

УДК 547.841 : 542.942 : 541.127

ХИМИЯ

М. Г. САФАРОВ, В. Г. САФАРОВА,  
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

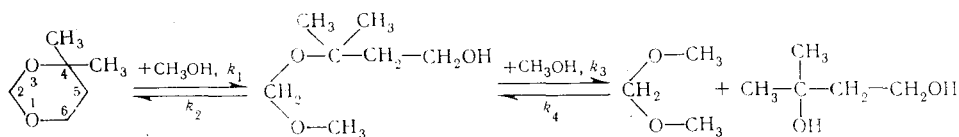
## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕТАНОЛИЗА 1,3-ДИОКСАНОВ

Метанолиз 1,3-диоксанов протекает с раскрытием кольца (<sup>1-3</sup>). Установление места разрыва кольца и изучение реакционной способности диоксанов в указанной реакции могут дать ценные сведения относительно ее механизма. В настоящей работе эти вопросы рассмотрены на примере метанолиза ряда 4-замещенных 1,3-диоксанов.

В продуктах взаимодействия 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) с метиловым спиртом (МС) мы обнаружили, кроме описанных ранее метиляля (МА) и 3-метил-1,3-бутандиола (МБД) (<sup>4</sup>), смешанный линейный ацеталь — 3,3-диметил-4,6-диокса-1-гептанол (ДМДГ). Нами установлено, что ДМДГ при взаимодействии с МС образует МБД, МА и ДМД. Поэтому можно предположить, что ДМДГ является первичным продуктом реакции. Гидролиз (<sup>4</sup>) и этерификация (<sup>5</sup>) диоксанов также протекают с первоначальным образованием гемиформалей или их производных.

По строению ДМДГ можно определить место разрыва диоксанового кольца; указанное соединение может образоваться лишь в результате реакции, протекающей с разрывом связи C<sub>2</sub>—O<sub>1</sub>. Очевидно, при раскрытии кольца по связи C<sub>2</sub>—O<sub>3</sub> происходило бы образование изомерного ДМДГ 2-метил-5,7-диокса-2-октанола.

В свете сказанного метанолиз ДМД можно представить как последовательность следующих реакций:



По составу реакционной смеси в состоянии равновесия можно найти константы равновесий  $K_1$  и  $K_2$  указанных реакций:

$$K_1 = [\text{ДМДГ}]_p / [\text{ДМД}]_p [\text{МС}]_p, \quad K_2 = [\text{МБД}]_p [\text{МА}]_p / [\text{ДМДГ}]_p [\text{МС}]_p.$$

Вычисленные по зависимости  $K_1$  и  $K_2$  от температуры:

| Т-ра, °С                  | 40   | 50   | 60   | 70   |
|---------------------------|------|------|------|------|
| $K_1 \cdot 10^2$ , л/моль | 3,4  | 3,7  | 4,3  | 5,2  |
| $K_2 \cdot 10^2$ , л/моль | 16,3 | 15,3 | 17,1 | 17,5 |

приближенные значения изменения энтальпий метанолиза ДМД и ДМДГ ( $\Delta H = 3,7$  ккал/моль и около 0 соответственно) показывают, что брутто-процесс протекает с небольшим поглощением тепла.

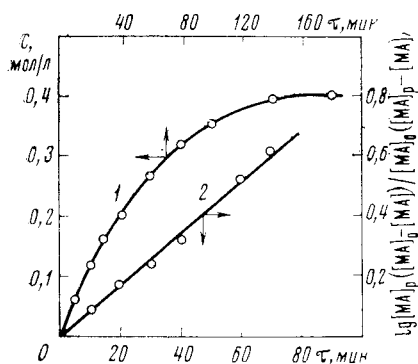


Рис. 1

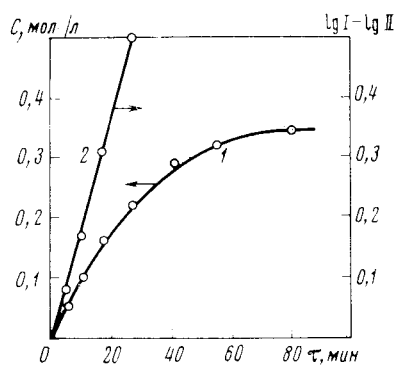


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая накопления метилаля (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) для метанолиза 4,4-диметил-1,3-диоксана ( $[ДМД]_0 = 0,50$  мол/л,  $[H_2SO_4] = 0,46$  мол/л,  $60^\circ$ )

Рис. 2. Кинетическая кривая накопления метилаля (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) для метанолиза 3,3-диметил-4,6-диокса-1-гептанола ( $[ДМДГ]_0 = 0,40$  мол/л,  $[H_2SO_4] = 0,30$  мол/л,  $50^\circ$ )

$$I = \frac{[ДМДГ][MA]_p / ([ДМДГ] - [MA]_p) + [MA]}{[MA]_p - [MA]}; \quad II = \frac{[ДМДГ]}{[ДМДГ] - [MA]_p}$$

Кинетику метанолиза ДМД изучали по накоплению метилаля в реакционной смеси.

