

## КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБМЕНА ГАЛОГЕНА В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

А. Г. МУРАДЯН, И. М. МОРЛЯН, Н. М. БЕПЛЕРЯН и Ш. О. БАДНЯН

Ереванский завод химических  
 Ереванский государственный университет

Поступило 10.1.1975

Изучена кинетика каталитического обмена галогена в аллильных галогенидах в водных растворах. Установлено, что каталитической активностью обладают  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ . Катализаторы  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{1+}$ ,  $Zn^{2+}$  неактивны. Показано, что  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  в равной степени катализируют также и обратную реакцию:

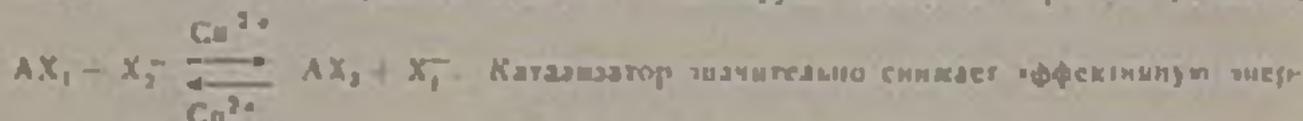


Рис. 4, б) и в) см. стр. 5

Рис. 4, б) и в) см. стр. 5

После сообщения Финкельштейна [1] относительно образования подстилок при взаимодействии соответствующих хлоридов и бромидов с подстилкой в литературе появилось большое число работ, посвященных выяснению реакционной способности галогенидов и зависимости от различных факторов — строения, реакционной среды, катализаторов и т. д. При систематическом изучении реакционной способности галогенидов пропаргильного и аллильного типа нас заинтересовало выяснение влияния различных электрофилов на реакции нуклеофильного замещения. С этой целью нами исследовалось поведение хлоридов меди в реакциях замещения в аллильных галогенидах. Было установлено, что одихлористая медь является хорошим катализатором обмена галогена в активированных галогенидах аллильного типа, протекающего в водных растворах галогеноводородов [2,3]. Несомненно, всестороннее изучение указанных реакции позволило бы разработать простой промышленный метод получения сравнительно дорогостоящих бромидов и водородов на основе доступного хлористого аллила. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма обмена галогена в этой реакции в простейшем отношении реакции. В ней рассматривается каталитическое превращение хлористого аллила в бромистый под действием активированных водных растворов бромистого водорода в присутствии хлорной меди.

### Методика эксперимента

Во всех опытах использовались органические вещества, предварительно высушенные хлористым кальцием и очищенные многократной ректификацией на дистилляционном аппарате типа ОВ-503 с эффективностью 30 теоретических тарелок. Исходные вещества имели следующие характеристики: т. кип. хлористого аллила 44,6°,  $n_D^{20}$  1,4152, бромистого аллила 70,0°,  $n_D^{20}$  1,4654 [4].

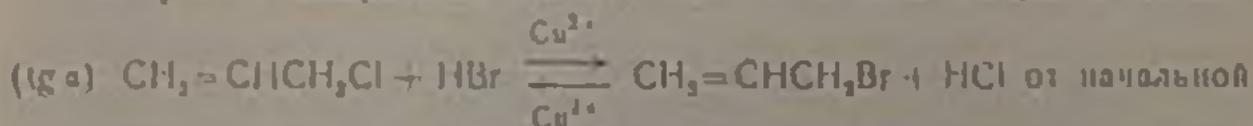
Хлорную медь использовали после кристаллизации из разбавленной соляной кислоты, многократной промывки ацетоном и сушки. Степень превращения хлористого аллила в бромистый (верхний слой) определяли рефрактометрически — сравнением с калибровочными кривыми зависимости коэффициента преломления от состава смеси над раствором бромистоводородной кислоты различных концентраций. Предварительными опытами устанавливалась скорость перемешивания, обеспечивающая проведение измерений в кинетической области (800 об/мин.) Зависимость скорости превращения реагентов от концентрации катализатора и галогеноводородных кислот определяли методом сравнения нулевых скоростей реакции, т. к. в системе устанавливалось равновесие.

### Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты показали, что  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  катализируют реакцию  $AX_1 + X_2^- \rightleftharpoons AX_2 + X_1^-$ . Для установления избирательного действия этих катионов на каталитическую активность проверялись также  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , которые в условиях эксперимента практически не оказывали влияния на скорость обмена. Исходя из этого, дальнейшие наши исследования велись в присутствии  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$ . В данном сообщении изложены только кинетические данные, полученные в присутствии  $Cu^{2+}$ .

