

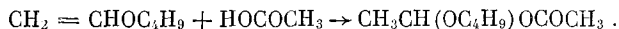
УДК 541.127 : 547.37 + 661.731

ХИМИЯ

Б. А. ТРОФИМОВ, С. Е. КОРОСТОВА, Т. К. ПОГОДАЕВА,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ВЛИЯНИЕ АВТОАССОЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ ЕЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К *n*-БУТОКСИЭТЕНУ

В настоящей работе, являющейся частью наших систематических исследований (¹⁻⁸) электрофильного присоединения к органооксиэтанам, впервые получены доказательства сильного влияния ассоциации уксусной кислоты (УК) на ее электрофильную активность. Свидетельствующие об этом данные получены путем изучения концентрационной зависимости константы скорости некаталитического присоединения УК к *n*-бутоксигетану (БЭ) при 60°.



Известно (⁹⁻¹¹), что присоединение карбоновых кислот к кратным связям, находящимся в непосредственном соседстве с атомом кислорода, подчиняется третьему кинетическому порядку (второй порядок по кислоте, первый — по ненасыщенному соединению) и лимитируется стадией переноса протона. Однако ни в одной из цитируемых работ не замечено влияния самоассоциации карбоновых кислот на их реакционную способность. Для того чтобы упростить формальную кинетику и свести к минимуму число факторов, влияющих на константу скорости реакции, последняя проводилась в отсутствие растворителя в среде субстрата (БЭ). Начальная концентрация УК варьировалась в пределах 0,0296—2,907 М.

Методика кинетических измерений. Проба реакционной смеси (8,2 мл) титровалась потенциометрически (с использованием лабораторного рН-метра—милливольтметра ЛМП-60М) в растворе ацетона (15 мл); титрант — 0,02—1,72 *N* раствор КОН в метаноле. Предварительное титрование стандартных смесей показало, что алкоголизом ацилала в ходе титрования можно пренебречь. Константы скорости псевдотортого порядка (*k*) получены обработкой результатов методом наименьших квадратов по уравнению:

$$2kC_0t = (V_0 - V_t) / V_t,$$

где *C*₀ — начальная концентрация УК в молях, *V*₀ и *V*_{*t*} — объемы титранта (мл), пошедшие на титрование пробы в начале реакции (*t* = 0) и в момент времени *t* (сек.). В каждом опыте анализировалось от 4 до 10 проб.

Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что кинетические закономерности, установленные ранее (⁹⁻¹¹), справедливы только при сравнительно высоких начальных концентрациях УК. Когда *C*₀ ≤ 0,5 М, второй порядок по адденду нарушается, с уменьшением *C*₀ величина *k* круто возрастает.

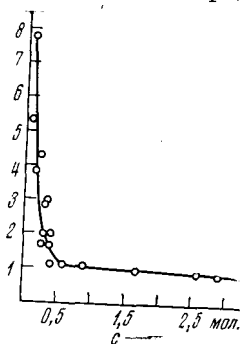


Рис. 1. Зависимость константы скорости (*k* · 10⁻⁴) некаталитического присоединения УК к БЭ от ее начальной концентрации при 60°С

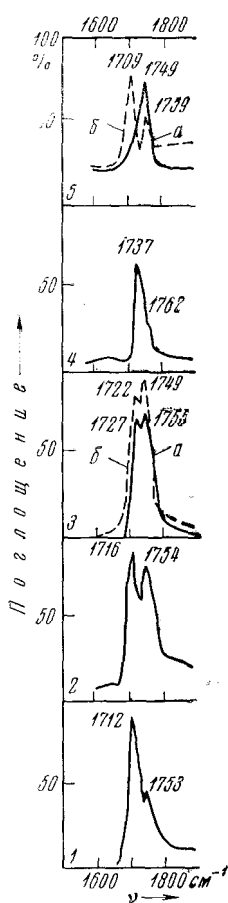


Рис. 2. И.-к. спектры растворов УК (приведены растворитель и концентрация в мол/л): 1 — ВБЭ, 1,0; 2 — ВБЭ, 0,11; 3а — ВБЭ, 0,048; 3б — ЭБЭ, 0,054; 4 — ВБЭ, 0,0125; 5а — диоксан, 0,0116; 5б — бензол, 0,0125

