

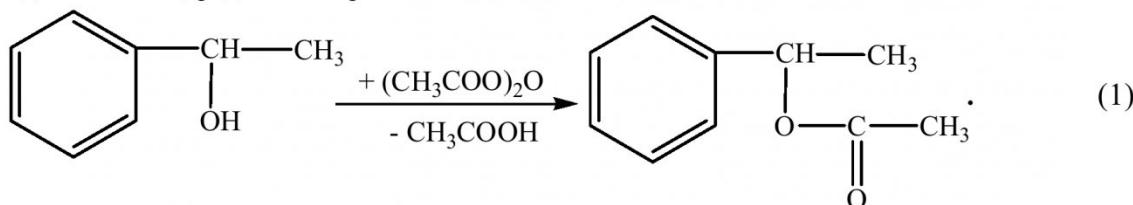
УДК 541.127

И.М.Носачёва, О.А.Ревков, А.Л.Перкель

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

Ангидриды карбоновых кислот образуются в процессе реализации одного из основных каналов окислительной деструкции предельных углеводородов и их кислородных производных под действием молекулярного кислорода [1,2]. Будучи весьма реакционноспособными соединениями ангидриды быстро взаимодействуют с присутствующими в реакционной среде водой, гидропероксидами, карбоновыми кислотами, спиртами, оказывая существенное влияние как на скорость, так и на состав продуктов жидкофазного окисления органических соединений. Установлено, что взаимодействие ангидридов со спиртами является

основным источником образования эфиров вторичных спиртов в процессах автоокисления [1-4]. Введение в окисляющийся этилбензол уксусного ангидрида приводит к существенному возрастанию скорости окисления за счёт повышения доли гомолитического распада 1-фенилэтилпероксиацетата – продукта взаимодействия уксусного ангидрида с 1-фенилэтилгидропероксидом [5]. В последней реакции образуется главным образом 1-фенилэтанол, дальнейшее ацилирование которого уксусным ангидридом даёт 1-фенилэтилацетат (1).



Взаимодействие ангидридов карбоновых кислот со спиртами в условиях процессов окисления мало изучено. В работе [3] показано, что реакция адипинового ангидрида с циклогексанолом протекает по кинетическому закону второго порядка – первого по ангидриду и первого по спирту. Поскольку в работе [3] изучались начальные стадии реакции, то остается невыясненным влияние на

нее карбоновых кислот, образующихся в реакции типа (1).

Цель настоящей работы – изучение кинетики реакции (1). Предполагается, что такие данные будут полезны для понимания кинетических закономерностей процессов жидкофазного окисления органических соединений и, в частности, реакции соокисления этилбензола с уксусным ангидридом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенилэтанол синтезировали восстановлением ацетофенона по Meerweinu-Пондорффу-Верлею изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте [6]. Очищали ректификацией в вакуме в токе аргона. Полученный препарат по данным ГЖХ содержал не менее $99.3 \pm 0.2\%$ основного вещества. Т. кип. 99 °C (12 мм рт. ст.) соответствует литературному значению т. кип. 95 °C (9 мм рт. ст.) [7].

Уксусный ангидрид квалификации «чда» очищали от основного количества уксусной кислоты ректификацией. Для доочистки ректифицированного препарата от следов уксусной кислоты его подвергали обработке газообразным диазометаном и повторной ректификации при атмосферном давлении. Т. кип. 136.5°C; известное значение т. кип. 136.9°C [7]. Полученный уксусный ангидрид по данным ГЖХ содержал менее 0.01% уксусной кислоты.

1-Фенилэтилацетат получали обработкой 1-фенилэтанола 50%-ным избытком уксусного ангидрида в присутствии пиридина. Очищали рек-

тификацией в вакууме. Т. кип. 97 °C (15 мм рт. ст.) соответствует литературному значению т. кип. 94-95°C (12 мм рт.ст.) [7]. Полученный препарат по данным ГЖХ содержал не менее $99.5 \pm 0.2\%$ основного вещества.

