

## ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ

*A. С. Братолюбов*

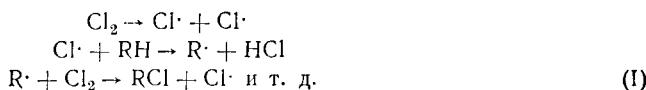
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1391
II. Роль молекулярной структуры алканов и хлористых алкилов	1392
III. Влияние растворителей	1394
IV. Влияние температуры	1397
V. Влияние примесей	1400
1. Примеси, ингибирующие свободно-радикальные цепные процессы хлорирования	1400
2. Примеси, индуцирующие свободно-радикальные цепные процессы хлорирования	1403
VII. Влияние поверхности	1406

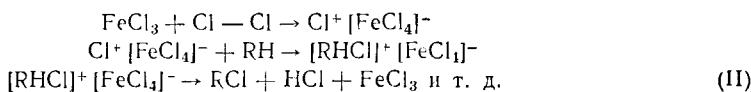
### I. ВВЕДЕНИЕ

Использование природных и сопутствующих газов для промышленности тяжелого органического синтеза является важной народнохозяйственной задачей. Наличие огромных запасов газа и нефти делает их основным сырьем для химической промышленности. Предельные углеводороды, или алканы, составляют основную часть природных и попутных газов и значительную часть нефти, поэтому применение алканов для органического синтеза представляет особый интерес. Среди многообразных процессов их химической переработки (хлорирование, сульфохлорирование, дегидрирование, окисление, сульфоокисление, нитрование и др.) одно из важнейших мест принадлежит процессам хлорирования. Реакция хлорирования может протекать по трем различным механизмам в зависимости от характера разрыва связи между атомами в молекуле хлора.

При симметричном, гомолитическом разрыве связи Cl—Cl процесс хлорирования в дальнейшем протекает по свободно-радикальному цепному механизму независимо от метода получения свободных атомов хлора (фотохимический, термический, химический, радиационный и др.)<sup>1-6</sup>



Хлорирование по ионному механизму, имеющее место при гетеролитическом распаде молекулы хлора, протекает в присутствии хлоридов металлов, обладающих способностью образовывать сложные комплексные ионы<sup>7</sup>, например, в присутствии хлоридов Fe, Cu, Sb, Sn, Bi, Ti, Al, As и др.:



Аналогично хлоридам металлов действуют хлориды S, J, P и некоторых других неметаллов. И, наконец, в третьем случае:



хлорирование идет бимолекулярно, минуя стадию образования свободных радикалов или ионов. Бимолекулярный механизм хлорирования играет заметную роль при высоких температурах (выше 400°), обеспечивающих активирование как молекул хлора, так и молекул алканов. Ослабление связей между атомами молекул обеспечивает возможность их непосредственного взаимодействия.

В настоящей статье рассматривается влияние ряда факторов на хлорирование алканов по свободно-радикальному цепному механизму.

## II. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АЛКАНОВ И ХЛОРИСТЫХ АЛКИЛОВ

Молекулярная структура оказывает значительное влияние на течение процессов хлорирования. Оптимальные условия хлорирования, состав и строение полученных продуктов во многом зависят от величины полярности связей C—H и, в меньшей степени, от стерических факторов. В молекулах алканов и хлористых алкилов с большей скоростью

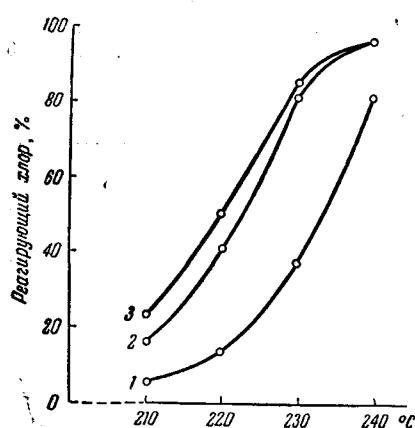


Рис. 1. Влияние длины цепи на относительные скорости термического хлорирования алканов: 1 — n-пентан, 2 — n-гексан, 3 — n-гептан

дуктивного влияния ( $+I$ -влияние) соседних алкильных групп на соответствующие связи C—H<sup>9,10</sup>.

С ростом длины цепи алкана увеличивается количество вторичных атомов водорода относительно первичных, что сопровождается увеличением активности алканов в реакциях хлорирования и возрастанием относительных количеств образующихся вторичных хлоридов и полихлоридов. Так, из рис. 1 видно, что при одной и той же температуре в случае термического хлорирования гептана достигается большая степень использования хлора, чем при хлорировании гексана и, тем более пентана<sup>11</sup>. Хлорирование метана, этана, пропана и бутана подтверждает эту закономерность<sup>12,13</sup>. В табл. I приводятся количественные соотношения образующихся первичных и вторичных хлоридов при хлорировании нормальных алканов с различным числом углеродных атомов в условиях, исключающих полихлорирование и пиролиз<sup>14</sup>.

Следует отметить, что относительная активность атомов водорода при третичных, вторичных и первичных углеродных атомах алкана не является величиной постоянной. Температура реакции и характер растворителя оказывают сильное влияние на относительные активности атомов водорода при хлорировании, однако присутствие влаги, угля и катализаторов, а также действие света не играет существенной роли<sup>8</sup>.

будут замещаться на хлор те атомы водорода, которые менее «протонизованы» (или более «электронизованы»). Последнее зависит от силы и характера воздействия на связь C—H остальной части молекулы. При хлорировании алканов атомы водорода замещаются в следующей последовательности, в зависимости от характера углеродного атома, связанного с данным атомом водорода: третичный > вторичный > первичный<sup>8</sup>. В газовой фазе при 300° относительные скорости замещения (или, что то же самое, относительные активности) этих атомов водорода находятся в соотношении: 4,43 : 3,25 : 1,0. Различие в относительных активностях атомов водорода при третичных, вторичных и первичных углеродных атомах алканов — результат различного по силе положительного ин-

ТАБЛИЦА 1

Влияние длины цепи алканов на состав монохлоридов

Число углеродных атомов в молекуле	% первичных хлоридов	% вторичных хлоридов	Число углеродных атомов в молекуле	% первичных хлоридов	% вторичных хлоридов
3	50,0	50,0	12	8,5	91,5
4	33,0	67,0	20	4,9	95,1
5	23,5	76,5	25	3,9	96,1
6	18,7	81,3	30	3,2	96,8
10	10,3	89,7			

Резко изменяются относительные активности атомов водорода при полихлорировании алканов, что объясняется индуктивным влиянием вступивших в молекулу атомов хлора.

Так, изучение жидкофазного хлорирования 1-хлорбутана; 1,1-дихлорбутана и 1,1,1-трихлорбутана показало, что вступивший в молекулу хлор дезактивирует C—H связи ближайших соседей и это влияние

ТАБЛИЦА 2

Влияние атомов хлора на активность атомов водорода *n*-бутана

Положение атома Cl	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	X
% замещенного при хлорировании	27	47	22	7	Cl (1-хлор)
Относительная активность атома водорода	2,6	6,7	3,2	1	
% замещенного при хлорировании	37	49	12	2	Cl <sub>2</sub> (1,1-дихлор)
Относительная активность атома водорода	6,2	12,3	3,0	1	
% замещенного при хлорировании	51	49	0	0	Cl <sub>3</sub> (1,1,1-трихлор)
Относительная активность атома водорода	1	1,4	0	0	

усиливается с увеличением числа атомов хлора в положении 1 молекулы алкана. Из табл. 2 видно, что даже наличие одного атома хлора дезактивирует положение 2, мало влияя на положение 3. Наличие двух и более атомов хлора в положении 1 достаточно для дезактивации и положения 3<sup>15</sup>.

При хлорировании 1-хлорбутана найдено, что относительная активность атомов водорода в положении 2 в два раза ниже, чем в положении 3 (соответственно 3,2 и 6,7). В молекуле 1,1-дихлорбутана относительная активность водорода в положении 2 в четыре раза ниже относительной активности водорода в положении 3 и в два раза ниже относительной активности водорода в положении 4 (соответственно 3,0—12,3—6,2).

