

На правах рукописи

Варфоломеева Вера Васильевна

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМАХ
«ХЛОРАНГИДРИД (АНГИДРИД) – ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕЕ
СОЕДИНЕНИЕ – НЕПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ»**

02. 00. 04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Самара – 2000

Работа выполнена на кафедре общей химии и хроматографии Самарского государственного университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Буланова А.В.
кандидат химических наук, доцент Терентьев В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Слепушкин В.В.,
кандидат химических наук, доцент Шарипова С.Х.

Ведущая организация: Институт физической химии РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится "15" ноября 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К 063.94.03 в Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, химический факультет, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного университета

Автореферат разослан "11" октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Л.М. Бахметьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современной теоретической химии кинетические исследования, направленные на выяснение общих закономерностей и частных особенностей протекания отдельных стадий химической реакции, занимают особое место. Установление взаимосвязи между составом, свойствами реагирующих молекул и спецификой строения различных классов соединений, участвующих в отдельном элементарном акте химического взаимодействия, позволяет предсказать направление протекания реакций, определить условия химического равновесия и кинетические параметры процессов. Значительный интерес с этой точки зрения представляют реакции взаимодействия между карбонил- и гидроксилсодержащими соединениями, лежащие в основе получения широкого круга важных продуктов (прежде всего сложных эфиров и перэфиров). Важное значение в реакциях подобного типа имеют межмолекулярные (ММВС) и внутримолекулярные (ВМВС) водородные связи. Однако, влияние этого фактора на скорость и механизм химического взаимодействия в настоящее время мало изучено. Кроме того, остается нерешенным вопрос об образовании и условиях накопления промежуточных соединений (ПС) в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение”, что препятствует установлению отдельных стадий реакции, из которых складывается процесс в целом.

Вместе с тем, изучение кинетики реакций в этих системах представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку позволяет определить кинетические параметры отдельных стадий химической реакции, адекватно описывающие реальные системы. Полученные результаты могут явиться основой для разработки количественных методов анализа эффективности технологических процессов получения сверхчистых продуктов.

Целью работы являлось исследование кинетики реакций взаимодействия в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение” в неполярных растворителях с учетом факторов образования промежуточных соединений и влияния водородных связей.

Научная новизна работы

1. Разработана теоретическая модель кинетики реакции взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями в неполярных растворителях с учетом образования в системе водородных связей.
2. Показана эффективность использования метода диэлектротрии для исследования кинетики сложных реакций с участием промежуточных соединений.
3. Впервые экспериментально установлено, что реакция химического взаимодействия хлорангидридов с гидроксилсодержащими соединениями в целом имеет обратимый характер; определены концентрационные условия, в которых изученные реакции могут считаться протекающими практически необратимо.

4. Впервые экспериментально установлено образование и накопление промежуточных соединений. На основании полученных результатов рассчитаны константы скоростей индивидуальных стадий процесса и величины активационных параметров реакции.
5. Впервые теоретически обоснована и экспериментально доказана роль водородных связей в кинетике реакций в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель”. Установлено влияние водородных связей на константы скоростей отдельных стадий реакции, образование промежуточных соединений и на выход конечных веществ.

Практическая значимость работы определяется совокупностью кинетических, диэлектromетрических и ИК-спектроскопических данных для 9 исследованных систем типа “хлорангидрид (ангидрид)-гидроксилсодержащее соединение неполярный растворитель”. Полученные результаты могут быть использованы как справочные данные по константам скоростей и равновесия гетеролитических органических реакций; при прогнозировании хода реакции в аналогичных системах; в теоретической органической химии при изучении химического взаимодействия в системах, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные молекулы. Экспериментальные исследования и теоретическое обоснование кинетики реакций взаимодействия карбонильных соединений с гидроксилсодержащими открывают новые возможности для совершенствования технологических процессов получения особо чистых веществ, инициаторов реакции полимеризации, оптически активных соединений и других веществ.

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

- совокупность экспериментальных данных для 9 систем типа “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель” в широком диапазоне концентраций реагентов;
- кинетические и активационные параметры для впервые установленных индивидуальных стадий реакции, идущих в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель”;
- результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей на кинетику и механизм процесса в целом и его отдельных стадий в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель”.

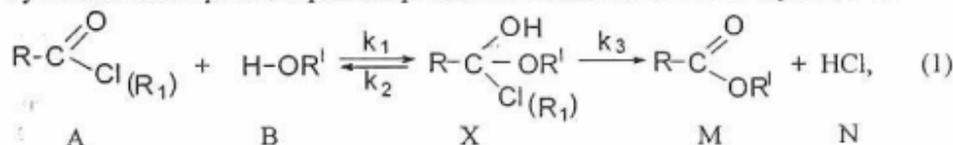
Апробация работы и публикации. Результаты работы представлялись на Всесоюзных школах: “Физика химических реакций” (г. Туапсе, 1990 г.), “Химическая физика гетерогенных процессов” (г. Туапсе, 1991 г.); Международном семинаре “Нелинейное моделирование и управление” (г. Самара, 1998 г.), XI Симпозиуме по химической физике (г. Туапсе, 1999 г.), а также были представлены на ежегодных научных конференциях СамГУ (1997-1999 гг.). По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 7 статей в центральной печати, тезисы 2 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (первая глава), экспериментальной части, двух глав, в которых изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 45 рисунков и список литературы из 142 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость работы, приведены основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации на основании литературных источников проведен анализ механизмов реакций взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями в растворе и рассмотрены основные теоретические предпосылки образования ПС. Отмечены два противоположных подхода к механизму протекания данных реакций (обратимая и необратимая схемы процесса (1)). Сформулированы проблемы, возникающие при использовании традиционных моделей для описания кинетики реакций взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями. Считается, что рассматриваемые процессы протекают через промежуточную стадию присоединения нуклеофильного реагента по карбонильной группе и образования ПС типа α -алкокси- α -гидроксистероения. Для ряда таких реакций продукт присоединения является конечным (например, для альдегидов и кетонов). Для реакций в системах "хлорангидрид (ангидрид) - гидроксилсодержащее соединение" экспериментальные доказательства образования промежуточного соединения отсутствуют. Кинетика реакций рассматривалась в соответствии со следующей схемой



что обусловило необходимость использования эффективных параметров кинетических процессов. Отсутствие учета влияния водородной связи (ВС) на механизм взаимодействия в системе "хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение" является дополнительным фактором использования эффективных параметров. Влияние водородной связи на скорость и механизм взаимодействия в таких системах практически не изучено.

Необходимо отметить, что высказанное в литературе предположение об обратимости процесса в целом, пока не нашло экспериментального подтверждения.

Во **второй главе** диссертации представлены экспериментальные методы проведения кинетических исследований и физико-химические характеристики объектов исследования. Кинетические исследования проводили с использованием спектроскопических и диэлектromетрических методов с помощью приборов СФ-16, ИКС-26, Spectromom-2000 и Specord-M80 и E8-4.

