

РЕАКЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ

М.Г.Сафаров, Н.Г.Нигматуллин, В.Д.Комиссаров

Уфимский нефтяной институт, Институт химии Башкирского
Филиала АН СССР

Поступила в редакцию 13 июня 1975

Реакция Принса α -метилстирола (I) с ацетальдегидом (III) в гомогенном растворе вода - п-диоксан (40-60% об.) в присутствии H_2SO_4 подчиняется кинетическому закону

$W_3 = k_3 [I] \cdot [II]^4$. В реакционной системе протекают гидратация и димеризация (I). Константы скорости гидратации k_1 димеризации k_2 и реакции Принса k_3 зависят от кислотности среды: $lg k_1 = -3,36 - 1,11 \cdot H_0$; $lg k_2 = -2,84 - 1,11 \cdot H_0$;

$lg k_3 = -2,35 - 1,32 \cdot H_0$. Значения экспериментальной энергии активации 10,7; 27,8; 23,8 ккал/моль, соответственно.

The Prins reaction of acetaldehyde (III) with α -methylstyrene (I) in 40 : 60 vol. % water-dioxan in the presence of H_2SO_4 obeys the rate law $W_3 = k_3 [I] [II]^4$. In addition to the Prins reaction I undergoes both hydration and dimerization. The rate constants for hydration (k_1), dimerization (k_2) and for the Prins reaction (k_3) depend on the acidity of the medium: $lg k_1 = -3.36 - 1.11 H_0$, $lg k_2 = -2.84 - 1.11 H_0$. $lg k_3 = -2.35 - 1.32 H_0$. The experimental activation energies are 10.7, 27.8 and 23.8 kcal/mol, respectively.

Кинетика конденсации олефинов с альдегидами, кроме формальдегида, до настоящего времени не изучена. Немногочисленны также данные и по кинетике побочных процессов, сопровождающих реакцию Принса [1].

В настоящей работе нами изучена кинетика взаимодействия α -метилстирола с ацетальдегидом в гомогенной среде в присут-

ствии H_2SO_4 , а также кинетика гидратации и димеризации олефина. В качестве растворителя использовали смесь воды (40% об.) с п-диоксаном (60% об.).

Экспериментальная часть. п-Диоксан очищали по методике [2]. Для опытов применяли свежеперегнанный ацетальдегид и α -метилстирол. Серная кислота имела квалификацию "х.ч."

Реакцию проводили при 45–60°C в стеклянном термостатированном реакторе, снабжённом обратным холодильником. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки. Предварительно было установлено, что при 60°C унос альдегида из реакционной смеси является незначительным (около 3–4% за 4 часа).

За кинетикой реакций следили по изменению концентрации двойных связей в пробах, отбираемых по ходу процесса. Эту суммарную концентрацию (C), складывающуюся из концентраций α -метилстирола и его димера, 2,4-дифенил-4-метилпентена-1, определяли биамперометрическим титрованием 0,125 N бромид-броматной смесью [1]. Значение функции кислотности Гаммета H_0 вычисляли по данным работы [3].

Результаты и их обсуждение. Константы скорости гидратации α -метилстирола (I) k_1 и его димеризации k_2 в 2,4-дифенил-4-метилпентен-1 (II), а также конденсации (I) с ацетальдегидом (III) k_3 определяли исходя из того, что указанные процессы протекают параллельно, при этом олефин расходуется по реакции первого порядка [4].

$$\text{Так как } C = [I] + [II]; [I] = C_0 \left\{ (C - [II]_{\infty}) / (C_0 - [II]_{\infty}) \right\},$$

$$k_1/k_2 = (C_0 - 2 [II]_{\infty}) / [II]_{\infty} \text{ и } k = (2,303/t) \cdot \lg \left\{ (C_0 - [II]_{\infty}) / (C - [II]_{\infty}) \right\},$$

где C - концентрация двойных связей в момент времени t (при $t=0, C=C_0$), $[II]_{\infty}$ - концентрация димера при $t \rightarrow \infty$.
 $k=k'=k_1+2k_2$ (в отсутствие альдегида), $k=k''=k_1+2k_2+k_3'$ (в присутствии альдегида при $[III]_0 \gg [I]_0$).

Из последнего уравнения следует [4]:

$$\lg(C-C') = \lg\{(C_0 - [II]_{\infty}) [1 - \exp(-kt')]\} - 0,434 kt,$$

где t' - некоторое время от начала реакции, превышающее период полупревращения исходного олефина, C' - концентрация двойных связей при $t+t'$. Результаты опытов удовлетворительно укладываются на прямые в координатах $\lg(C-C')$ - время (рис. 1), то есть порядок процесса по олефину первый, что согласуется с литературными данными [1]. Из прямых, приведённых на рис. 1,

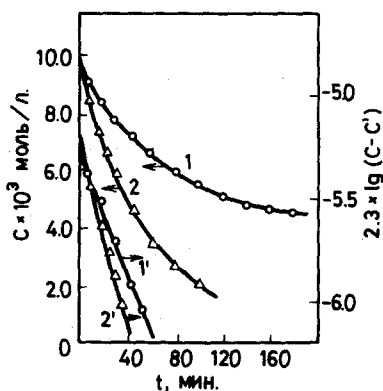


Рис. 1. Изменение концентрации непредельных во времени (1, 2) и обработка кинетических кривых по методу Гуггенгейма (1'; 2')
 1 - в отсутствие альдегида, 2 - при протекании в системе реакции Принса.
 ($t=55^{\circ}\text{C}$; $N_0=1,1$; $[I]_0=0,01$ моль/л; $[III]_0=0,8$ моль/л.)

