

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРЯМОГО ЙОДИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УКСУСНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

А. М. СЕДОВ, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена методическим семинаром ХТФ)

С использованием реакции прямого йодирования органических веществ в присутствии серноазотной смеси в настоящее время синтезировано немало как йод-, так и йоднитропроизводных ароматических соединений [1—3].

Однако вопросам количественной характеристики этого процесса, т. е. определению константы скорости реакции, частных порядков, энергии активации, а также получению информации о механизме изучаемой реакции до сих пор почти не уделялось внимания. С этой целью и выполнялась данная работа.

Методика кинетических опытов

Для кинетических исследований был выбран бензол, так как при его монойодировании побочные процессы отсутствуют.

Препараты: бензол криоскопический; йод использовали марки «чистый», дважды возогнаный; кислоты — уксусную ледяную «х. ч.», серную d 1,83, азотную d 1,4. Готовили растворы йода в уксусной кислоте. Составные части реакционной смеси выдерживали в термостате до принятия нужной температуры в течение 30 мин, затем быстро сливали. В момент сливания пускался в ход секундомер. Реакцию проводили в сосудах с шлифованными пробками. За скоростью процесса следили по изменению концентрации йода в смеси. Через определенный промежуток времени брали пробы по 5 мл и разбавляли водой в 4 раза. При таком разбавлении реакция йодирования полностью прекращается. Йод из пробы извлекали экстрагированием двумя порциями CCl_4 по 11 мл

каждая, сильно встряхивая в течение 2 мин. Экстракты переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, доливали CCl_4 до метки и перемешивали. Определение концентрации йода в растворе CCl_4 проводили по измеренному значению оптической плотности при помощи калибровочного графика, построенного по серии эталонных растворов на ФЭКН-57.

Таким образом, экспериментальные данные кинетических исследований представляют значения концентраций йода в разные моменты времени по ходу реакции.

Определение константы скорости K_j и порядка реакции относительно йода

Использовали метод изолирования Оствальда [4]. Были взяты следующие количества исходных веществ: 50 мл 0,020 моль/л уксуснокислого раствора йода, 0,02 моля бензола (20-кратный избыток по отношению к количеству йода), 1,3 мл HNO_3 (20-кратный избыток) и 2,6 мл H_2SO_4 (45-кратный избыток). Температура в термостате 20°C . Пробы по 5 мл брали через 30 мин. Результаты представлены на рис. 1. Все точки лежат на прямой, проходящей через нуль. Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных результатов уравнению первого порядка [5].

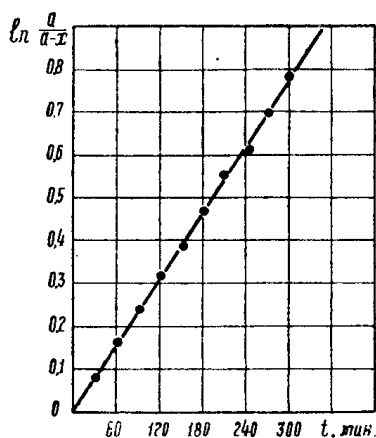


Рис. 1. График для определения порядка реакции относительно йода

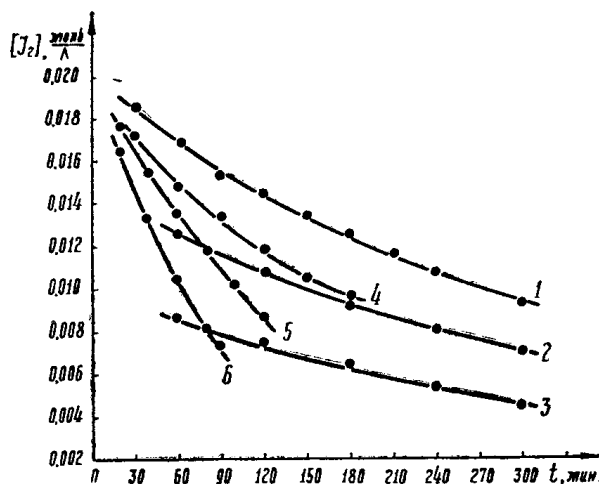


Рис. 2. График для определения периода полупревращения йода ($t_{1/2}$). Кривая 1 — $[\text{J}_2]_0 = 0,020$ моль/л, 20°C ; кривая 2 — $[\text{J}_2]_0 = 0,015$ моль/л, 20°C ; кривая 3 — $[\text{J}_2]_0 = 0,010$ моль/л, 20°C ; кривая 4 — $[\text{J}_2]_0 = 0,020$ моль/л, 25°C ; кривая 5 — $[\text{J}_2]_0 = 0,020$ моль/л, 30°C ; кривая 6 — $[\text{J}_2]_0 = 0,020$ моль/л, 35°C

$$\ln \frac{a}{a-x} = K \cdot t. \quad (1)$$

K_j определили по периоду полупревращения $t_{1/2}$ [6].