На основании полученных экспериментальным путем кинетических кривых определяли константы скоростей реакции. Так как в аналитические выра-

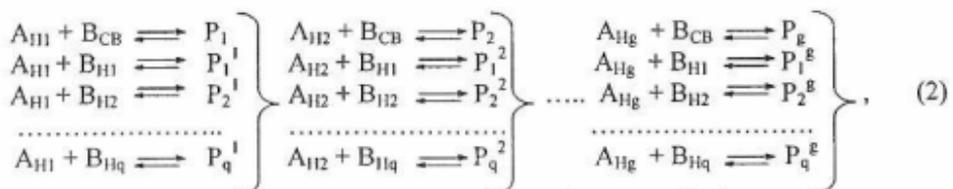
жения, используемые для определения констант скоростей реакции, входят, помимо концентраций (реагентов и продуктов), и их производные по времени, с целью повышения точности определения указанных производных для экспериментальных кинетических кривых были получены их аналитические зависимости в виде аппроксимаций с помощью степенных полиномов.

Проведена оптимизация условий эксперимента с целью снижения погрешностей определения текущих концентраций реагентов, обусловленных конечностью интервалов времени отбора проб и приготовления исходных реакционных систем. Показано, что предлагаемая методика обработки кинетических зависимостей обеспечивает точность определения текущих концентраций на уровне 3-4%. Точность определения констант скоростей составила для $\kappa_1 \pm 3\%$, $\kappa_2-\kappa_4 \pm 7\%$, а констант κ_5 и $\kappa_6 \pm 20\%$.

В третьей главе предложена теоретическая модель кинетики реакции взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями в неполярных растворителях с учетом образования в системе водородных связей.

Влияние водородных связей, образующихся между карбонил- и гидроксилсодержащими соединениями, на скорость химической реакции между ними

Для выяснения механизма элементарного акта химического взаимодействия молекул донора (В) и акцептора (А) первостепенное значение имеет определение всех типов образующихся водородносвязанных комплексов (Н-комплексов) в системе и установление их структуры. Специфические особенности Н-комплексов сказываются на величинах активационных барьеров индивидуальных стадий, которые могут быть различными в зависимости от каталитического или ингибирующего влияния водородных связей. В общем случае, каждый тип Н-комплекса можно рассматривать как систему, находящуюся в новом энергетическом состоянии. С этой точки зрения реакцию можно представить в виде совокупности отдельных стадий, протекающих с участием Н-комплексов различного типа:



где A_{ij} , B_{Hj} – водородносвязанные комплексы (индексы i и j принимают значения от 1 до g и q соответственно).

Таким образом, в системе протекает совокупность параллельных реакций (2) в количестве $g \cdot (q+1)$ и реакция



Общая скорость процесса будет равна сумме скоростей параллельных реакций, каждая из которых учитывает индивидуальные активационные состояния реагирующих молекул.

$$\omega = \kappa_1 A_{CB} B_{CB} + \kappa_1^I A_{i11} B_{CB} + \kappa_1^{II} A_{i11} B_{H1} + \dots + \kappa_1^{gE} A_{ig} B_{Hq} \quad (4)$$

С учетом сложности протекания реакции взаимодействия между молекулами А и В, основное внимание было уделено двум предельным частным случаям состояния реагирующей системы при $[A]_0 = [B]_0$:

- 1) сильно разбавленные растворы, для которых выполняется условие $[A]_{CB} = [B]_{CB} = [A]_0$;
- 2) концентрированные растворы, которым соответствует выполнение условия $[A]_H = [B]_H = [A]_0$.

В общем случае скорость процесса ω определяется выражением

$$\omega = \kappa_{1, \text{НАБЛ}} [A]_0 [B]_0 \quad (5)$$

С учетом выражений (2) и (3) для константы скорости $\kappa_{1, \text{НАБЛ}}$ имеем

$$\kappa_{1, \text{НАБЛ}} = \kappa_{1, \text{CB}} \frac{[A]_{CB} [B]_{CB}}{[A]_0 [B]_0} + \kappa_{1, \text{H}} \frac{\sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^q ([A_i] \cdot [B_j])_H}{[A]_0 \cdot [B]_0} \quad (6)$$

Поскольку параметры g, q характеризуют тип водородносвязанного комплекса и непосредственно связаны с концентрацией исходных реагентов, наблюдаемая константа скорости $\kappa_{1, \text{НАБЛ}}$ должна зависеть от произведения начальных концентраций исходных реагентов. В работе показано, что по мере роста начальных концентраций исходных реагентов водородносвязанные комплексы могут как активировать реакционные группы, так и экранировать их. Таким образом, можно ожидать, что в реальных системах будут иметь место нелинейные зависимости $\kappa_{1, \text{НАБЛ}}$ от произведения концентраций исходных реагентов. Отсюда возникает необходимость изучения для каждого конкретного случая экспериментальной зависимости

$$\kappa_{1, \text{НАБЛ}} = f([A]_0 [B]_0) \quad (7)$$

Для случая сильно разбавленных растворов (т.е. в отсутствии влияния ВС) полученное уравнение кинетической кривой для реакции (3) свидетельствует о постоянстве константы скорости $\kappa_{1, \text{НАБЛ}}$. Временная зависимость текущей концентрации реагента $[A(t)]$ имеет вид:

$$[A(t)] = \frac{\kappa_2 + \Omega - Z(\kappa_2 - \Omega) \exp(t \cdot \Omega)}{2\kappa_1 [Z \exp(\Omega \cdot t) - 1]}, \quad (8)$$

$$\text{где } Z = \frac{-2\kappa_1 [A]_0 - \kappa_2 - \Omega}{-2\kappa_1 [A]_0 - \kappa_2 + \Omega}, \quad \Omega = \sqrt{\kappa_2^2 + 4\kappa_1 \kappa_2 [A]_0}.$$

Уравнение (8) позволяет рассчитать концентрацию реагента в любой момент времени по известным значениям κ_1 и κ_2 , и, кроме того, существенно облегчает определение константы κ_2 на основании всего лишь одной, полученной экспериментальным путем кинетической зависимости $[A(t)]$. Разработанная теоретическая модель находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, представленными ниже.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований кинетики реакций в системах "хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель". Рассмотрены 9 систем, выбор которых проведен с учетом

- соответствия теоретическому представлению об образовании водородных связей между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями;
- возможности использования эффективных методов регистрации (в частности, ИК спектроскопии, диэлектротрии) текущих концентраций реагентов и продуктов (в том числе ПС) в ходе химического взаимодействия в широком диапазоне концентраций исходных реагентов;
- необходимости оценки влияния полярности функциональных групп реагентов на каталитические свойства водородносвязанных комплексов.

Система “хлорангидрид уксусной кислоты – гексанол”

Исследование кинетики реакции алкоголиза хлорангидрида уксусной кислоты гексанолом проводили в среде *n*-гексана с использованием метода УФ спектроскопии. С учетом необратимости процесса на стадии образования конечных веществ, согласно схеме (1), были определены константы скорости κ_1 и установлено, что во всех случаях наблюдается возрастание значений константы скорости во времени (см. табл. 1), и величина константы скорости зависит от начальной концентрации реагирующих веществ. Причем особенно резко значения κ_1 изменялись в концентрированных растворах.

