

УДК 547.26'297:541.128

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Г. В. Семенюк, Н. П. Жильцов, Л. М. Литвиненко

Бифункциональный катализ дифенилфосфорной кислотой в реакции галогенангидридов масляной кислоты с бутанолом в толуоле описан в работе [1]:



Поскольку некаталитическая реакция образования сложных эфиров является многопоточным процессом и на интенсивность катализа дифенилфосфорной кислотой оказывает влияние концентрация спирта, кинетику указанных реакций измеряли при низких концентрациях последнего, что позволяло определять индивидуальные константы скорости каждого из параллельных реакционных потоков.

Для выяснения зависимости интенсивности катализа дифенилфосфорной кислотой от концентрации спирта в настоящей работе изучено каталитическое действие указанного катализатора при изменении концентрации спирта в широком диапазоне. Ранее при исследовании использовали только *n*-бутанол. Нами изучена также кинетика некаталитического и каталитического процессов с другим спиртом — *n*-гексанолом.

Константы скорости для реакции бутирилхлорида с гексанолом, измеренные при различных концентрациях последнего ( $t=25^\circ$ )

$b$ , моль/л	$k_{2_{\text{эф}}}$ · 10 <sup>4</sup> , л/моль · с	$b$ , моль/л	$k_{2_{\text{эф}}}$ · 10 <sup>4</sup> , л/моль · с
0,005	1,66	0,05	4,18
0,0075	1,77	0,06	5,07
0,010	1,93	0,08	6,98
0,020	2,44	0,10	8,87
0,030	2,81		

По ходу реакции (1) выделяется хлористый водород, который может реагировать со спиртами [2, 3]. В связи с этим константы скорости рассчитывали по начальным скоростям образования сложных эфиров. В таблице для реакции бутирилхлорида с гексанолом в толуоле приведены величины  $(dx/dt)_0/ab$ , представляющие собой эффективные константы скорости второго порядка  $k_{2_{\text{эф}}}$ , где  $(dx/dt)_0$  — начальная скорость реакции,  $a$  и  $b$  — соответственно исходные концентрации хлорангидрида и спирта, моль/л. Указанные константы возрастают с увеличением концентрации последнего и подчиняются уравнению

$$k_{2_{\text{эф}}} = k_2 + k_3b + k_4b^2, \quad (2)$$

где  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  — константы скорости второго, третьего и четвертого порядков, обусловленные участием соответственно одной, двух или трех молекул спирта ( $k_2 = (1,48 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$  л/моль · с;  $k_3 = (3,70 \pm 0,16) \times 10^{-3}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> · с;  $k_4 = (3,74 \pm 0,31) \cdot 10^{-2}$  л<sup>3</sup>/моль<sup>3</sup> · с).

Эти данные свидетельствуют о том, что, как и в процессах с бутанолом, в реакции с участием гексанола тоже имеют место три параллельных потока, то есть проявление параллельных потоков является общей характерной чертой для взаимодействия спиртов с хлорангидридами карбоновых кислот.

Исследуя каталитическую активность дифенилфосфорной кислоты, для каждой концентрации спирта измеряли несколько кинетических

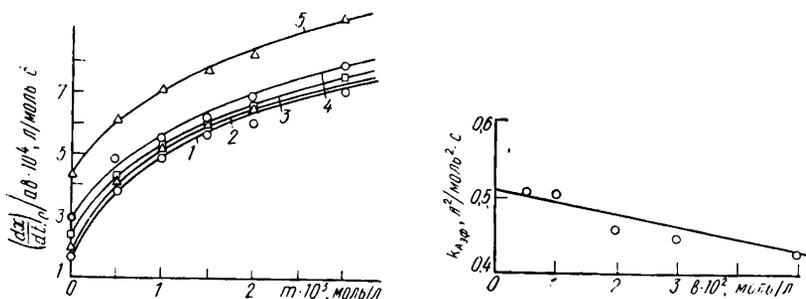


Рис. 1. Зависимость величин  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab$  от концентрации дифенилфосфорной кислоты  $m$  для реакции бутирилхлорида с гексанолом в толуоле при различной исходной концентрации спирта: 1—0,005; 2—0,01; 3—0,02; 4—0,03; 5—0,05 моль/л.

Рис. 2. Зависимость констант  $k_{Aэф}$  от  $b$  для реакции бутирилхлорида с гексанолом в толуоле ( $t=25^\circ$ ).