Хлорбензол квалификации "чда" сушили азеотропной перегонкой. Нитробензол квалификации "чда" использовали без дополнительной очистки.

При определении продуктов реакции к аликовой части пробы добавляли смесь метанол-пиридин (1:1) с целью разложения непрореагировавшего уксусного ангидрида. Содержание 1-фенилэтанола и 1-фенилэтилацетата определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором ионизации пламени с применением колонки 2000 × 3 мм с насадкой 15 % Carbowax-6000 на хроматоне N-AW-DMCS при 135 °C; внутренний стандарт – нитробензол.

Опыты взаимодействия 1-фенилэтанола с уксусным ангидридом в растворе хлорбензола проводили в термостатированном стеклянном реакто-

ре. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Расчет искомых параметров кинетических уравнений осуществляли с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов в сре-

де Delphi 5.5. Система дифференциальных уравнений решалась на каждом шаге методом Рунге-Кутта четвертого порядка. Для расчета значений энергии активации использовалась программа Microsoft® Excel 2002.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных опытах было установлено, что при взаимодействии 1-фенилэтанола с уксусным ангидридом в интервале температур $80-110^\circ\text{C}$ преобладающим продуктом реакции является 1-фенилэтилацетат. Поэтому в этих условиях кинетические закономерности реакции (1) можно изучать как по расходу спирта, так и по накоплению сложного эфира.

Экспериментальные значения концентраций 1-фенилэтилацетата и 1-фенилэтанола в опытах взаимодействия последнего (0.052 моль/л) с уксусным ангидридом (0.5 моль/л) в растворе хлорбензола при температурах $80-110^\circ\text{C}$ представлены на рис.1 (а-г).

Согласно имеющимся представлениям [3], кинетика реакции ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом должна описываться следующими уравнениями:

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[C\mathcal{E}]}{dt} = k_0 [ROH][YA], \quad (2)$$

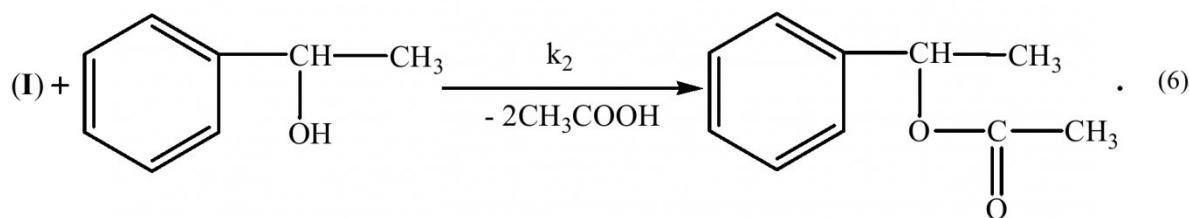
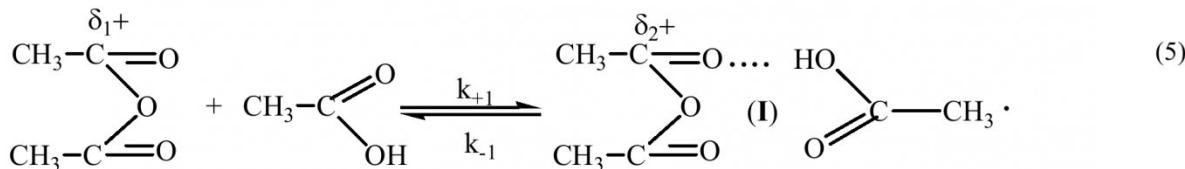
$$[ROH] = [ROH]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (3)$$

$$[YA] = [YA]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (4)$$

где $[ROH]_0$, $[YA]_0$ - начальные концентрации 1-фенилэтанола и уксусного ангидрида; $[ROH]$, $[YA]$, $[C\mathcal{E}]$ - текущие концентрации 1-фенилэтанола, уксусного ангидрида и 1-фенилэтилацетата соответственно; k_0 - константа скорости бимолекулярной реакции (1).