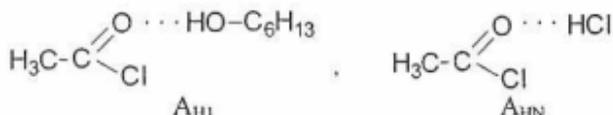
Таблица 1

Константы скорости (κ_1) реакции алкоголиза хлорангидрида уксусной кислоты гексанолом в гексане при 20⁰С ($a_0 = \epsilon_0 = 0.25$ моль/л)

Время, мин	$\kappa_1 \cdot 10^2$, моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	Время, мин	$\kappa_1 \cdot 10^2$, моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹
0	15.0	50	23.0
10	17.0	70	29.3
30	20.1	90	34.2

Полученные результаты находятся в соответствии с ранее выдвинутой концепцией влияния водородных связей на кинетику данной реакции.

Реакция (1) идет через первоначальное раскрытие двойной связи карбонильной группы. Но группа С = О может предварительно вступать в ММВС, причем как с исходным спиртом, так и с продуктом реакции HCl с образованием нескольких типов межмолекулярных комплексов. Например,



Если в начале реакции в системе присутствуют только комплексы A_{HI} , то по мере протекания реакции и накопления HCl образуются также комплексы A_{HCl} . Было показано, что в системе идут по крайней мере три параллельные реакции, две из которых с участием комплексов с водородной связью. Таким образом, построив по экспериментальным данным кинетическую кривую, можно определить некую усредненную “эффективную” константу скорости реакции ($\kappa_{1,\text{НАБЛ}}$), являющуюся сложной функцией трех индивидуальных констант $\kappa_{1,\text{СВ}}$, $\kappa_{1,\text{HCl}}$, которую можно представить в виде:

$$\omega = \kappa_{1,\text{НАБЛ}} [a]_0 [\epsilon]_0 = \kappa_{1,\text{СВ}} [a]_{\text{СВ}} [\epsilon]_{\text{СВ}} + \kappa_{1,\text{HCl}} [A_{\text{HI}}] [\epsilon]_{\text{СВ}} + \kappa_{1,\text{HCl}} [A_{\text{HCl}}] [\epsilon]_{\text{СВ}} \quad (10)$$

Экстраполяция $k_{1, \text{НАБЛ}}$ к нулевому моменту времени позволила исключить из уравнения k^{II} . Полученные таким образом величины k^{I} оказались зависимыми от произведения $[a]_0 [e]_0$ (рис.1). Экстраполяция k^{I} к нулевому значению указанного произведения позволяет исключить и влияние комплексов A_{H_2} на скорость реакции и получить величину k_1 для предельно разбавленного раствора. Зависимость $k_{1, \text{НАБЛ}}$ от $[a]_0 [e]_0$ показывает, что ММВС между участниками реакции, активируя группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, ускоряют последующую химическую реакцию

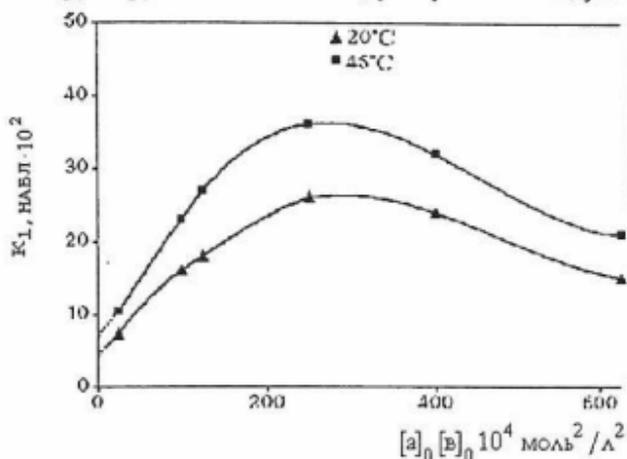
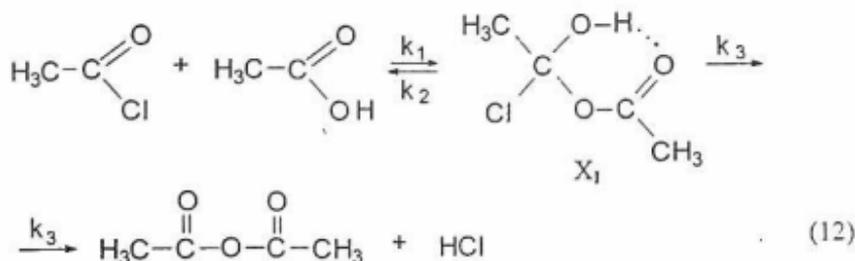


Рис. 1. Зависимость константы скорости ($k_{1, \text{НАБЛ}}$) реакции алкоголиза хлорангидрида уксусной кислоты гексанолом, экстраполированной к нулевому моменту времени, от произведения начальных концентраций исходных веществ

Однако, метод УФ спектроскопии не может дать ответ относительно обратимости реакции (1) и образования и накопления промежуточного соединения, т.к. позволяет количественно определить только одно исходное вещество.

Система "ацетилхлорид – уксусная кислота"

Реакцию между ацетилхлоридом и уксусной кислотой изучали методом ИК спектроскопии с целью нахождения экспериментальных доказательств образования ПС – тетраэдрического σ -комплекса, который распадается затем до ангидрида и HCl .



между ними. Зависимость на рис.1 имеет максимум. Это связано с проявлением стерических затруднений для реакции, когда в системе образуются водородсвязанные комплексы, например, состава 1:2 (A_{H_2}). Аналогичные зависимости были получены в системах, где отношение $A:V$ менялось от 1:1 до 1:10. Наблюдаемый устойчивый рост констант $k_{1, \text{НАБЛ}}$ во времени позволяет отнести эту реакцию к типу автокаталитических (табл.1).

