

УДК 541.128; 541.183.3

© 1990 г.

МЕХАНИЗМ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ И ГИДРАТАЦИИ ОЛЕФИНОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Винник М. И., Образцов П. А.

Проведен анализ кинетических данных по гидратации непредельных соединений, дегидратации спиртов и изотопному обмену атома кислорода в спиртах и водных растворах сильных кислот с целью установления детального механизма этих реакций. Каталитическое действие кислоты обусловлено не только ее способностью протонировать реагент, но и возможностью образования реакционноспособных комплексов реагента с гидратами кислоты или молекулами недиссоциированной кислоты. Приведены уравнения для количественного учета влияния ионизующей способности среды на эффективные константы скорости указанных реакций. Рассмотрен вопрос об участии карбониевых ионов, как промежуточных реакционноспособных частиц, в реакциях дегидратации спиртов, гидратации непредельных соединений и изотопного обмена атома кислорода в спиртах. В этих реакциях промежуточными реакционноспособными комплексами являются комплексы реагента с сольватированным протоном, молекулами кислоты, гидратами кислоты. Относительный вклад комплексов в эффективную константу скорости зависит от концентрации кислоты в водном растворе.

Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	106
II. Кинетические закономерности гидратации олефинов и дегидратации спиртов на основе концепции о карбониевых ионах	107
III. Метод установления механизма дегидратации спиртов и гидратации непредельных соединений на основании кинетических данных	114
IV. О механизме обмена атома кислорода в спиртах и рацемизации оптически активных спиртов	126
V. Заключение	129

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение детальных механизмов катализируемых сильными кислотами в водных растворах реакций гидратации непредельных соединений (НП) и дегидратации спиртов (ROH) представляет интерес для развития теории кислотного катализа и для количественного учета влияния строения органических веществ на их реакционную способность. Систематические исследования кинетики и детального механизма этих реакций начали проводиться с начала 1940-х годов. Некоторые данные по этому вопросу содержатся в монографии [1, С. 210] и обзоре [2].

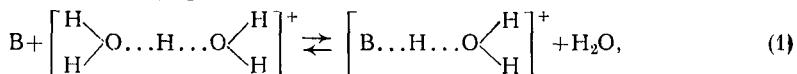
Судя по кинетическим закономерностям, дегидратация ROH и гидратация НП в водных растворах — сложные реакции. Как правило, кинетические данные анализировали ранее на основании представления о том, что в водных растворах сильных кислот к реагенту-основанию присоединяется протон и протонированная форма является промежуточным реакционноспособным комплексом, причем последний может образовываться либо в равновесной, либо в лимитирующей стадиях. Такое представление является сильным упрощением реальной картины сложного взаимодействия в растворах.

В настоящее время накоплено много фактов, позволяющих расширить наши знания о природе ионизирующего и каталитического действия кислот.

Протонирование является только одной из форм ионизации в водных растворах сильных кислот. При ионизации могут образоваться также комплексы основания с молекулами недиссоциированной кислоты и с гидратами кислоты [3], некоторые из них могут обладать реакционной способностью в исследуемых реакциях. Установлено, что в водных растворах протоны находятся не в виде ионов H_3O^+ , а в виде ионов $H_5O_2^+$, существующих за счет образования сильной водородной связи

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-O...H...O \\ | \\ H \end{array} \right]^+ [4].$$

Разумеется, эти ионы сольватированы растворителем. Протонирование в водных растворах является реакцией замещения основанием (B) молекулы воды в ионе $H_5O_2^+$

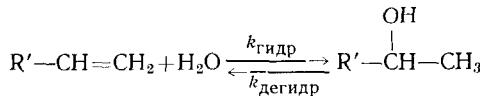


протонированная форма BH_3O^+ представляет собой комплекс основания с ионом H_3O^+ , также существующий благодаря наличию сильной водородной связи [5]. Продукты реакции могут образовываться одновременно по нескольким маршрутам.

