

УДК 541.381

І.Я. Почапська

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## ВПЛИВ БУДОВИ СПИРТУ НА ЕСТЕРИФІКАЦІЮ 3-МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

© Почапська І.Я., 2002

**Досліджено вплив будови спирту на естерифікацію 3-метилкротонової кислоти визначено константи швидкості та встановлено вплив будови спирту на константу рівноваги в реакції естерифікації.**

**The influence structure esters on process of esterification 3-methylcrotonic acid is investigated. The constants of velocity of process are studied and influence of structure of ester by constants of balance of reaction of esterification is determined.**

Реакції карбонових кислот зі спиртами в кислому середовищі – взаємооборотні процеси з дотриманням принципу мікроскопічної оборотності. Механізм утворення і гідролізу їх ефірів є об'єктом численних досліджень і на сьогоднішньому етапі.

Взаємодія кислоти зі спиртами у відсутності каталізатора практично не відбувається через малу активність карбоксильної групи, стабілізованої резонансом.

Дуже часто як каталізатор естерифікації застосовують сірчану кислоту. В деяких випадках, особливо, коли в реакції естерифікації застосовують вторинні і третинні спирти, спостерігається перебіг побічних реакцій, утворення олефінів і простих ефірів зі спиртів, в результаті їх взаємодії з каталізатором. Із зростанням концентрації електрофільного каталізатора здатність притягувати електрони від нуклеофільного реагенту спирту збільшується і каталізатор, таким чином, може вступати у взаємодію з спиртом. Щоб уникнути цих побічних процесів, слід застосовувати сірчану кислоту (як каталізатор) в малих кількостях. Саме з цих міркувань як каталізатор естерифікації 3-метилової кислоти спиртами ми використовували п-толуолсульфо кислоту.

На естерифікацію вищих карбонових кислот спиртами впливає багато факторів, зокрема і будова спирту. Нами досліджено вплив будови спиртів (метанолу, етанолу, пропанолу, 2-пропанолу, бутанолу, 2-метил-пропанолу, 2-бутанолу, 1-пентанолу) на естерифікацію 3-метилкротонової кислоти, каталізовану п-толуолсульфо кислотою.

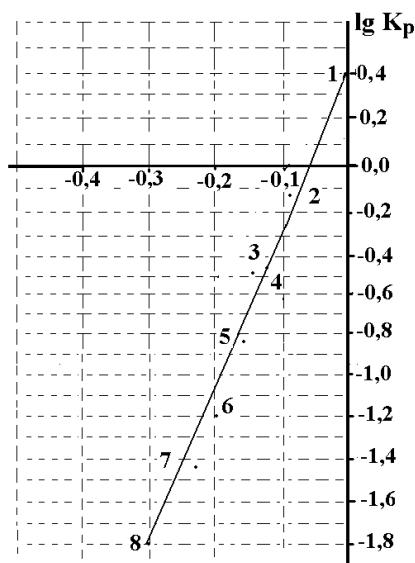
Досліди проводили при температурі 333 К, мольному співвідношенні 3-метилкротонова кислота: спирт = 1:4. Концентрація каталізатора становила 0,4 моль/ Спирти перед застосуванням зневоднювали за методикою [1].

Швидкість реакції естерифікації характеризується концентрацією непрореагованої 3-метилкротонової кислоти в певний момент часу, яка визначалася титруванням проби 0,5 N розчином гідроксиду натрію за стандартною методикою. Для кореляції реакційної здатності аліфатичних спиртів, в тому випадку, коли стеричні ефекти відсутні або є сталі для даної реакції, є можливим використання рівняння Тафта [2]. Як параметр, для виведення кореляційного рівняння, нами вибрана константа рівноваги естерифікації 3-метилкротонової кислоти –  $K_p$  (визначена за рівноважними концентраціями продуктів і реагентів [3]).

Величини констант рівноваги для досліджуваного ряду спиртів і константи швидкостей естерифікації 3-метилкротонової кислоти узагальнені в таблиці.

**Кінетичні параметри естерифікації 3-МКК спиртами  
( $T = 333 \text{ K}$ , мольне співвідношення 3-МКК:спирт=1:4,  
концентрація п-ТСК –  $0.4 \text{ моль/дм}^3$ )**