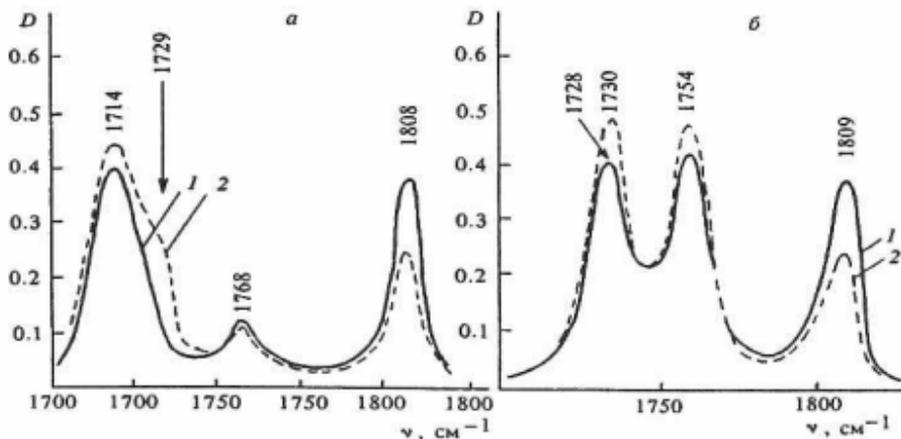


Рис. 2. ИК спектры изученных систем

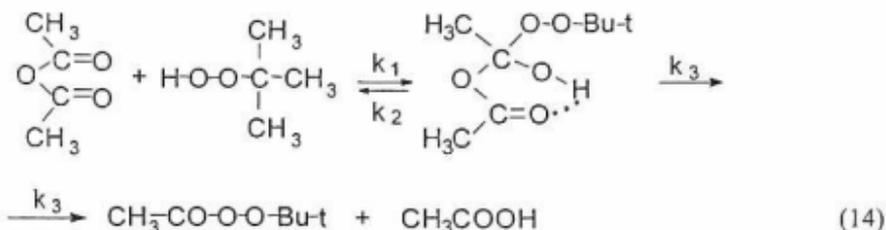
а – смесь 0.1 моль /л ацетилхлорида и 0.1 моль/л уксусной кислоты в CCl_4 при 18°C : 1 – сразу после начала реакции, 2 – после достижения равновесия.

б – смесь 0.1 моль/л ацетилхлорида и 0.05 моль/л уксусной кислоты в диоксане при 25°C : 1 – сразу после начала реакции, 2 – после достижения равновесия.

Расчитанные величины константы скорости k_1 оказались существенно зависимыми от исходных концентраций реагентов: в пределе константа скорости k_1 изменялась на два порядка. Здесь мы сталкиваемся со следующим усложняющим фактором для изучаемой реакции – влиянием на скорость процесса эффектов специфической сольватации за счет водородных связей. В исходной системе быстро устанавливаются несколько типов межмолекулярных равновесий за счет ВС. Из них можно выделить два типа, где ВС идет по реакционным центрам и определяет особенности реакции в целом. Это прежде всего известное равновесие димеризации уксусной кислоты. И второе равновесие – между ацетилхлоридом и уксусной кислотой. Был проведен пересчет k_1 на константы k'_1 , которые характеризуют взаимодействие ацетилхлорида только с мономерными молекулами уксусной кислоты. Как видно из таблицы 2, величины k'_1 уже на порядок меньше зависят от произведения $a_0 v_0$. Экстраполяция k_1 к предельно разбавленным растворам реагентов привела к значению $k_{1, \text{CB}} = 6.45 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вывод о влиянии ВС подтвердили экспериментальные исследования этой реакции в среде диоксана.

Система “уксусный ангидрид-гидроперекись *трет*-бутила”

Изучение кинетики реакции между уксусным ангидридом и гидроперекисью *трет*-бутила методом ИК спектроскопии (среда CCl_4) показало, что реакция идет автокаталитически через образование устойчивого ПС 1-гидрокси-1-алкилпероксистроения, причем последнее накапливается в значительных количествах. На основании экспериментальных данных предложен следующий механизм реакции:



Образование ПС экспериментально доказывается тем, что изменение оптической плотности D при 1712 см^{-1} идет через максимум. При этом имеет место наложение двух полос поглощения: димера уксусной кислоты и ПС. Структура ПС создает благоприятные условия для образования прочного 6-членного кольца за счет ВМВС. Автокаталитический характер реакции связан с появлением в системе уксусной кислоты. Это было доказано опытами с её добавками в исходную систему.

Анализ значений констант k_1 (см. табл.3) показал их зависимость от величин начальных концентраций реагентов (табл. 3). Из данных таблицы 3 видно,

Таблица 3

Значения константы скоростей реакции между уксусным ангидридом и гидроперекисью трет-бутила при 17°C , среда – CCl_4

$a_0 = \vartheta_0$, моль/л	% превращения a_0	$\lg k_1$
0.100	100	- 3.60
0.200	100	- 3.63
0.300	100	- 3.68
0.500	100	- 3.76

что с уменьшением произведения $a_0\vartheta_0$ константы k_1 растут. Это связано с влиянием ВС между исходными реагентами на скорость химической реакции между ними же. Объяснение этому может быть дано, исходя из концепции двойной роли ВС в кинетике химических реакций.

Из данных таблицы 3 можно сделать вывод, что в этой реакции стерические помехи при образовании Н-комплекса превышают его активирующий эффект, поскольку при разбавлении раствора, когда концентрация Н-комплексов уменьшается, константа скорости k_1 возрастает. Экстраполяция к нулевым концентрациям реагентов привела к значениям $\lg k_1 = -3.56$.

Система "хлорангидрид масляной кислоты – *n*-бутанол"

Показана эффективность комплексного использования методов ИК спектроскопии и диэлектromетрии при исследовании кинетики реакций алкохолиза хлорангидридов, протекающих по трехстадийной схеме с образованием двух ПС. В результате диэлектromетрического изучения системы "хлорангидрид масляной кислоты – бутанол – CCl_4 " получены кинетические кривые с четко выраженным максимумом емкости C_M (рис. 3.), наблюдаемым через несколько минут после начала реакции, за которым следовало медленное уменьшение C до постоянного значения. Величина максимума C_M возрастала с увеличением начальных концентраций соединений А и В и уменьшалась с увеличением температуры. Однако в случае разбавленных реакционных смесей соответствующий максимум отсутствовал.

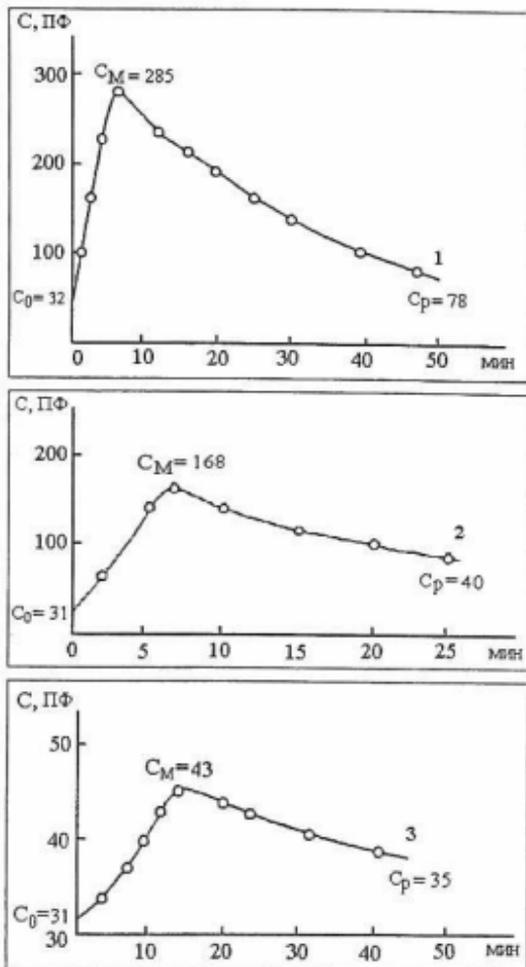


Рис. 3. Кинетические зависимости емкости от времени для растворов с начальными концентрациями хлорангидрида масляной кислоты и бутанола (растворитель CCl_4 , 20°C): 1 – 0.540, 2 – 0.360, 3 – 0.180 моль/л.