кривых при различных концентрациях катализатора. Полученные результаты для пяти концентраций спирта представлены на рис. 1. По приведенным кривым рассчитывали эффективные константы скорости

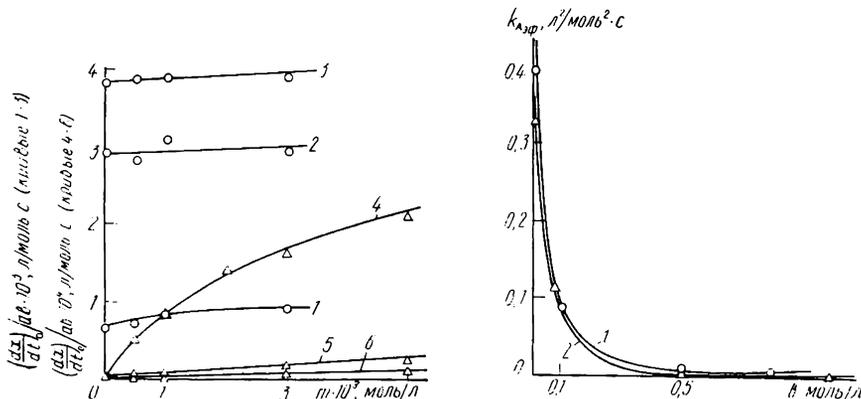


Рис. 3. Зависимость величин  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab$  от концентрации дифенилфосфорной кислоты для реакции бутирилхлорида (1—3) и бутирилфторида (4—6) с бутанолом в толуоле: 1— $b=0,1$ ; 2—0,5; 3—0,8; 4—0,08; 5—0,5; 6—1,0 моль/л.

Рис. 4. Зависимость констант  $k_{Aэф}$  от  $b$  для реакции бутирилхлорида (1) и бутирилфторида (2) с бутанолом в толуоле.

$k_{Aэф}$ , равные тангенсам наклонов в точках при  $m \rightarrow 0$ , где  $m$  — концентрация катализатора, моль/л. Зависимость константы  $k_{Aэф}$  от  $b$  представлена на рис. 2. Отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует величине индивидуальной константы скорости каталитического процесса:  $k_A = (0,513 \pm 0,011) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ . Отношение последней к константе скорости второго порядка, характеризующее каталитическую активность, равно  $k_A/k_2 = 3400$ . Большое по абсолютной величине, оно свидетельствует о высокой каталитической активности дифенилфосфорной кислоты в данном процессе. Из рис. 2 видно, что константа  $k_{Aэф}$  при увеличении концентрации спирта несколько понижается. Незначительное ее понижение наблюдалось и ранее [3]. Это объясняли частичным

образованием каталитически неактивных ассоциатов дифенилфосфата со спиртом.

В указанных случаях были использованы невысокие концентрации спирта. При образовании неактивных ассоциатов дезактивация катализатора должна особенно проявляться в случае высоких его концентраций. Мы измерили кинетику реакции бутирилхлорида с бутанолом при высоких концентрациях последнего в некаталитических условиях и в присутствии добавок дифенилфосфата (рис. 3, кривые 1—3). Уже при концентрации бутанола 0,1 моль/л (кривая 1) увеличение концентрации дифенилфосфорной кислоты приводит к незначительному повышению скорости, а при концентрациях бутанола 0,5 и 0,8 моль/л увеличение почти незаметно. По этим данным были рассчитаны константы скорости  $k_{A_{эф}}$  и установлена их зависимость от  $b$  (рис. 4, кривая 1). Константа  $k_{A_{эф}}$  для  $b=0,005$  моль/л взята из работы [3]. Эта зависимость показывает, что с увеличением спирта каталитический эффект дифенилфосфорной кислоты значительно уменьшается.

Кроме реакции с бутирилхлоридом была измерена кинетика процесса с участием бутирилфторида. Зависимость констант скорости от концентраций дифенилфосфорной кислоты, измеренных при концентрации бутанола 0,08, 0,5 и 1,0 моль/л, показана на рис. 3 (кривые 4—6). Реакционная способность бутирилфторида в некаталитических условиях очень низкая [4], и при этом не проявляются параллельные потоки с высокими порядками по спирту. Скорость реакции в присутствии катализатора, наоборот, очень высокая. Поэтому в каталитической реакции константы скорости, измеренные в отсутствие добавок катализатора, близки к нулю. Кривые 4—6 исходят практически из одной точки. Рассчитав по этим данным константы скорости  $k_{A_{эф}}$  и построив их зависимость от концентрации бутанола (см. рис. 4, кривая 2), мы получили кривую, аналогичную кривой для реакции бутирилхлорида (здесь константа  $k_{A_{эф}}$  для  $b=0,01$  моль/л взята из работы [1]).

