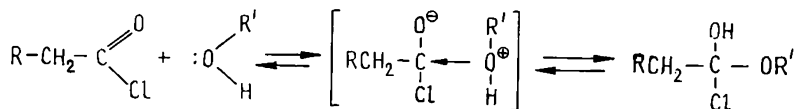


МЕТАНОЛИЗ α -АЛКИЛАКРИЛИЛХЛОРИДОВ

Р. Г. Макитра, Г. А. Маршалок, И. И. Ятчишин, Я. Н. Пириг

Алкоголиз бензоилхлорида проходит через стадию образования донорно-акцепторного комплекса [1—3]:



Менее изучен алкоголиз хлорангидридов α -ненасыщенных кислот. Учитывая широкое практическое применение эфиров α -алкилакриловых кислот в качестве мономеров, необходимо было исследовать особенности их получения.

В настоящей работе изучен метанолиз ряда α -алкилакрилилхлоридов общей формулы $CH_2=CRCOCl$, где $R=H, CH_3-C_5H_{11}$. α -Алкилакрилилхлориды синтезировали действием тионилхлорида на соответствующие кислоты (константы описаны в работе [4]). Метанол сушили и ректифицировали до получения препарата с физическими свойствами, соответствующими литературным данным.

Кинетические измерения проводили в реакторе объемом 50 мл, термостатированном с точностью до $\pm 0,1^\circ$, с обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой. Алкоголиз осуществляли без растворителя в среде избытка метанола. Чтобы обеспечить возможность сравнения результатов для различных хлорангидридов, во всех случаях применяли одинаковое мольное соотношение реагентов 1 : 14, то есть концентрация хлорангидрида была равной 1,43 моль/л.

Учитывая наличие большого избытка метанола, константы скорости реакции рассчитывали по уравнению первого порядка (методика расчета не отличалась от описанной в работе [4]), то есть приведенные ниже константы являются константами псевдопервого порядка. Правомочность такого подхода подтверждается удовлетворительным соблюдением линейности в координатах $\lg C - \text{время}$.

При сравнении констант скорости K алкоголиза хлорангидридов наблюдается значительное понижение скорости при переходе от акрилхлорида к метакрилхлориду (таблица). Дальнейшее увеличение длины заместителя R от CH_3 до C_4H_9 понижает скорость реакции уже не столь сильно, а при переходе от C_4H_9 до C_5H_{11} отмечается отклонение от общей зависимости вследствие увеличения энергии активации (\sim на 18 кДж/моль).

В литературе нет данных по величинам σ^* для заместителей $CH_2=C(R)$. Поэтому мы провели корреляцию влияния на скорость реакции заместителя R . Это влияние на относительно удаленный реакционный центр (группу $-COCl$) будет незначительным вследствие ос-

Кинетические и энергетические параметры метанолиза α -алкилакрилилхлоридов

R	$K \cdot 10^4$ (с ⁻¹) при температуре, °C			
	-5	0	5	10
H	33,3±0,5	51,7±1,2	80,0±1,5	—
CH ₃	6,7±0,2	9,7±0,2	15,5±0,3	26,7±0,7
C ₂ H ₅	2,40±0,03	4,63±0,08	7,7±0,3	13,2±0,5
C ₄ H ₉	2,00±0,03	4,17±0,07	6,2±0,2	9,8±0,3
C ₅ H ₁₁	1,30±0,01	2,62±0,01	5,2±0,1	10,3±0,3

* Размерность параметра A , с⁻¹; ** рассчитано по E^{\ddagger} .

лабления электронных эффектов α -атомом углерода и взаимодействия с α -этиленовой группой. Как видно из рис. 1, между величинами σ^* и $\lg K$ наблюдается удовлетворительная линейная зависимость $\lg K = \lg K_0 + \rho\sigma^*$. При 20° $\rho = 1,5 \pm 0,3$, $r = 0,981$; при 0° $\rho = 1,9 \pm 0,3$, $r = 0,984$. Попытка учета стерического фактора посредством двухпараметрового уравнения $\lg K = \lg K_0 + \rho\sigma^* + sE_s$ корреляции не повышает — величина r остается неизменной. Следовательно, сильное понижение

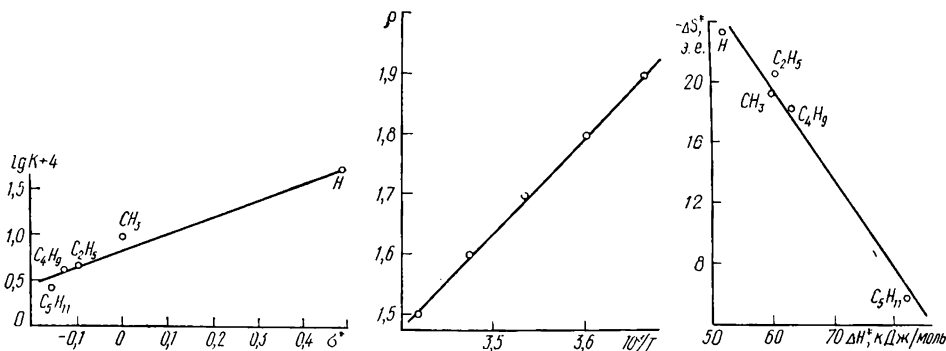


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ от σ^* для метанолиза α -алкилакрилилхлоридов при 0° ($\lg K = \lg K_0 + 1,9 \sigma^*$, $r = 0,984$).

Рис. 2. Зависимость между константой реакции ρ и $1/T$.