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

Брали различные начальные концентрации йода (0,020 моль/л, 0,015 моль/л, 0,010 моль/л. Из графика (рис. 2) нашли $t_{1/2}$ и по уравнению (2) рассчитали K_j , которая оказалась равной $2,57 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ($t_{1/2} = 270 \text{ мин}$).

Определение порядка реакции относительно бензола.

При $[I_2]_0 = 0,020$ моль/л, $[HNO_3] = 20[I_2]_0$, $[H_2SO_4] = 45[I_2]_0$ брали 20—50 кратный избыток бензола. При всех значениях $[C_2H_6]_0$ период полупревращения йода равен 270 мин; значит, скорость реакции в этих условиях не зависит от концентрации бензола, следовательно, экспериментально определен нулевой порядок реакции относительно бензола.

Мы проследили также влияние различных количеств азотной и серной кислот на константу скорости реакции. При увеличении количества азотной кислоты наблюдается снижение K_1 (при 20° С и 60-кратном избытке HNO_3 $K_1 = 1,95 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹), серная кислота значительно увеличивает K_1 (при 20° С и 80-кратном избытке H_2SO_4 $K_1 = 1,12 \cdot 10^{-2}$ мин.⁻¹).

Определение энергии активации

Энергию активации рассчитали по уравнению Аррениуса [4].

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (3)$$

$K_{T_1} = K_j$ при 20° С равна $2,57 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹ = $4,28 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹, $K_{T_2} = K_j$ при 30° С, вычисленная по уравнению (2), имеет значение $6,79 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹ = $11,3 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ ($t_{1/2} = 102$ мин, рис. 2).

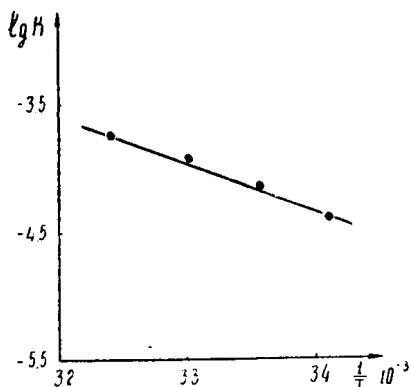


Рис. 3. Графическое определение энергии активации.

Подставляя значения K_j в уравнение (3), нашли $E = 17,12$ ккал/моль. Энергию активации определили и графически, для чего рассчитали K_j еще при двух температурах. K_j при 25° С равна $4,22 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹ = $7,04 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ ($t_{1/2} = 164$ мин, рис. 2); K_j при 35° С — $10,81 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹ = $18,05 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ ($t_{1/2} = 64$ мин, рис. 2). С использованием графика (рис. 3) энергию активации вычислили по формуле [7]:

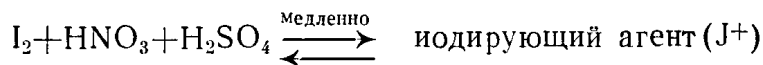
$$E = 4,57 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot \varepsilon,$$

где ε — масштабный коэффициент, равный $(1 : 0,1 \cdot 10^{-3}) : (1 : 1) = 10^4$.

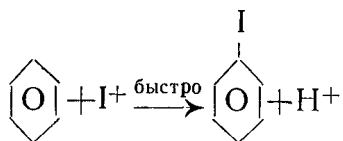
$$E = 4,57 \cdot 0,3739 \cdot 10^4 = 17,08 \text{ ккал/моль.}$$

Обсуждение результатов

На основании результатов по кинетике йодирования бензола можно сделать заключение, что лимитирующей стадией изучаемой реакции является взаимодействие йода и серноазотной смеси, так как константа скорости зависит от их количеств и не зависит от концентрации бензола.



Вероятно, поляризованный в среде уксусной кислоты йод реагирует с нитроний-катионом, о чем может свидетельствовать также полученная величина энергии активации. В стадии электрофильной атаки бензольного кольца



возможно образование промежуточных π - и σ -комплексов.

Выводы

1. Изучена кинетика йодирования бензола в присутствии серно-азотной смеси: определена константа скорости K_j , порядок реакции относительно йода, бензола, энергия активации.
2. Высказаны соображения о вероятном механизме изучаемой реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Новиков. ЖОХ, 24, 655, 1954; ЖОХ, 29, 58, 1959.
2. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. — «Изв. вузов», сер. хим. и хим. технол., 3, 872, 1960.
3. В. Т. Слюсарчук, А. Н. Новиков. ЖОрХ, 7, 1323, 1967.
4. Практикум по физической химии под редакцией С. В. Горбачева. Изд. ВШ., стр. 447, 454, 1963.
5. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. «Мир», 1966, стр. 18.
6. К. Б. Яцимирский. Кинетические методы анализа, 2-е изд., Химия, М., 1967, стр. 17.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Изд. ВШ., М., 1962, стр. 49.