

## ОСОБЛИВОСТІ АЦИЛЮВАННЯ СПИРТІВ

© Барановська О.Е., 2008

Досліджено ацилювання спиртів оцтовою кислотою та ацилхлоридами. Встановлено кількісні залежності між структурою алкоголю і константою рівноваги для естерифікації і константою швидкості для алкоголізу хлорангідридів.

**Acylation of alcohols by acetic acid and acylchlorides has been investigated. Quantitative relations between alcohol structure and equilibrium constant of esterification and rate constant of chloranhydrides has been established.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Швидкість реакцій утворення естерів ацилюванням алканолів залежить як від структури нуклеофільного реагенту, так і від будови спирту, а також середовища, в якому ці реакції відбуваються [1]. Особливості перебігу ацилювання алканолів карбоновими кислотами та хлорангідридами, а також встановлення основних кінетичних закономірностей цих реакцій уможливають визначення оптимальних умов перебігу реакцій з метою одержання якнайвищих виходів естерів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Реакція естерифікації відбувається надзвичайно повільно і пришвидшення реакції досягається використанням кислотних каталізаторів. Ацилювання спиртів ангідридами і хлорангідридами відповідних кислот відбувається швидше і з вищими виходами естерів, ніж при ацилюванні кислотами. Хоч тут необхідно перетворити ще кислоту на хлорангідрид, який можна отримати при взаємодії тіонілхлориду і кислоти практично з кількісним виходом.

Ацилювання хлорангідридами аліфатичних кислот досліджено значно менше, на відміну від ацилювання хлорангідридами заміщених бензойних кислот, яке вивчене доволі ретельно. Щодо сольволізу  $\alpha$ -етиленових ацилхлоридів, то описаний лише метаноліз хлорангідридів  $\alpha$ -етиленових кислот загальної формули  $RC(COCl)=CH_2$  ( $R=H, C_1-C_5$ ) [2] і алкоголіз  $\alpha$ -етилакрилоїлхлориду 14 спиртами [3].

**Мета роботи** – дослідження алкоголізу оцтової кислоти і хлорангідридів аліфатичних кислот, зокрема  $\alpha$ -етиленових.

Без каталізатора реакція естерифікації  $AcOH$  2-пропанолом практично не відбувається. При використанні сульфатної, хлоридної, хлорної кислот, *n*-толуолсульфо кислоти (ПТСК), 1-гідроксипропан-3-сульфо кислоти (ГОПСК) із вмістом основної речовини відповідно, (мас. %): 98,0; 36,0; 96,0; 98,0; 98,0, як каталізаторів встановлено, що каталітична активність за значеннями константи швидкості прямої реакції  $k_{1ef}$  зростає в ряді  $HCl < H_2SO_4 < ПТСК < ГОПСК < HClO_4$ . Значення констант рівноваги –  $K_e$ , швидкостей прямої  $k_{1ef}$  і зворотної  $k_{-1ef}$  реакцій (табл.1), визначали за рівноважними концентраціями  $AcOH$  і розраховували за формулами для зворотної реакції другого порядку.

Внаслідок дослідження естерифікації  $AcOH$  метанолом, етанолом, *n*- і 2-пропанолами, каталізованої сульфатною кислотою, при 333 К та еквімолярному співвідношенні реагентів встановлено, що константа рівноваги  $K_e$  естерифікації  $AcOH$  зменшується з видовженням і розгалуженням алкільної групи у молекулі спирту (табл. 1):  $CH_3- > C_2H_5- > C_3H_7- > (CH_3)_2CH-$ . У цьому ряді зменшується індуктивний ефект в алкільному ланцюгу спирту. Залежність  $K_e$  від значення константи замісника  $\sigma^*$  корелюється рівнянням Тафта:  $\lg K_e = 0,649 + 2,05 \sigma^*$ , стандартне відхилення  $s = 0,06$ , коефіцієнт кореляції  $r = 0,995$ .

На швидкість естерифікації (табл. 2) значно більше впливає будова спирту, ніж будова кислоти. При переході від АсОН до пропіонової швидкість реакції зменшується на 16 %, для масляної – на 53 %, а для ізомасляної – на 67 %. Перехід від метанолу до етанолу зменшує швидкість естерифікації на 42 %, для *n*- і 2-пропанолу – на 61 і 90 % відповідно.