Рис. 3. Зависимость энтальпии активации ΔH^\ddagger от энтропии активации ΔS^\ddagger .

скорости реакции при переходе от акрилилхлорида к метакрилилхлориду вызвано не экранирующим эффектом CH_3 -группы, а ее индукционным влиянием. Тем самым подтверждается вывод, сделанный в работе [5], что появление в молекуле двойной связи, сопряженной с карбонильным кислородом, значительно понижает скорость реакции и это понижение хорошо коррелируется уравнением Тафта.

Молекула спирта равновесно образует комплекс с молекулой хлорангидрида с возникновением донорно-акцепторной связи за счет подачи n -электронных пар кислорода спирта на электрон-дефицитный атом углерода хлорангидридной группы [1—3]. В случае хлорангидридов α -метиленовых кислот происходит сопряжение этиленовой группы с

карбонильной: $\text{R}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$, в результате чего электронный дефи-

цит на атоме углерода группы $\text{C}=\text{O}$ уменьшается и, соответственно, понижается константа равновесия реакции комплексообразования. Наличие $\sigma-\sigma$ -сопряжения с электроноподающим заместителем R еще больше понижает электронный дефицит углеродного атома группы $\text{C}=\text{O}$, константу равновесия комплексообразования со спиртом и за-

15	20	E^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э. е.	Предэкспоненциальный фактор $\lg A^*$
—	160**	$54,4 \pm 1,3$	51,9	23,3	8,10
$43,3 \pm 0,8$	$70,0 \pm 3,3$	$62,8 \pm 2,1$	60,3	19,2	9,01
$16,8 \pm 1,0$	$34,2 \pm 1,5$	$63,2 \pm 1,7$	60,7	20,5	8,72
$15,7 \pm 0,5$	$30,0 \pm 1,7$	$66,2 \pm 1,7$	63,6	18,2	9,21
$20,8 \pm 0,2$	$35,2 \pm 0,2$	$84,6 \pm 3,8$	82,1	5,7	11,61

медляет реакцию. Электронодонорное влияние заместителя R нивелируется, однако, для радикалов, содержащих большее число атомов углерода. В то же время неразветвленный алкильный радикал R находится достаточно далеко от реакционного центра — группы —COCl— и отде-

лен от него группой $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\diagdown}{\text{C}}=}$, чтобы оказывать мешающее стерическое влияние. Возможно, что повышение энергии активации при переходе от α -бутилакрилилхлорида к α -амилакрилилхлориду связано с затруднениями, создаваемыми заместителем C_5H_{11} при осуществлении первой стадии — комплексообразования.

Положительное значение константы реакции ρ свидетельствует об увеличении электронной плотности на реакционном центре при образовании переходного состояния. Значение ρ для рассматриваемой реакции близко к 2 и с увеличением температуры постепенно уменьшается.

В соответствии с подчинением реакции уравнению Тафта между величинами ρ и $1/T$ (рис. 2) наблюдается линейная зависимость [6]. Между величинами энтальпий и энтропий с достаточной точностью наблюдается компенсационный эффект (рис. 3), как это отмечено и для случая алкоголиза ненасыщенных хлорангидридов аллиловым спиртом в среде толуола [5]. Изикинетическая температура, определенная по наклону прямой энтальпий — энтропий, равна 400 К, что выше температуры эксперимента. Однако приводимые значения энтальпий и энтропий относятся к суммарному процессу превращения. В действительности же реакция алкоголиза хлорангидридов идет через стадию образования донорно-акцепторного комплекса [1—3], и определенные в настоящей работе значения констант скорости и термодинамических параметров активированного состояния являются сложными величинами, включающими в себя характеристики равновесной термодинамической стадии образования комплекса, а также кинетической стадии его превращения в продукты реакции. Их разделение на составляющие возможно путем применения уравнения Михаелиса — Ментена [2, 7].

1. *Minato Hiroshi*. The solvolysis of acid chlorides. A presentation of the problem and a proposal for the mechanism.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964, 37, N 3, p. 316—323.
2. *Макитра Р. Г., Циканчук Я. М., Туркевич О. Е.* Взаимодействие бензоилхлорида со спиртами.— *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1976, № 5, с. 436—438.
3. *Шахпаронов М. И.* Теория констант скоростей реакции и неравновесная термодинамика.— В кн.: *Современные проблемы физической химии*.— М.: Химия, 1980, с. 3—74.
4. *Маршалок Г. А., Ятчишин И. И., Толочко Д. К.* Синтез эфиров α -алкилакриловых кислот.— *Журн. орган. химии*, 1981, 17, № 4, с. 694—700.
5. *Туркевич О. Е., Макитра Р. Г.* Алкоголиз хлорангидридов α -этиленовых кислот. 1. Взаимодействие α -этиленовых хлорангидридов с аллиловым спиртом.— *Реакц. способность орган. соедин.*, 1973, 10, № 3, с. 737—747.
6. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических соединений.— М.: Мир, 1977.— 101 с.
7. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии.— М.: Мир, 1972.— 109 с.

Институт геологии
и геохимии горючих ископаемых АН УССР
Львовский политехнический институт

Поступила
25 января 1982 г.

УДК [542.943.6:547.313.3]:547.293—39

КИНЕТИКА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

И. М. Ромانيук, О. М. Яворская, Л. Л. Кочубей, А. В. Мисяйло,
Е. А. Тульчинская, О. Я. Гузечак

Одним из методов получения ценного химического сырья — окиси пропилена является получение его путем окисления пропилена надпропионовой кислотой. В последнее время этот способ считается одним из