

А. В. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Н. А. ТАРБЕЕВА

**ВЛИЯНИЕ pH НА ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ
СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ И ВЕЛИЧИНОЙ
СОЛЬВАТОХРОМНОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XI 1969)

Один из частных случаев зависимости между кинетическими характеристиками реакций и физическими свойствами реагирующих веществ выражается уравнением

$$\lg k = a + b\Delta v_{1,2} \quad (1)$$

(k — константа скорости реакции, $\Delta v_{1,2}$ — величина сольватохромного эффекта). Это уравнение достаточно часто соблюдается для процессов каталитического гидрирования некоторых ароматических и гетероциклических соединений (¹⁻⁶) и дает возможность приближенного расчета констант

Таблица 1

Наиболее достоверные значения констант скорости
 $10^3 k$ (ммол/мин) гидрирования $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$

на палладиевом контакте при 293° К

№№ п.п.	R	pH					
		2,07	3,29	4,44	4,81	5,66	6,36
1	3-OCH ₃	320	240	206	179	145	120
2	H	266	202	164	146	112	99
3	4-CH ₃	181	132	114	98	80	64
4	4-OH, 3-OCH ₃	164	122	98	90	72	62
5	4-OCH ₃	164	118	99	84	71	60
6	2-OH	152	112	90	82	69	58
7	2-OCH ₃	143	107	86	75	65	56

скорости гидрирования по спектральным характеристикам реагирующих веществ и небольшому кругу кинетических данных (подробно см. в (7)). В связи с этим представляется интересным изучение влияния различных факторов на параметры уравнения (1). Вместе с тем в этом направлении проведено лишь изучение зависимости постоянных a и b от температуры для процессов гидрирования нескольких классов ароматических соединений (⁸⁻¹⁰), а влияние растворителя и реакции среды на эти параметры вообще еще не исследовались.

Объектами исследования служили семь тщательно очищенных производных бензилиденацетона (см. табл. 1), синтезированных известными методами. (Чистота использованных в работе соединений проверялась хроматографически.) Гидрирование бензилиденацетона и его производных проводилось при 293° К и давлении водорода 10^5 Н/м² в среде водно-спиртового цитратного буферного раствора. Реактором служила утка,

снабженная рубашкой для термостатирования. В процессе гидрирования утка совершала 1500 односторонних качаний в 1 мин., что обеспечивало протекание процесса для всех изучавшихся случаев в кинетической области. Утка и газовые бюретки тщательно термостатировались при помощи

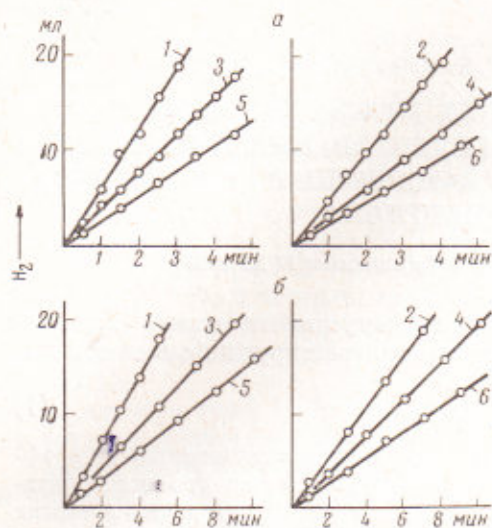


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика гидрирования бензилиденацетона (а) и *o*-оксибензилиденацетона (б). 1 — рН 2,07; 2 — 3,29; 3 — 4,14; 4 — 4,81; 5 — 5,66; 6 — 6,36

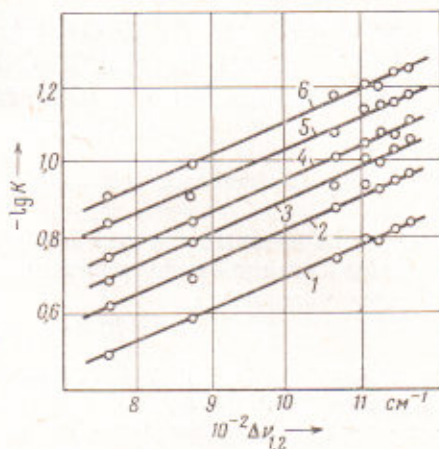


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифмов констант скорости гидрирования бензилиденацетона от величины сольватхромного эффекта при различных рН (ср. рис. 1). Порядок точек на прямых соответствует номерам в табл. 1

ультратермостата типа У-8. В качестве катализатора использовался палладий, нанесенный на окись алюминия.

