

КИНЕТИКА БЫСТРОЙ СТАДИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ГУТТАПЕРЧИ

Кренцель Л. Б., Семенихина И. В., Литманович А. Д.

Недавно [1] методом остановленной струи впервые исследовали кинетику быстрой стадии хлорирования НК (цис-изомера ПИ) в CCl_4 при комнатной температуре. Было обнаружено, что хлорирование идет с автоускорением (ускоряется продуктом HCl); реакция имеет первый порядок по Cl_2 , HCl и исходным звеньям НК; рассмотрен механизм этой стадии; определены константы скорости некаталитического и катализируемого HCl хлорирования. В литературе [2] имеются данные о том, что быстрые стадии хлорирования НК и транс-изомера ПИ — гуттаперчи протекают аналогично. Однако поскольку кинетику хлорирования этих полимеров ранее не изучали, никаких количественных сопоставлений, естественно, не могло быть сделано.

В настоящей работе исследована быстрая стадия хлорирования (до введения одного атома Cl на звено — 1 Cl/C_5) гуттаперчи и модельного соединения — транс-гексамиера изопрена (сквалена).

Хлорирование проводили молекулярным хлором в растворе в CCl_4 при комнатной температуре на установке остановленной струи, подобной описанной в работе [3].

Натуральную гуттаперчу очищали от смол и других примесей экстрагированием в сосуде Сокслета ацетоном в токе аргона в течение 12–14 ч, трехкратным пересаждением экстрагированного полимера из бензольного раствора в метанол (бензольный раствор предварительно пропускали через стеклянный пористый фильтр для очистки от взвешенных частиц) с последующей сушкой в вакууме. Эффективность очистки контролировали ИК-спектрометрически. Работу с очищенными образцами всегда проводили в токе аргона.

Хлор чистили от влаги и следов HCl пропусканием через концентрированную H_2SO_4 и систему с CaO и P_2O_5 [4].

Сквален фирмы «Schuchardt» перед опытами перегоняли. CCl_4 и другие растворители очищали согласно [5].

Все кинетические опыты проводили по методике, подробно описанной в работе [1].

Как показали кинетические измерения, хлорирование гуттаперчи до введения 1 Cl/C_5 , как и хлорирование НК, протекает чрезвычайно быстро. Характерные времена для этой стадии составляют $\sim 10^{-1}$ с при концентрациях реагентов $\sim 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Кинетические закономерности хлорирования для гуттаперчи оказались такими же, как и для НК; реакция идет с автоускорением, порядки реакций по реагентам первые.

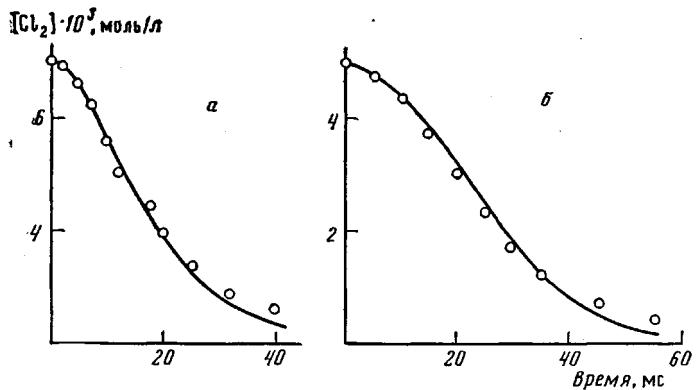
Сквален хлорировали в тех же условиях, что и гуттаперчу. И в этом случае скорость хлорирования имеет первые порядки по реагентам, а характерные времена реакции близки к таковым для гуттаперчи. Типичные кинетические кривые хлорирования гуттаперчи и сквалена приведены на рисунке. Кинетика реакции описывается уравнением [1]

$$d(\text{Cl}_2)/dt = k_1(\text{HR})(\text{Cl}_2) + k_2(\text{HR})(\text{Cl}_2)(\text{HCl}),$$

где HR — незамещенные звенья гуттаперчи или сквалена; k_1 и k_2 — эффективные константы скоростей некаталитического и катализированного хлорирования. Расчеты проводили с помощью настольной мини-ЭВМ.

Как видно из рисунка, рассчитанные кривые хорошо описывают эксперимент при значениях констант для гуттаперчи $k_1 = (6,3 \pm 1,0) \cdot 10^2$ л·моль⁻²·с⁻¹, $k_2 = (6,9 \pm 1,2) \cdot 10^5$ л²·моль⁻²·с⁻¹ и для сквалена $k_1 = (3,8 \pm 1,0) \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_2 = (7,4 \pm 1,9) \cdot 10^5$ л²·моль⁻²·с⁻².

Следует отметить, что для сквалена при соотношении $\text{Cl}_2 : \text{C}_5 = 1 : 1$ на осциллограммах (фиксирующих изменение поглощения света в кювете во времени) наблюдается небольшой излом при израсходовании $\sim 2/3$ исходного хлора. Подобные изломы отсутствуют при соотношениях $\text{Cl}_2 : \text{C}_5 \leqslant$



Кинетика хлорирования гуттаперчи (а) и сквалена (б). $[C_5]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; точки — эксперимент, кривые — расчет при $k_1 = 6,0 \cdot 10^2$ (а) и $3,0 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (б), $k_2 = 6,0 \cdot 10^5$ (а) и $9,0 \cdot 10^5$ л²·моль⁻²·с⁻¹ (б).

$\leq 0,6$. Вероятно, концевые звенья сквалена несколько менее реакционноспособны в хлорировании, чем срединные. Однако поскольку экспериментальные данные при всех соотношениях $Cl_2 : C_5 \leq 1$ в пределах ошибок удовлетворительно описываются одним и тем же набором констант k_1 и k_2 , такое различие, по-видимому, невелико.

Как видим, соответствующие константы скорости хлорирования сквалена и гуттаперчи близки по величине. Это позволяет заключить, что, как и в случае НК, при хлорировании гуттаперчи отсутствует ускоряющий полимерный эффект. Большая скорость хлорирования обусловлена высокой реакционной способностью «кинетически изолированных» звеньев с четвертичным атомом С у двойной связи.

В работе [1] для хлорирования НК были найдены значения констант скорости $k_1 = (1,0 \pm 0,7) \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_2 = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^5$ л²·моль⁻²·с⁻¹, т. е. величины того же порядка, но заметно меньшие, чем в случае гуттаперчи или сквалена. Очевидно транс-конфигурация звеньев полимерной цепи стерически более благоприятна для взаимодействия с молекуллярным хлором, что следует принимать во внимание при углубленном исследовании механизма реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krentsel L. B., Travin S. O., Litmanovich A. D., Yutujan K. K. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 4. P. 405.
2. Kraus G., Reynolds W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 5621.
3. Травин С. О., Козлов Ю. Н., Скурлатов Ю. И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 1048.
4. Корякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. 4-е изд. перераб. и доп. М., 1974. С. 382.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 283, 393.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
12.IX.1986