

Т. А. МИСКИНОВА, Л. Г. СЕМИРЕНКО, Б. П. НАДЕИНСКИЙ
О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НОРМАЛЬНЫХ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ИЗОМЕРОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 VI 1971)

Изучение кинетики реакций с натрием дает ценный материал для характеристики реакционной способности многих органических соединений (¹). Описанный ранее (²) простой и корректный метод может быть использован как чувствительный способ определения подвижности водорода, способного замещаться на натрий. С этой целью были вначале исследованы толуольные растворы масляной, валериановой кислот и их изомеров. Однако очень скоро стало ясно, что индивидуальность кислот выявляется

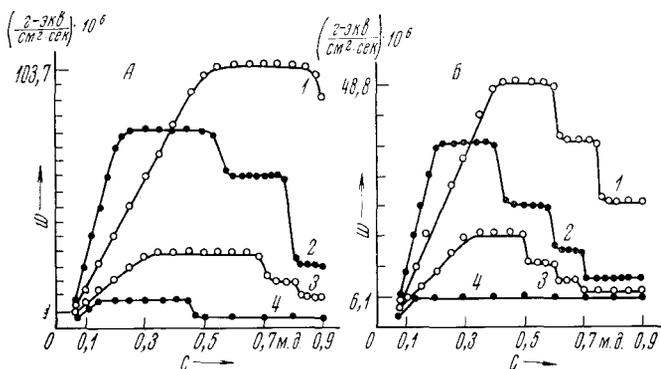


Рис. 1. Зависимость скорости растворения натрия от концентрации кислоты в толуоле (А) и в гептане (Б). 1 — изо-масляная кислота, 2 — изовалериановая кислота, 3 — n-масляная, 4 — n-валериановая кислота

лучше всего при изменении концентрации: так все кислоты нормального строения в 2-моляльных растворах реагируют почти одинаково, а в 8-моляльном растворе скорость масляной кислоты в 4 раза больше, чем валериановой и т. д.

В дальнейшем выяснилось, что индивидуальность кислот еще резче выявлялась при переходе от одного растворителя к другому. Таким образом, объектами наших исследований стали толуольные и гептановые растворы n-масляной, n-валериановой, n-капроновой, изомасляной, изовалериановой кислот. Все реактивы были ч.д.а. и подвергались тщательному обезвоживанию. Исследования велись в области концентраций от 1 до 80 молей кислоты на 1000 г растворителя. Результаты исследований изображены на рис. 1.

Скорость реакции изученных кислот в обоих растворителях сначала увеличивалась в линейной зависимости от концентрации кислоты, а затем, достигнув своего максимума, оставалась постоянной (в определенном интервале концентрации), образуя первую ступень на графике. С последующим увеличением концентрации, скорость начинала уменьшаться, но не постепенно, а скачком в определенных «критических» точках, образуя последовательные ступени на графике.

Однако изученные кислоты резко отличались друг от друга как по величине их максимальной скорости, так и по точкам перелома на графике, характеризующим изменение скорости реакции. Так, изокислоты реагировали значительно быстрее кислот нормального строения, но позже достигали максимума и минимума своих скоростей, т. е. их точки перелома на графике сдвинуты в сторону больших концентраций. Что касается капроновой кислоты, то ее скорость во всем диапазоне концентраций одна и та же, равная скорости в чистой кислоте без растворителя и т. д. Несмотря на все эти различия, имеются и общие закономерности для всех кислот: с увеличением длины радикала уменьшается максимальная скорость, а точки перелома сдвигаются в сторону меньших концентраций. Так, в толуольных растворах максимальная скорость *n*-валериановой кислоты в 4 раза меньше *n*-масляной и точки перелома на графике сдвинуты в сторону меньших концентраций. То же наблюдается и в изокислотах: изовалериановая кислота реагировала медленнее изомасляной и ее точки перелома на кривой сдвинуты в сторону меньших концентраций по сравнению с точками перелома изомасляной кислоты.

Для объяснения этих закономерностей необходимо предположить, что кислоты в чистом виде не димеры как это принято считать, а *n*-меры, которые при большом разбавлении распадаются на димеры и снова полимеризуются с увеличением концентрации. Образующиеся *n*-меры при различном соотношении молей кислоты и растворителя обладают различной реакционной способностью: чем больше *n*, тем меньше скорость. Так как образование *n*-меров происходит только при строго определенном соотношении молей кислоты и растворителя, то и скорость изменяется именно в этих точках, создавая ступенчатую зависимость. По-видимому, удлинение цепи радикала способствует увеличению степени полимеризации: чем больше способность к полимеризации, тем меньше скорость и тем раньше начинается замедление реакции. Большая скорость в растворах изокислот объясняется меньшей способностью разветвленных радикалов к полимеризации.

Наше предположение находит свое косвенное доказательство в опытах с гептановыми растворами. Казалось несомненным, что строение молекул растворителя должно оказывать влияние на полимеризацию кислот. Поэтому было целесообразно сравнить поведение кислот в циклическом и ациклическом растворителях. Сравнивая графики *A* и *Б* (рис. 1) зависимости скорости реакции от концентрации кислоты, мы видим, что скорость всех кислот уменьшается в гептане в 2 раза по сравнению со скоростью тех же кислот в толуоле, а точки перелома на графике сдвинуты в сторону меньших концентраций. Чем больше способность к полимеризации, тем меньше должна быть скорость и тем раньше наступает уменьшение скорости реакции, что и наблюдается в гептановых растворах. Отсюда можно сделать вывод о влиянии растворителя на скорость реакции: открытая цепь радикала растворителя обеспечивает лучшие условия для полимеризации кислот и тем самым замедляет скорость реакции.

В итоге можно сказать, что все разнообразие в поведении исследованных кислот укладывается в очень простую схему, если учесть способность к полимеризации кислот в зависимости от строения их радикала и радикала растворителя.

Может быть, сложность определения порядка некоторых химических реакций и объясняется тем, что не учитывалась способность к полимеризации реагирующих веществ.

Всесоюзный заочный политехнический институт
Москва

Поступило
12 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Гиндин, Т. А. Мискинова, Кинетика и катализ, 4, № 3, 480 (1963).
² Л. Г. Гиндин, Т. А. Мискинова, И. Н. Цутилова, ДАН, 106, № 5 (1956).