Таблиця 1

**Кінетичні параметри естерифікації АсОН спиртами при 333 К**

Спирт	K <sub>e</sub>	Константи швидкостей, дм <sup>3</sup> ·(моль·с) <sup>-1</sup>		σ*
		k <sub>1eф</sub> ·10 <sup>5</sup>	k <sub>-1eф</sub> ·10 <sup>5</sup>	
Метанол	4,46	60,2±0,2	13,5±0,1	0
Етанол	2,83	35,7±0,4	12,6±0,3	0,100
Пропанол	2,17	23,4±0,3	10,8±0,2	0,115
2-Пропанол	1,88	6,2±0,2	3,3±0,1	0,190

Таблиця 2

**Відносні швидкості естерифікації**

R	RCOOH	RCOOH	RCOOH + PrOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH+ROH	CH <sub>3</sub> COOH +ROH
Me	1	1	1	–	1
Et	0,83	0,84	–	–	0,58
Pr	–	–	0,47	1	0,39
<i>i</i> -Pr	0,27	0,33	–	–	0,10
Bu	–	–	0,83	–	–
<i>t</i> -Bu	0,025	0,038	–	–	–
<i>i</i> -Am	–	–	–	0,56	–
Температура, К	287	313	333	333	333
Каталізатор	HCl	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

При ацилюванні алканолів хлорангідридами кислот спостерігаються дещо інші особливості, ніж при естерифікації. Швидкість алкоголізу хлорангідридів зростає в ряді: етакрилоїлхлорид << метакрилоїлхлорид < акрилоїлхлорид < кротоноїлхлорид < бутирилхлорид < ацетилхлорид. Хлорангідрид етакрилової кислоти в умовах виконання дослідів практично не реагує з аліловим спиртом.

α-Етиленові ацилхлориди реагують із спиртами значно повільніше ніж насичені: час напівперетворення при 293 К для кротоноїлхлориду дорівнює 82 хв, а для бутирилхлориду – 6 хв. Отже, наявність подвійного зв'язку у молекулі хлорангідриду кислоти значно знижує швидкість алкоголізу. Оскільки значення енергії активації для бутирилхлориду та кротоноїлхлориду практично однакові (54,7 і 57,6 кДж·моль<sup>-1</sup>), то різниця у швидкостях алкоголізу зумовлена, переважно, значенням ентропії активованого стану. У результаті спряження α-електронів подвійного зв'язку з електронами карбонільного кисню в молекулі α-етиленового ацилхлориду утруднюється атака молекулою спирту. Можливе й інше пояснення зниження активності ненасичених ацилхлоридів. Якщо алкоголіз здійснюється в три стадії [4], то на стадії утворення донорно-акцепторного комплексу наявність надлишку π-електронів подвійного зв'язку зменшує акцепторну силу ненасиченого хлорангідриду порівняно з насиченим, тим самим понижуючи константу рівноваги утворення комплексу хлорангідрид-спирт.

Для алкоголізу хлорангідридів різних кислот у середовищі толуолу придатна кореляція констант швидкостей за рівнянням Тафта (рис. 1, а). Як і треба було очікувати, добре дотримання кореляційного рівняння веде до наявності лінійної залежності між lgA і E<sub>a</sub> для алкоголізу аліфатичних ацилхлоридів (рис. 1, б). На основі цих даних обчислено значення для замісника CN<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-, яке дорівнює +0,686 (рис. 2, а).

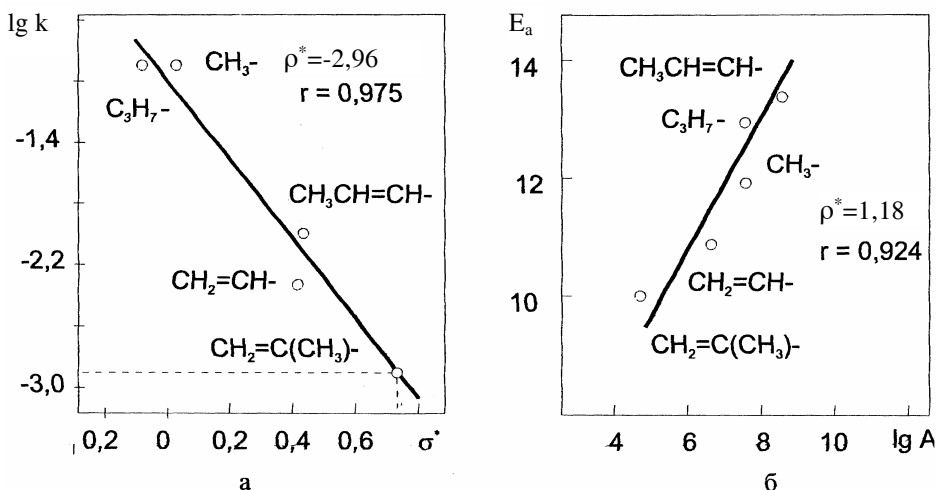


Рис. 1. Залежність  $\lg k$  від  $\sigma^*$  (393 K) і  $E_a - \lg A$  для алкоголізу хлорангідридів  $RCOCl$  аліфатичних карбонових кислот аліловим спиртом у толуолі

