

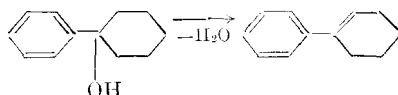
УДК 547.451.62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. П. ЛОСЕВА, Д. И. МЕТЕЛИЦА, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
Ю. П. ЛОСЕВ

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА-1 НА ПОЛИАНИЛИНДИСУЛЬФИДЕ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В предыдущих статьях (¹, ²) нами было показано, что полианилиндисульфид является эффективным катализатором дегидратации ряда трет.-спиртов. Поэтому представляло интерес изучить кинетику разложения фенилциклогексанола-1, так как парамагнитные полианилиндисульфиды оказались эффективными катализаторами разложения данного спирта (³).



Предварительными исследованиями было показано, что кинетическое изучение реакции следует проводить при температурах 110–140° С, так как при этом скорости реакции легко доступны измерению и практически исключается термическое разложение спирта. На рис. 1 представлена кинетическая кривая дегидратации фенилциклогексанола-1 при температуре 110° и концентрации катализатора $0,93 \cdot 10^{-1}$ мол/л.

Как видно из экспериментальных данных (рис. 1), конверсия реакции дегидратации спирта растет на участке *ab* и достигает постоянной величины через 60 мин., конверсия (~40%). Дальнейшее исследование проводили при температуре 110°, времени 30 мин. и постоянной скорости перемешивания.

Реакция на неглубоких стадиях описывается эмпирическим уравнением

$$W_{T_1} = k_{T_1} [\text{Кат}] [\text{Сп}].$$

На рис. 2 и 3 представлены зависимости скорости реакции от концентрации отдельных компонентов (катализатора и спирта). Как видно из рис. 2 и 3 имеет место реакция 1-го порядка по субстрату и катализатору.

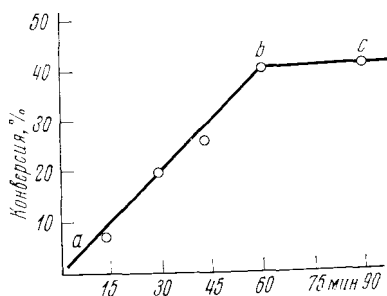


Рис. 1. Кинетическая зависимость разложения фенилциклогексанола-1 (здесь и на рис. 2, 3 температура 110° С, [Кат] = $0,93 \cdot 10^{-1}$ мол/л)

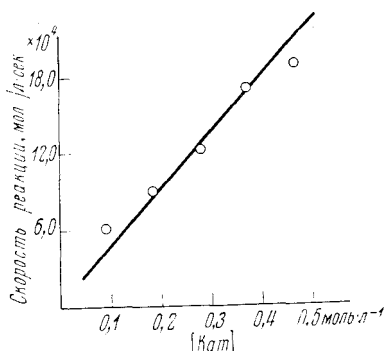


Рис. 2. Зависимость скорости превращения спирта от концентрации катализатора (продолжительность 30 мин.)

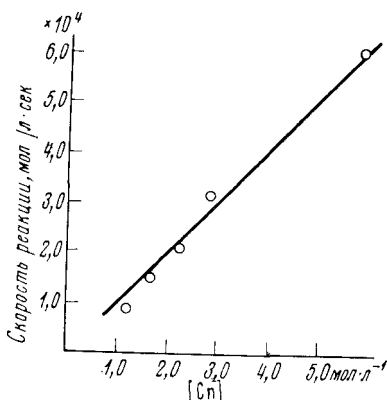


Рис. 3. Зависимость скорости превращения фенилциклогексанола-1 от концентрации спирта в C_6H_5Cl

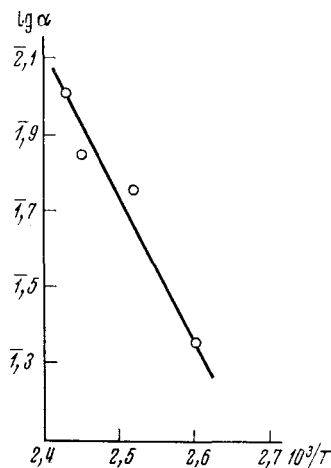


Рис. 4. Аррениусовская зависимость степени превращения фенилциклогексанола-1 на полианилидисульфиде

Скорость реакции описывается формулой

$$W = k_{эфф} \cdot [Cп]^1.$$

Тогда из рис. 3

$$k_{эфф} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ мол./л} \cdot \text{сек}}{5,65 \text{ мол./л}} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

Так как $k_{эфф} = k_{ист} [Cat]$, сек^{-1} , то при концентрации катализатора $0,93 \cdot 10^{-4} \text{ мол./л}$

$$k_{ист} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ при } T = 383^\circ \text{ К}.$$

Ниже представлены данные для расчета эффективной энергии активации реакции дегидратации спирта

Т-ра реакции, °К	383,3	398,3	408,3	413,3
Конверсия спирта, м. д.	0,20	0,57	0,70	0,98

На рис. 4 показана зависимость логарифма конверсии от обратной температуры для реакции дегидратации фенилциклогексанола-1 на полианилидисульфиде. Вычисленная из этой зависимости энергия активации составила $(16,6 \pm 1,0)$ ккал/моль.

Из значений энергий связей⁽⁴⁾ можно оценить тепловой эффект реакции $Q_p = -56,0$ ккал/моль, что свидетельствует о невозможности термического протекания реакции в температурном интервале $110-140^\circ \text{ С}$.

Так как катализатор имеет концентрацию неспаренных электронов $2,9 \cdot 10^{19}$ спин/г и не образует промежуточного комплекса с субстратом, что подтверждается кинетическими данными, то можно предположить специфическое парамагнитное влияние неоднородного магнитного поля π -электронов катализатора на реакцию.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
3 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. П. Лосева, Я. М. Паушкин, Изв. АН БССР, сер. хим., № 6, 99 (1972).
² Я. М. Паушкин, Л. П. Лосева и др., ДАН, т. 210, № 4, 865 (1973). ³ Л. П. Лосева, Я. М. Паушкин и др., ДАН, т. 213, № 1, 129 (1973). ⁴ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. АН СССР, 1962, стр. 69.