Представляет интерес анализ имеющихся в литературе кинетических данных по гидратации НП и дегидратации ROH с учетом изложенных выше представлений о ионизующей способности и каталитической активности сильных кислот в водных растворах. Этому и посвящена настоящая работа. Ценные сведения о детальном механизме этих реакций получают из экспериментальных данных по изотопному обмену атома кислорода OH-группы спиртов и рацемизации оптически активных спиртов в кислых средах, а также путем измерения изотопных эффектов при замене атома водорода на дейтерий. Поэтому в обзоре рассмотрены и эти вопросы.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРАТАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ О КАРБОНИЕВЫХ ИОНАХ

Чаще всего кинетические измерения проводят с малыми концентрациями НП и ROH, не влияющими на каталитические свойства раствора. В таком случае при постоянной концентрации кислоты реакции гидратации НП и дегидратации ROH имеют первый порядок относительно концентрации органического реагента. Как правило, эти реакции обратимы:



и

$$-dc_{\text{НП}}/dt = dc_{\text{РОН}}/dt = k_{\text{гидр}}c_{\text{НП}} - k_{\text{дегидр}}c_{\text{РОН}}, \quad (2)$$

где $k_{\text{гидр}}$ включает и функцию, характеризующую концентрацию воды в растворе.

При обработке результатов кинетических измерений, проведенных в среде с постоянной концентрацией кислоты, получают константу скорости $k_{\text{сум}} = k_{\text{гидр}} + k_{\text{дегидр}}$. Длядельного определения $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ измеряют равновесные концентрации непредельного соединения и получающегося спирта $c_{\text{НП}}^\infty$ и $c_{\text{РОН}}^\infty$.

Согласно уравнению (2),

$$c_{\text{РОН}}^\infty/c_{\text{НП}}^\infty = k_{\text{гидр}}/k_{\text{дегидр}}.$$

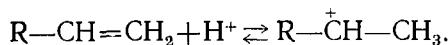
Следует отметить, что большая часть кинетических исследований реакций гидратации НП и дегидратации ROH проведена с использованием водных растворов сильных кислот — серной, хлорной и азотной. Для

таких растворов известны функции кислотности H_0 , а также термодинамическая активность кислоты и воды при 25° С. Для растворов серной кислоты эти величины измерены и при других температурах.

Увеличение концентрации сильной кислоты в умеренно концентрированных и концентрированных водных растворах приводит к резкому росту $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$. Как правило, наблюдается линейная связь между $\lg k_{\text{гидр}}$ и H_0 :

$$\lg K_{\text{гидр}} + \alpha' H_0 = \text{const.} \quad (3)$$

Величина α' иногда близка к единице, в подавляющем же большинстве случаев $\alpha' > 1$ и находится в пределах 1,1—1,4. Линейная зависимость $\lg k_{\text{гидр}}$ от H_0 объясняется образованием протонированной формы олефина, которую считают промежуточным комплексом при гидратации НП. По мнению Уитмора [6], такой ион включает положительно заряженный атом углерода с 6 электронами.

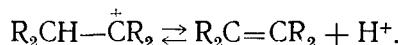


Уитморовский карбониевый ион является σ -комплексом.

Ранние исследования кинетики и механизма гидратации НП и дегидратации ROH были посвящены обнаружению фактов существования в кислых растворах уитморовских карбониевых ионов как промежуточных реакционноспособных частиц. Согласно Уитмору, одним из способов получения таких карбониевых ионов является присоединение протона к двойной связи НП. Предполагают, что эта реакция является равновесной. Считают также, что реакции элиминирования олефина из алкилгалогенидов и спиртов являются мономолекулярными и протекают по одному и тому же механизму [7. С. 540]. В случае алкилгалогенидов в медленной стадии происходит диссоциация реагента на карбоний-ион и анион X^- :



Быстрой является стадия распада карбониевого иона на олефин и протон [7]:



Согласно [6], при образовании олефина из спирта в кислоте, вследствие протонирования ROH, первоначально образуется стабильное оксионевое соединение (протонированная форма спирта), которое в медленной стадии распадается на карбониевый ион и воду:



Здесь, как и в большинстве имеющихся публикаций, для простоты через H^+ обозначен сольватированный протон с сольватной оболочкой неопределенного состава, а через ROH_2^+ — протонированная форма спирта.

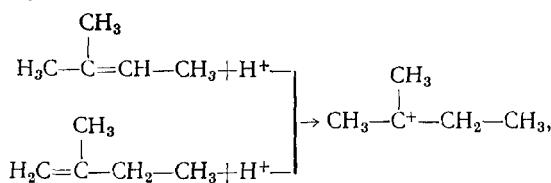
Если приведенные выше механизмы образования карбониевых ионов действительно реализуются и последние обладают приписываемыми им свойствами, то должны проявляться следующие закономерности, обусловленные высокой реакционной способностью карбониевых ионов и быстрым установлением их равновесия с НП в кислой среде.