Таким образом, в реакции образования сложных эфиров высокая каталитическая активность фосфорорганической кислоты проявляется в разбавленных растворах спиртов и существенно понижается при переходе к концентрированным растворам. А наблюдающееся понижение каталитической активности объясняется образованием каталитически неактивных ассоциатов катализатора со спиртом.

Гексанол, бутанол [5], толуол [6], дифенилфосфорная кислота [7] были очищены по указанным методикам. Бутирилхлорид очищали перегонкой при атмосферном давлении. Поскольку он легко гидролизует, всю экспериментальную работу выполняли в герметической камере, высушиваемой пятиокисью фосфора. Ход процесса контролировали хроматографическим методом по количеству образовавшегося эфира масляной кислоты на хроматографе ЛХМ-8МД-3. Измерения проводили на пламенно-ионизационном детекторе, газ-носитель — гелий. Условия измерений: для реакции с бутанолом температура колонки 105°, колонка 1 м с 10 % сквалана на инертоне, внутренний стандарт — декан; для реакции с гексанолом температура колонки 93°, колонка 1 м с 10 % ПМС-100 на хромосорбе W, внутренний стандарт — ундекан. Все расчеты проводили по методу наименьших квадратов.

1. Литвиненко Л. М., Семенюк Г. В., Жильцов Н. П. Влияние природы уходящей группы в субстрате на катализируемый дифенилфосфорной кислотой процесс образования сложных эфиров.— Журн. орган. химии, 1981, 17, № 5, с. 961—964.
2. Savolainen M., Tommila E., Lindqvist E. The kinetic of the reactions of hydrochloric and hydrobromic acids with alcohols in mixed solvents that contain alcohol.— Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A II, 1969, N 148, p. 1—15.
3. Семенюк Г. В., Жильцов Н. П., Литвиненко Л. М. Кинетика катализируемой дифенилфосфорной кислотой реакции образования сложных эфиров.— Журн. орган. химии, 1979, 15, № 6, с. 1152—1155.
4. Жильцов Н. П., Семенюк Г. В. Кинетика реакции галогенангидридов масляной кислоты с бутанолом в толуоле.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 12, с. 1262—1266.

5. Сендега Р. В., Визгерт Р. В., Михалевиц М. К. Сольволиз аллиловых и *n*-пропиловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты в чистых спиртах.— Реакц. способность орган. соединений, 1970, 7, № 3, с. 512—535.
6. Семенюк Г. В., Литвиненко Л. М., Федорова Л. Ф. Кинетика взаимодействия галогенангидридов карбоновых кислот с 1-бутанолом в неполярном растворителе.— Журн. орган. химии, 1974, 10, № 10, с. 2150—2153.
7. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Никитина Р. Ф. Синтез диарилфосфатов и арилфосфонатов и их некоторые свойства.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 5, с. 1705—1709.

Институт физико-органической химии и углеродимии  
АН УССР

Поступила  
21 декабря 1981 г.

УДК 547.883 632

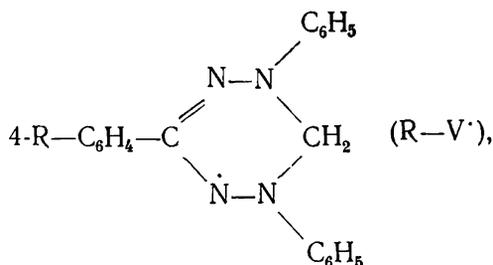
## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИАРИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИИ С НИТРОБРОМДИМЕТИЛМАЛОНАТОМ

Е. И. Томиленко, В. И. Станинец

Вердазильные радикалы относятся к обширному классу стабильных гидразиловых радикалов. В одних реакциях они могут выступать как электронодоноры, в других — проявляют электроноакцепторные свойства [1].

Соединения с «положительным» галогеном реагируют с 2, 4, 6-трифенилвердазильным радикалом в бензольном растворе уже при комнатной температуре [2, 3]; были обсуждены особенности данного типа реакций.

Настоящая работа является продолжением этих исследований. На примере реакции триарилвердазильных радикалов



где  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ , с нитробромдиметилмалонатом —  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}$  (М) — в бензоле мы хотели выяснить, как влияют заместители в параположении фенильного кольца при С-6 кольца вердазила на его реакционную способность.

В препаративных опытах были выделены продукты вторичных превращений: бромид 2, 4, 6-трифенилвердазилия ( $\text{R}-\text{V}+\text{Br}^-$ ) (I), нитродиметилмалоновый эфир (II), 1, 3, 5-трифенилформаза (III).

Расход двух молей  $\text{R}-\text{V}\cdot$  в реакции с М и образование одного моля I подтверждается как спектрально, так и весовым методом. Результаты препаративных опытов согласуются со следующей схемой реакции:

