения HCl , HBr , HI в водных растворах хлористой меди не противоречит электрофильному механизму, так как общеизвестно, что в ряду $HCl < HBr < HI$ сила кислоты возрастает, а сродство галогенов к протону понижается. Отметим также, что в апротонных растворителях, в противоположность водной среде, наибольшую скорость приобретает присоединение HCl , наименьшую— HI [14].

Вторая серия опытов заключалась в том, что вода в каталитическом растворе постепенно заменялась N-метилпирролидоном. С этой целью применялись крепкая соляная кислота и гидрохлорид N-метилпирролидона, содержащие 35% HCl , что позволяло поддерживать в каталитическом растворе практически постоянную концентрацию хлористого водорода. При постепенной замене в каталитическом растворе воды на N-метилпирролидон (диметилформамид, диметилацетамид) наблюдается прохождение кривой скорости реакции гидрохлорирования ацетилен через максимум, лежащий в области, соответствующей 25% N-МП и 75% H_2O (см. рис.).

Этот факт можно объяснить следующим образом. В солянокислой водной среде активность H^+ -ионов наибольшая. С заменой части воды на N-метилпирролидон вначале происходит повышение растворимости ацетилен в большей степени, чем понижение активности H^+ -ионов (так как воды еще много—75%), вследствие чего скорость реакции возрастает. Дальнейшее повышение доли N-метилпирролидона в растворе, хотя и приводит к повышению растворимости ацетилен, но с другой стороны, все больше и больше связывает H^+ -ионы, понижая их активность. А так как скорость гидрохлорирования ацетилен в конпрокаталитических растворах прямо пропорциональна квадрату концентрации H^+ -ионов и только первой степени от концентрации растворенного ацетилен, то в общем скорость реакции падает.

Имеются и другие данные, говорящие в пользу электрофильности реакции присоединения хлористого водорода к ацетилену. В частности, Больман [16], Петров [5,6] и другие [17] показывают, что с накоплением ацетиленовых связей в молекуле быстро возрастает скорость нуклеофильного и падает скорость электрофильного присоединения (в

частности, присоединения галогеноводородов) в растворах хлористой меди и в некаталитических средах. В действительности, например, ди-ацетилен гидрохлорируется намного медленнее, чем ацетилен, а тетра-ацетилен практически не гидрохлорируется. Присоединение воды к ацетиленам подчиняется той же закономерности. И весьма примечательно, что гидратации ацетилена приписывают электрофильный механизм [5, 17]. Шестаков [18] предполагает, что в случае гидрогалогенирования и гидратации ацетилена реакцию активируют одни и те же купрокомплексы (в отличие от димеризации).

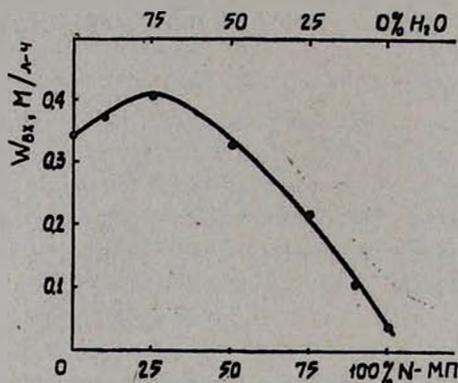


Рис.

Можно попытаться обобщить имеющийся материал по купроката-литическому присоединению галогеноводородов, воды, а также циани-стого водорода к ацетилену с точки зрения электрофильного механизма. Все перечисленные соединения (HCl, HBr, HI, HCN, HOH) имеют об-щий катион (H⁺); присоединение их к ацетилену катализируется одни-ми и теми же купрокомплексами. Считают, что купрохлорид не только образует комплексы с ацетиленом, но и повышает электрофильность галогеноводородов [6]. Поэтому можно предполагать, что к активиро-ванному ацетилену сперва присоединяется H⁺-ион с образованием од-ного и того же карбониевого иона (или иного промежуточного соедине-ния с избыточным положительным зарядом), к которому, в зависимости от проводимой реакции, присоединяется тот или иной анион— Cl⁻, Br⁻, J⁻, CN⁻ или OH⁻.

ՊԳՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԳԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՅՆՏԻԼԵՆԻ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԷԼԵԿՏՐՈՑԻԼ ՔՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ս. ՂԱԶԱԶՅԱՆ Ե Ի. Ի. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Ուսումնասիրված է պղնձի մոնոքլորիդի շրային և ապրոտոնային լուծիչ-ների լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ պղնձի մոնոքլորիդի շրային լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի արագությունը 3—4 անգամ ավելի բարձր է, քան ապրոտոնային լուծիչների (դիմեթիլֆորմամիդի, դիմեթիլացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի) լուծույթներում:

Բացատրված է պղնձի մոնոքլորիդի շրային լուծույթներում ռեակցիայի արագություն—ապրոտոնային լուծիչի կոնցենտրացիա կորի էքստրեմալ տեսքը:

Ելնելով փորձնական տվյալներից, արված է եզրակացություն, որ ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան էլեկտրաֆիլ բնույթ ունի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. «Мир», Москва, 1968, стр. 250—259.
2. У. Сондерс, Ионные реакции в алифатическом ряду, Изд. «Мир», Москва, 1967, стр. 24—56.
3. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», Москва, 1965, стр. 139, 400—402.
4. R. C. Fahey, Do Jae Lee, J. Am. Chem., Soc., 88, 5555 (1966).
5. А. А. Петров, ЖВХО, 7, 332 (1962).
6. Ю. И. Порфирьева, Л. А. Васильева, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 591 (1969).
7. Р. М. Флид, Изв. высш. уч. завед., Хим. и хим. технол., 2, 946 (1959).
8. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», Москва 1968, стр. 145.
9. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 112.
10. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
11. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 434 (1969).
12. Л. А. Гаспарян, Т. К. Манукян, С. С. Казазян, И. И. Оганесян, Арм. хим. ж., 24, 193 (1971).
13. А. С. Тарханян, Л. А. Гаспарян, С. С. Казазян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 523 (1969).
14. А. Дж. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963); Quart. Rev., 16, 163 (1962).
15. Р. R. Chand, B. R. Sreenathap, Indian J. Chem., 4, 382 (1966); Экспресс. информ., Пром орг. синтез, № 7, 33 (1967).
16. F. Voltau, Ber., 89, 1281 (1956).
17. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. хим., 32, 509 (1963).
18. Г. Шестаков, Канд. дисс., Москва, МИТХТ (1968).