| Спирт           | $K_p$ | Константи швидкостей  |   | $\sigma^*$ |
|-----------------|-------|---|---|------------|
|                 |       | прямої реакції<br>$k_1 \cdot 10^5$ ,<br>$\text{моль} \cdot (\text{дм}^3 \cdot \text{с})^{-1}$ | зворотної реакції<br>$k_{-1} \cdot 10^5$ ,<br>$\text{моль} \cdot (\text{дм}^3 \cdot \text{с})^{-1}$ |            |
| Метанол         | 2,140 | $6,9354 \pm 0,04$   | $3,2401 \pm 0,03$   | 0,000      |
| Етанол          | 0,744 | $5,2814 \pm 0,04$   | $7,0939 \pm 0,05$   | -0,100     |
| 1-Пропанол      | 0,331 | $1,4229 \pm 0,03$   | $4,3103 \pm 0,03$   | -0,115     |
| 2-Пропанол      | 0,063 | $0,4386 \pm 0,03$   | $6,9842 \pm 0,02$   | -0,190     |
| 1-Бутанол       | 0,330 | $1,4605 \pm 0,05$   | $4,4042 \pm 0,05$   | -0,130     |
| 2-Бутанол       | 0,014 | $0,6021 \pm 0,02$   | $4,1481 \pm 0,06$   | -0,300     |
| 2-Метилпропанол | 0,149 | $0,1121 \pm 0,05$   | $7,5294 \pm 0,04$   | -0,165     |
| 1-Пентанол      | 0,084 | $0,4769 \pm 0,06$   | $5,6544 \pm 0,04$   | -0,225     |



Кореляційна залежність констант рівноваги від констант замісника спиртової складової в естерифікації 3-МКК при 333К: 1 – метанол, 2 – етанол, 3 – 1-пропанол, 4 – 1-бутанол, 5 – 2-метилпропанол, 6 – 1-пентанол, 7 – 2-пропанол, 8 – 2-бутанол.

Враховуючи результати, наведені в таблиці, спостерігаємо, що величина  $K_p$  в реакції естерифікації 3-метилкротонової кислоти спиртами зменшується з подовженням і розгалуженням алкільної групи в молекулі спиртів. Спостерігається така залежність:  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{втор-}\text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{втор-}\text{C}_4\text{H}_9 > \text{ізо-}\text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_5\text{H}_{11}$ , яка демонструє

зменшення індуктивного ефекту в алкільному ланцюгу спирту. Залежність  $K$  від  $s^*$  добре корелюється рівнянням Тафта:

$$\lg (K/K_0) = r^* s^*, \quad (1)$$

де  $r^*$  – реакційна константа, яка слугує мірою чутливості досліджуваної реакції до змін, викликаних заміщенням;

$s^*$  – константа замісника, яка є мірою індуктивного ефекту замісника [4].

На рисунку показана залежність  $\lg K$  від  $\sigma^*$ . Параметри взяті з [4]. Прямолінійний характер цієї залежності показує, що кореляційне рівняння Тафта може застосовуватись до досліджуваної нами реакції і добре описує реакційну здатність аліфатичних спиртів в естерифікації 3-метилкротонової кислоти.

Встановлено, що суттєве зменшення швидкості естерифікації, спостерігається лише при переході від метанолу до етанолу (~ в 3 рази). Подальше збільшення алкільного ланцюга спирту від  $C_2H_5$  до  $C_5H_9$  викликає лише незначне пониження константи швидкості реакції. При переході від первинного до розгалуженого радикала швидкість естерифікації помітно зменшується.

Вплив будови спирту на константу  $K_p$  естерифікації 3-метилкротонової кислоти спиртами описується одержаним нами кореляційним рівнянням Тафта, конкретно, для нашого випадку, рівняння Тафта має вигляд:

$$\lg K_p = 0.33 + 4.18 \cdot \sigma^* \quad (2)$$

Коефіцієнт кореляції  $r^*=0,995$ . Стандартне відхилення  $s=0,06$  відповідає вимогам, отже, дане рівняння добре корелює залежність константи рівноваги від будови спирту. Додатне значення константи  $r^*$  в рівнянні (2) показує, що у міру подовження і розгалуження алкільної групи в молекулі спирту, тобто з послабленням індукційного ефекту ( $I^+$ )  $K_p$ , зменшується і що реакція естерифікації чутлива до реагентів з акцепторними властивостями. Останні, в свою чергу, проявляють інгібуючі властивості.

1. Willard P. Tyler, Donald W. Basing *Chemical & Cryoscopic Analysis of  $\beta$ -Propiolactone*. // *Analytical Chemistry*. 1952 – Vol. 24. – N 9. – P. 1511 – 1513. 2. Шмид Р., Сапунов В.Н. *Неформальная кинетика. В поисках путей химических превращений*. - М.: Мир. 3. Алексеев В.Н. *Количественный анализ*. – М.: Химия, 1972. – 504 с. 4. Котович Х.З., Почапська І.Я., Мокрій Є.М. *Синтез і властивості хлорангідриду, амиду та нітрилу 3-метилкротонової кислоти* // *Вісн. Держ. у-ту "Львівська політехніка"*. – 1997. – N 316. – С.107 – 108.