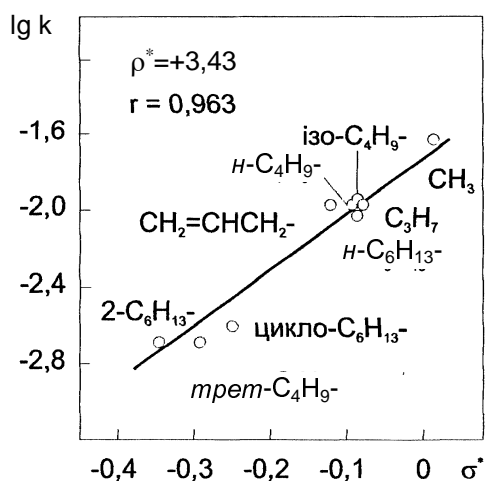


Рис. 2. Залежність  $\lg k$  від  $\sigma^*$  для алкоголізу кротоноїлхлориду спиртами  $R'OH$  при 293 K у середовищі толуолу

Реакційна здатність аліфатичних ацилхлоридів зростає у ряді замісників, протилежному для гідролізу аналогічних алкілхлоридів, який перебігає за механізмом  $S_N1$ . Загальний порядок реакції алкоголізу аліфатичних хлорангідридів змінюється від 1 до 2 залежно від співвідношення реагентів, що ніби суперечить механізму  $S_N2$ . Ймовірно, алкоголіз буде перебігати за механізмом, прийнятим для ароїлхлоридів [4], у три стадії через утворення донорно-акцепторного комплексу.

Вивчення кінетичних закономірностей алкоголізу хлорангідриду кротонової кислоти різними спиртами (метанол, пропанол, *n*-, *ізо*- і *трет*-бутаноли, *n*-, 2- і циклогексаноли) при 293, 298, 303, 308 K для метанолу і пропанолу, при 293, 303, 313, 323 K для решти спиртів та

встановленню кількісних залежностей між структурою спирту та його реакційною здатністю показує, що збільшення довжини алкільного ланцюга спирту (в ряді  $C_3$ – $C_4$ – $C_6$ ) практично не впливає на швидкість досліджуваної реакції. Винятком є метанол, який реагує з хлорангідридом у декілька раз швидше ніж інші спирти. Однак при переході від первинного спирту до вторинного (*n*-гексанол – 2-гексанол) або третинного швидкість алкоголізу значно зменшується. Одержані результати аналогічні закономірностям лужного гідролізу естерів і визначаються, переважно, просторовими утрудненнями. Деяке підвищення швидкості реакції викликає розгалуження вуглеводневого ланцюга спирту – (*ізо*бутанол – *n*-бутанол) і наявність подвійного зв'язку (аліловий спирт – *n*-пропанол). В останньому випадку ймовірно, завдяки наявності  $\sigma$ - $\pi$  спряження з гідроксилом полегшується утворення проміжного реакційного комплексу – енергії активації дорівнюють відповідно 56,7 і 68,1 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Алкоголіз кротоноїлхлориду різними спиртами характеризується практично однаковими значеннями енергії активації 63–67 кДж·(моль)<sup>-1</sup> (за винятком алкоголізу *трет*-бутанолом – 31,3 кДж·моль<sup>-1</sup>). Різниця у швидкостях реакції зумовлена, переважно, різницею у значеннях ентropії активації. Вільні енергії активованого стану відрізняються значно менше. Константи швидкостей алкоголізу кротоноїлхлориду окремими спиртами також корелюються рівнянням Тафта (рис 2, б).

Стандартне відхилення  $s$  дорівнює 0,088, коефіцієнт кореляції  $r = 0,972$ , що відповідає задовільній кореляції. Константа реакції  $\rho^* = +3,43$ . Справдження кореляційного рівняння Тафта для алкоголізу кротоноїлхлориду приводить, як і треба було очікувати, до лінійної залежності між  $\lg A$  та енергією активації.