С целью исключения возможности катализа линонами изучилось также влияние ионов  $Cl^-$  в присутствии добавок  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$  в большом интервале их начальных концентраций. Из полученных данных следует, что эти соли практически не влияют на скорость обмена.  $LiNO_3$  тоже оказался инертным. Таким образом, можно утверждать, что в изучаемом процессе солевой эффект отсутствует и суммарная скорость не определяется стадией, обусловленной взаимодействием двух заряженных частей.

На рис. 1 изображена зависимость начальной скорости обмена



концентрации катализатора при различных температурах, из которой следует, что

$$W_{\text{н(ката)}} = W_{\text{н(неката)}} + k_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 / (\text{HBr}, \text{HCl}) \quad (1)$$

Нетрудно убедиться в том, что скорость некатализируемого обмена отлична от нуля, а скорость катализируемого процесса первого порядка по катализатору. Обе составляющие скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 2), причем  $E_{\text{неката}} = 14,5$  и  $E_{\text{ката}} = 10,5$  ккал/моль.

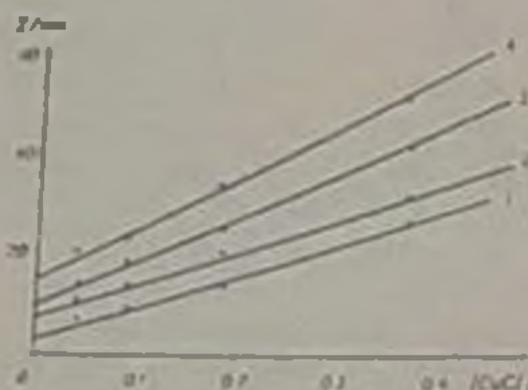


Рис. 1. Зависимость  $W_n$  от концентрации катализатора для прямой реакции: 1 — 17,2, 2 — 26, 3 — 30, 4 — 35°

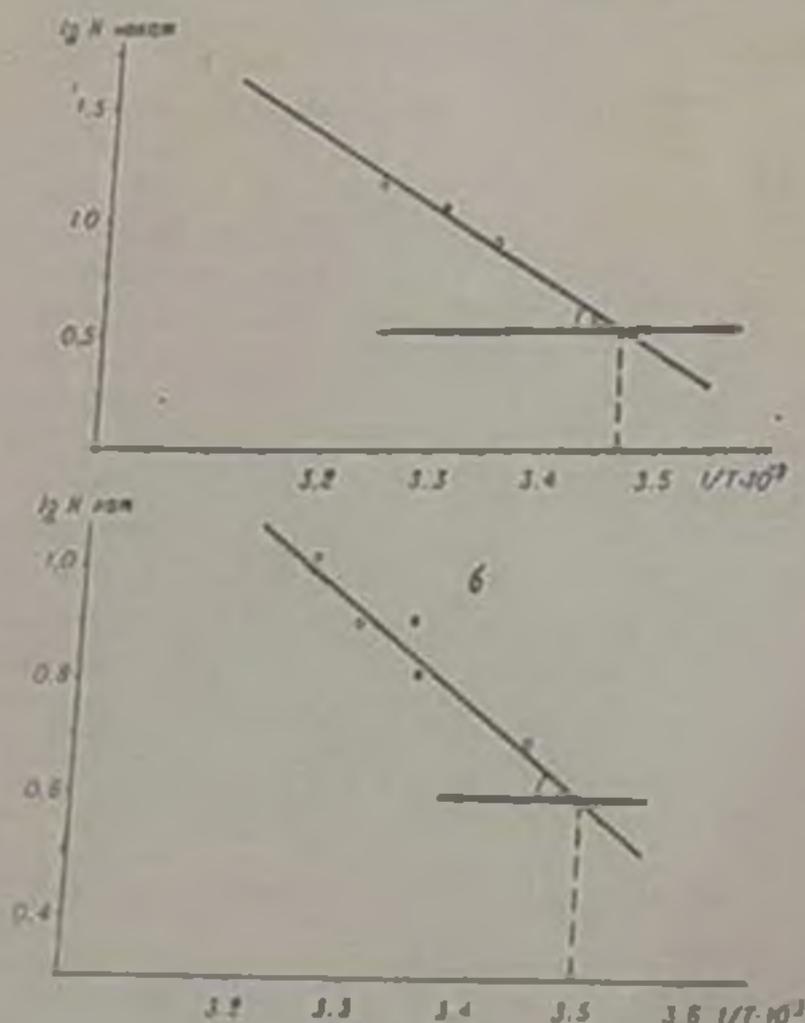


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости реакции от  $1/T$  для прямой реакции: а — некатализируемый процесс; б — катализируемый процесс.  $E = 7,3$  ккал/моль.

