

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

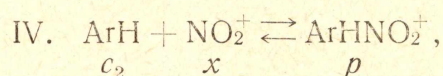
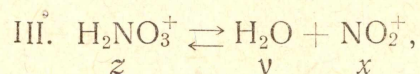
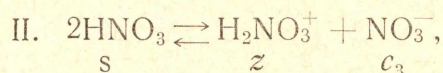
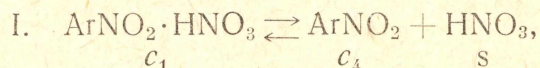
А. Г. СТРОМБЕРГ, Х. А. ЛЕЛЬЧУК

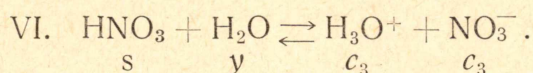
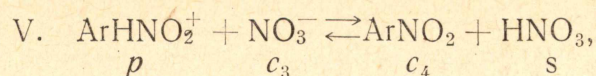
Одним из нас [1, 2] были проведены кинетические исследования процесса нитрования ароматических соединений — бензола, толуола, иодбензола, бромбензола и хлорбензола 100%-ной азотной кислотой в нитробензольном растворе при 20°C. 100%-ная азотная кислота была получена нами по методу, разработанному Мищенко [3], путем многократной перегонки смеси азотной кислоты (уд. веса 1,40) с серной кислотой (уд. веса 1,84) при остаточном давлении в 25—30 мм рт. ст. и температуре 25—40°C.

Проведенные нами расчеты по определению порядка реакции нитрования на основании указанных выше опытных данных привели к неправдоподобно высоким значениям порядка реакции (от 6 до 10); при этом порядок реакции менялся с течением времени. Эти результаты указывают на сложность механизма процесса нитрования, т. е. на протекание процесса по стадиям.

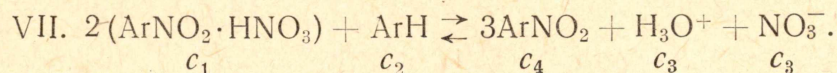
Известно, что только в редких случаях удается определить опытным путем состав промежуточных неустойчивых соединений и однозначно установить механизм протекания реакции по стадиям. В большинстве случаев приходится на основании теоретических соображений и косвенных опытных данных предполагать наиболее вероятный механизм процесса и затем сравнивать полученные кинетические уравнения с опытными данными [4].

Ниже приводится наиболее вероятный механизм протекания по стадиям реакции нитрования бензола азотной кислотой в нитробензольном растворе (буквы под формулами химических соединений обозначают концентрации реагирующих веществ в момент времени t):





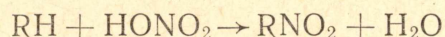
Суммарная реакция



Первая стадия включена нами в общий механизм нитрования в связи с тем, что из данных кинетического исследования выше указанных систем, а также данных для системы нитробензол — азотная кислота, для которой были проведены как кинетические исследования, так и исследования другими методами физико-химического анализа [1, 2], следует, что нитробензол комплексно присоединяет азотную кислоту и этим ее дезактивирует. В частности, на образование этого комплексного соединения указывает такой опытный факт. Процесс нитрования чистого бензола или толуола 100%-ной азотной кислотой протекает при комнатной температуре чрезвычайно бурно. Но в смеси бензол — азотная кислота — нитробензол с мольным соотношением соответственно 1:1:2 процесс нитрования протекает в течение нескольких суток и не до конца [2].

Вторая и третья стадии включены нами в связи с тем, что многочисленными работами, проведенными как советскими, так и зарубежными учеными, доказано, что нитрующим агентом при нитровании ароматических соединений азотной кислотой или нитрующими смесями является катион нитрония [5-7].

Четвертая и пятая стадии включены в связи с тем, что простая схема обменного разложения



уже давно заменена более сложными схемами.

