

УДК 547.26'11

Т. С. Котельникова, О. А. Ревков, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОЦЕНКИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАЛЕРИАНОВОГО АНГИДРИДА С ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ

Один из основных подходов, используемых при определении по экспериментальным данным констант скорости и энергий активации химических реакций, основан на решении обратной кинетической задачи. Оно состоит в поиске оптимальных констант скорости, обеспечивающих минимальное значение некоторого функционала, выражающего сумму квадратов отклонений концентраций продуктов реакции от соответствующих расчётных величин. При этом обычно константы рассчитываются для ряда температур, а уже затем из них по уравнению Аррениуса определяются энергия активации и предэкспоненциальный множитель [1]. При использовании такого традиционного подхода для определения кинетических параметров реакций, включающих образование лабильных интермедиатов, аналитическое определение концентраций которых по тем или иным причинам невозможно или затруднено, часто возникают проблемы, связанные с так называемым компенсационным эффектом, приводящим к уменьшению или увеличению значений одних констант при одновременном увеличении или снижении других. В результате найденные константы плохо соответствуют аррениусовой зависимости, что затрудняет определение энергии активации. Указанную выше проблему можно было бы решить, перейдя от традиционной последовательности расчёта (константы, а затем энергии активации) к обработке всего массива экспериментальных данных, получая при этом одновременно значения констант и энергии активации. Тем более, ускоренное развитие средств вычислительной техники позволяет решать всё более сложные расчётные задачи.

Целью работы является сопоставление результатов решения обратной кинетической задачи, выполненного традиционным и предлагаемым методом. В качестве объекта исследования была выбрана реакция алкоголиза валерианового ангидрида циклогексанолом. Подобные реакции служат источником образования побочных циклогексиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана [2–4]. Предполагается, что изучение кинетики этой реакции будет полезно для количественной интерпретации процессов эфирообразования при окислении циклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Валериановый ангидрид получали обработкой безводного валериата натрия хлорангидридом этой же кислоты [5]. Для очистки от валериановой

кислоты продукт подвергали обработке газообразным диазометаном и ректификации в вакууме в токе аргона. Т. кип. 112 °С (15 мм рт. ст.). Литературные данные: т. кип. 111 °С (15 мм рт. ст.) [6]. В используемом препарате содержание основного вещества по данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) составляло 99,5±0,1 %.

Технический циклогексанол очищали от простых эфиров и циклогексанона последовательно азеотропной отгонкой примесей с водой, обработкой насыщенным раствором бисульфита натрия и ректификацией в вакууме в токе аргона. Т. кип. 104 °С (100 мм рт. ст.). Литературные данные: т. кип. 103,7 °С (100 мм рт. ст.) [6]. В используемом препарате содержание основного вещества по данным ГЖХ составляло 99,5±0,1 %.

Хлорбензол квалификации ч. очищали перегонкой. Т. кип. 131,5 °С. Известное значение т. кип. 131,7 °С [6].

Метанол обрабатывали безводным сернокислым кобальтом для разрушения пероксидных соединений, сушили кипячением над металлическим кальцием и перегоняли. Т. кип. 64,5 °С. Литературные данные: т. кип. 64,5 °С [6].

Пиридин квалификации ч.д.а. сушили оксидом бария и перегоняли. Т. кип. 115 °С. Известное значение т. кип. 115,58 °С [6].

Опыты взаимодействия валерианового ангидрида с циклогексанолом в растворе хлорбензола проводили в термостатированной стеклянной ячейке. Точность поддержания температуры составляла ±0,1 °С. В предварительных опытах было установлено, что результаты эксперимента существенно зависят от порядка смешения реагентов. Воспроизводимые результаты были получены при смешении растворов циклогексанола и валерианового ангидрида в хлорбензоле, термостатированных предварительно при температуре опыта, в приспособлении, работающем на принципе остановленной струи. Перед определением продукта реакции циклогексилвалерата методом ГЖХ к аликовой части пробы для разложения непреагировавшего валерианового ангидрида добавляли смесь (1:1) метанол–пиридин. Содержание циклогексилвалерата определяли на хроматографе ЛХМ–8МД с детектором ионизации пламени с применением колонки 1000×3 мм с насадкой 5% силикона ХЕ–60 на хроматоне N-AW 0,20–0,25 мм. Внутренний стандарт – гексадекан.