1. Гидратация должна сопровождаться еще более быстрой изомеризацией одного НП в другое, если при протонировании они образуют один и тот же карбониевый ион.

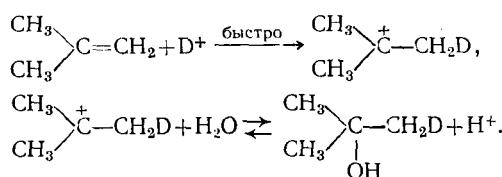
2. При наличии в среде оксидов дейтерия или трития должен наблюдаться изотопный обмен атомов водорода при углеродных атомах двойной связи НП. Этот обмен должен предшествовать лимитирующей стадии гидратации НП.

Для обнаружения предполагаемых эффектов применяли главным образом алифатические спирты и получающиеся из них НП. Еще в 1940 г. была опубликована работа [8], из которой следовало, что если уитморовские карбониевые ионы и образуются, они не способны обменивать атомы водорода при углеродных атомах двойной связи: получаемый при димеризации анетола в растворе DCl в CH₃OH димер содержал дейтерия не больше, чем исходный мономер. К сожалению, в свое время этому результату не было уделено должного внимания.

Изучение гидратации двух изомерных олефинов 2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1, из которых при протонировании должен получаться один и тот же карбониевый ион



в 0,973 М растворе HNO₃ в воде при 25°С показало [9], что при 50%-ной конверсии НП в спирт заметной изомеризации исходного олефина не происходит. При гидратации этих олефинов образуется только один продукт — трет-амиловый спирт. Следовательно, при растворении олефина в кислоте не происходит быстрого и равновесного присоединения протона к олефину с последующим взаимодействием образовавшегося иона с молекулой воды в лимитирующей стадии. В [10—12] не было обнаружено обмена на дейтерий атомов водорода, принадлежащих углеродным атомам двойной связи, в растворах олефинов и спиртов в кислотах. Так, олефин, выделенный из реакционной смеси после 50-ной конверсии в спирт 2-метилбутена-2 в 1 М растворе HNO₃ в дейтерированной воде (50% дейтерия), не содержал измеримых количеств дейтерия [10]. В спирте, полученном при гидратации изобутилена в D₂SO₄, имелась только одна связь C—D [11]. Этот результат был затем подтвержден [12] экспериментально на примере гидратации изобутилена в хлорной кислоте, содержащей дейтерий. Действительно, если образуется «классический» карбониевый ион, который не находится в равновесии с олефином, то в трет-бутиловом спирте, получаемом при гидратации изобутилена в дейтерированной кислоте, будет иметься только одна связь C—D:

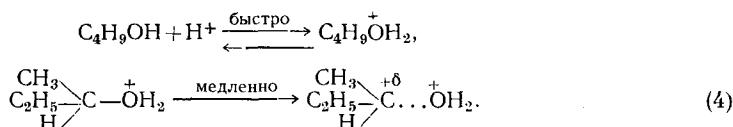


Измерения были проведены в условиях, когда вкладом реакции дегидратации спирта в суммарную скорость реакции можно пренебречь. Как правило, равновесие гидратации НП сдвинуто в сторону спирта и $k_{\text{дегидр}} \ll k_{\text{гидр}}$. В [11] показано также, что при образовании алкилсульфата из этилена атом водорода не подвергается изотопному обмену.

В опытах с арилалкенами также не было обнаружено ожидаемого при наличии уитморовских карбониевых ионов (σ -комплексов) обмена атома водорода на дейтерий. Так, в [13] изучено взаимодействие 2-фенилпропена с C₂H₅OH в присутствии 17%-ного раствора D₂SO₄. После достижения 24%- и 54%-ной конверсий содержание дейтерия в непрореагировавшем НП в пяти, не входящих в ароматическое кольцо, положениях атомах водорода составило всего 0±2% в первом и 10±5% во втором случае. В этой же работе методом ЯМР показано, что при образовании этилового эфира цис-2-фенилбутена-2 (11% D₂SO₄ в C₂H₅OD) непрореагировавший 2-фенилбутен-2 не содержит атомов дейтерия.