Дезактивация связей C—H—результат отрицательного индуктивного влияния (*—I*-влияние) атома хлора, уже заместившего один из атомов водорода (частный случай «вицинального» эффекта<sup>16—19</sup>).

При наличии атома хлора не у крайнего атома углерода, наибольшей относительной активностью обладают атомы водорода, наиболее удаленные от отрицательного заместителя (хлора) и находящиеся под воздействием  $+I$ -влияния алкильных групп. —  $I$ -влияние атома хлора по своему абсолютному значению много больше  $+I$ -влияния алкильных групп. Поэтому в хлористых алкилах активность атомов водорода по своему абсолютному значению много меньше, чем в алканах. С накоплением атомов хлора в молекуле абсолютная активность атомов водорода уменьшается в еще большей степени. Так, активность атомов водорода в хлористом бутиле, метиленхлориде и хлороформе составляет соответственно 0,12—0,011—0,005 активности атома водорода метильной группы в *n*-пентане. Активность атома водорода в хлороформе составляет 0,0012 активности атома водорода 2,3-диметилбутана в положении 2<sup>20</sup>.

В связи с дезактивацией атомов водорода в хлористых алкилах последние менее реакционноспособны при хлорировании, чем алканы. Исключением из этого правила является метан, который хлорируется труднее, чем хлористый метил<sup>21</sup>.

### III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Принято считать, что растворители оказывают незначительное влияние на скорость и течение конкурирующих между собой свободнорадикальных цепных процессов и, в частности, на процессы хлорирования<sup>22, 23</sup>. Однако последние исследования в этой области<sup>20, 24, 25</sup> показали, что растворитель играет не только роль среды реакции. Растворители могут резко менять направление процесса и состав продуктов хлорирования. Так, при 25° фотохимическое хлорирование чистого 2,3-диметилбутана дает 60% 1-хлор-2,3-диметилбутана и 40% 2-хлор-2,3-диметилбутана. В присутствии же сероуглерода при концентрации последнего в 12 мол/л выход 2-хлор-2,3-диметилбутана составляет 97,4% от общего выхода хлор-2,3-диметилбутанов<sup>20</sup>. Наблюдаемая относительная активность атома водорода метиновой группы возрастает в этом случае от 4 до 225 соответственно. При хлорировании *n*-пентана в тех же условиях наблюдаемая относительная активность атома водорода метиновой группы возрастает от 3,7 до 29,0 соответственно. Наиболее полно изучено влияние растворителей на фотохлорирование 2,3-диметилбутана<sup>20, 24</sup>, представленное в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что ароматические растворители, как правило, оказывают более или менее сильное влияние на наблюдаемые относительные активности водородных атомов. Значительная часть неароматических растворителей оказывает в данном случае слабое влияние. Различие во влиянии растворителей связано, по-видимому, с различиями в их способности к сольватации высокоеэлектрофильного атома хлора с образованием соединений комплексного типа различной активности<sup>20, 24</sup>. Чем больше стабильность образующихся комплексов, и, следовательно, меньше их активность — тем выше избирательность комплексно связанного атома хлора. С электронной точки зрения это является результатом падения электрофильности комплексно связанного атома хлора, углубляющегося с увеличением стабильности комплексов. Пониженный уровень электрофильности и связанная с ним малая активность комплексно-связанного атома хлора затрудняет или делает невозможным отрыв более прогонизованного атома водорода алкана. Рис. 2 поясняет влияние комплексообразующих растворителей на процесс хлорирования алканов<sup>25</sup>. Энергетика реакций с участием свободных атомов хлора была рассчитана по данным газофазных реакций и известных энергий диссоциации связей. Энергетика реакций с комплексно-

связанными атомами хлора более схематична, но все же она показывает как происхождение большей избирательности, так и более значительное влияние температуры. Исследование кинетики процесса хлорирования 2,3-диметилбутана в присутствии растворителей показало наличие подвижного равновесия между свободным и комплексно связанным атомом хлора. Так, при хлорировании 2,3-диметилбутана в присутствии бензола (8 мол/л) свободный и комплексно-связанный атомы хлора находятся в соотношении 1 : 10,4 при 25°<sup>20</sup>. Свободный же атом хлора замещает атомы водорода не только при третичном или вторичном, но и при первичном атоме углерода. Таким образом, состав продуктов хлорирования алканов и наблюдаемая относительная активность атомов водорода зависят от соотношения между свободным и комплексно связанным с растворителем атомами хлора.

При участии ароматических растворителей высокоэлектрофильный атом хлора образует комплексные соединения за счет ассоциации с π-электронами двойной связи ароматического кольца. Влияние ароматических растворителей, содержащих электроотрицательные заместители (нитробензол, хлорбензол, фторбензол, трифторметилбензол) невелико. Напротив, ароматические растворители, содержащие электронодонорные заместители (бутилбен-

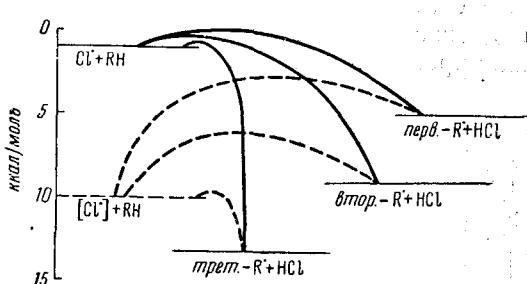


Рис. 2. Энергетика реакций комплексно-связанных и свободных атомов хлора с алканами

### ТАБЛИЦА 3

*Влияние растворителей на наблюдаемую относительную активность атома водорода при третичном углеродном атоме 2,3-диметилбутана*

Неароматические растворители (концентрация 4 мол/л)	Относит. активность при 55°	Ароматические растворители (концентрация 4 мол/л)	Относит. активность при 55°
2,3-диметилбутан	3,7	Нитробензол	4,9
Нитрометан	3,3	3- <i>n</i> -бутилантрацен (2 мол/л)	5,0
Хлороформ	3,5	Хлористый бензол	6,4
Циклогексен	3,6	Трифторметилбензол	6,9
Трихлорэтилен	3,6	Метилбензоат	10,2
Четыреххлористый кремний	3,7	Хлорбензол	10,2
Пропионитрил	4,0	Фторбензол	10,3
Масляная кислота	4,1	Гиофен	13,3
Метилацетат	4,3	Бензол	14,6
Бутиловый спирт	4,8	o-Ксиол	15,0
Диоксан	5,6	Тулол	15,4
Бутиловый эфир	7,2	Этилбензол	16,3
Хлористый тионил	7,3	Анизол	18,4
N-диметилформамид	9,1	p-Ксиол	18,6
Монохлористая сера	14,0	Кумол	20,3
Сероуглерод (25°)	33,0	<i>t</i> -Ксиол	22,4
Йодистый бутил	390	Бутилбензол	24,0
Йодистый этил	600	Мезитилен	25,0
		2- <i>i</i> -бутилнафталин	30,0
		Йодбензол	31,0
		1-Хлорнафталин	33,0

зол, мезитилен, кумол, *m*-ксилол) оказывают значительное влияние на наблюдаемую относительную активность атомов водорода алканов при их хлорировании.