Для расшифровки уравнения (1) изучалось влияние концентраций реагентов ( $\text{HBr}$  и  $\text{ACl}$ ) на  $W_{\text{обм.}}$  и  $W_{\text{об.}}$ . В качестве примера на рис. 3 показана зависимость суммарной скорости  $[\text{HBr}]$  в билогарифмических координатах при различных температурах при условии  $[\text{HBr}] \gg [\text{CuCl}]$ . На основании полученных экспериментических данных можно вывести следующее уравнение для суммарной скорости обмена при  $\tau = 0$ .

$$W_{0(\tau=0)} = (k_{\text{обм.}} + k_{\text{об.}} [\text{Cu}^{2+}]_0) [\text{ACl}]_0 [\text{HBr}]_0^2 \quad (2)$$

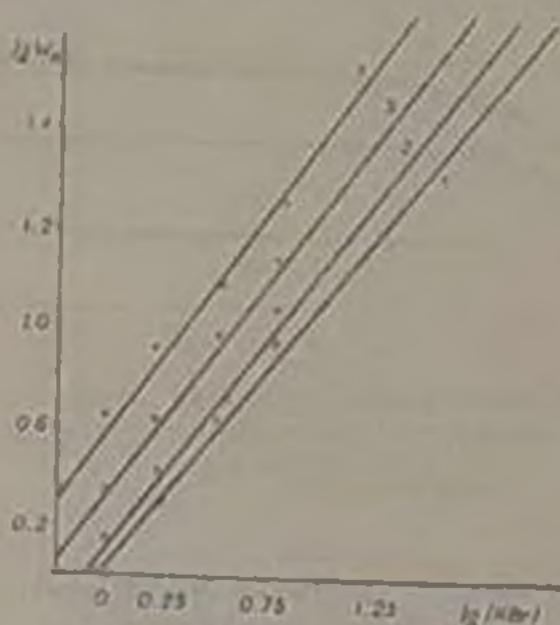


Рис. 3. Зависимость  $\lg W_0$  от  $\lg [\text{HBr}]$ :  
1 — 17,2; 2 — 26; 3 — 30; 4 — 35°

Из рис. 4 следует, что обменная реакция  $\text{AX} + \text{Br}^-$  обратима. Возникает вопрос: какова кинетика обратной реакции? Вопрос этот нами изучался аналогично. Оказалось, что суммарная скорость обратной реакции  $\text{ABr} + \text{Cl}^-$  при  $\tau = 0$  выражается уравнением

$$W_{0(\text{обм. об.})} = (k_{\text{обм.}} + k_{\text{об.}} [\text{Cu}^{2+}]_0) [\text{ABr}]_0 [\text{HCl}]_0 \quad (3)$$

причем  $E_{\text{обм.}} = 17,6$ ,  $E_{\text{об.}} = 10,0$  ккал/моль.

Таким образом,  $\text{Cu}^{2+}$  оказывает аналогичное действие как на  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , так и на  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ . По-видимому, это обусловлено тем, что  $\text{Cu}^{2+}$  активизирует аллилгалогениды, образуя л-комплексы по  $\text{C}=\text{C}$  связи аллильной группы, хотя в принципе не исключается образование комплекса между  $\text{Cu}^{2+}$  и атомом галогена в аллилгалогениде.

Равновесный характер обмена дает возможность детально изучить термодинамику процесса, что является предметом следующего сообщения.

\* Из-за ограниченной растворимости  $\text{AX}$  в воде не представлялось возможным определить порядок по  $\text{AX}$  по разбавному ряду, поэтому предварительно определялась растворимость  $\text{AX}$  в воде при различных температурах. Полученные данные согласуются с данными, приведенными в [6]. Порядок по  $\text{AB}$  нами не определялся.

