

**КИНЕТИКА ПРЯМОГО ЙОДИРОВАНИЯ
ФЛУОРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ-5
В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОАЗОТНОЙ СМЕСИ**

А. Н. НОВИКОВ, В. Т. СЛЮСАРЧУК

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Б. В. Троновым и А. Н. Новиковым [1—4] предложен способ прямого йодирования ароматических соединений в присутствии серноазотной смеси. Ими получены считавшиеся ранее труднодоступными, йодпроизводные ароматических соединений, содержащие различные функциональные группы в ядре. Способ прост, дешев, одностадийен, получает распространение. С целью дальнейшего его совершенствования следует изучить механизм реакции. Последнее невозможно без установления кинетических закономерностей реакции.

В статье излагаются результаты изучения кинетики реакции прямого йодирования флуоренкарбонической кислоты-5 в присутствии серноазотной смеси.

Экспериментальная часть

При изучении кинетики пользовались методом отбора проб. За скоростью реакции следили по изменению концентрации йода в пробе. Реакцию в пробе останавливали разбавлением ее водой в три раза. Йод из пробы извлекали экстрагированием четыреххлористым углеродом по отработанной методике. Определение концентрации йода в четыреххлористом углероде проводили по измеренному значению оптической плотности при помощи градуировочной кривой, построенной по серии эталонных растворов.

Частный порядок и константу скорости относительно йода (K') определяли методом подбора уравнения. Начальные количества исходных веществ: 25 мл, 0,05 моль/л уксуснокислого раствора йода, 25 мл 0,1 моль/л уксуснокислого раствора флуоренкарбонической кислоты = 5, 0,01 моля серной, 0,002 моля азотной кислот. Температура в термостате 45°C. Пробы отбирали через 30 мин. по 5 мл.

После разбавления йод из пробы экстрагировали двумя порциями четыреххлористого углерода по 10 мл каждая, сильно встряхивая в течение 2 минут. Экстракты переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, доливали четыреххлористым углеродом до метки и определяли оптическую плотность. Наблюдали хорошее совпадение экспериментальных результатов с уравнением первого порядка. На рис. 1 представлена зависимость $\ln \frac{a}{a-x}$ от времени. Численное значение K' определяли из кинетического уравнения в интегральной форме для первого порядка:

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt.$$

$K^T = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. В различные моменты времени значение K хорошо сохраняется. Но при изменении исходных концентраций наблюдалось непостоянство K^T . Следовательно, K^T зависит от соотношения исходных концентраций йода и серноазотной смеси. Чтобы исключить влияние других, участвующих в реакции компонентов, мы использовали метод избыточного разбавления Оствальда, взяв все реагенты, кроме йода, в значительном избытке. При этом оказалось возможным исключить из реакционной смеси серную кислоту. В избытке азотной кислоты

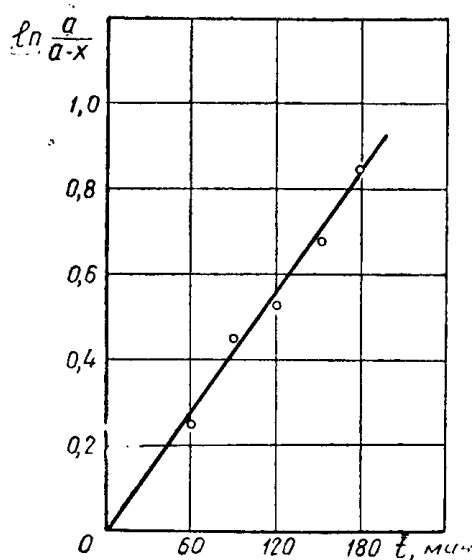


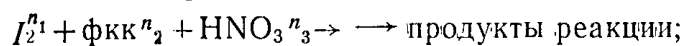
Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{a}{a-x}$ от времени

реакция протекала с удобоизмеримой скоростью. Для определения K использовали величину времени полупревращения ($\eta_{1/2}$). Для реакции первого порядка существует соотношение между $\eta_{1/2}$ и константой скорости

$$\eta_{1/2} = \frac{0,693}{K}. \quad (2)$$

Как видно из уравнения (2), $\eta_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации йода. Мы проводили опыты с различной начальной концентрацией йода: 0,02 моль/л, 0,01 моль/л, 0,015 моль/л. Из графика зависимости концентрации йода от времени (рис. 2) определили $\eta_{1/2}$ и по формуле (2) рассчитали $K^T = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Как видно из рис. 2, $\eta_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации йода. Это справедливо для реакции первого порядка.

Для определения зависимости скорости реакции от концентрации флуоренкарбоновой кислоты и азотной кислоты использовали метод изоляции. Применительно к изучаемой реакции можно написать:



фкк — флуоренкарбоновая кислота.

$$-\frac{dI_2}{dt} = \kappa [I_2]^{n_1} \cdot [\text{фкк}]^{n_2} \cdot [\text{HNO}_3]^{n_3}.$$