вычисляли k , а также $[II]_{\infty}$ (по величине отсечения на оси ординат при $t \rightarrow 0$), после чего находили $k_1/k_2 \cdot k_1$, k_2 и k_3' определяли по данным двух параллельных опытов, один из которых проводили в отсутствие альдегида, другой - при $[III]_0/[I]_0 = 80$; $[III]_0$ и $[I]_0$ - начальные концентрации реагентов в растворе. Значения k_1 , k_2 и k_3' приведены в таблицах 1 и 2. Относительная погрешность определения констант скорости реакций $\pm 9\%$.

Из приведённых таблиц найдено (55°C): $\lg k_1 = -3,36 - 1,11 \cdot n_0$; $\lg k_2 = -2,84 - 1,11 \cdot n_0$; $\lg k_3' = -2,352 - 1,32 \cdot n_0$ и $k_1 = 4,3 \cdot 10^2 \exp(-10700/RT)$; $k_2 = 3,7 \cdot 10^{14} \exp(-27800/RT)$. Согласно [1] $k_1/[H_2O] = 2,84 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек при 25°C и $[H_2SO_4] = 2$ моль/л., что близко к полученному нами значению $k_1/[H_2O] = 2,70 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек в тех же условиях.

Константа скорости k_3' является эффективной псевдомолекулярной константой, поскольку она зависит от начальной концентрации альдегида в растворе (рис.2). Эта зависимость имеет

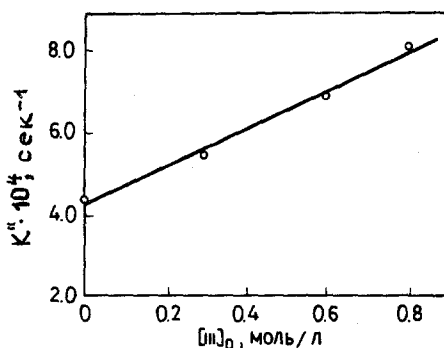


Рис.2. Зависимость общей константы скорости k'' от концентрации альдегида ($t^{\circ} = 55^{\circ}\text{C}$; $n_0 = 0,85$; $[I]_0 = 0,01$ моль/л).

Таблица 1.

Зависимость k_1 и k_2 от температуры и функции кислотности ($[I]_0=0,01$ моль/л.)

Темп. °C	H_0	k_1/k_2	$k \cdot 10^4$ сек ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$ сек ⁻¹
45	1,10	0,56	0,70	0,16	0,27
50		0,44	1,34	0,24	0,55
55		0,27	2,27	0,27	1,00
60		0,17	4,24	0,34	1,95
55	0,62	0,22	7,93	0,79	3,57
	0,85	0,22	4,31	0,43	1,94
	1,10	0,27	2,27	0,27	1,00
	1,40	0,22	1,07	0,11	0,48

Таблица 2.

Зависимость k_3 от температуры и функции кислотности ($[I]_0=0,01$ моль/л., $[III]_0=0,80$ моль/л.)

Темп. °C	H_0	$k \cdot 10^4$ сек ⁻¹	$k_3 \cdot 10^4$ сек ⁻¹
45	1,10	1,10	0,40
50		2,00	0,66
55		3,72	1,45
60		6,40	2,16
55	0,62	14,28	6,35
	0,85	8,12	3,81
	1,10	3,72	1,45
	1,40	1,70	0,63

САФАРОВ и др. α -МЕТИЛСТИРОЛ С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ

вид: $k = k' + k_3 [III]_0$, где k_3 - бимолекулярная константа скорости реакции Принса. Из температурной зависимости найдено, что $E_3 = 23,8$ ккал/моль, следовательно, при $H_0 = 0,85$
 $k_3 = 3,6 \cdot 10^{12} \exp(-23800/RT)$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J.Gaillard, M.Hellin, F.Coussemant: Rev. Inst. France Petr., 22, 945-972 (1967); J-P.Durand, M.Davidson, M.Hellin, F.Coussemant: Rev. Inst. France Petr., 12, 4355-4363 (1970).
- [2] Препаративная органическая химия, изд."Химия", 160 (1967).
- [3] В.Торек, М.Хеллин, Ф.Куссемант: Bull. Soc. Chim. France, 4, 1657 (1962).
- [4] В.П.Спиридонов, А.А.Лопаткин: Математическая обработка физико-химических данных, изд. МГУ, 176 (1970).