удовлетворительное соответствие экспериментальных результатов с расчетными (максимальное отклонение $\approx 4\%$), полученными по уравнению (8), что свидетельствует о справедливости теоретической модели, представленной в главе 3.

Установлено, что в разбавленных растворах разница концентраций $[\Delta a - m]$ связана с образованием ПС X, максимум емкости в системе в этот момент не обнаруживается. В концентрированных растворах (см. табл. 4, опыты 3 – 5) диэлектromетрический метод фиксирует максимум емкости C_M после того, как

В области малых и средних концентраций кривая изменения емкости имеет S-образный характер (рис. 3, кривая 3). Полученные результаты позволили предположить, что в изучаемой системе образуется не одно, а, по крайней мере, два ПС, причем лишь одно из них имеет высокую диэлектрическую проницаемость. Методом ИК спектроскопии установлено несоответствие между расходом соединения А и накоплением сложного эфира М ($\Delta a > m$), причем особенно значительное в начальный момент реакции и в разбавленных растворах. Результаты ИК спектроскопического исследования свидетельствуют об обратимости процесса в целом, поскольку конверсия соединения А при эквимольном соотношении реагентов никогда не достигает 100% (см. таблицу 4), а для сильно разбавленного раствора с $a_0 = b_0 = 0.01$ моль/л составляет всего 23%. Кроме того, в сильно разбавленных растворах реакция между соединениями А и В заканчивается на стадии образования первого ПС (1-бутоксид-1-хлорбутан-1-ола). Определение значений $a = f(t)$ для случая предельно разбавленных растворов дало

максимум разности $[\Delta a - m]$ уже пройден (см. рис. 4). Эти факты подтверждают вывод о том, что метод диэлектromетрии фиксирует второе ПС (У), а дисбаланс соответствует сумме Z всех ПС. Первое ПС не фиксируется методом диэлектromетрии, по-видимому, потому, что оно имеет диэлектрическую проницаемость, близкую таковой исходных реагентов.

Таблица 4

Кинетические параметры реакции хлорангидрида масляной кислоты (а)
с *n*-бутанолом (в), среда CCl_4 , 20°C

Параметр	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
$a_0 = \vartheta_0$, моль/л	0.010	0.045	0.180	0.360	0.540
Время реакции, мин	180	120	90	80	70
$\Delta C = C_M - C_0$, пф	0	0	12	135	253
$(\Delta a_p / a_0) \cdot 100$	23	53	83	87	95
$(x_p / \Delta a_p) \cdot 100$	100	38	20	0	0
$(y_p / \Delta a_p) \cdot 100$	0	0	0.1	2	3
t_{M1} , мин	180	30	8	2	1
$(x_{M1} / \Delta a_{M1}) \cdot 100$	100	94	65	25	7
$(y_{M1} / \Delta a_{M1}) \cdot 100$	0	0	2	8	21
t_{M2} , мин	*	*	14	6.3	6
$(x_{M2} / \Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	40	0	0
$(y_{M2} / \Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	3	14	23
k_1 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	0.27 (0.66)	0.28 (0.7)	0.32	0.35	0.26
k_2 , мин ⁻¹	0.007 (0.015)	0.012 (0.25)	0.01	—	—
k_3 , мин ⁻¹	—	0.012 (0.26)	0.045	—	—
k_4 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	—	0.05 (0.17)	0.10	—	—
k_5 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	—	—	—	0.7 (1.1)	1.5
k_6 , мин ⁻¹	—	—	—	0.5 (0.8)	1.0

Примечание. Здесь и далее: знак «*» обозначает отсутствие максимума (точки «M2»), в скобках приведены константы скорости при 48°C. Величина $(a_p/a_0) \cdot 100$, % - конверсия соединения А. Величины $(x_p/\Delta a_p) \cdot 100$, $(y_p/\Delta a_p) \cdot 100$, $(x_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$, $(y_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$, $(x_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$, $(y_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$, % - выходы продуктов X и Y при достижении соответствующих концентраций x_p , y_p , x_{M1} , y_{M1} , x_{M2} , y_{M2} .

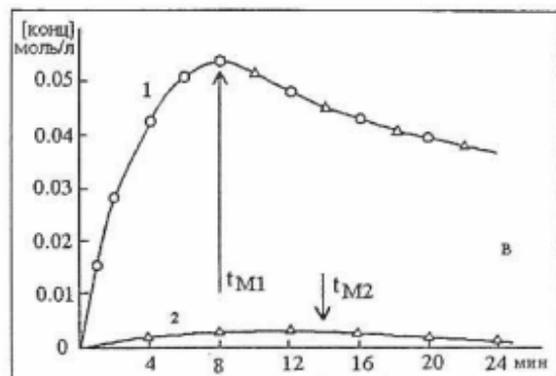
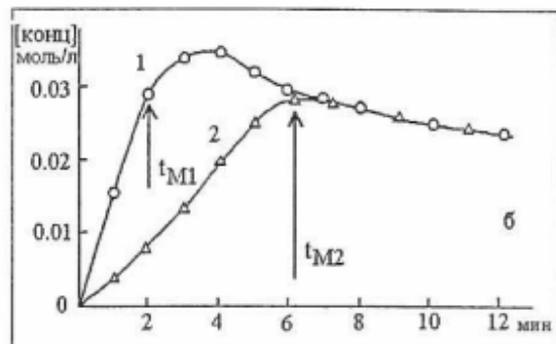
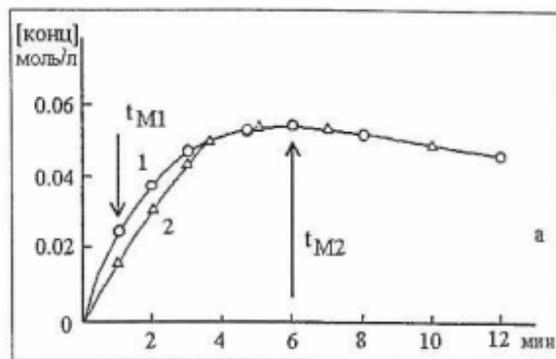
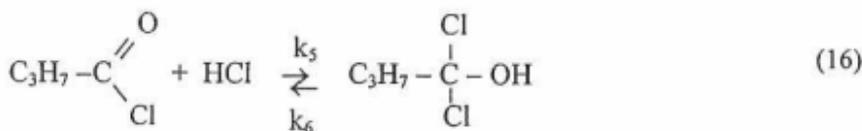
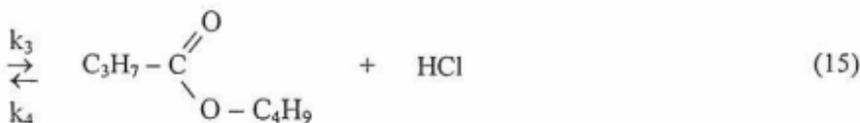
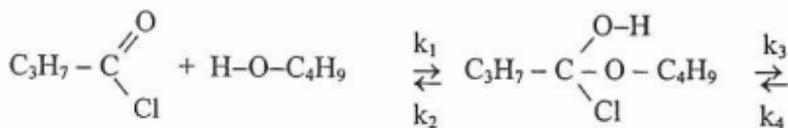


Рис. 4. Кинетические зависимости изменения концентрации от времени для: 1 – суммы промежуточных продуктов $Z = X + Y$, 2 – промежуточного продукта Y , образующихся в системе хлорангидрид масляной кислоты – бутанол (растворитель CCl_4 , $20^\circ C$) с равными начальными концентрациями 0.540 (а), 0.360 (б), 0.180 (в) моль/л.

