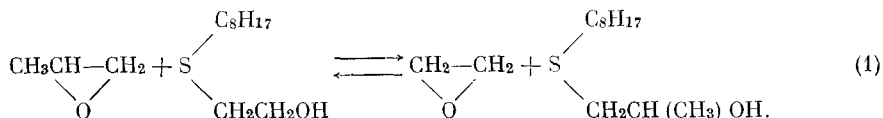


А. Д. МАЛИЕВСКИЙ, В. В. ВИНЦ, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКТИЛ-β-ОКСИЭТИЛСУЛЬФИДА С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА

В работах (1, 2) на примере более чем тридцати реакций была показана распространенность ранее неизвестной реакции обменного типа, проходящей при взаимодействии α-окисей олефинов с β-оксиалкилсульфидами. Например, для окиси пропилена и октил-β-оксиэтилсульфида реакция имеет вид

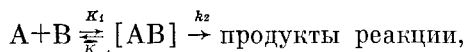


Показано, что эта реакция является равновесной (3).

Было также высказано предположение о механизме реакций типа (1), когда в результате взаимодействия исходных компонентов образуется промежуточный реакционноспособный комплекс за счет образования водородной связи группы OH сульфида с кислородом окисного кольца. Заключительная стадия реакции представляет собой нуклеофильную атаку атомом серы углеродного атома окисного кольца. Как было показано в работе (3), нуклеофильная атака является лимитирующей стадией реакции типа (1).

Настоящая работа посвящена доказательству предварительного образования комплекса с Н-связью. Для этого были использованы два метода — кинетический и спектральный.

В работах (4-7) описан прием кинетического доказательства образования промежуточных комплексов в реакциях каталитического распада гидроперекисей, при эпоксидировании олефинов гидроперекисями, при образовании динитродифениламина взаимодействием анилина с динитрохлорбензолом, в реакции окисления люминола молекулярным кислородом. Этот прием сводится к нахождению зависимости скорости или константы скорости реакции от концентрации одного из компонентов при постоянной и малой концентрации второго компонента. В том случае, когда реакция проходит через предварительное образование промежуточного комплекса, с увеличением концентрации одного из компонентов скорость или константа скорости реакции стремится к предельному значению. Поскольку реакции типа (1) являются обратимыми, этот кинетический прием может быть использован в случае, когда исследуется зависимость начальной скорости реакции W_0 от концентрации одного из реагентов. Схема реакции с учетом образования комплекса будет иметь вид:



где А — оксиалкилсульфид, В — окись олефина. Ранее было показано (3), что в условиях изучаемой реакции ($A \leq 0,3$ мол/л) соблюдается первый порядок реакции по А и по В, и это дает основание считать, что комплекс содержит одну молекулу окиси олефина и одну молекулу оксиалкилсульфида. Полагая, что равновесие устанавливается быстро и расхождение комплекса с образованием продуктов реакции не нарушает равновесия, для концентрации комплекса можно записать: $[AB] =$

$=K_p[A]_{св}[B]_{св}$. Поскольку в нашем случае концентрация окиси олефина много выше концентрации оксиалкилсульфида, можно считать $[B]_{св} \approx [B]_0$, $[A]_{св} = [A]_0 - [AB]$, где $[A]_0$ и $[B]_0$ — начальные концентрации окиси сульфида и окиси олефина. Тогда $[AB]_0 = K_p[A]_0[B]_0/(1 + K_p[B]_0)$, и выражение для начальной скорости реакции будет иметь следующий вид:

$$W_0 = k_2 K_p [A]_0 [B]_0 / (1 + K_p [B]_0). \quad (2)$$

На рис. 1, а представлена зависимость $W_0/[A]_0$ от $[B]_0$ для реакции (1) при 150°C в растворе хлорбензола. Как видно, с ростом $[B]_0$ величина $W_0/[A]_0$ стремится к предельному значению. Подобная зависимость свидетельствует об образовании промежуточного комплекса в этой реакции.

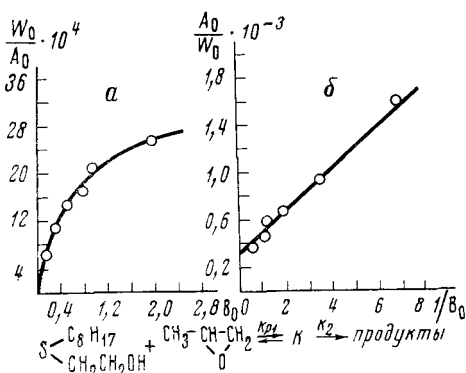


Рис. 1

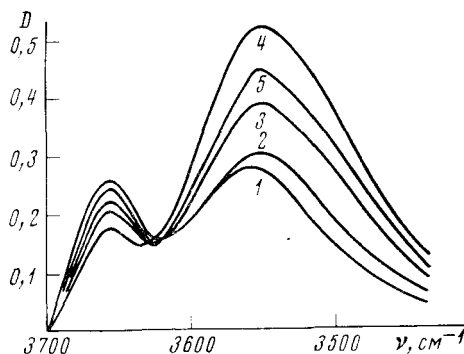


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации окиси пропилена (при постоянной концентрации октил- β -оксиэтилсульфида) (а) и ее анаморфоза (б)

Рис. 2. Зависимость оптической плотности смеси октил- β -оксиэтилсульфида с окисью пропилена в растворе CCl_4 от частоты поглощения при изменении концентрации окиси пропилена от $2,73 \cdot 10^{-3}$ до $4,34 \cdot 10^{-2}$ мол/л и практически постоянной концентрации сульфида ($3,73 \cdot 10^{-2}$ – $3,95 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

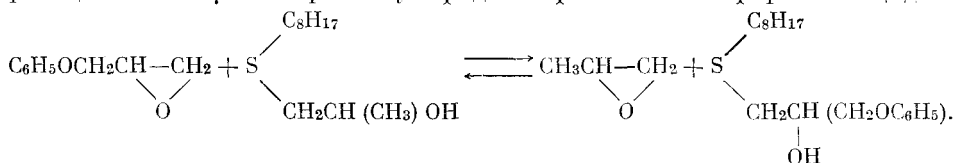
Для нахождения кинетических параметров реакции (1) уравнение (2) преобразовано через обратные величины в уравнение прямой

$$\frac{[A]_0}{W_0} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_p [B]_0}, \quad (3)$$

и на рис. 1, б приведена зависимость $[A]_0/W_0$ от $1/[B]_0$, которая представляет прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $1/k_2 K_p$, причем на оси ординат отсекается отрезок, равный $1/k_2$. Было найдено, что величины k_2 и K_p для этой реакции при 150° равны $8,4 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$ и 1,85 л/моль соответственно. Значения K_p и k_2 , найденные в интервале температур 120–160 $^\circ$, позволили определить теплоту образования промежуточного комплекса, энергию активации лимитирующей стадии и энтропию активации данной реакции. Они оказались равными $\Delta H = -2,1$ ккал/моль, $E_2 = 29,4 \pm 1$ ккал/моль, $\Delta S = -12$ эе.

Таким образом, $k_2 = 1,0 \cdot 10^{10} e^{-29400/2,3RT}$ и $K_p = 0,16 e^{2100/2,3RT}$.

Аналогичная реакции (1) зависимость W_0 от $[B]_0$ наблюдается и для реакции октил- β -оксипропилсульфида с фениловым эфиром глицидола:



Это также служит доказательством образования промежуточного реакционноспособного комплекса в этой реакции. Однако при определении кинетических параметров по уравнению (3) в этом случае необходимо учитывать возможность образования нереакционноспособного комплекса с участием эфирного кислорода окиси олефина. Наличие такого комплекса снижает концентрацию реакционноспособного комплекса, что, естественно, сказывается на скорости реакции, но основные закономерности процесса сохраняются. Уравнение для определения кинетических параметров данной реакции, выведенное подобно уравнению (3), имеет следующий вид:

$$\frac{[A]_0}{W_0} = \frac{K_p + K_p'}{k_2 K_p} + \frac{1}{k_2 K_p [B]_0}, \quad (5)$$

где K_p' — константа равновесия образования нереакционноспособного комплекса между эфирным кислородом фенилового эфира глицидола и ОН-группой сульфида. Графическое решение уравнения (5) позволяет определить только произведение $k_2 K_p$ и сумму $K_p + K_p'$.