Расчет искомых параметров кинетических уравнений осуществляли с помощью программы,

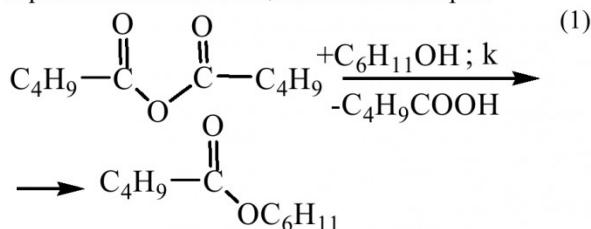
реализующей метод наименьших квадратов в среде Delphi 5.5. Система дифференциальных уравнений решалась на каждом шаге методом Эйлера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ангидридов карбоновых кислот со спиртами в неполярных средах и в отсутствии катализаторов сравнительно мало изучено. В работе [7] показано, что реакция адипинового ангидрида с циклогексанолом протекает по кинетическому закону второго порядка – первого по ангидриду и первого по спирту. При изучении взаимодействия уксусного ангидрида с метилфенилкарбинолом также наблюдался общий второй порядок по реагентам [8]. Было показано, что выделяющаяся в реакции уксусная кислота практически не влияет на скорость алкоголиза ангидрида [8].

Опыты взаимодействия валерианового ангидрида (0.121 моль/л) с циклогексанолом (0.175 моль / л) в растворе хлорбензола проводили в интервале температур 60–90 °C.

Основными продуктами реакции являются валериановая кислота и циклогексилвалерат:



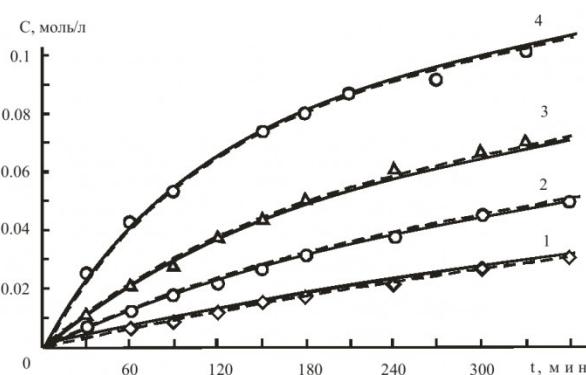
Экспериментальные значения концентраций циклогексилвалерата представлены на рисунке.

Кинетику реакции (1) при i -ой температуре можно выразить уравнениями:

$$\frac{d[UGB]_i}{dt} = k_i [BA]_i [ROH]_i, \quad (2)$$

$$[ROH] \equiv [ROH]_+ - [URB] \quad (3)$$

$$[BA]_I \equiv [BA]_{\alpha} - [IB]_{\alpha} \quad (4)$$



Экспериментальные значения и расчетные кривые накопления циклогексилвалерата при различных температурах: 1 – 60 °C, 2 – 70 °C, 3 – 80 °C, 4 – 90 °C.

— расчёт по традиционному методу,
- - - - - расчёт по предлагаемому методу

где $[BA]_i$, $[ROH]_i$, $[ЦГВ]_i$ – текущие концентрации валерианового ангидрида, циклогексанола и циклогексилвалерата, $[BA]_{io}$, $[ROH]_{io}$ – начальные концентрации ангидрида и спирта в опытах при i -ой температуре.

Рассчитанные традиционным методом значения констант скорости (k_i) и суммы квадратов отклонений (σ) для изученных температур представлены в табл.1, а расчётные кривые на рисунке. Для расчёта энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A) использовали известное уравнение:

$$\ln k_i = \ln A - E/RT, \quad (5)$$

где $R=8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, T – температура, К

С помощью полученных из (5) (с использованием найденных выше значений энергии активации и предэкспоненциального множителя) величин констант скорости (k_{ip}) (табл.1) определены суммы квадратов отклонений (σ_p) (табл.1).