Огромное значение имеет поляризуемость заместителя. При высокой поляризуемости последнего происходит образование комплексов, отличающихся высокой избирательностью. Из табл. 3 видно, что растворители, имеющие в своем составе легко поляризуемые атомы серы и йода (монохлористая сера, сероуглерод, йодистый бутил, йодистый этил, йодбензол) оказывают очень сильное влияние на состав продуктов хлорирования алканов. Однако применение растворителей с излишне

высокой способностью к сольватации электрофильных частиц нежелательно в связи с образованием неактивных комплексов. Так, соединения

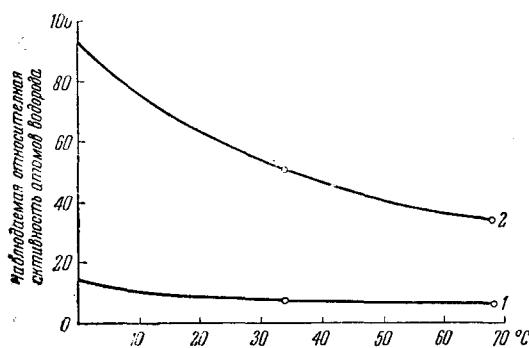
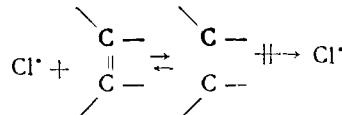


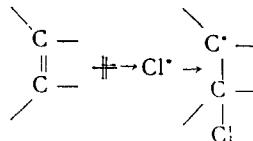
Рис. 3. Влияние температуры на наблюдаемую относительную активность атомов водорода в присутствии 11,1 мол/л сероуглерода: 1 — активность атомов водорода *n*-бутана при вторичном (при первичном атоме С, 2 — активность атомов водорода 2,3-диметилбутана при третичном) при первичном атоме С

с олефиновой связью (циклогексен, трихлорэтилен) и антраценовые соединения (9-*n*-бутилантрацен) не оказывают заметного влияния на наблюдаемые относительные активности атомов водорода при хлорировании 2,3-диметилбутана.

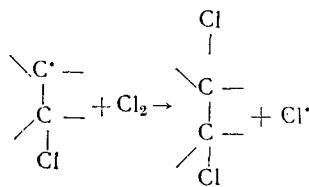
Образующиеся в этом случае  $\pi$ -комpleксы:



быстро переходят в  $\sigma$ -комплексы:



с образованием, в конечном итоге, продуктов присоединения хлора к двойной связи растворителя:



Атомы водорода в алкане отрываются в этом случае только свободным атомом хлора, в связи с чем и не наблюдается влияние растворителя на наблюдаемые относительные активности атомов водорода при хлорировании.

На подвижное равновесие между свободным и комплексно связанным атомами хлора и, следовательно, на наблюдаемые относительные

активности атомов водорода, оказывают значительное влияние температура и, особенно, концентрация растворителя. Из рис. 3 видно<sup>25</sup>, что при концентрации сероуглерода в 11,1 мол/л повышение температуры хлорирования от 0° до 68° приводит к падению наблюдаемой относительной активности атома водорода метиновой группы в 2,3-диметилбутане с 93,2 до 34,0, т. е. в 2,7 раза. То же повышение температуры, но в отсутствие растворителя, приводит к падению относительной активности с 4,9 до 4,0, т. е. лишь в 1,2 раза. Хлорирование *n*-бутана дает аналогичную картину. В этом случае хлорирование в тех же условиях приводит к падению относительной активности атома водорода при вторичном углеродном атоме в присутствии растворителя в 2,0 раза, против 1,1 в его отсутствие<sup>25</sup>. Концентрация растворителя оказывает более значительное влияние. Как видно из рис. 4, увеличение концентрации сероуглерода от 2 мол/л до 12 мол/л приводит к увеличению наблюдаемой относительной активности атома водорода метиновой группы в 2,3-диметилбутане от 15,0 до 225,0 соответственно<sup>20</sup>.

До сих пор речь шла, в сущности, о влиянии активности комплексно связанных атомов хлора на состав продуктов хлорирования. Однако при хлорировании хлористых алкилов растворители с высокой способностью к сольватации электрофильных частиц оказывают и непосредственное влияние на активность атомов водорода С—Н связей. Так, активность атома водорода в метиленхлориде при фотохлорировании в отсутствие растворителя составляет 0,003 от активности атома водорода в метиленовой группе *n*-пентана; в присутствии же сероуглерода при концентрации последнего 12 мол/л — 0,012, т. е. увеличивается в 4 раза<sup>20</sup>. При хлорировании хлорсформа в аналогичных условиях активность атома водорода возрастает с 0,0012 до 0,008 от активности атома водорода при третичном углеродном атоме 2,3-диметилбутана, т. е. увеличивается почти в 7 раз<sup>20</sup>.

Увеличение активности атомов водорода С—Н связей в этих и подобных случаях является, по-видимому, результатом сольватации растворителем не только свободного атома хлора, но и молекулы хлорируемого хлористого алкила. Сольватация последней электронодонорными растворителями приводит к уменьшению *—I*-влияния атома хлора и, вследствие этого, к увеличению активности атомов водорода при хлорировании<sup>20, 26</sup>.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Хлорирование низших алканов изучено при температурах до 1000° и выше<sup>8, 12, 27–30</sup>.

Метан, этан, пропан и бутаны дают значительные количества хлорпроизводных уже при температуре 300°. Как уже отмечалось, температура оказывает сильное влияние на процесс и состав образующихся продуктов хлорирования. При увеличении температуры все более выравниваются относительные активности различных атомов водорода.

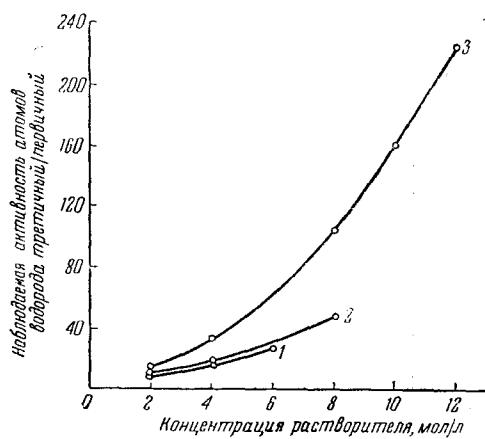


Рис. 4. Влияние концентрации растворителя на наблюдаемую относительную активность атома водорода 2,3-диметилбутана при 25°: 1 — хлорбензол, 2 — бензол, 3 — сероуглерод

Так, фотохлорирование пропана в паровой фазе при  $80^\circ$  дает 61,5% 2-хлорпропана и 38,5% 1-хлорпропана. Повышение температуры реакции до  $600^\circ$  приводит к образованию 42,2% 2-хлорпропана и 57,8% 1-хлорпропана. Относительная активность атома водорода метиленовой группы падает в этом случае с 4,7 до 2,2 соответственно<sup>8</sup>.

Хлорирование изобутана в аналогичных условиях приводит к уменьшению выхода 2-хлор-2-метилпропана с 45,3 до 23,5% от общего количества полученных монохлоридов. Активность водорода при третичном атоме С по отношению к активности водорода при первичном падает в этом случае с 7,4 до 2,8 соответственно<sup>8</sup>. При жидкофазном хлорировании относительные активности атомов водорода более чувствительны

к изменению температуры, чем при хлорировании в газовой фазе. Так, при жидкофазном фотохимическом хлорировании пропана повышение температуры реакции на  $90^\circ$  (от  $-60$  до  $+30^\circ$  в среде  $CCl_4$ ) приводит к падению относительной активности атома водорода метиленовой группы с 8,3 до 3,2, т. е. в 2,6 раза, в то время как при газофазном термическом хлорировании повышение температуры реакции на  $300^\circ$  (от  $+300$  до  $+600^\circ$ ) приводит к падению относительной активности с 3,2 до 2,2, т. е. лишь в 1,4 раза.