Вторым ПС (1,1-дихлорбутан-1-ол) является продукт взаимодействия HCl , одного из конечных веществ реакции, с соединением А. Таким образом, с большой степенью надежности можно заключить, что в системе хлорангидрид – спирт протекают реакции (15) и (16). В пользу их протекания свидетельствуют результаты исследования реакционных смесей в области валентных колебаний группы $O-H$ и, в частности, появление двух новых полос поглощения: 3616 см^{-1} , характерной для X с ВМВС, и 3665 см^{-1} для Y , чья частота валентного колебания закономерно повышена за счет двух атомов Cl в α положении. Анализ спектров для опытов с различными начальными концентрациями реагентов (см. табл. 4) показал, что соединение X накапливается лишь в сильно разбавленных растворах, а соединение Y – преимущественно в концентрированных растворах, причем в последних в точке C_M ПС X практически отсутствует. Это позволило прокалибровать величину емкости C_M по концентрации Y : в этой точке вся величина дисбаланса $[Da-m]$ принадлежит Y . Для ПС X и Y методом балансового расчета получена их суммарная кинетическая кривая (рис.4).



Разделение суммарной балансовой кривой для ПС на две кривые для соединений X и Y ясно показало наличие двух максимумов накопления ПС. Результаты расчета концентраций всех участников реакции в точках M1 и M2 представлены в таблице 4.

Для процессов (15), (16) при использовании дифференциальных уравнений

$$-da/dt = k_1av - k_2x + k_5an - k_6y, \quad (17)$$

$$-db/dt = k_1av - k_2x, \quad (18)$$

$$dx/dt = k_1av - k_2x - k_3x + k_4mn, \quad (19)$$

$$dm/dt = k_3x - k_4mn, \quad (20)$$

$$dn/dt = k_3x - k_4mn - k_5an + k_6y, \quad (21)$$

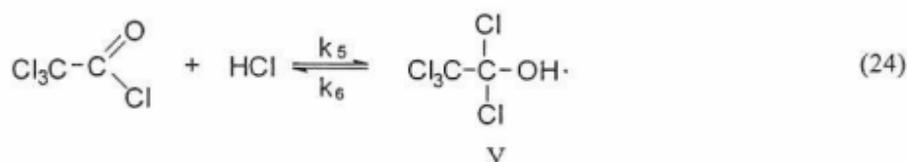
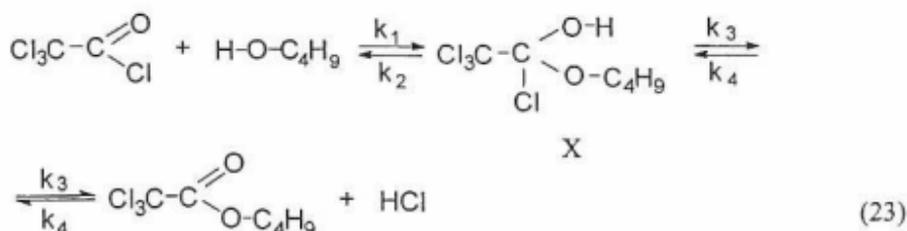
$$dy/dt = k_5an - k_6y \quad (22)$$

впервые определены константы скорости k_1-k_6 , представленные в таблице 4. Установлена зависимость $k_1 - k_6$ от начальных концентраций исходных компонентов. Особенно четко эта зависимость проявляется для константы скорости k_1 , которая по мере роста начальных концентраций исходных реагентов проходит через максимум. Эта же закономерность наблюдается и для других констант скоростей, она обусловлена влиянием водородных связей на кинетику процесса, теоретические аспекты которого рассмотрены в третьей главе.

Система "хлорангидрид трихлоруксусной кислоты – бутанол"

Изучение особенностей протекания реакции алкоголиза было продолжено с хлорангидридом трихлоруксусной кислоты, который имеет еще более полярную карбонильную группу, чем хлорангидрид масляной кислоты. Установлено, что исследуемая система при использовании методов ИК спектроскопии и ди-

электрометрии, проявила все те же закономерности, что и система “ хлорангидрид масляной кислоты – бутанол”. Реакция протекает обратимо, с автоускорением и накоплением двух ПС:



Обратимость процесса в целом доказывается тем, что глубина конверсии хлорангидрида трихлоруксусной кислоты практически нигде не достигает 100% (см. табл. 5). Фактом накопления двух промежуточных соединений служат новые полосы поглощения для группы O–H – 3575 см⁻¹ для соединения X и 3630 см⁻¹ для соединения Y. Пониженное значение частоты колебания “свободной” группы O–H по сравнению с аналогичными продуктами Y объясняется наличием сильного электроотрицательного заместителя CCl₃, что находится в соответствии с литературными данными.

Таким образом, кинетические, спектроскопические и диэлектрометрические данные подтверждают справедливость предложенной выше схемы (23) – (24) для алкоголиза хлорангидрида трихлоруксусной кислоты *n*-бутанолом в среде CCl₄, идущего с образованием двух промежуточных соединений X и Y, которые могут быть определены соответственно как 1-бутокси - 1-хлор - 2,2,2-трихлорэтанол и 1,1-дихлор - 2,2,2-трихлорэтанол.

Расчет констант скоростей реакции алкоголиза хлорангидрида трихлоруксусной кислоты проводился по методике на основании тех же дифференциальных уравнений (17) – (22), что и для алкоголиза хлорангидрида масляной кислоты. Расчетные значения констант скоростей представлены в таблице 5. В изученной системе константы скоростей в 3 – 5 раз (а в ряде случаев на порядок) выше, чем соответствующие константы скоростей для алкоголиза хлорангидрида масляной кислоты. Это говорит о том, что такой сильно электроотрицательный заместитель, каким является CCl₃, резко увеличивает реакционную способность не только группы C = O хлорангидрида, но и реакционную способность внутримолекулярно взаимодействующих групп в промежуточных соединениях X и Y.