В общей форме мысль о том, что первой стадией процесса замещения является образование продукта присоединения, была высказана еще Кекуле. Позднее по этому вопросу было высказано много теорий на основании опытных данных [5, стр. 68—80; 8], подтверждающих четвертую и пятую стадии. Шестая стадия нами включена в связи с тем, что по мере протекания процесса нитрования и образования нитроний-катиона накапливается вода, в присутствии которой будет происходить диссоциация азотной кислоты.

Следует отметить, что в изученных тройных системах: бензол (или его галогенопроизводные) — азотная кислота — нитробензол при мольном соотношении 1:1:2 не происходит образования в заметных количествах динитробензола. На это указывают как литературные [9—13], так и наши опытные данные. При смешении азотной кислоты и нитробензола при 20°C в соотношении 1:2 реакция образования динитробензола протекает чрезвычайно медленно, и через 10 часов прореагировало около 1—2% (мольных) взятой азотной кислоты.

Как известно, при протекании реакции по стадиям общая скорость реакции и ее кинетическое уравнение определяются лимитирующей стадией процесса. Предполагая, что каждая из приведенных стадий может быть лимитирующей, нами выведены уравнения для скорости реакции с учетом как прямой, так и обратной реакции; при этом другие стадии реакции считаются практически равновесными.

Легко видеть, что для всех лимитирующих стадий получаются идентичные выражения, которые различаются только видом функции $f(c)$ и значением константы (const):

$$\lg v = \text{const} + \lg p; \quad (1)$$

$$p = f(c) \left[K \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2 c_4} - 1 \right]; \quad (2)$$

$$K = \frac{(c_4^\infty)^3 (c_3^\infty)^2}{(c_1^\infty)^2 (c_2^\infty)}; \quad (3)$$

где $c_1^\infty, c_2^\infty, c_3^\infty, c_4^\infty$ — концентрации реагирующих веществ после прекращения реакции (при $t \rightarrow \infty$)¹⁾.

Для тройной смеси азотная кислота-бензол-нитробензол функции $f(c)$ для разных лимитирующих стадий даются выражениями:

стадия:	I	II	III	IV	V	VI
$f(c)$:	$\frac{c_4^{3/2} c_3}{c_2^{1/2}}$	$\frac{c_3^2 c_4}{c_2}$	$\frac{c_4 c_3}{c_2}$	$\frac{c_1}{c_3}$	c_1	c_3^2

Концентрации c_1, c_2, c_3 , и c_4 реагирующих веществ в уравнении суммарной реакции (VII) связаны с начальными аналитическими концентрациями бензола ($\bar{c}_2^0$), азотной кислоты ($\bar{c}_1^0$) и нитробензола ($\bar{c}_4^0$) и аналитической концентрации ($\bar{c}_1$) азотной кислоты в данный момент времени (определенной титрованием баритовой водой) следующими соотношениями:

$$c_1 = 2\bar{c}_1 - \bar{c}_1^0; \quad c_2 = \bar{c}_2^0 - \bar{c}_1^0 + \bar{c}_1;$$

$$c_3 = \bar{c}_1^0 - \bar{c}_1; \quad c_4 = 3(\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) + 0,5\bar{c}_4^0.$$

Поясним вывод уравнений (1) и (2) для случая, когда стадия III является лимитирующей, при этом

$$V_{III} = \vec{k}_3 z - \vec{k}_3 x y. \quad (a)$$

Остальные пять стадий считаем практически равновесными и получаем для них

$$K_I = \frac{c_4^2 s^2}{c_1^2}; \quad K_{II} = \frac{c_3 z}{s^2}; \quad K_{IV} = \frac{p}{c_2 x}; \quad K_V = \frac{c_4 s}{c_3 p}; \quad K_{VI} = \frac{c_3^2}{s y}. \quad (б)$$

Из (a) и (б) получаем искомое выражение (1).

При этом

$$K = K_I K_{II} K_{III} K_{IV} K_V K_{VI}. \quad (в)$$

Аналогичным путем получаем выражения для скорости реакции, когда лимитирующими предполагаются другие стадии реакции.