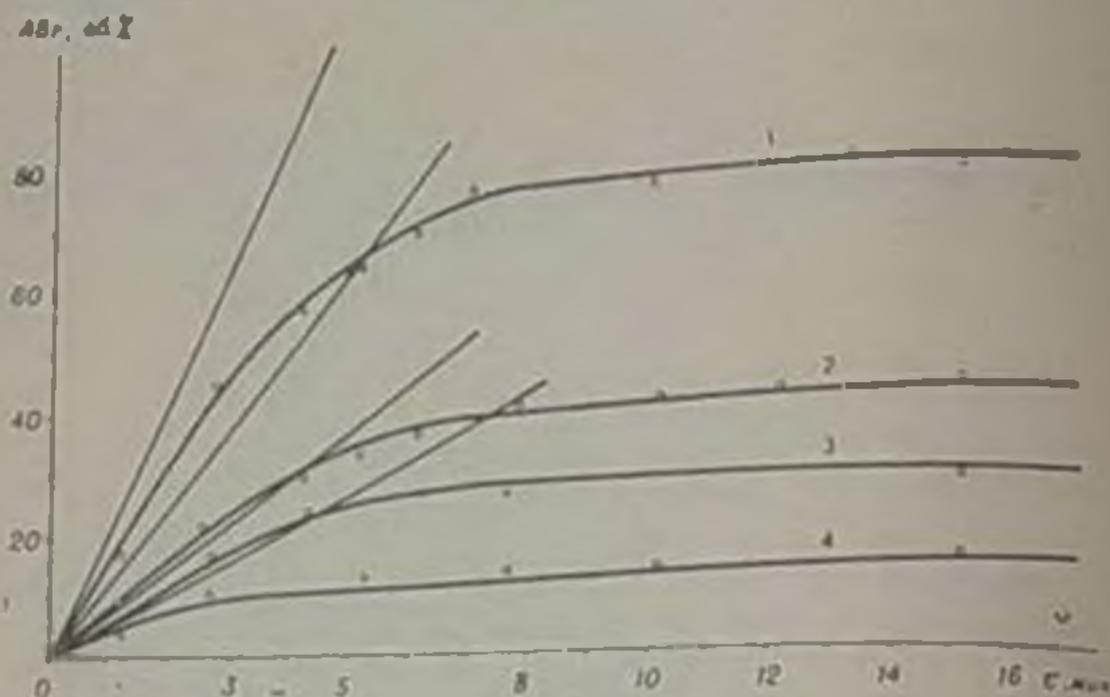
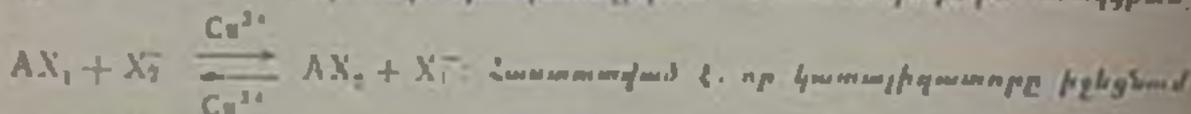


Рис. 4. Кинетические кривые вытеснения бромистого аллила при различных начальных концентрациях бромистого водородной кислоты: 1 — 7,15, 2 — 3,57, 3 — 1,78, 4 — 0,89 моля/л.

ԱՐԻԼԱԼՈՑԵՆՒՆԵՐՈՒՄ ԶԱՌԳԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻՎ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԻՆՎԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Ն. Պ. ՄԱՐԻՍՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԵՍԱՅԵՐՅԱՆ և Տ. Շ. ԲԱԾԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվում է ալիլհալոգենիդների ջրային լուծույթներում հալոգենի փոխանակման ուսկցիայի կինետիկան. Բացահայտված է, որ  $Cu^+$  և  $Cu^{2+}$  կատիոնները կատալիտիկ ակտիվություն են ցուցաբերում. իսկ  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  կատիոնները ակտիվ չեն 'Իտմում է, որ  $Cu^+$  և  $Cu^{2+}$  համատարապես կատալիզում են նաև հակադարձ ուսկցիան՝



THE KINETICS OF CATALYTIC EXCHANGE OF HALOGEN IN ALLYL HALOIDS

H. O. MOURADIAN, N. M. MORLIAN, N. M. BEYLERIAN and Sh. H. BADANIAN

The kinetics of catalytic halogen exchange in allyl haloids in water solutions has been studied.

It has been shown that  $Cu^+$  and  $Cu^{2+}$  ions act as catalysts, while  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Zn^{2+}$  ions are inactive

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Н. Pinkistatela, Dev., 42, 1528 (1910)
- 2 А. Г. Муромац II М. Моравя, С. М. Габриелли, Ш. О. Бодонац, ЖОрХ, 16, 1123 (1974)
- 3 А. Г. Муромац, С. М. Габриелли II М. Моравя, Акт сина СССР ЖОТТТ Гинац изборат № 27, 1972
- 4 Словарь ора сина. ИЛ, 1, 48 (1919)
- 5 Ю. А. Третьер, Р. М. Фабл, С. С. Словар ЖОрХ, 24, 478 (1964)