Основные кинетические параметры реакции хлорангидрида трихлоруксусной кислоты (а) с *n*-бутанолом (в), среда CCl_4 , 20°C

Параметр	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
$a_0 = v_0$, моль/л	0.010	0.045	0.180	0.360	0.470
Время реакции, мин	120	100	50	40	35
$\Delta C = C_M - C_0$, пф	0	0	4	26	76
$(\Delta a_p/a_0) \cdot 100$	17	64	79	95	97
$(x_p/\Delta a_p) \cdot 100$	100	23	15	0	0
$(y_p/\Delta a_p) \cdot 100$	0	0	1	2	3.7
t_{M1} , мин	120	20	1	0.25	>0.25
$(x_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$	100	74	44	0	**
$(y_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$	0	0	2	18	**
t_{M2} , мин	*	*	1.50	0.50	0.33
$(x_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	43	0	0
$(y_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	3	23	43
k_1 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	1.4	1.9	2.5	2.1	1.7
k_4 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹		0.8(0.22)	1.3	-	-
k_5 , моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹	-		-	14	
k_2 , мин ⁻¹	0.06	0.09	0.15	-	-
k_3 , мин ⁻¹		0.08	0.9	-	-
k_6 , мин ⁻¹	-	-		8	-

Примечание: здесь и далее знак <<***>> обозначает отсутствие максимума (точки "M1").

Все константы скоростей оказались зависимыми от начальных концентраций исходных реагентов, что связано с влиянием ММВС, и находятся в соответствии с выдвинутыми в рамках настоящей работы представлениями о кинетике реакций между карбонил- и гидроксилсодержащими соединениями.

Система "хлорангидрид уксусной кислоты-бензиловый спирт"

С целью установления специфики влияния ММВС на характер взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами, содержащими в своем составе бензольное кольцо, была исследована система "ацетилхлорид – бензиловый спирт" в среде CCl_4 . Экспериментальные исследования базировались на использовании ИК спектроскопии и диэлектromетрии. Результаты исследования представлены в таблице 6.

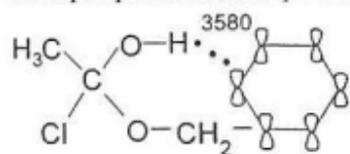
Из данных таблицы 6 видно, что глубина конверсии исходного ацетилхлорида резко возрастает при увеличении начальных концентраций исходных реагентов, но при комнатной температуре нигде не достигает 100%, что свидетельствует об обратимости процесса. В том же ряду величина дисбаланса между распавшимся ацетилхлоридом и образовавшимся сложным эфиром уменьшается.

Основные кинетические параметры реакции ацетилхлорида (а)
с бензиловым спиртом (б), среда CCl_4 , 20°C .

Параметр	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
$a_0 = \epsilon_0$, моль/л	0.010	0.050	0.180	0.350	0.500
Время реакции, мин	450	300	200	150	120
$\Delta C = C_M - C_0$, пф	0	0	3	138	308
$(\Delta a_p/a_0) \cdot 100$	28	47	72	89	$93(100)^a$
$(x_p/\Delta a_p) \cdot 100$	100	68	31	2	0
$(y_p/\Delta a_p) \cdot 100$	0	0	0.23	3	3
t_{M1} , мин	450	120	20	7	**
$(x_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$	100	79	62	24	**
$(y_{M1}/\Delta a_{M1}) \cdot 100$	0	0	1	21	**
t_{M2} , мин	0	0	30	12	7
$(x_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	51	11	0
$(y_{M2}/\Delta a_{M2}) \cdot 100$	*	*	0.66	26	35
κ_1 , моль $^{-1}$ ·л·мин $^{-1}$	0.09	0.10(0.30)	0.135	0.125	0.11
κ_4 , моль $^{-1}$ ·л·мин $^{-1}$	-	0.16(0.60)	0.11	-	-
κ_5 , моль $^{-1}$ ·л·мин $^{-1}$	-	-	-	1.7	2.0
κ_2 , мин $^{-1}$	0.003	0.005 (0.018)	0.030	-	-
κ_3 , мин $^{-1}$	-	0.001 (0.004)	0.008	-	-
κ_6 , мин $^{-1}$	-	-	-	0.6	1.0(1.6)

а) при 50°C конверсия ацетилхлорида составляет практически 100%.

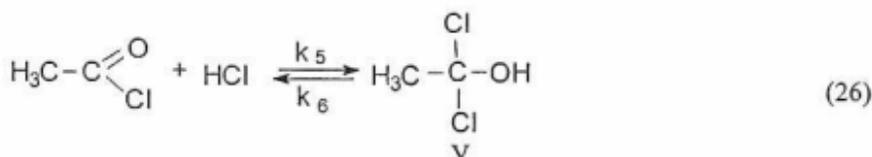
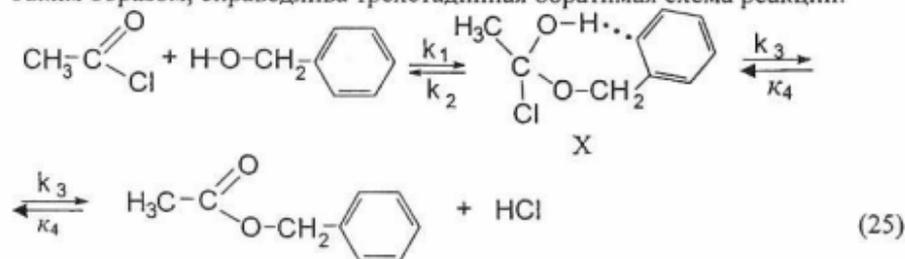
Установлено, что в растворе с $a_0 = \epsilon_0 \leq 0.050$ моль/л реакция заканчивается на образовании промежуточного соединения X, о чем свидетельствует появление новой полосы поглощения для "свободной" группы О-Н ($\nu_{\text{OH}} = 3500 \text{ см}^{-1}$). В ИК спектрах разбавленных реакционных смесей наблюдалось появление нового пика



при 3580 см^{-1} . Это подтверждает образование в системе ПС X: последнюю полосу поглощения можно отнести к группе О-Н, образовавшей ВМВС с π -электронами бензольного кольца.

Снятые параллельно диэлектromетрические кинетические кривые, представленные в виде функции $C = f(t)$, имеют четко выраженный максимум емкости C_M , начиная от концентраций $a_0 = \epsilon_0 = 0.180$ моль/л (см. табл. 6), которые имели S-характер, что свидетельствует о появлении в системе второго промежуточного продукта Y, аналогично тому, как это имело место и для других вышеизложенных случаев алкоголиза.

Таким образом, справедлива трехстадийная обратимая схема реакции:



Доказательством образования ПС У является появление по ходу процесса новой полосы поглощения ($\nu_{\text{O-H}} = 3665 \text{ см}^{-1}$), находящейся в соответствии с СМ. Эта частота полностью совпадает с аналогичной частотой описанной выше системы “хлорангидрид масляной кислоты – бутанол – CCl_4 ”, что дополнительно подтверждает справедливость вывода об образовании ПС У, так как в обоих случаях образуются структурно близкие соединения, поскольку CH_3 - и C_3H_7 - имеют близкие значения констант Тафта.

Система “ацетилхлорид-вода”

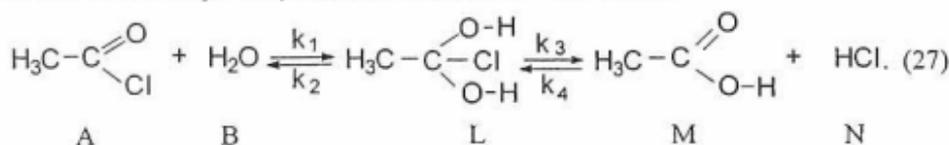
Исследование кинетики реакции гидролиза ацетилхлорида проводили в среде диоксана. Был установлен обратимый характер реакции и дисбаланс $[\Delta a - m]$ (см. табл. 7).