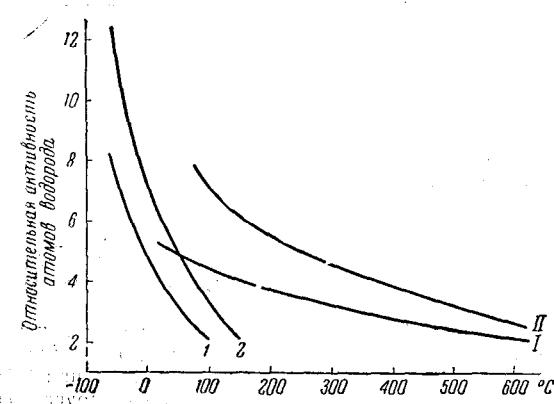


Рис. 5. Влияние температуры на относительные активности атомов водорода алканов:  
1 — при вторичном С/при первичном С в паровой фазе;  
2 — при третичном С/при первичном С в жидкой фазе  
I — при вторичном С/при первичном С в жидкой фазе;  
II — при третичном С/при первичном С в паровой фазе

кофазном хлорировании достигаются при значительно более низких температурах, чем при проведении процесса в газовой фазе. Так, из предыдущего примера видно, что относительная активность атома водорода метиленовой группы пропана равная 3,2 в случае жидкостного хлорирования, достигается при  $+30^\circ$  в то время как для газофазного хлорирования необходима температура  $+300^\circ$ . Хлорирование изобутана дает аналогичную картину<sup>8</sup>.

Влияние температуры на относительные активности атомов водорода при хлорировании алканов, представленное в общем виде на рис. 5, объясняется, по-видимому, различной стабильностью хлористых алкилов<sup>8</sup>. Последняя падает в ряду: первичный > вторичный > третичный, что и приводит при повышении температуры к соответствующему изменению соотношения скоростей замещения атомов водорода и, следовательно, их относительной активности. При низких температурах и, особенно, в случае жидкостного хлорирования, значительную роль, вероятно, играют стерические факторы. При понижении температуры в жидкой фазе, вследствие уменьшения кинетической энергии, колебания звеньев С—С связей алканов также уменьшаются. При этом молекулы последних принимают наиболее энергетически выгодную, менее изогнутую и более «развернутую» форму. Экранирование части С—Н связей при вторичных или третичных атомах углерода другими частями молекулы уменьшается. Последнее обстоятельство приводит к увеличению наблюдаемой относительной активности атомов водорода при вторичных или третичных углеродных атомах<sup>31–35</sup>.

Из рис. 5 следует, что максимальный выход первичных хлоридов может быть достигнут при высоких температурах, а вторичных или третичных — при низких. Это обстоятельство дает возможность проводить направленное хлорирование с преимущественным получением либо первичных, либо вторичных или третичных хлористых алкилов. Из табл. 4 видно, что для алканов  $C_6-C_{10}$  температура преимущественного образования первичных монохлоридов при парофазном термическом хлорировании на  $120-160^\circ$  выше температуры преимущественного образования вторичных монохлоридов <sup>36, 37</sup>. 1-Хлорексан (при  $197^\circ$ ) и 2-хлорексан (при  $77^\circ$ ) могут быть получены с выходами соответственно, 71 и 75% от теоретического. С ростом длины углеводородной цепи усиливается полихлорирование, что приводит к некоторому уменьшению выхода монохлоридов. Оптимальная температура их получения при этом возрастает.

При температурах выше  $500^\circ$  начинается интенсивное образование полихлоридов, что объясняется не столько дальнейшим хлорированием монохлоридов, сколько хлорированием продуктов пиролиза. Однако применение больших объемных скоростей позволяет в этом случае свести к минимуму образование полихлоридов вследствие малой продолжительности пребывания продуктов реакции и исходных алканов в зоне высоких температур <sup>8</sup>.

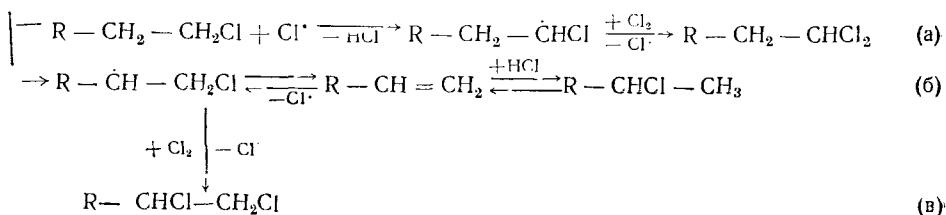
ТАБЛИЦА 4

*Выход изомерных монохлоридов при оптимальных температурах хлорирования и молярном отношении алкана к хлору равном 10:1*

Алкан	Преимущественное получение первичных хлористых алкилов		Преимущественное получение вторичных хлористых алкилов	
	оптимальная темп., °C	выход первичного монохлорида, % к прореагировавшему алкану	оптимальная темп., °C	выход вторичного монохлорида, % к прореагировавшему алкану
<i>n</i> -Гексан	197	71,0	77	75,0
<i>n</i> -Гептан	257	67,0	137	73,7
<i>n</i> -Октан	277	60,3	177	69,2
<i>n</i> -Нонан	317	58,3	187	64,7
<i>n</i> -Декан	357	55,0	197	61,2

Характерно, что при повышении температуры реакции выше  $300^\circ$  скорость хлорирования в 1,1- и 1,1,1-положения возрастает, а скорость хлорирования в 1,2-положение падает. Так, если в продуктах хлорирования этана при  $320^\circ$  1,1-дихлорэтан преобладает над 1,2-дихлорэтаном в отношении 4 : 1 при отсутствии 1,1,1-трихлорэтана, то при  $415^\circ$  отношение 1,1-дихлорэтана к 1,1,1-трихлорэтану и 1,2-дихлорэтану составляет уже 18,5 : 2,4 : 1,0 <sup>8, 12</sup>. Искажение ориентирующего влияния хлора связано со свободно-радикальным характером термического хлорирования. В результате реакции образуется преимущественно тот из возможных продуктов хлорирования, который является производным от наиболее стабильного при данной температуре промежуточного углеводородного радикала.

Изучение стабильности углеводородных радикалов показало, что третичные радикалы более устойчивы, чем вторичные, а последние более устойчивы по сравнению с первичными <sup>38</sup>. Поэтому при повышении температуры хлорирования сверх какого-то предела (вполне определенного для каждого конкретного алкана) состав продуктов реакции смещается в сторону образования 1,1- и 1,1,1-хлорпроизводных. Образующийся мало стабильный свободный радикал типа  $R-\dot{C}H-\dot{C}H_2Cl$  проявляет тенденцию стабилизироваться за счет отщепления атома хлора с образованием олефина. Хлорирование хлористых алкилов в общем виде может быть изображено следующими уравнениями <sup>15</sup>:



При хлорировании ниже указанного температурного предела (например, в жидкой фазе) равновесие (б) смещается влево и свободный радикал  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Cl}$  вступает в реакцию с молекулярным хлором, образуя 1,2-дихлорид.

В связи с идущими при высоких температурах процессами пиролиза и изомеризации особый интерес представляет фотохимическое, а также инициированное хлорирование, дающие возможность проводить процесс в более мягких температурных условиях. Аналогичный эффект дает применение катализаторов, ускоряющих хлорирование по ионному механизму.

Жидкие алканы обычно хлорируют фотохимически, однако этот метод не получил до сих пор широкого промышленного применения при хлорировании низших, газообразных алканов в связи с трудностями, возникающими при аппаратурном оформлении процесса. Тем не менее, фотохимическое хлорирование и в этом случае может быть более эффективным, чем термическое. Так, фотохимическое хлорирование этана протекает в газовой фазе при довольно низких температурах ( $125-150^\circ$ ) и отношении хлора к этану, близком к стехиометрическому. Продукт реакции состоит из хлористого этила и дихлорэтана в отношении 6,4 : 1,0. Конверсия хлора достигает 98,5%. Увеличивая относительные количества этана, можно добиться почти полного превращения этана в хлористый этил. Применение инертного к хлору растворителя (например,  $\text{CCl}_4$ ) дает возможность снизить температуру реакции до комнатной<sup>39</sup>. Фотохимически оказалось возможным хлорировать даже метан до четыреххлористого углерода. Метод характеризуется применением в качестве реакционной среды  $\text{CCl}_4$  (31,2 моля) при молярном отношении  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$  и температуре реакции  $+11^\circ$ . Скорость подачи хлора 1,4 моля в час; метана 0,35 моля в час.