Когда

$$[\text{фкк}]_0 \gg [I_2]_0 \text{ и } [\text{HNO}_3]_0 \gg [I_2]_0,$$

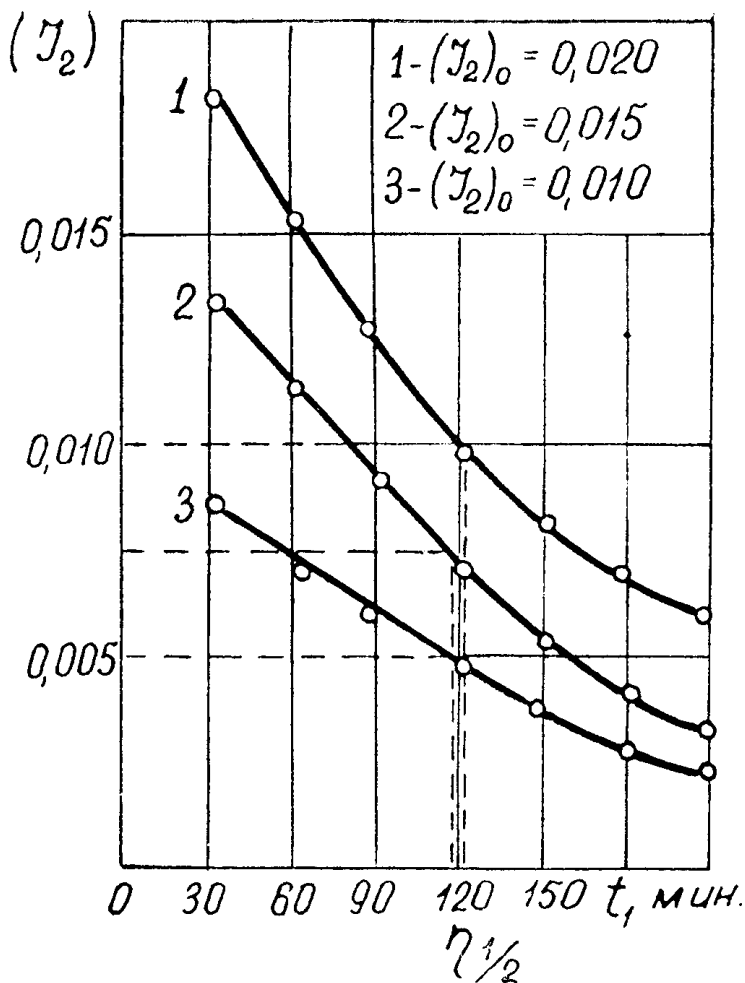


Рис. 2. Зависимость $\eta^{1/2}$ от начальной концентрации йода

тогда

$$-\frac{dI_2}{dt} = K_I [I_2]^{n_1}, \quad \text{где } K_I = K \cdot [\text{фкк}]_0^{n_2} \cdot [\text{HNO}_3]_0^{n_3}.$$

Логарифмирование последнего уравнения дает:

$$\lg K_I = \lg K + n_2 \lg [\text{фкк}]_0 + n_3 \lg [\text{HNO}_3]_0. \quad (3)$$

Нуль при скобках обозначает избыточную начальную концентрацию. Изменяя в широком интервале $[\text{фкк}]_0$, мы заметили постоянство $K_I = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. При всех значениях $[\text{фкк}]_0$, период полупревращения равен 120 минутам, т. е. скорость реакции в условиях этого метода не зависит от концентрации флуоренкарбоновой кислоты-5. Следовательно, порядок относительно флуоренкарбоновой кислоты нулевой, и в уравнении (3) исключается влияние члена $n_2 \ln [\text{фкк}]_0$, тогда:

$$\lg K_I = \lg K + n_3 \lg [\text{HNO}_3]_0. \quad (4)$$

На графике зависимости $\lg K_I$ от $\lg [\text{HNO}_3]_0$ (рис. 3) наклон экспериментальной кривой к оси абсцисс равен n_3 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат — $\lg K$, где K — константа скорости реакции. По данным графической зависимости $n_3 = 1,75$; $\lg K = -2$.

Скорость реакции не зависит от концентрации ароматического соединения, т. е. лимитирующая стадия процесса такова, что ароматическое соединение в ней не участвует:

$$v = K [I_2] \cdot [\text{HNO}_3]^{1,75}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что лимитирующая стадия включает взаимодействие йода и азотной кислоты с образованием йодирующего агента.

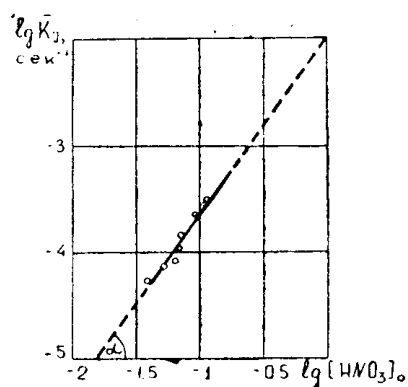


Рис. 3. Зависимость $\lg K_1$ от $\lg [\text{HNO}_3]_0$

Выводы

1. Определены частные порядки реакции прямого йодирования флуоренкарбоновой-5 кислоты относительно йода (первый), флуоренкарбоновой кислоты (нулевой) и азотной кислоты (1,75).

2. Выведено кинетическое уравнение, согласно которому лимитирующая стадия процесса описывается кинетическим уравнением:

$$v = K[\text{I}_2] \cdot [\text{HNO}_3]^{1,75}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. Изв. ВШ, 3, 872, (1960).
2. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. Авт. свид. 162518, бюлл. изобр. 10, (1964).
3. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. ЖВХО им. Менделеева, 7, 234, (1962).
4. В. Т. Слюсарчук, А. Н. Новиков. ЖОрХ, 3, 7, 1323, (1967).