Для тройной смеси азотная кислота — хлорбензол (или бромбензол)-нитробензол константы K и функции $f(c)$ для разных лимитирующих стадий даются выражениями

$$K = \frac{(c_5^\infty) (c_3^\infty)^2 (c_4^\infty)^2}{(c_1^\infty)^2 (c_2^\infty)}; \quad (4)$$

¹⁾ Уравнение (2) для первой стадии для системы с бензолом имеет следующее выражение:

а с галогенопроизводными бензола:

$$p = f(c) \left[K^{1/2} \frac{c_1 c_2^{1/2}}{c_3 c_4^{1/2}} - 1 \right],$$

$$p = f(c) \left[K^{1/2} \frac{c_1 c_2^{1/2}}{c_3 c_4 c_5^{1/2}} - 1 \right].$$

(c_4^8 — концентрация свободного нитробензола, не связанного в комплексе с азотной кислотой после прекращения реакции).

$$\text{Стадия:} \quad \begin{array}{cccccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} & \text{VI} \\ f(c): & \frac{c_3 c_4 c_5^{1/2}}{c_2^{1/2}} & \frac{c_3^2 c_5}{c_2} & \frac{c_3 c_5}{c_2} & \frac{c_1 c_5}{c_3 c_4} & \frac{c_1 c_5}{c_4} c_3^2 \end{array}$$

Различие выражений для констант K и функций $f(c)$ в тройных системах с участием бензола и с участием галогенопроизводных бензола связано с тем, что в первом случае продукт нитрования (нитробензол) оказывается идентичным с растворителем (нитробензол).

Концентрации реагирующих веществ c_1, c_2, c_3, c_4 и c_5 — связаны в этом случае с аналитическими концентрациями следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} c_1 &= 2\bar{c}_1 - \bar{c}_1^0; & c_2 &= \bar{c}_2^0 - \bar{c}_1^0 + \bar{c}_1; \\ c_3 &= c_5 = \bar{c}_1^0 - \bar{c}_1; & c_4 &= 2(\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) + 0,5\bar{c}_4^0. \end{aligned}$$

($\bar{c}_1^0$ и $\bar{c}_2^0, \bar{c}_4^0$ — начальные аналитические концентрации соответственно азотной кислоты, хлор- или бромбензола и нитробензола).

Из уравнения (1) следует, что если принятая лимитирующая стадия соответствует действительности, то в координатах $\lg v$ и $\lg p$ должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом, равным единице. Если же принятый механизм реакции не соответствует действительности, то, вообще говоря, может получиться кривая линия или прямая с угловым коэффициентом, отличным от единицы.

Для определения значений скорости реакции v для различных промежутков времени строился график в координатах: количество израсходованной аналитически определенной азотной кислоты в молях на литр и время и графическим путем определялись значения угловых коэффициентов касательных к различным точкам кривой. Далее строился график в координатах скорость реакции и время и графическим путем определялись усредненные значения скорости для разных промежутков времени.

Для подсчета значений функций p в формуле (2) нами вычислены по опытным данным концентрации c_1, c_2, c_3, c_4 и значения константы K (см. формулы (3) и (4)).

В табл. 1 приведены значения скорости реакции и концентрации азотной кислоты в разные промежутки времени для всех исследованных систем при 20°C. Мольное соотношение в начальный момент времени в тройных системах бензол (хлорбензол, бромбензол), азотная кислота и нитробензол равна 1 : 1 : 2.

По полученным значениям $\lg v$ и $\lg p$ построены графики. В качестве примера приводим график (рис. 1) для системы бромбензол — азотная кислота — нитробензол. Прямые I-VI построены по опытным данным в предположении, что соответственно стадии I-VI являются лимитирующими. Для других изученных систем графики получают аналогичными и отличаются только значениями угловых коэффициентов.