В связи с малой растворимостью метана и высокой растворимостью хлора в  $\text{CCl}_4$  (и других растворителях) в этом случае применяется раздельный ввод метана и хлора, высокая степень диспергирования метана и сильное облучение места введения последнего в поток раствора хлора в четыреххлористом углероде. По-видимому, процесс хлорирования по данному методу протекает в основном на границе раздела двух фаз. Степень превращения метана в продукты хлорирования достигает 90,8%<sup>40</sup>.

Инициированное хлорирование лишено недостатков термического и фотохимического методов, но тем не менее мало изучено. Некоторые работы, посвященные этому методу, будут рассмотрены в разделе влияния примесей.

## V. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

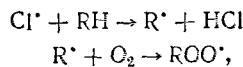
Реакция хлорирования алканов очень чувствительна к различным примесям. Наиболее изучено ингибирующее и индуцирующее влияние примесей.

### 1. ПРИМЕСИ, ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ХЛОРИРОВАНИЯ

**Влияние кислорода.** В присутствии даже незначительных количеств кислорода свободно-радикальные цепные процессы хлорирования резко тормозятся. Так, при термическом хлорировании метана (состав газо-

вой смеси: 60%  $\text{CH}_4$  и 40%  $\text{Cl}_2$ ) в течение 5 минут реагируют 30% хлора. В присутствии же 5% кислорода хлорирование практически не идет<sup>27</sup>.

Тормозящее влияние кислорода объясняется его реакцией с образующимися углеводородными радикалами:



которая идет со скоростью в  $5 \cdot 10^3$  раза превышающей скорость реакции последних с молекулярным хлором, что и приводит к затуханию цепного процесса хлорирования. Образующийся перекисный радикал  $\text{ROO}^{\cdot}$  претерпевает дальнейшие превращения с образованием различных, в зависимости от температуры, кислородсодержащих соединений<sup>14, 41, 42</sup>.

Степень тормозящего влияния кислорода не постоянна и зависит прежде всего от состава газовой смеси и температуры. Так, при фотохимическом хлорировании метана в присутствии кислорода скорость реакции выражается уравнением<sup>43</sup>:

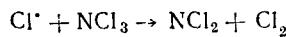
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = \frac{k [\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{CH}_4]}{[\text{O}_2] \cdot (k [\text{CH}_4] + [\text{Cl}_2])}$$

Отсюда следует, что чем выше содержание хлора в газовой смеси, тем меньше тормозящее влияние кислорода. При повышении температуры устойчивость перекисного радикала  $\text{ROO}^{\cdot}$  падает и при температуре выше 300° последний уже не образуется. Поэтому при температурах выше 300° кислород уже не оказывает тормозящего влияния на хлорирование алканов<sup>41, 42</sup>.

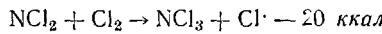
Так, если при 300° тормозящее влияние 5% кислорода на процесс термического хлорирования метана все еще значительно, то уже при 375° это же количество кислорода не дает никакого эффекта<sup>27</sup>.

Пероксидные радикалы, образующиеся при хлорировании хлористых алкилов, термически менее устойчивы, чем радикалы  $\text{AlkOO}^{\cdot}$ . Поэтому при хлорировании хлористых алкилов кислород перестает оказывать тормозящее влияние при более низких температурах, чем в случае хлорирования алканов. Так, при хлорировании хлороформа кислород оказывает ингибирующее влияние лишь при 200° и ниже<sup>42</sup>.

*Влияние треххлористого азота.* В промышленном хлоре всегда содержится в незначительном количестве треххлористый азот. Несмотря на ничтожное содержание (порядка тысячных процента) последний оказывает, несомненно, заметное влияние на процессы хлорирования алканов при умеренных температурах. Влияние треххлористого азота обуславливается реакцией<sup>41</sup>:



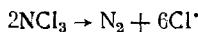
Энергия связи N—Cl примерно на 20 ккал меньше энергии связи Cl—Cl; вследствие этого восстановление атомов хлора за счет реакции:



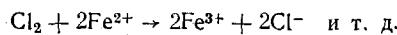
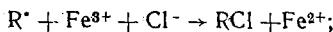
идет при температурах, близких к комнатной, чрезвычайно медленно. Уничтожение активных атомов хлора приводит к торможению цепного процесса.

Изучение фотохимического хлорирования водорода показало, что одинаковое замедление реакции достигается при концентрации треххлористого азота в  $10^5$  раз меньшей, чем соответствующая концентрация кислорода. При высоких температурах треххлористый азот, напротив,

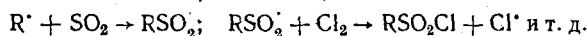
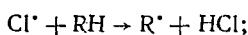
ускоряет процесс хлорирования за счет распада с образованием свободных атомов хлора:



*Влияние катализаторов — переносчиков хлора.* Из числа последних наиболее часто приходится иметь дело с влиянием солей железа. Соли железа в условиях протекания чисто цепных процессов хлорирования (например, фотохимических) тормозят реакцию<sup>44</sup>. Ингибирующее влияние солей железа является, по-видимому, результатом взаимодействия образующихся алкильных радикалов с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и восстановлением последних до  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>45</sup>



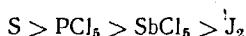
Вредное влияние солей железа может быть устранено добавкой 0,1—1% эфиров фосфорной кислоты или некоторых других органических соединений фосфора, переводящих соли железа в комплексные соединения. То же влияние, но в меньшей степени, оказывает и присутствие воды, дезактивирующей соли железа за счет их гидратации<sup>46</sup>. Следует, однако, отметить, что при определенных условиях соли железа могут возбуждать свободно-радикальные цепные процессы. Так, в отсутствие света и инициаторов  $\text{FeCl}_3$  способен возбуждать процессы сульфохлорирования алканов<sup>47</sup>, которые, в отличие от процессов хлорирования, носят только свободно-радикальный характер<sup>48</sup>:



Возбуждение хлорным железом свободно-радикальных цепных процессов связано, по-видимому, с экзотермичностью протекающих под его влиянием процессов ионного хлорирования алканов. Энергия, выделяющаяся в результате последних, частично рассеивается и выделяется в виде тепла, а частично идет на диссоциацию молекулы хлора в виде свободных атомов:



За счет образовавшихся свободных атомов хлора идут уже цепные процессы хлорирования и сульфохлорирования<sup>44, 49</sup>. Влияние, аналогичное влиянию хлорного железа, оказывают и другие катализаторы — переносчики хлора. Подобно хлорному железу, они также способны, при определенных условиях, тормозить или возбуждать свободно-радикальные цепные процессы. Сульфохлорирование *n*-гептана и изооктана в отсутствие света и инициаторов при 35—40° показало, что по своей активности изученные катализаторы располагаются в следующий ряд<sup>44</sup>:



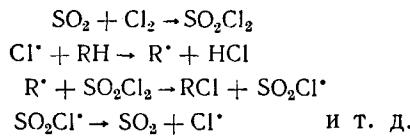
При сульфохлорировании *n*-гептана в присутствии серы выход сульфохлоридов гептана составляет 17% от теоретического, против 45,3% при фотохимическом процессе. Образование 1 моляmonoхлоридов гептана сопровождается образованием 2,5 молей monoсульфохлоридов гептана. При сульфохлорировании изооктана в тех же условиях образуется 21,1% monoсульфохлоридов против 21,2% при фотохимическом процессе. При этом образование 1 моля monoхлоридов изооктана сопровождается образованием 1,55 молей monoсульфохлоридов изооктана<sup>44</sup>.

То обстоятельство, что в присутствии указанных катализаторов выход сульфохлоридов пропорционален количеству образующихся хлоридов,

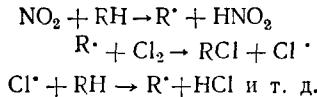
прямо указывает на зависимость протекающих в этих условиях свободно-радикальных цепных процессов от процессов ионного хлорирования.