При переході до двопараметрової залежності із урахуванням впливу стеричного фактора кореляція значно покращується. Використовуючи значення  $\sigma^*$ ,  $E_s$  ( $E_s^0$ ) із роботи [5] для замісників: метилу, пропілу, *n*-, ізо- і *трет*-бутилу, отримано такі рівняння:

$$\lg k = -(1,585 \pm 0,035) + (4,28 \pm 0,36) \sigma^* - (0,083 \pm 0,071) E_s \quad r = 0,994; s = 0,0513$$

$$i \lg k = -(1,584 \pm 0,052) + (4,34 \pm 0,70) \sigma^* - (0,069 \pm 0,116) E_s^0 \quad r = 0,991; s = 0,0515.$$

Значення константи реакції  $\rho^*$  зростає з  $\rho^* = +3,43$  для стандартного рівняння до  $\rho^* = +4,28$  (4,34) для двопараметрового рівняння. Відхилення дослідних точок від прямої мінімальний, а коефіцієнт кореляції збільшується з 0,972 до  $R > 0,99$ .

Лінії температурної залежності  $\lg k$  від  $1/T$  не перетинаються в одній точці, однак залежності  $E_a - \lg A$ , а також  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  прямолінійні; значення ізокінетичної температури  $\beta$ , обчислені за нахилом прямих, дорівнюють відповідно 275 і 285 К. Залежність  $\lg K$  від  $\sigma^*$  при 303 К – прямолінійна ( $\rho^* = +3,43$ ;  $r = 0,946$ ;  $s = 0,136$ ), визначена із співвідношення  $\rho^*_1/\rho^*_2$  величина  $\beta = 226$  К. У результаті перевірки  $\beta$  за нахилом  $\chi$  прямолінійних залежностей  $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$  одержано такі значення (наведені  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\chi \pm s_\chi$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $\beta$  К): 293, 303,  $1,0341 \pm 0,0032$ , 0,992, 0,039, 234; 293, 313,  $1,2596 \pm 0,0226$ , 0,995, 0,092, 235; 303, 313,  $1,0638 \pm 0,0153$ , 0,981, 202. Середнє значення величини ізокінетичної температури дорівнює 234 К.

**Висновок.** Одержане кореляційне рівняння Тафта, яке описує вплив будови спирту (метанолу, етанолу, *n*- та *i*-пропанолів) на константу рівноваги  $K_e$  естерифікації  $AcOH$  і знайдена константа реакції  $\rho^*$ .

Отже, за еквімолярного співвідношення реагентів швидкість алкоголізу ненасичених ацилхлоридів описується рівнянням швидкості другого порядку і визначається, переважно, індукційним ефектом радикала спирту. Реакція полегшується з пониженням електронної густини на реакційному центрі ( $\rho^* = +3,43$ ). Оскільки +I-ефект збільшується у ряді зростання електронодонорності  $CH_3 < n\text{-алкіл} < i\text{-алкіл} < \text{трет-бутил}$ , то швидкість алкоголізу відповідно зменшується.

Порівняння отриманих числових значень константи реакції  $\rho^*$  свідчить про порівняно більшу чутливість швидкості реакції до зміни структури спирту при алкоголізі хлорангідриду, ніж при алкоголізі кислоти. Хоч треба врахувати той факт, що ацилювання хлорангідридом досліджене у середовищі розчинника, а параметр  $\rho^*$  є надзвичайно чутливим до умов перебігу реакції, зокрема до природи розчинника.

1. Барановська О.Е. Закономірності синтезу естерів і етерів. – Львів: Українські технології, 2007. – 298 с. 2. Макитра Р.Г., Маршалок Г.А., Пириг Я.Н., Ятчишин Й.Й. Метаноліз  $\alpha$ -алкілакрилілхлоридов // Укр. хім. журн. – 1983. – Т. 49, вып. 2. – С. 202–204. 3. Макитра Р.Г., Маршалок Г.А., Пириг Я.Н., Ятчишин Й.Й. Влияние структуры спирта на скорость алкоголиза  $\alpha$ -этилакрилилхлорида. – М., 1984. – 13 с. – Ден.ВИНИТИ 10.12.1983. № 407-84. 4. Minato H. The solvolysis acid chlorides. A presentation of problem and a proposal for the mechanism // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1954. – Vol. 37, № 3. – P. 316–323. 5. Минкин В.И., Жданов Ю.А. Корреляционный анализ в органической химии. – Ростов: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1966. – 470 с.