Все опыты по гидрированию проводились в следующем порядке. 0,3 г Al_2O_3 , 8 мл этанола и 2 мл раствора PdCl_2 , содержащего 2 мг металлического палладия в 1 мл, переносились в утку и обрабатывались 15 мин. водородом при 20°C . После прибавления 30 мл цитратного буферного раствора с определенным значением рН и 1 М по KCl катализатор вновь обрабатывался водородом в течение 10 мин. Далее в утку вводились 10 мл 0,1 М раствора исследуемого вещества, определялось значение рН и велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом.

Некоторые результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что процесс гидрогенизации

бензилиденацетона и *o*-оксибензилиденацетона на палладии, нанесенном на окись алюминия, имеет нулевой порядок по восстанавливаемому веществу при всех обследованных значениях рН. Процесс восстановления всех остальных соединений носил аналогичный характер. В соответствии с этим, обработкой данных эксперимента в координатах $V/V_0 - \tau$ мы рассчитали константы скорости гидрирования семи исследовавшихся производных бензилиденацетона при шести значениях рН (эти константы,

Таблица 2

Параметры уравнения регрессии $\lg k$ по $\Delta\nu_{1,2}$ каталитического гидрирования $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$

рН	a	$-b \cdot 10^3$	r	σ	t
2,07	0,14	0,85	0,973	0,030	9,5
3,29	0,02	0,85	0,972	0,030	9,2
4,14	-0,03	0,87	0,965	0,029	9,8
4,81	-0,10	0,86	0,999	0,009	31,4
5,66	-0,18	0,86	0,987	0,021	13,8
6,36	-0,25	0,86	0,965	0,040	8,2

как показано ранее (5), соответствуют процессу восстановления непредельного кетона в предельный). Полученные результаты сведены в табл. 1.

Построив в соответствии с поставленной задачей графики зависимости логарифмов констант скорости гидрирования бензилиденацетонов от величины их сольватохромного эффекта (об определении которой сообщалось в (11)) мы убедились (см. рис. 2), что при каждом из обследованных значений рН между поименованными величинами наблюдается весьма явно выраженная линейная зависимость.

Аналитическая обработка данных табл. 1 показала, что линии регрессии $\lg k$ по $\Delta v_{1,2}$ хорошо описываются уравнением (1). Значения параметров a и b , коэффициентов корреляции (r) стандартных отклонений (σ) и критериев Стьюдента (t) представлены в табл. 2.

Значения коэффициентов корреляции и стандартов свидетельствуют о хорошей корреля-

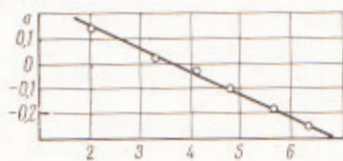


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра a от рН

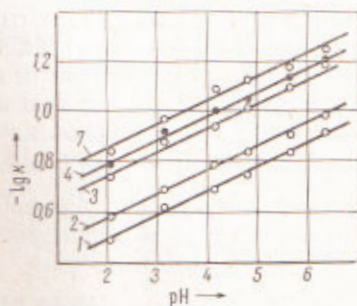


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость констант скорости гидрирования бензальацетонов от реакции среды. Цифры у линий соответствуют номерам табл. 3

ции между $\lg k$ и $\Delta v_{1,2}$ при всех изучавшихся значениях рН, а тест экспериментатора указывает, что уравнение регрессии и коэффициент корреляции не являются результатом случайного совпадения, так как при числе пар значений равном 7 уровню 0,001 соответствует $t \cong 6,5$.

Из представленных выше результатов следует, что общий вид уравнения, связывающего константу скорости гидрирования с величиной сольватохромного эффекта бензилиденацетонов, не зависит от реакции среды. Параметр b этого уравнения, как видно из данных табл. 2, тоже не меняет своего значения в интервале $2,0 < \text{pH} < 6,4$, а параметр a (см. рис. 3) является линейной функцией водородного показателя, которая, как показала аналитическая обработка данных, интерпретируется уравнением:

$$a = 0,366 - 0,098 \text{ рН}. \quad (2)$$

Учитывая независимость b от величины рН, можно на основании (2) записать уравнение (1) для нашего случая так:

$$\lg k = 0,366 - 0,098 \text{ рН} - 0,86 \cdot 10^{-3} \Delta v_{1,2}, \quad (3)$$

что свидетельствует о наличии довольно простой зависимости констант скорости гидрирования бензилиденацетонов от рН среды и величины сольватохромного эффекта.