## 2. ПРИМЕСИ, ИНДУЦИРУЮЩИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ХЛОРИРОВАНИЯ

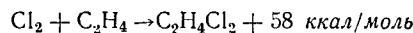
**Влияние  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ .** Сернистый ангидрид и двуокись азота оказывают заметное влияние на цепные процессы. Хлорирование алканов значительно ускоряется в присутствии  $\text{SO}_2$  как при термическом, так и при фтохимическом хлорировании, а также в присутствии инициаторов цепных процессов<sup>50</sup>. Хлорирование алканов значительно ускоряется также в присутствии  $\text{NO}_2$ . Так, хлорирование *n*-бутана с добавкой 2%  $\text{NO}_2$  при 150° проходит со степенью использования хлора на 44%, в то время как без  $\text{NO}_2$  реакция при этой температуре практически не идет<sup>50</sup>. Это явление изучено очень мало. Оно объясняется, по-видимому, тем, что  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$  являются одним из факторов цепной реакции, служат промежуточным звеном последней. При этом сводятся к минимуму процессы обрыва уже зародившихся цепей и возрастает время их жизни. Возможен, например, такой вариант цепных реакций с участием  $\text{SO}_2$ :



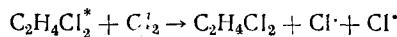
В случае применения  $\text{NO}_2$  возможно и непосредственное инициирование цепной реакции за счет проявления двуокисью азота своей скрытно-радикальной природы<sup>41, 51</sup>:



**Влияние олефинов.** Очень интересно с практической точки зрения индуцирующее влияние небольших количеств олефинов на процесс хлорирования алканов. Так, было показано, что в отсутствие света и каких-либо иных примесей хлорирование пропана, бутана и пентана сильно ускоряется в присутствии этилена<sup>52, 53</sup>. При хлорировании жидкого *n*-бутана в присутствии бутена-2 образование 1 моля 2,3-дихлорбутана сопровождается замещением водорода на хлор в 10 молях *n*-бутана<sup>52</sup>. Из этого следует, что хлорирование алканов индуцируется аддитивным хлорированием олефинов. Последнее, как известно, в присутствии следов солей ряда металлов идет по ионному механизму. Энергия, выделяющаяся при хлорировании, например, этилена



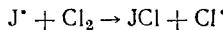
как и в случае индуцирующего влияния катализаторов переносчиков хлора, вызывает диссоциацию молекуллярного хлора на свободные атомы:



Далее обычным порядком идут свободно-радикальные цепные процессы хлорирования алканов. Приведенный выше механизм индуцирующего влияния олефинов подтверждается тем, что олефины, как установлено, способны возбуждать свободно-радикальные цепные процессы сульфохлорирования алканов. Так, сульфохлорование *n*-гептана в присутствии этилена и в отсутствие света и каких-либо иных примесей при 45° идет очень гладко с выходом моносульфохлоридов гептана

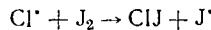
~45% от теории<sup>14</sup>. Излишне высокое (20% и выше) содержание олефинов в углеводородной смеси и применение слишком низких (вполне определенных в случае каждого конкретного олефина) температур реакции нежелательно, поскольку приводит к тому, что аддитивное хлорирование становится основным потребителем хлора. Хлорирование алканов в этих условиях замедляется<sup>54</sup>. Наличие кислорода вредно влияет на индуцирование олефинами реакции хлорирования алканов, что вполне объяснимо в связи с цепным характером процессов хлорирования и сульфохлорирования.

*Влияние инициаторов.* Инициирование цепей — самый трудный акт цепной реакции хлорирования, хотя известное значение имеет величина энергии разрыва связи C—H в различных алканах и, особенно, в хлористых алкилах. Диссоциация исходных молекул на два свободных радикала или атома — простейший путь образования первоначальных радикалов. Сопоставление энергии связей Cl—Cl (57,2 ккал/моль) с энергиями связей C—H и C—C в алканах (85—101 ккал/моль и 60—83 ккал/моль соответственно) показывает, что в системе алкан — молекулярный хлор последний наиболее легко диссоциирует с образованием активных атомов. Однако и диссоциация молекулярного хлора требует применения довольно жестких методов воздействия на молекулу: либо температур 300° и выше, либо световых квантов, радиоактивной радиации или рентгеновских лучей<sup>41, 55</sup>. Поэтому для свободно-радикальных цепных процессов хлорирования большое значение имеет присутствие инициаторов, молекулы которых диссоциируют на свободные атомы и радикалы значительно легче, чем молекулярный хлор. К таким соединениям относятся другие галоиды, щелочные металлы, металлоорганические соединения, органические перекиси и гидроперекиси, азо- и диазосоединения, тетразены, дисульфиды, арилэтаны и некоторые другие. Следует, однако, подчеркнуть, что эффективность инициаторов определяется не только легкостью их распада, но и активностью образующихся свободных атомов или радикалов. Иначе говоря, инициатор будет высокоэффективен лишь в том случае, если малая величина энергии его распада на свободные радикалы или атомы сочетается с достаточно большой величиной энергии связи последних в составе продуктов реакции. Так, энергия диссоциации на свободные атомы в случае молекулярного йода равна 35,5 против 57,2 ккал/моль для молекулярного хлора<sup>41</sup>. Однако образующиеся при диссоциации J<sub>2</sub> свободные атомы йода малоактивны и неспособны оторвать атом водорода от молекулы алкана, поскольку энергия связи H—J меньше энергии связи C—H (70,5 и 85—101 ккал/моль соответственно). Реакция



также энергетически невыгодна, так как энергия связи J—Cl меньше энергии связи Cl—Cl (49,8 и 57,2 ккал/моль соответственно).

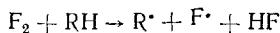
С другой стороны, образующиеся тем или иным путем свободные атомы хлора в присутствии J<sub>2</sub> реагируют не с алканом, а с молекулярным йодом:



поскольку связь J—J значительно слабее связи C—H, т. е. при определенных условиях J<sub>2</sub> может выступать и как ингибитор цепных процессов хлорирования. Такие очень активные инициаторы, как фтор, щелочные металлы, металлоорганические соединения щелочных и щелочеземельных металлов, применяются гедко в связи с тем, что исключительная химическая активность делает их практическое использование затруднительным. Следует отдельно отметить, что в ряду всех других инициаторов фтор занимает особое положение, поскольку его исключи-

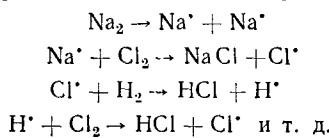
тельно сильное влияние при низких температурах не может быть объяснено диссоциацией на свободные атомы в связи с относительно большой величиной энергии связи F—F, равной 37,6 ккал/моль. Хлорирование этана в присутствии фтора при комнатной и более низких температурах позволяет получить хлористый этил и дихлорэтан с 90—100% выходом, причем наблюдается полное использование хлора<sup>16</sup>.

По-видимому, влияние фтора на процессы хлорирования заключается в образовании свободных радикалов при его взаимодействии с алканом:



Необычное поведение фтора связано с тем обстоятельством, что прочность образующихся связей H—F очень велика по сравнению с прочностью связей F—F (энергии связей 134 и 37,6 ккал/моль соответственно). Вследствие этого реакция фтора с алканом характеризуется ничтожной величиной энергии активации (несколько ккал/моль) и практически идет без затраты энергии, т. е. она либо термонейтральна (для метана), либо экзотермична (для других алканов и хлористых алкилов). Исключительно высокая активность фтора в реакциях с другими органическими соединениями так же, как предполагается, результат влияния вышеуказанных факторов<sup>41</sup>.