В соответствии с приведенной схемой скорость накопления метилаля описывается следующим выражением:

$$W = d[MA]/d\tau = k_3[ДМДГ][МС] - k_4[MA]^2.$$

Поскольку  $[МС] \gg [ДМД]$ ,  $[ДМДГ] \ll [MA]$ ,  $[МБД]$  (вследствие высокой реакционной способности ДМДГ по отношению к МС), то

$$[ДМДГ] \approx \frac{k_1[ДМД][МС] + k_4[MA]^2}{k_2 + k_3[МС]},$$

$$\frac{d[MA]}{d\tau} \approx \frac{k_1 k_3 [ДМД][МС]^2 - k_2 k_4 [MA]^2}{k_2 + k_3[МС]}.$$

После интегрирования и соответствующих преобразований получим

$$2,3 \lg \frac{[MA]_p([MA]_0 - [MA])}{[MA]_0([MA]_p - [MA])} \approx \frac{[MA]_p - [MA]_0}{K[МС]_0} k_1 \tau,$$

где  $[MA]$  и  $[MA]_p$  — текущая и равновесная концентрации метилаля, мол/л,  $[MA]_0 = [MA]_p - K[МС]_0^2$ ,  $K = K_1 K_2$ .

Последнее уравнение удовлетворительно описывает кинетику накопления метилаля (рис. 1) и позволяет определить  $k_1$ .

Из зависимости  $k_1$  от температуры ( $[H_2SO_4] = 0,46$  мол/л):

|                               |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| Т-ра, $^\circ C$              | 40,0 | 49,9 | 60,0 | 69,9 |
| $k_1 \cdot 10^3$ , л/моль·сек | 0,12 | 0,41 | 1,45 | 3,54 |

найдено, что  $k_1 = 1,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-23800/RT)$ .

В результате изучения зависимости  $k_1$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60,0^\circ\text{C}$ :

|                                   |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , мол/л | 0,10 | 0,20 | 0,46 | 0,91 | 1,37 |
| $k_1 \cdot 10^5$ , л/моль·сек     | 0,25 | 0,71 | 1,45 | 2,79 | 5,55 |

установлено, что  $\lg k_1 = -4,5 + 1,0 \lg [\text{H}_2\text{SO}_4]$ .

Для определения  $k_3$  была изучена кинетика взаимодействия ДМДГ с метанолом. Скорость накопления метилаля в этом случае может быть выражена следующим уравнением:

$$W = \frac{d[\text{MA}]}{d\tau} = k_3[\text{ДМДГ}][\text{МС}] - k_4[\text{MA}]^2.$$

Это уравнение легко интегрируется с учетом предельных условий  $[\text{MA}] = 0$  при  $\tau = 0$  и  $[\text{MA}] = [\text{MA}]_p$  при  $\tau = \infty$  и дает

$$k_3\tau = \frac{2,3[\text{MA}]_p}{2[\text{МС}]([\text{ДМДГ}] - [\text{MA}]_p)} \times \\ \times \left[ \lg \frac{[\text{ДМДГ}][\text{MA}]_p / ([\text{ДМДГ}] - [\text{MA}]_p) + [\text{MA}]}{[\text{MA}]_p - [\text{MA}]} - \lg \frac{[\text{ДМДГ}]}{[\text{ДМДГ}] - [\text{MA}]_p} \right],$$

где  $[\text{MA}]$  и  $[\text{MA}]_p$  — текущая и равновесная концентрации метилаля (мол/л),  $[\text{ДМДГ}]$  — начальная концентрация ДМДГ (мол/л).

Полученное уравнение удовлетворительно описывает кинетику накопления метилаля (рис. 2).

По зависимости  $k_3$  от температуры ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,30$  мол/л):

|                               |      |      |      |       |
|-------------------------------|------|------|------|-------|
| Т-ра, $^\circ\text{C}$        | 40,3 | 50,0 | 60,5 | 65,5  |
| $k_3 \cdot 10^5$ , л/моль·сек | 1,22 | 2,79 | 8,57 | 14,00 |

найденно, что  $k_3 = 2,1 \cdot 10^9 \cdot \exp(-20\,200/RT)$ .

Из сопоставления констант скоростей метанолиза ДМД и ДМДГ ( $60^\circ$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,30$  мол/л,  $k_1 = 1,04 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек и  $k_3 = 8,57 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек) видно, что ДМДГ проявляет значительно большую реакционную способность по отношению к метанолу, чем ДМД.

Результаты определения констант скоростей метанолиза диоксанов (табл. 1) показывают, что замещение водородных атомов в диоксановом кольце приводит к уменьшению реакционной способности даже в случае электронодонорных заместителей. Это наблюдение трудно объяснить лишь с учетом индуктивного влияния заместителей. Возможно, значительную роль играет стерический эффект взаимодействия между заместителем и кольцом.