Таким образом, на основании настоящей работы и полученных ранее результатов (1-10) следует, что общий вид уравнения (1) не зависит от класса гидрируемых ароматических соединений, типа катализатора, температуры и реакции среды (при условии, конечно, что процесс гидрирования лимитируется стадией, скорость которой определяется активностью реакционного центра, и превращение всех соединений данного ряда имеет одинаковый механизм).

Но поскольку уравнение (1), как показано в (3), вытекает из высказанной в (7) гипотезы о возможности своеобразного «моделирования» некоторых химических реакций межмолекулярным взаимодействием растворенное вещество — растворитель в том смысле, что

$$\Delta F_j^* - \Delta F_0^* = \gamma(W_{ij} - W_{i0})^*.$$

Мы склонны рассматривать результаты настоящего сообщения как некоторое подтверждение этой гипотезы. Вместе с тем полученные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о применимости описанного в (7, 8) метода оценки реакционной способности ароматических соединений к процессу гидрогенизации замещенных производных бензилиденацетона.

Соблюдение линейной зависимости между $\lg k$ и $\Delta v_{1,2}$ при различных значениях pH и особенно независимость параметра b от pH необходимо требует наличия простой зависимости $\lg k$ от pH среды. Для установления этой связи результаты, представленные в табл. 1, были обработаны в координатах $\lg k - \text{pH}$. Эта обработка привела к следующему уравнению:

$$\lg k = m + \text{pH}n, \quad (4)$$

которое, как видно из рис. 4 и табл. 3, довольно хорошо описывают интересующую нас связь между переменными.

Таблица 3

Параметры уравнения (4)			
№№ п.п.	Соединения	m	n
1	3-Метоксибензилиденацетон	-0,3	-0,098
2	Бензилиденацетон	-0,38	-0,098
3	4-Метилбензилиденацетон	-0,56	-0,098
4	4-Окси-3-метоксибензилиденацетон	-0,61	-0,098
5	4-Метоксибензилиденацетон	-0,60	-0,098
6	2-Оксибензилиденацетон	-0,63	-0,098
7	2-Метоксибензилиденацетон	-0,66	-0,098

Но поскольку уравнение (4) широко известно для реакций электрохимического восстановления органических соединений, которые лимитируются стадией разряда, представляется весьма возможным предположить, что процесс гидрирования бензилиденацетонов имеет электронный механизм (т. е. является гетеролитическим) и тоже лимитируется передачей электрона молекуле гидрируемого соединения.

Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступило
12 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Финкельштейн, З. М. Кузьмина, ДАН, 158, 176 (1964); ЖФХ, 40, 166 (1966). ² А. В. Финкельштейн, В. В. Иванов, А. И. Ярошенко, Реакционная способность орг. соед., 4, 31 (1967). ³ А. В. Финкельштейн, В. В. Иванов, Там же, 4, 60 (1967); Журн. Всесоюз. хим. общ., им. Д. И. Менделеева, 13, 115 (1968); ЖФХ, 42, 1824 (1968). ⁴ А. В. Финкельштейн, В. Л. Погребная, В. П. Кумарев, ЖВХ, 41, 666 (1967). ⁵ А. В. Финкельштейн, Н. А. Тарбеева, Л. С. Карелина, Реакционная способность орг. соед., 5, 750 (1968). ⁶ А. В. Финкельштейн, Г. А. Реутов, там же, 5, 341 (1968). ⁷ А. В. Финкельштейн, там же, 4, 310 (1967). ⁸ А. В. Финкельштейн, З. М. Кузьмина, ДАН, 171, 915 (1966); ЖФХ, 43, 333 (1969). ⁹ А. В. Финкельштейн, В. В. Иванов, Реакционная способность орг. соед., 4, 275, 605 (1967). ¹⁰ А. В. Финкельштейн, В. Л. Погребная, Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., 11, 1002 (1968). ¹¹ А. В. Финкельштейн, Н. А. Тарбеева, С. В. Лукьянчук, Реакционная способность орг. соед., 4, 719 (1967).

* ΔF_j^* и ΔF_0^* — энергии активации гидрирования $\text{RC}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ соответственно, а W_{ij} и W_{i0} — энергии стабилизации i -го электронного энергетического состояния молекул этих соединений.