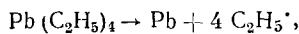
Инициирующее влияние щелочных металлов было наиболее полно изучено при хлорировании водорода<sup>41</sup>. Прибавление паров натрия (энергия связи Na—Na равна 17,5 ккал/моль) к смеси хлора с водородом позволяет осуществить темновую реакцию уже при 100°, в то время как без натрия эта реакция идет лишь при 300°.



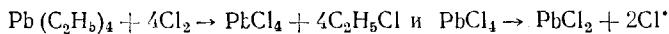
В результате образуется 1000 молекул HCl на каждый прореагировавший атом Na. Влияние ряда других инициаторов было изучено при хлорировании низших алканов. Так, в присутствии тетраэтилсвинца уже при 132° реакция хлорирования этана протекает с 95% использованием взятого хлора, тогда как термическое хлорирование начинает идти лишь при 280°<sup>12</sup>. Состав продуктов хлорирования не отличается от такого при проведении термического процесса.

Высокая эффективность Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> достигается при крайне незначительных его концентрациях в реагирующей смеси (~0,002% по объему). Столь же хорошие результаты были достигнуты и при хлорировании пропана, *n*-пентана и других алканов. Хлорирование пропана идет при 136—140° со вступлением в реакцию более 95% взятого хлора. Хлорирование жидкого *n*-пентана в присутствии Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> проходит количественно.

Инициирующее влияние Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> при температурах ниже 150° (температура начала термического разложения) объясняется не образованием этильных радикалов:



а образованием активных атомов хлора, получающихся в результате реакций:



Четыреххлористый свинец неустойчив уже при комнатной температуре и, в отличие от других хлоридов металлов, легко разлагается с образованием не ионов, а атомов хлора<sup>14</sup>.

Описано применение тетрафенилэтана и азометана в качестве инициаторов при хлорировании алканов в темноте<sup>12, 57</sup>. Было установлено, что тетрафенилэтан и азометан действительно являются инициаторами парофазного хлорирования алканов, но менее активными, чем металлалкилы. Так, при хлорировании *n*-бутана в присутствии азометана при 144° реагирует 5,5—6% хлора. В отсутствие азометана реакция при этой температуре не идет<sup>57</sup>.

При хлорировании жидких алканов наибольшее практическое применение нашли различные органические перекиси (например, перекиси бензоила, лаурила, фталила) и азосоединения (например, динитрил азоизомасляной кислоты), которые добавляют к алкану в количестве 0,01—1%. В присутствии этих инициаторов хлорирование протекает легко и быстро при температурах порядка 70—120°<sup>58, 59</sup>.

Применение в качестве реакционной среды инертного к хлору растворителя дает возможность использовать вышеуказанные инициаторы и при хлорировании газообразных алканов. Так, хлорирование этана может быть осуществлено при 65—70° в среде  $\text{CCl}_4$ , содержащего 1% динитрила азоизомасляной кислоты, перекиси бензоила или диметилперкарбоната. Конверсия этана в хлорзамещенные достигает 60%<sup>60</sup>.

## VI. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхность реактора и заполняющего его материала (наполнителя) оказывает существенное влияние на процессы хлорирования, вызывая как зарождение цепей, так и их обрыв. Влияние поверхности при установившемся режиме связано, по-видимому, с приобретением ею полупроводниковых свойств путем образования пленки прочно адсорбированных (за счет валентных или координационных связей) компонентов реакционной смеси<sup>1, 41, 61</sup>.

Было показано<sup>11</sup>, что термическому хлорированию 2,2,4- trimетилпентана, 2,3-диметилбутана, *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-гептана в реакторе из стекла пирекс предшествует период индукции от 30 до 60 минут, в зависимости от алkan'a. Как было установлено, существование периода индукции связано с поглощением поверхностью реактора углеводородных радикалов. Образовавшуюся гидрофобную пленку состава —  $\text{Si}-\overset{|}{-\text{O}-\text{R}}$  удаляют промывкой реактора концентрированным спиртовым раствором KOH или окислением в токе  $\text{O}_2$  при 300°. Максимальная скорость хлорирования достигалась по образовании этой пленки. При загрязнении поверхности высокихлорированными продуктами реакции, например, при продолжительном ведении процесса, скорость хлорирования постепенно падает, что говорит об активном участии пленки  $\text{Si}-\overset{|}{-\text{O}-\text{R}}$  в возбуждении цепных процессов<sup>28</sup>. Наличие полупроводникового слоя обуславливает появление на поверхности свободных валентностей, возникающих под влиянием теплового движения и обладающих свойствами свободного радикала. Молекула  $\text{Cl}_2$ , попадая из газовой фазы в точку поверхности со свободной валентностью *V*, вступает с ней в реакцию



с выходом активного атома хлора в зону реакции. Как и для всех реакций свободных радикалов, активационный барьер для такой реакции невелик, чем и объясняется легкость генерации поверхностью свободных атомов хлора. Энергия связи *V*—Cl при этом, естественно, значительно больше энергии связи Cl—Cl. Обрыв цепей при хлорировании определяется в основном, хемосорбией свободного атома хлора. В этом случае Cl<sup>·</sup>, сталкиваясь с активной поверхностью, вначале связывается

с ней сравнительно слабыми силами, образуя, по-видимому, одноэлектронную связь. Из этого слабосвязанного состояния  $\text{Cl}^{\cdot}$  может либо вновь выйти в реакционный объем, либо, преодолев активационный барьер, прочно хемосорбироваться за счет образования с поверхностью поверхностного соединения  $\text{VCl}^{\cdot}$ :



где  $\text{V}_2$  — элемент поверхности, могущий образовать две свободные валентности за счет реакции диссоциации:



Наличие значительного, по сравнению с реакцией (I), активационного барьера для реакции (II) обуславливает различный характер влияния поверхности с изменением температуры. Возбуждение поверхностью цепного процесса наблюдается главным образом при сравнительно низких температурах, близких к тем начальным, при которых начинается хлорирование алкана. При более высоких температурах поверхность начинает оказывать на реакцию тормозящее влияние. Энергетическая неоднородность поверхности, вытекающая из ее физической неоднородности, приводит к тому, что процессы поверхностного зарождения цепей и их обрыва протекают одновременно. Однако при относительно низких температурах скорость зарождения доминирует над скоростью обрыва и потому увеличение отношения поверхности к объему ( $S : V$ ) приводит в данном случае к ускорению реакции хлорирования. С повышением температуры скорость обрыва цепей на поверхности превышает скорость их поверхностного зарождения. Следствием является обратное влияние поверхности, т. е. увеличение отношения  $S : V$  при более высоких температурах приводит к замедлению хлорирования. Так, из рис. 6 видно, что при термическом хлорировании *n*-бутана наполнитель (обрезки стеклянных трубок) ускоряет процесс примерно до  $250^{\circ}$ <sup>50</sup>. Выше  $250^{\circ}$  наполнитель начинает тормозить хлорирование и при  $300^{\circ}$  уже не оказывает какого-либо влияния. Последнее объясняется, по-видимому, преобладающим зарождением цепей в объеме за счет диссоциации молекулярного хлора на свободные атомы. Несомненно, что возбуждение и торможение поверхностью свободно-радикальных цепных процессов существенно зависит от ее химического состава, а также от наличия и состава включений. Эта сторона влияния поверхности, к сожалению, изучена мало, а имеющиеся данные не отличаются достаточной точностью, из-за сложности создания сопоставимых характеристик поверхности. Рядом исследований было показано, однако, что вид применяемого наполнителя оказывает сильное влияние как на степень снижения температуры, так и на состав образующихся продуктов. Так, при термическом хлорировании *n*-бутана оптимальная температура реакции в присутствии активной окиси алюминия снижается с  $300^{\circ}$  до  $200^{\circ}$ , а в присутствии силикагеля — до  $170^{\circ}$ . При объемной скорости процесса  $\sim 300 \text{ л/л час}$  и молярном отношении *n*-бутан : хлор =  $= 4,5 : 1$ , во всех этих случаях достигается 100% степень использования хлора<sup>50</sup>. Влияние наполнителей на процессы хлорирования можно оценить исходя из энергии активации процесса. Так, кажущаяся энергия

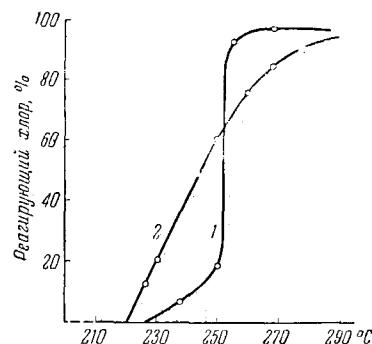


Рис. 6. Зависимость степени использования хлора от температуры при термическом хлорировании: 1 — *n*-бутана; 2 — без наполнителя, 2 — с наполнителем

активации реакции хлорирования *n*-бутана изменяется в присутствии различных наполнителей в соответствии с данными табл. 5<sup>60</sup>.