Значения угловых коэффициентов прямых для всех изученных систем приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что для всех систем прямые линии с угловым коэффициентом, равным единице, получены для третьей стадии. Для шестой стадии во всех изученных системах угловые коэффициенты также равны или близки к единице. Для остальных стадий прямые проходят под разными углами и значения угловых коэффициентов сильно отличаются от единицы. На основе этих опытных данных и

формулы (1) мы делаем вывод, что лимитирующей стадией реакции нитрования во всех изученных системах является третья стадия, т. е. стадия образования катиона нитрония. Шестая стадия не может

Таблица 1

Скорость реакции нитрования v моль/л час и концентрации c_1 моль/л азотной кислоты в разные промежутки времени при 20°C для трех тройных систем (1:1:2)

Время в часах	$\text{C}_6\text{H}_6\text{—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
	v	c_1	v	c_1	v	c_1
0,00	—	2,99	—	2,85	—	2,88
0,25	0,340	2,45	0,320	2,42	0,340	2,41
0,45	0,225	2,20	0,200	2,21	0,200	2,19
1,0	0,150	2,09	0,115	2,11	0,126	2,09
2,0	0,088	1,85	0,080	1,86	0,080	1,89
4,0	0,050	1,56	0,044	1,69	0,041	1,65
6,0	0,034	1,39	0,029	1,53	0,030	1,52
10,0	0,020	1,16	0,014	1,39	0,020	1,39
∞	—	0,39	—	0,59	—	0,78

быть лимитирующей, так как процессы диссоциации молекул минеральных кислот в воде протекают очень быстро.

Таблица 2

Значения угловых коэффициентов прямых на графиках в координатах $\lg v$ и $\lg p$ (1) и (2) для реакции нитрования бензола и его производных при 20°C

Лимитирующая стадия	$\text{C}_6\text{H}_6\text{—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (I вар.)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl—}$ $\text{—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br—}$ $\text{—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{—HNO}_3\text{—}$ $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (II вар.)
I	3,1	3,0	4,0	—
II	1,4	1,7	1,8	1,8
III	1,0	1,0	1,0	1,0
IV	0,44	0,47	0,44	0,48
V	0,45	0,50	0,53	0,58
VI	1,0	0,9	1,0	1,50

Боннер, Боулер и Вильямс [14] определяли скорость нитрования нитробензола и пентадейтеронитробензола в присутствии серной кислоты. Ими доказано, что разрыв связи C—H не является ступенью, определяющей скорость нитрования ароматического соединения. Отсюда в согласии с нашими данными следует, что четвертая стадия не может быть лимитирующей.

Нами был составлен другой возможный вариант механизма процесса нитрования бензола в нитробензольном растворе. Было исключено образование комплекса нитробензола с азотной кислотой (первая стадия). Основные кинетические уравнения были выведены таким же путем, как указано выше, и построены графики в координатах $\lg v$ и $\lg p$ значения угловых коэффициентов приведены в табл. 2, столбец 5.

В этом случае лимитирующей стадией также оказалась стадия образования катиона нитрония.

Следует отметить, что получаемое в процессе нитрования нитропроизводное не дает в условиях проведения опытов обратно исходное ароматическое соединение и азотную кислоту, т. е. реакция в целом, а следовательно, одна или несколько стадий процесса нитрования являются необратимыми.

При математическом анализе лимитирующей стадии все шесть рассматриваемых стадий для простоты принимались обратимыми. Однако из расчетов следует, что скоростью обратного процесса на участке кине-