В ряду исследованных 1,3-диоксанов не обнаружены четкие зависимости между  $E$  и пропорцией диоксана, между  $\lg k_i$  и  $\sigma$ -константами Тафта. В то же время

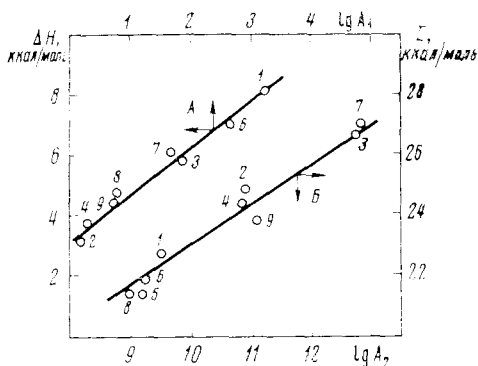
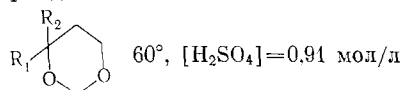


Рис. 3. Корреляция активационных параметров реакции 1,3-диоксанов с метанолом ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,91$  мол/л,  $60^\circ$ ): А — по константам равновесия, В — по константам скоростей реакции (нумерация диоксанов соответствует их нумерации в табл. 1).

Таблица 1

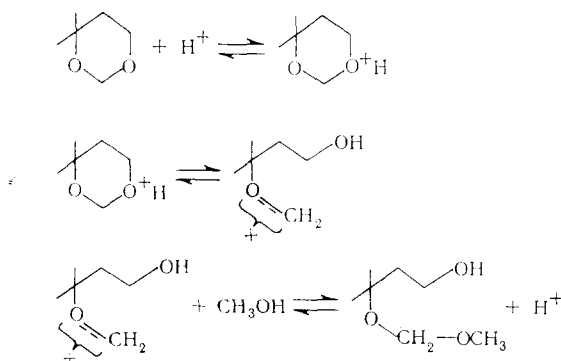
Кинетические и термодинамические константы метанолиза 1,3-диоксанов



| № п.п. | Заместители     |                    | K · 10 <sup>3</sup> , л/моль | ΔH, ккал/моль | A <sub>1</sub> , л/моль | h <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup> , л/моль · сек | E <sub>1</sub> , ккал/моль | A <sub>2</sub> , л/моль · сек | Относит. реакц. сп. |
|--------|-----------------|--------------------|------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|
|        | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>     |                              |               |                         |                                                 |                            |                               |                     |
| 1      | H               | Фенил              | 8,40                         | 8,1           | 1,8 · 10 <sup>3</sup>   | 0,39                                            | 22,7                       | 3,3 · 10 <sup>9</sup>         | 0,23                |
| 2      | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl | 1,84                         | 3,2           | 0,2                     | 0,41                                            | 24,8                       | 8,5 · 10 <sup>10</sup>        | 0,24                |
| 3      | H               | H                  | 10,83                        | 5,8           | 69,2                    | 1,68                                            | 26,7                       | 6,2 · 10 <sup>12</sup>        | 1,00                |
| 4      | H               | Винил              | 7,16                         | 3,7           | 1,9                     | 0,69                                            | 24,4                       | 7,8 · 10 <sup>10</sup>        | 0,41                |
| 5      | H               | Пропенил           | 14,70                        | 3,1           | 1,5                     | 1,35                                            | 21,4                       | 1,6 · 10 <sup>9</sup>         | 0,80                |
| 6      | CH <sub>3</sub> | Фенил              | 11,73                        | 7,0           | 4,9 · 10 <sup>2</sup>   | 0,82                                            | 21,8                       | 1,7 · 10 <sup>10</sup>        | 0,49                |
| 7      | H               | CH <sub>3</sub>    | 5,40                         | 6,1           | 53,7                    | 1,20                                            | 27,0                       | 6,9 · 10 <sup>12</sup>        | 0,73                |
| 8      | CH <sub>3</sub> | Винил              | 4,93                         | 4,7           | 6,3                     | 0,87                                            | 21,4                       | 3,1 · 10 <sup>8</sup>         | 0,52                |
| 9      | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>    | 7,30                         | 4,4           | 5,8                     | 2,79                                            | 23,8                       | 1,2 · 10 <sup>11</sup>        | 1,66                |

наблюдаются удовлетворительные корреляции активационных параметров реакции (рис. 3).

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что метанолиз замещенных в четвертом положении 1,3-диоксанов протекает по следующему механизму:



Метанолиз смешанного ацетала идет, по-видимому, по аналогичной схеме.

Авторы приносят благодарность В. Д. Комиссарову за помощь в проведении кинетических исследований.

Институт химии  
Башкирского филиала Академии наук СССР  
Уфа

Поступило  
29 IX 1975

Уфимский нефтяной институт

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Фарберов, Н. К. Шемякина, ЖОХ, т. 26, 2749 (1956). <sup>2</sup> М. И. Фарберов, Е. П. Тепеницына и др., Хим. пром., т. 1, 23 (1968). <sup>3</sup> Б. Н. Бобылев, М. И. Фарберов, Е. П. Тепеницына, Кинетика и катализ, т. 12, 89 (1971). <sup>4</sup> F. Aftalion, D. Lumbroso et al., Bull. Soc. chim. France, v. 5, 1512 (1965). <sup>5</sup> В. И. Аносов, А. М. Савостин и др., ЖОХ, т. 31, 1154 (1961).