Применение высокопористых наполнителей приводит обычно к повышенному выходу ди- и полихлоридов. Это объясняется прежде всего тем, что хлор и хлористые алкилы адсорбируются значительно легче, чем низшие алканы, результатом чего является более глубокое хлорирование.

В вышеприведенном случае хлорирования *n*-бутана на активной окиси алюминия и силикагеле образуется 50% дихлорбутанов, в то время как при чисто термическом съединении хлорировании (при 300° и том же соотношении компонентов реакционной смеси) практически образуются только монохлорбутаны.

Наиболее ярко это влияние проявляется при хлорировании метана на активированном угле. В этом случае как при низких, так и при высоких температурах образуется преимущественно четыреххлористый углерод.<sup>62</sup>

Дальнейшее изучение хлорирования алканов представляет значительный интерес для развития представлений в области закономерностей и механизма реакции и позволит более успешно решать задачи по направленному хлорированию с целью получения наиболее ценных для народного хозяйства продуктов химической переработки природных газов и нефти.

ТАБЛИЦА 5

Значения энергии активации реакции хлорирования *n*-бутана *n* и *p* применении различных наполнителей

Наполнитель	Каждящаяся энергия активации, ккал/моль
Без наполнителя	39 000
Обрезки стеклянных трубок	17 000
Активная окись алюминия	14 700
Силикагель	8 200

Литературный интерес для развития представлений в области закономерностей и механизма реакции и позволяет более успешно решать задачи по направленному хлорированию с целью получения наиболее ценных для народного хозяйства продуктов химической переработки природных газов и нефти.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934
2. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 5, 321 (1936).
3. Н. Н. Семенов, там же, 20, 673 (1951).
4. Н. Н. Семенов, там же, 21, 641 (1952).
5. Н. Н. Семенов, там же, 22, 521 (1953).
6. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948.
7. F. Asinger, Die Chemie, 57, 140 (1944).
8. H. B. Hass, E. T. Mc Bee, P. R. Weber, Ind. Eng. Chem., 28, 333 (1936).
9. N. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 47, 1462 (1925).
10. A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Madat, J. Am. Chem. Soc., 67, 2224 (1945).
11. B. G. Chambers, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., 1955, 285.
12. W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. Org. Chem., 5, 449 (1940).
13. Б. А. Кренцель, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 383.
14. А. И. Гершенович, Сульфохлорирование углеводородов, Канд. диссерт., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1952.
15. A. B. Ash, N. C. Brown, Record Chem. Progress, 9, 81 (1948).
16. Д. Тищенко, ЖОХ, 9, 1380 (1939).
17. Д. Тищенко, Н. Жоховец, ЖОХ, 18, 43 (1948).
18. Д. Тищенко, ЖОХ, 21, 1625 (1951).
19. Д. Тищенко, ЖОХ, 17, 897 (1947).
20. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 80, 4987 (1958).
21. N. Pritchard, H. Pyke, J. Rotman-Dickenson, Там же, 77, 9 (1955).
22. G. E. Leffler, The Reactive Intermediates of Organic Chemistry, N. Y., 1956, стр. 237.
23. C. Walling, Free Radicals in Solutions, N. Y., 1957, стр. 35.
24. G. A. Russell, Am. Chem. Soc., 79, 2977 (1957).
25. C. Walling, M. Mayan, там же, 81, 1485 (1959).
26. C. Walling, B. Miller, там же, 79, 4181 (1957).
27. R. N. Pease, G. F. Walz, там же, 53, 282 (1931).
28. S. Juster, L. Reyerson, J. Phys. Chem., 39, 859 (1953).

29. Н. В. Hass, E. T. McVee, F. P. Pianfetti, Ind. Eng. Chem., **33**, 185 (1941).  
30. Н. В. Hass, там же, **29**, 1335 (1937).  
31. Mc Coughey, J. Chem. Soc., **1951**, 1961.  
32. G. A. Cummings, A. R. Ubbelohde, там же, **1952**, 2725.  
33. G. A. Cummings, G. C. Mc. Coughey, A. R. Ubbelohde, там же, **1953**, 3751.  
34. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, т. I—II, 1949.  
35. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, 1957.  
36. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Сообщения о научных работах членов Все-союзного химического общества им. Д. И. Менделеева, Изд. АН СССР, **1953**, вып. 4, стр. 31.  
37. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, там же, **1954**, вып. 1, стр. 15.  
38. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, **1955**, стр. 810.  
39. E. T. McVee, H. B. Hass, W. S. Burt, C. N. Neher, Ind. Eng. Chem., **41**, 799 (1949).  
40. M. J. Skutels, R. S. Cooper, пат. ФРГ 944549 (21.06.1956); РЖХим., **12**, 42308 (1957).  
41. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1958.  
42. C. D. Nenitescu, Rev. Chem., **4**, 41 (1953).  
43. L. F. Jones, J. R. Bates, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2282 (1934).  
44. Л. С. Солодарь, В. В. Маркин, Усп. химии, **16**, 83 (1947).  
45. E. A. Cherniak, E. N. Collinson, F. S. Dainton, G. M. Meaburg, Proc. Chem. Soc., Febr., 1958, 54.  
46. S. Detrick, L. Hamilton, C. A., **40**, 2454 (1946).  
47. W. Reppe, C. A., **40**, 1169 (1946).  
48. M. Kharasch, A. Read, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3089 (1939).  
49. F. Asinger, Die Chemie, **57**, 146 (1944).  
50. А. В. Топчиев, В. А. Кренцель, IV Международный нефтяной конгресс, Гостехиздат, **1956**, том 5, стр. 123.  
51. А. И. Титов, ЖОХ, **7**, 1695 (1937).  
52. R. M. Deanesly, Ам. пат. 1991600 (1935); С. А., **29**, 2174 (1935).  
53. T. D. Stewart, B. Weidenbaum, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2036 (1935).  
54. W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. Org. Chem., **5**, 472 (1940).  
55. Vaita, Торогезер, Ленгьел, Magyar kem. folyvarat, **62**, 3, 109 (1956). См. З. С. Смолян, П. С. Пырялова, Н. А. Курдюмова, Усп. химии, **29**, 23 (1960).  
56. E. T. McVee, I. A. Bittle, Ам. пат. 2716140, 23.08.1955; Ind. Eng. Chem., **40**, 1611 (1948).  
57. W. E. Vaughan, F. F. Rust, C. A., **36**, 4518 (1942).  
58. W. E. Vaughan, F. F. Rust, Ам. пат. 2324248 (1944); С. А., **38**, 114 (1944).  
59. Г. А. Разуваев, Ю. Д. Ольдекоп, Е. И. Федотова, Усп. химии, **21**, 379 (1952).  
60. З. С. Смолян, Н. А. Курдюмова, П. С. Пырялова, Труды НИИ химии (г. Горький), **1**, 187 (1958).  
61. В. В. Воеводский, Хим. наука и пром., **2**, 160 (1957).  
62. J. Pfeifer, F. Mauthner, O. Reiteinger, J. prakt. Chem., **99**, 239 (1919).