Обработкой экспериментальных значений содержания спирта и сложного эфира от глубины превращения (рис.1(а-г)) в соответствии с уравнениями (2)-(4) рассчитаны константы скорости реакции (1) (табл. 1); расчётные кривые приведены на рис. 1 (а-г).

Рассмотрение рис. 1-4 и значений суммы



квадратов отклонений (табл.1) показывает, что при всех температурах расчетные кривые расходования спирта и образования сложного эфира достаточно хорошо описывают экспериментальные точки.

Известно, однако, что реакции ангидридов карбоновых кислот с водой и спиртами подвержены кислотному катализу [8] за счёт увеличения реакционной способности ангидридного карбонила в комплексе (I) ($\delta_2^+ > \delta_1^+$) вследствие образования водородных связей (5).

Можно было предположить, что комплекс (I) взаимодействует с 1-фенилэтанолом с более высокой скоростью, чем свободный ангидрид (реакция (6)).

Таблица 1
Влияние температуры на константы скорости реакции ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом при расчёте по уравнениям (2)-(4)

| Температура, °C | $k_0 \times 10^3$, л/(моль·мин) | Сумма квадратов отклонений $\times 10^4$ |
|-----------------|----------------------------------|--|
| 80 | 5.92 | 1.50 |
| 90 | 9.72 | 2.40 |
| 100 | 16.94 | 1.80 |
| 110 | 29.32 | 0.97 |
| 100* | 15.80 | 0.88 |

*С введением уксусной кислоты (0.10 моль/л) в начале реакции.

Для выяснения возможности уксусной кислоты катализировать реакцию (1) проведен расчет кинетических параметров уравнений (7)-(9), учитывающих влияние уксусной кислоты на реакцию (1) по механизму общего кислотного катализа [9]:

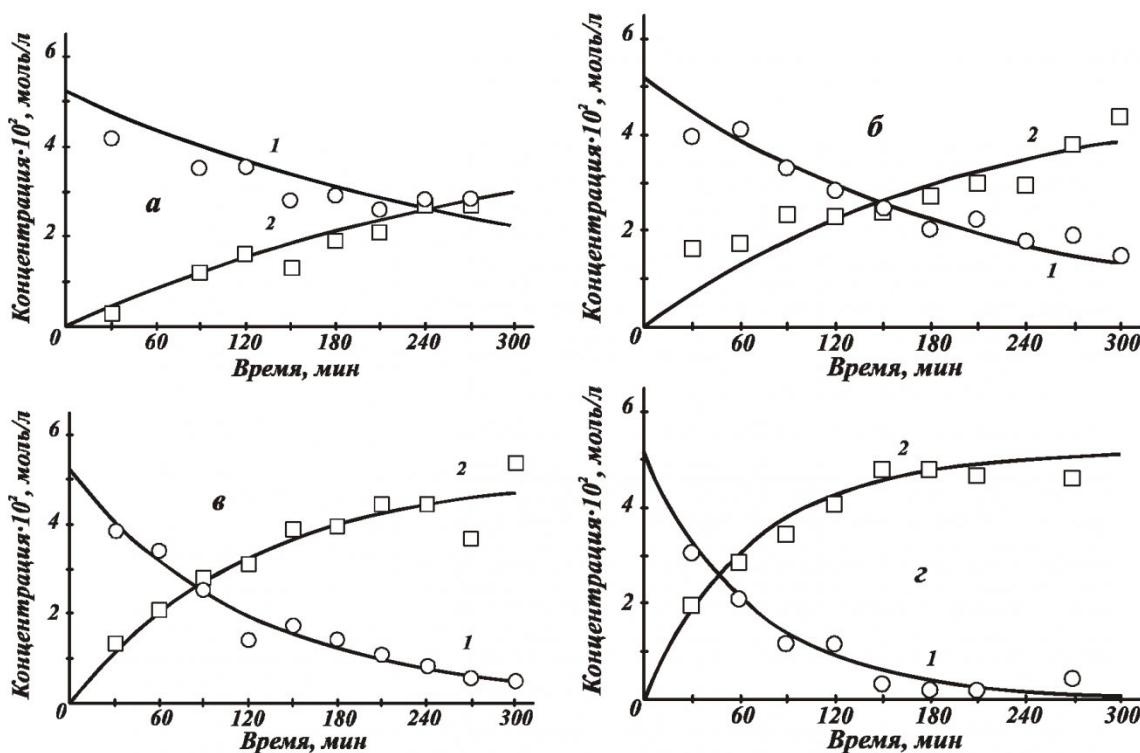


Рис.1. Кинетика ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом при 80 °C (a), 90 °C (б), 100 °C (в) и 110 °C (г): 1 – расходование 1-фенилэтанола; 2 – образование 1-фенилэтилацетата. Точки – экспериментальные значения концентраций, кривые – расчётные значения по уравнениям (2) – (4)

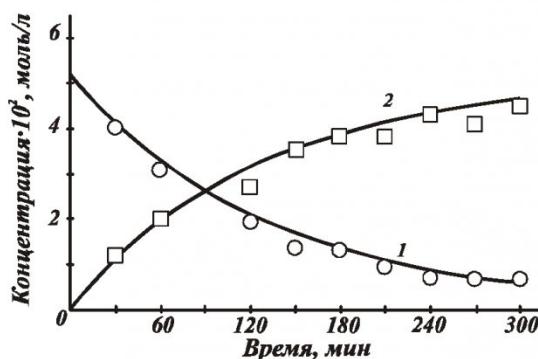


Рис.2. Кинетика ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом при 100 °C с добавкой 0,10 М уксусной кислоты. Обозначения см. рис 1.

$$-\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[C\mathcal{E}]}{dt} = k_0 [ROH][YA] + k_{kam} [ROH][YA][UK], \quad (7)$$

$$[ROH] = [ROH]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (8)$$

$$[YA] = [YA]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (9)$$

где $[UK]$ – текущая концентрация уксусной кислоты; $k_{kam} = K_1 k_2$ – константа автокатализа; $K_1 = k_{+1}/k_{-1}$ – константа равновесия реакции (5); k_2 – константа скорости реакции (6).

Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2
Константы скорости реакции ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом при расчёте по уравнениям (7)–(9)

| Температура, °C | $k_0 \times 10^3$, л/(моль·мин) | k_{kam} , л ² /(моль ² ·мин) | Сумма квадратов отклонений $\times 10^4$ |
|-----------------|----------------------------------|--|--|
| 80 | 8.99 | -0.23 | 1.07 |
| 90 | 11.56 | -0.11 | 2.29 |
| 100 | 18.05 | -0.05 | 1.78 |
| 110 | 37.12 | -0.32 | 0.77 |

Сравнение сумм квадратов отклонений табл. 1 и 2 показывает, что хотя уравнения (7)–(9) лучше описывают экспериментальные данные, чем уравнения (2)–(4), но приводят к отрицательным значениям константы скорости автокатализа, что не имеет физического смысла. Полученные значения k_0 указывают также на то, что уксусная кислота не катализирует ацилирование спирта ангидридом. Последнее обстоятельство подтверждают данные опыта взаимодействия 1-фенилэтанола (0.052 моль/л) с уксусным ангидридом (0.5 моль/л) с добавкой уксусной кислоты (0.10 моль/л) в исходную смесь при 100 °C (табл.1, рис.2). Сопоставление величин k_0 в опыте без до-

бавок и с добавкой уксусной кислоты показывает, что эта карбоновая кислота не только не катализирует, но и слабо ингибирует реакцию спирта с ангидридом.