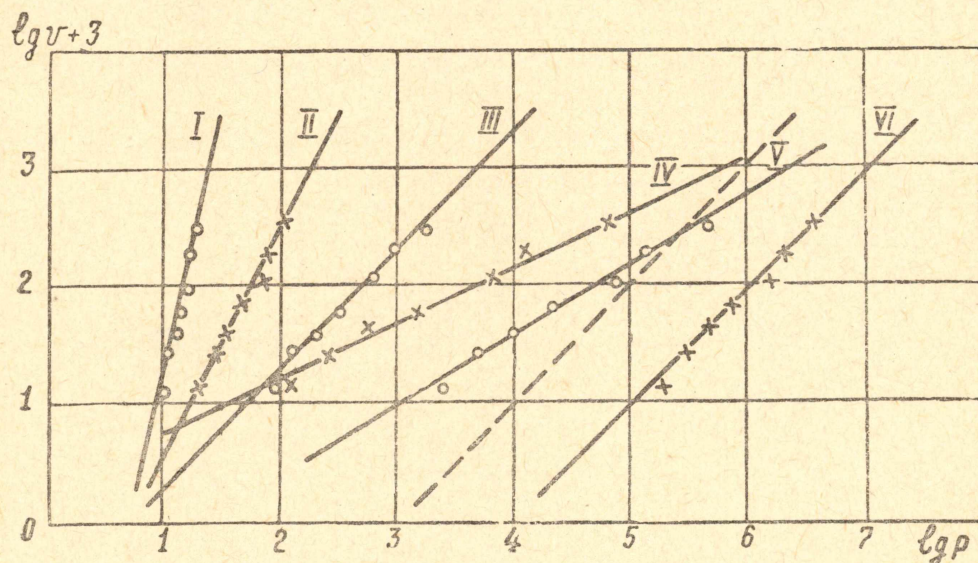


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости (v) реакции от логарифма функции концентраций (p) реагирующих веществ (см. формулу 2) для тройной системы: азотная кислота (100%-ная)-бромбензол-нитробензол. Прямые сдвинуты соответственно вправо по оси абсцисс: II на 0,5, III на 1,0, IV на 1,0, V на 2,5, VI на 4 единицы $\lg p$. Угловой коэффициент пунктирной линии на графике соответствует теоретическому значению единицы в соответствии с формулой (1).

тической кривой, использованном для построения графика, можно практически пренебречь, так как для расчетов принимались данные для первых десяти часов протекания реакции, когда скорость обратной реакции незначительна.

Проведенные расчеты для каждой стадии показали, что процесс лимитируется стадией образования катиона нитрония (3 стадия). Эта ионная реакция, конечно, является обратимой. Следовательно, необратимость процесса в целом можно объяснить тем, что одна из стадий с участием органических соединений (IV или V стадия) протекает достаточно быстро, но является необратимой.

Выводы

1. Для наиболее обоснованного механизма протекания реакции нитрования по стадиям выведены кинетические уравнения для возможных лимитирующих стадий процесса. Эти уравнения приведены к такому виду, что график, построенный по опытным кинетическим данным в выбранных координатах, должен выражаться прямой линией с угловым коэффициентом, равным единице.

2. На основании опытных кинетических данных с помощью выведенных уравнений сделаны численные расчеты для разных возможных

лимитирующих стадий для трех тройных систем. Показано, что во всех случаях, в условиях отсутствия избытка азотной кислоты, наиболее вероятной лимитирующей стадией процесса является реакция образования катиона нитрония, что соответствует взглядам, наиболее принятым в современной литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, Х. А. Лельчук. Изв. Томского политехнического ин-та, III, 6, 1961.
 2. Х. А. Лельчук, Б. В. Тронов. Изв. Томского политехнического ин-та, III, 12, 1961.
 3. К. П. Мищенко. Ж. Прикладной химии, II, 5, 521, 1929.
 4. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во Московского ун-та, 235, 1961.
 5. А. В. Топчиев. Нитрование углеводов и других органических соединений. Изд-во АН СССР, 122, 1949.
 6. А. И. Титов. Успехи химии, 27, 845, 1958.
 7. К. К. Ингольд. Механизм реакции и строение органических соединений. Изд-во ИЛ, 227, 1959.
 8. H. Zollinger. Experientia. 12, 165, 1956.
 9. Deville, Ann. chim et phys., 3, 187.
 10. Бейльштейн, Курбатов, Ann. 155, 1.
 11. Witt, Noelting. Ber. 18, 1337.
 12. A. Hollemann. J. Chem. Soc., Abstr., 17, 1909.
 13. A. Hollemann. Chem. Rev., 1, 187, 1925.
 14. T. Bonner, F. Bowyer, G. Williams. J. Chem. Soc., 2650, 1953.
-