Таблица 7

Параметры равновесной реакции взаимодействия ацетилхлорида (а) с водой (в) в среде диоксана (опыт $a_0 = v_0 = 0.1$ моль/л)

Параметр	Δa_p , %	m_p , %	$z_p = \Delta a_p - m_p$, %	$k_1 \cdot 10^2$, моль ⁻¹ ·л·мин ⁻¹
Тем - ра, °С				
22	54.3	40.5	13.8	2.95
50	90.4	83.1	7.3	11.3

Наличие дисбаланса можно, по-видимому, объяснить образованием и накоплением в системе промежуточного соединения - *зем*-диола:



Эксперименты показали, что в системе “ацетилхлорид – вода” протекают обратимые реакции (12), (13) и (26) ацетилхлорида с продуктами реакции (27). Таким образом, в величину дисбаланса z (см. табл. 7) входит сумма всех промежуточных соединений. В настоящее время разделить суммарную кривую дисбаланса $z = f(t)$ на отдельные кривые для индивидуальных промежуточных продуктов не представляется возможным. Вид кинетической кривой дисбаланса не имеет S-характера, что позволяет сделать вывод об образовании в первые моменты реакции промежуточного соединения L.

В целях подтверждения факта накопления *гем*-диола был проведен расчет величин зарядов атомов соединений типа X, Y. В качестве индикатора устойчивости промежуточных продуктов (X, Y, L) использовали величины зарядов на атомах хлора. Анализ расчетных данных показал, что заряд на атоме хлора (-0.126 ед. заряда) в соединении L, находящегося в α -положении, близок к величинам аналогичных зарядов в ПС типа X (от - 0.110) до (- 0.117) ед. заряда). Таким образом, промежуточное соединение L по устойчивости близко к соединениям типа X и может накапливаться в ходе процесса.

Полученные значения констант k_1 показали ее слабую зависимость от произведения $a_0\theta_0$. Это свидетельствует о том, что в среде такого сильного электронодонорного растворителя, каким является диоксан, водородные связи между исходными веществами почти не влияют на скорость реакции между ними.

Оценивая весь объем полученных данных для рассмотренных выше систем, следует отметить, что промежуточные соединения играют ключевую роль в механизме взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями. Характерной особенностью кинетики рассматриваемых процессов является тот факт, что все константы скоростей оказались зависимыми от концентраций исходных реагентов в растворителях CCl_4 и *n*-гексане, что связано с влиянием водородных связей. Этот факт находит свое объяснение при сопоставлении энергий активации изученных реакций (16-56 кДж/моль) с энергиями водородных связей (10-25 кДж/моль) в данных системах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически описана кинетика реакции взаимодействия между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями в неполярных растворителях с учетом образования в системе водородных связей, на основании которой установлена зависимость наблюдаемой константы скорости от начальных концентраций исходных реагентов.

2. Впервые установлено, что в неполярных растворителях (четырёххлористый углерод и п-диоксан) реакция между ацетилхлоридом и уксусной кислотой заканчивается на стадии обратимого образования тетраэдрических σ -комплексов состава 1:1 (1-гидрокси-1-метил-1-хлорацетат) и 2:1 (1 – гидрокси -1,3 - диметил -1,3-дихлор-5-оксо-2,4-диоксагексан).
3. Впервые показано, что реакция между уксусным ангидридом и гидроперекисью *трет*-бутила идет через образование устойчивого промежуточного продукта 1-гидрокси-1-алкилпероксистероения; процесс катализируется продуктом реакции – уксусной кислотой.
4. Впервые установлено, что реакция алкоголиза хлорангидридов в среде четыреххлористого углерода протекает с накоплением двух различных промежуточных продуктов типа 1-гидрокси-1-алкоксихлоралкана (X) и 1,1-дихлоралкананола (Y), соотношение которых в системе зависит от произведения начальных концентраций исходных реагентов. В сильно разбавленных растворах реакция алкоголиза протекает по обратимой схеме; увеличение концентрации растворов и повышение температуры сдвигает равновесие в сторону образования конечных продуктов.
5. Впервые установлено, что на первой стадии реакции гидролиза ацетилхлорида в п-диоксане, в системе образуется и накапливается промежуточное соединение – *гем*-диол. Показано, что исходный реагент – ацетилхлорид взаимодействует с конечными продуктами - уксусной кислотой и хлороводородом; процесс в целом имеет обратимый характер.
6. Впервые теоретически обоснована и экспериментально доказана роль водородных связей в кинетике реакций в системах “хлорангидрид (ангидрид)-гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель”; показано, что она обусловлена близостью значений энергий активации реакций и энергий водородных связей, образующихся в системах. Установлено, что образование водородных связей между карбонильными и гидроксилсодержащими соединениями активирует группы C = O и O – H, и вместе с тем создает стерические помехи для дальнейшего протекания химической реакции.
7. Впервые получены константы скорости реакций взаимодействия хлорангидридов с гидроксилсодержащими соединениями, когда в системе не образуются водородные связи; впервые определены константы скорости процессов образования и распада промежуточных соединений в реакциях алкоголиза хлорангидридов. Показано, что стабильность промежуточного продукта зависит от наличия в нем внутримолекулярной водородной связи.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. Влияние водородной связи на кинетику реакции алкоголиза хлорангидрида уксусной кислоты // Журнал общей химии. 1992. Т. 62. Вып. 7. С. 1582-1585.
2. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. Применение метода дизькометрии для исследования кинетики химических реакций, протекающих через неустойчивые промежуточные соединения // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. Вып. 12. С. 3104-3107.
3. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. О механизме реакции между уксусным ангидридом гидроперекисью *трет*-бутиола // Журнал общей химии. 1994. Т.64. Вып.1. С. 98-100.
4. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. Установление факта взаимодействия ацетилхлорида с уксусной кислотой и образования тетраэдрических σ -комплексов в обратимом процессе // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 2. С. 301-305.
5. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. Кинетическое установление факта накопления промежуточного соединения в реакции гидролиза ацетилхлорида и её обратимый характер // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 2010-2013.
6. Варфоломеева В.В., Терентьев В. А. Кинетика алкоголиза ацетилхлорида бензиловым спиртом и накопление промежуточного соединения в обратимом процессе // Журнал общей химии. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 1999-2003.
7. Варфоломеева В.В. Исследование кинетики реакции взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот с алифатическими спиртами / Труды международного семинара "Нелинейное моделирование и управление". Самара, 1998, С. 23.
8. Варфоломеева В.В., Буланова А.В. Кинетика реакции взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот с гидроксилсодержащими соединениями // Тезисы докл. IX симпозиума по химической физике. Туапсе. 1999 г.
9. Терентьев В. А., Варфоломеева В.В. Исследование кинетики алкоголиза хлорангидрида масляной кислоты бутанолом спектроскопическим и диэлектрометрическим методами // Журнал общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 462-468.