Как известно ⁽¹²⁾, в органических средах карбоновые кислоты находятся в двух равновесных формах — димерной (циклической) и мономерной. Поэтому:

$$D \leftarrow 2M; \quad K = M^2 / D; \quad C = 2D + M,$$

где D и M — равновесные концентрации димера и мономера соответственно, C — общая (аналитическая) концентрация кислоты, K — константа равновесия. Отсюда нетрудно убедиться, что при $K \ll 1$ (для УК в различных органических растворителях это именно так ⁽¹²⁾), относительная мольная доля мономера в растворе ($M/M + D$) с уменьшением общей концентрации кислоты будет резко повышаться, асимптотически приближаясь к единице и почти в точности воспроизводя концентрационный ход константы скорости (рис. 1). Есть, следовательно, основания связать резкое возрастание реакционной способности УК при больших разбавлениях с повышением относительной мольной доли ее неассоциированной (мономерной) формы в растворе, т. е. с усилением диссоциации.

Этот вывод подкрепляется анализом и.-к. спектров растворов УК в различных растворителях (рис. 2). Известно ⁽¹²⁾, что в слабополярных средах с низкой основностью (например, в бензоле) карбоновые кислоты находятся почти полностью в димерной форме,

а в таких растворителях, как диоксан и сульфолан ^(12, 13) — преимущественно в виде мономера. Сравнение и.-к. спектров растворов УК в диоксане и в бензоле (рис. 2, 5а и 5б) позволяет уверенно приписать низкочастотный компонент ($\sim 1710 \text{ см}^{-1}$) дублета в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ димерной формуле УК, а высокочастотный компонент ($\sim 1750 \text{ см}^{-1}$) соответственно мономеру. При переходе к спектрам растворов УК в БЭ* (рис. 2, 1 — 3а, 4), ясно видно по перераспределению интенсивностей этих компонентов, как круто растет с разбавлением доля мономера.

Остается ответить на вопрос, почему константа скорости присоединения УК и БЭ, сильно зависящая от начальной концентрации кислоты, сохраняет относительное постоянство в пределах одного и того же опыта, несмотря на значительные (вплоть до 70—80%) изменения текущей концентрации УК. Ответ состоит в том, что в ходе реакции снижается концентрация только кислотных функций, число же центров основности в том числе и групп $>\text{C}=\text{O}$ на протяжении всего опыта сохраняется постоянным.

* В этом случае необходимо, разумеется, считаться с присутствием ацилала $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{COC}_4\text{H}_9$, поглощающего в и.-к. области при 1734 см^{-1} , однако практически те же контуры (рис. 2, 3б) получены для раствора УК в этилбутиловом эфире, в среде которого ацилал не образуется.

Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что способность органических кислот к передаче протона сильнейшим образом зависит от степени их самоассоциации, а также от степени и характера их ассоциации с растворителем.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
7 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, О. Н. Вылегжанин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 927. ² Б. А. Трофимов, А. С. Атавин и др., там же, 1969, 1602. ³ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин и др., Сборн. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 4, 4, 778 (1967). ⁴ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, О. Н. Вылегжанин, там же, 5, 2, 441 (1968). ⁵ Б. А. Трофимов, И. С. Емельянов и др., там же, 6, 2, 334 (1969). ⁶ Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин и др., там же, 6, 4, 949 (1969). ⁷ Б. А. Трофимов, И. С. Емельянов, там же, 7, 3, 564 (1970). ⁸ Б. А. Трофимов, О. Н. Вылегжанин, Н. А. Недоля, там же, 7, 3, 588 (1970). ⁹ T. Mukaiyama, H. Nohira, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1716 (1960). ¹⁰ B. Zwanenburg, W. Drent, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 82, 862 (1963). ¹¹ B. Zwanenburg, W. Drent, ibid., 82, 879 (1963). ¹² G. Allen, E. F. Caldin, Quart. Rev., 7, 255 (1953). ¹³ R. P. Bell, M. H. M. Arnold, J. Chem. Soc., 1935, 1432. ¹⁴ R. West, L. S. Whatley, K. J. Lahe, J. Am. Chem. Soc., 83, 761 (1961).