Таблица 3

Константы скорости реакции ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом при расчёте по уравнениям (11)-(13)

| Температура, °C | $k_0 \times 10^2$, л/(моль ·мин) | K , л/моль | Сумма квадратов отклонений $\times 10^4$ |
|-----------------|-----------------------------------|--------------|--|
| 80 | 1.2 | 90.5 | 1.06 |
| 90 | 1.3 | 21.1 | 2.30 |
| 100 | 1.8 | 3.5 | 1.78 |
| 110 | 3.9 | 15.1 | 0.77 |

Действительно, известно, что соединения, способные образовывать водородные связи (спирты, карбоновые кислоты), оказывают двоякое влияние на реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе [9]. С одной стороны, они активируют карбонильную группу по реакции (5), а с другой – снижают активность нуклеофилы; комплекс типа (II) обладает меньшей нуклеофильностью и, следовательно меньшей реакционной способностью, чем свободный спирт (10).

Если исходить из предположения, что комплекс типа (II) не взаимодействует с уксусным ангидридом, то кинетика реакции может быть представлена уравнениями [10]:

$$\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[C\mathcal{E}]}{dt} = \frac{k_0[ROH][YA]}{1 + K[UK]}, \quad (11)$$

$$[ROH] = [ROH]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (12)$$

$$[YA] = [YAH]_0 - [C\mathcal{E}], \quad (13)$$

где K – константа равновесия реакции (10).

Обработкой экспериментальных данных в соответствии с уравнениями (11) – (13) получены значения констант k_0 и K (табл.3). Из табл.3 видно, что хотя сумма квадратов отклонений в этом случае близка к приведенным в табл.1, полученные величины констант не подчиняются аррениусовским зависимостям констант скорости от температуры. Это свидетельствует о том, что уравнения (11) – (13) описывают кинетику реакции (1) хуже, чем уравнения (2) – (4).

Обработкой значений констант k_0 (табл.1) получена зависимость логарифма k_0 от температуры

$$\ln k_0 = (10.9 \pm 2.9) - (59.3 \pm 8.9) \text{ кДж/моль}/RT. \quad (14)$$

Найденное значение энергии активации (59.3 кДж/моль) хорошо согласуется с величиной энергии активации 56.8 кДж/моль, установленной в работе [3] для реакции взаимодействия другого вторичного спирта – циклогексанола с адипиновым ангидридом.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают имеющие представления [3], что ацилирование вторичных спиртов ангидридами карбоновых кислот в неполярных средах протекает по кинетическому закону второго порядка. Они также свидетельствуют о том, что выделяющаяся при ацилировании карбоновая кислота не оказывает заметного влияния на скорость реакции. Поскольку уксусную кислоту можно отнести к типичным насыщенным карбоновым кислотам, то найденные закономерности могут быть использованы для интерпретации реакций эфирообразования, протекающих в процессах окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г.// Успехи химии. 1994. Т.63. № 9. С.793-809.
- Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящий Ю.В., Носачева И.М.// Вестн. КузГТУ. 2003. №5. С.92-103.
- Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л.// Ж.. прикл. химии. 1980. №5. С.861-866.
- Perkel A.L., Buneeva E.I., Voronina S.G. // Oxid. Commun. 2000. V.23. №1. P.12-28.
- Носачева И.М., Воронина С.Г., Перкель А.Л. В кн. XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Тез. докл.). Москва, 2003. С.256-257.
- Органикум: Практикум по органической химии. Т.2./ Пер. с нем.- М.: Мир, 1979. 442 с.
- Свойства органических соединений. Справочник./ Под ред. Потекина.-Л.:Химия, 1984. 520 с.
- Марч Дж. Органическая химия. Т.2 .- М.: Мир, 1988. 504 с.
- Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. 264 с.
- Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.

□ Авторы статьи:

Носачёва
Ирина Михайловна
-асс. каф. технологии основного
органического синтеза

Ревков
Олег Анатольевич
-студент гр. ХО-991

Перкель
Александр Львович
-докт. хим. наук, проф., зав. каф.
технологии основного органического
синтеза