Наряду с кинетическим методом доказательства образования реакционноспособного комплекса в реакции (1), в настоящей работе был использован метод спектроскопии. Снимались и.к. спектры октил-β-оксиэтилсульфида в CCl_4 и его смеси с окисью пропилена в том же растворителе при 25° в области валентных колебаний гидроксильных групп 3000–4000 cm^{-1} . Спектры растворов октил-β-оксиэтилсульфида снимались в диапазоне концентраций $2,72 \cdot 10^{-3}$ – $4,34 \cdot 10^{-2}$ мол/л; в смесях с окисью пропилена концентрация сульфида изменялась незначительно ($3,73$ – $3,95 \cdot 10^{-2}$ мол/л) при изменении концентрации окиси пропилена от $6,6 \cdot 10^{-3}$ до 0,7 мол/л.

Согласно (8), полоса поглощения с частотой, равной 3655 cm^{-1} , может быть отнесена за счет валентного колебания несвязанной группы ОН сульфида (мономер), а 3559 cm^{-1} — за счет валентного колебания группы ОН сульфида в ассоциате (димер) (рис. 2).

По мере увеличения содержания окиси пропилена в смеси при практически постоянной концентрации сульфида наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения для частоты 3655 cm^{-1} и увеличение интенсивности полосы с частотой поглощения 3559 cm^{-1} , причем для нее характерно смещение от 3559 до 3540 cm^{-1} , в то же время какого-либо смещения полосы с частотой, равной 3655 cm^{-1} , не наблюдается.

Увеличение интенсивности полос поглощения с частотой, равной 3559 cm^{-1} , и ее постепенное смещение при увеличении концентрации окиси пропилена в область низких частот может быть объяснено образованием комплекса за счет возникновения водородной связи группы ОН сульфида и кислорода окисного кольца. В интервале 3655–3500 cm^{-1} окись пропилена не поглощает.

Обработка и.к. спектров октил-β-оксиэтилсульфида позволила определить константу равновесия K_p мономер — димер. Она оказалась равной $43,3 \pm 2$ л/моль. Молярные коэффициенты поглощения для мономера и димера равны $\epsilon_m = 33$ л/моль · см, $\epsilon_d = 54,2$ л/моль · см.

Была также оценена константа равновесия образования комплекса, она оказалась равной $K_p = 3 \pm 2$ л/моль. Величина K_p , рассчитанная из кинетических данных, для температуры 25° равна 5,2 л/моль.

Такое совпадение величин, найденных двумя различными методами, можно считать удовлетворительным.

Экспериментальная часть. И.к. спектры снимались на спектрометре ИК-22 при комнатной температуре с использованием кювет NaCl при толщине слоя 0,4037 см. Методика проведения кинетических опытов описана в работе (8).

Кинетическим методом доказано образование промежуточного реакционноспособного комплекса в реакциях обменного типа между окисями

олефинов и β -оксипалкилсульфидами. Методом и.-к. спектроскопии подтверждено образование такого комплекса за счет возникновения водородной связи группы ОН сульфида и кислорода окисного кольца. В результате исследования определены кинетические параметры стадии образования комплекса и лимитирующей стадии реакции окиси пропилена и октил- β -оксипалкилсульфида.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Малиевский, ДАН, т. 190, 884 (1970). ² А. Д. Малиевский, В. В. Вину, В. И. Парфенов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1559. ³ Г. М. Булгакова, Э. К. Майзус, П. П. Скибида, Кинетика и катализ, т. 7, № 2, 332 (1966). ⁴ П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова, Кинетика и катализ, т. 8, № 4, 760 (1967). ⁵ S. D. Ross, I. Kuntz, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 3000 (1954). ⁶ M. T. Veck, F. Joo, Photochem. and Photobiol., v. 16, № 6, 491 (1972). ⁷ Л. Белами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ, 1963.