Таблица 1

Температура, °C	60	70	80
$k_i \times 10^5$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	0.847	1.694	3.318
$\sigma \times 10^5$	0.11	0.20	1.59
$\Sigma \sigma \times 10^5$			7.0
$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		62.91 ± 9.9	
lnA		17.47 ± 3.42	
$k_{i3} \times 10^4$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	0.866	1.681	3.141
$\sigma \times 10^5$	0.22	0.22	3.79
$\Sigma \sigma_i \times 10^5$			11.0

Таблица 2

Несим				
90	60	70	80	90
446	0.892	1.704	3.140	5.594
.10				
10.5				
61.484 ± 0.005				
16.990 ± 0.002				
671	0.892	1.704	3.140	5.594
.74	0.66	0.21	3.83	5.81
10.5				

Для одновременного расчёта значений констант и энергии активации с использованием всего массива данных использовали дополнительное уравнение, выражающее константу скорости при j -той температуре через константу скорости при i -той температуре:

$$\ln k_j = \ln k_i + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right). \quad (6)$$

Результаты расчёта системы четырёх дифференциальных уравнений приведены в табл.2.

Также, как и в предыдущем случае, определены суммы квадратов отклонений (σ_p) (табл.2). Из рисунка и данных табл.1 и 2 видно, что для всех температур зачетные кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные точки как при традиционном, так и предлагаемом методе расчё-

та. Суммы квадратов отклонений при подстановке полученных из аррениусовой зависимости значений k_{ip} для обоих методов примерно одинаковы (11.0×10^5 и 10.5×10^5 , соответственно), но точность определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в случае применения предлагаемого метода существенно выше (табл.1 и 2).

Полученное значение энергии активации реакции (1) хорошо согласуется с известными значениями энергии активации для реакций алкоголяза: адипинового ангидрида циклогексанолом ($E=56.8$ кДж/моль [7]) и уксусного ангидрида другим вторичным спиртом – 1-фенилэтанолом ($E=59.3$ кДж/моль [8]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. - М.: Мир, 1985. 264 с.
- Перкель А. Л., Воронина С. Г., Фрейдин Б. Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793–809.
- Perkel A. L., Vinogradova E. I., Voronina S. G. // Oxid. Commun. 2000. V. 23. № 1. P. 12–28.
- Котельникова Т. С., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2006. Т.79. № 3. С. 424–428.
- Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. - М.: Химия, 1968. 273 с.
- Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А. А. Потекина. - Л.: Химия, 1984. 500 с.
- Фрейдин Б. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 1980. № 5. С. 861–866.
- Носачева И. М., Ревков О. А., Перкель А. Л. // Вестник КузГТУ. 2004. № 3. С. 78–81.

□ Авторы статьи:

Котельникова Татьяна Сергеевна -аспирант каф. технологии основного органического синтеза	Ревков Олег Анатольевич -аспирант каф. технологии основного органического синтеза	Воронина Светлана Геннадьевна -канд.хим.наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза	Перкель Александр Львович -докт. хим. наук, проф., зав. каф. технологии основного органического синтеза
--	---	--	---

УДК 541.49; 546.763 + 547.544.2

В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова

КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Для экстракции лантаноидов применяют растворители диалкилсульфоксидного ряда [1], простейшим представителем которого является диметилсульфоксид (ДМСО). Его молекула обладает большим дипольным моментом (3,65 Д) [2] (это играет большую роль в комплексообразовании с ионами редкоземельных элементов РЗЭ), отличается высокими донорными свойствами ($N_{\text{SbCl}_3} = 29,8$) [3] и угловым строением ($\angle OSC = 97,4^\circ$, $\angle SCH = 109,5^\circ$, $\angle HCH = 109,1^\circ$), что может являться стericеским препятствием для образования комплексов РЗЭ [4]. Тиоцианат-ион, содержащий два донорных атома, также является весьма перспективным лигандом для получения новых коор-

динационных соединений [5].

В ранее изученных тиоцианатных комплексах элементов III В группы с диметилсульфоксидом состава $[\text{Me}(\text{SCN})_3(\text{DMCO})_3]$, где Me – Sc, Y, La, установлено, что металл – комплексообразователь координирован органическим лигандом через атом кислорода, а SCN^- группой – через атом серы. Координационное число равно 6 [6].

Так как элементы III В группы по своим свойствам во многом схожи с РЗЭ, то представляло интерес синтезировать и изучить свойства комплексов лантаноидов.

Ниже приведены результаты физико-химического исследования тиоцианатных ком-