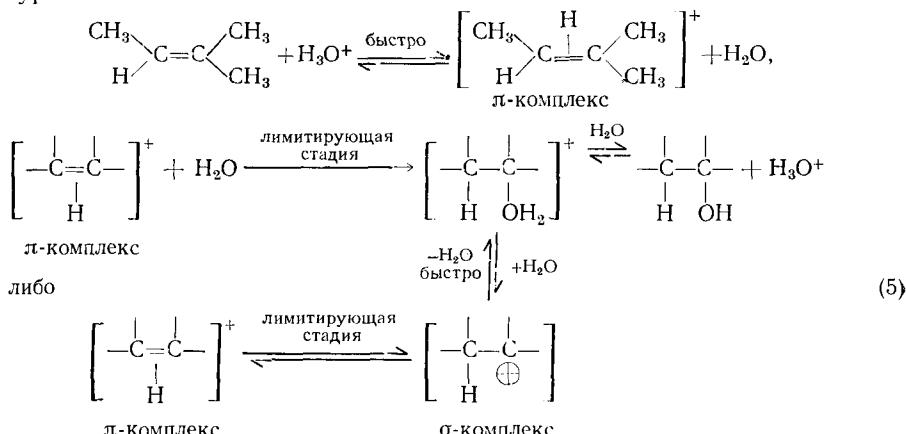
При 15%-ной конверсии стирола- $\beta,\beta-d_2$ до карбинала в 43,4%-ном растворе $HClO_4$ непрореагировавший стирол- $\beta,\beta-d_2$ не содержал дополнительных атомов D [13]. Этот факт указывает, что обмен атомов водорода не может предшествовать лимитирующей стадии гидратации и уитморовский карбониевый ион, если он образуется, не находится в равновесии с НП. Следует отметить, что образование такого карбониевого иона считается термохимически невыгодной реакцией [14]. Изложенные результаты побудили исследователей пересмотреть основные положения концепции карбониевых ионов.

Авторы [15, 16] считают, что в реакции обмена атома кислорода во втор-бутиловом спирте промежуточной реакционноспособной частицей является не уитморовский карбониевый ион, а карбониевый ион, связанный с молекулой воды; он образуется из протонированного спирта в медленной стадии и превращается в продукт в быстрой стадии.



Такой ион не обменивается на дейтерий или тритий атомы водорода С—Н-связи.

Было выдвинуто предположение [17], что карбониевый ион имеет структуру предложенного Дьюаром π -комплекса, в котором связь протона с НП осуществляется за счет π -орбиталей двойной связи [18]. Этот протон не эквивалентен протонам, находящимся при углеродных атомах двойной связи. Предполагалось, что π -комплекс находится в равновесии с НП и концентрацией таких комплексов определяется скорость лимитирующей стадии гидратации НП. Предполагаемые равновесные и лимитирующие стадии гидратации 2-метилбутена-2 описываются уравнениями:



Вывод о равновесии между НП и π -комплексом сделан на основании результатов опытов по гидратации 2-метилбутена-2 в 0,973 М HNO_3 при 30°C в смеси D_2O и H_2O с разным соотношением $n = c_{\text{D}_2\text{O}} / (c_{\text{D}_2\text{O}} + c_{\text{H}_2\text{O}})$ [17]. Увеличение n приводило к изменению эффективной константы скорости гидратации в смешанном растворителе ($k_{\text{гидр}}^n$). Наблюдаемый эффект удалось количественно описать при следующих предположениях: реакционноспособной при гидратации НП является его протонированная форма, образующаяся в равновесной стадии; наблюдаемая скорость реакции есть сумма скоростей гидратации по маршрутам с участием сольватированных протона и дейтерона; удельные константы скорости по этим маршрутам можно измерить, используя растворы с $n=0$ и $n=1$ соответственно; активности протонов и дейтеронов при различных n можно вычислить по данным [19].

Впоследствии было показано [12, 20], что для описания зависимости наблюдаемой константы скорости гидратации от n следует учитывать

вать не только отношение концентраций протонов и дейтеронов, но и различия в обогащении изотопом растворителя и С—Н-связей спирта, образующихся при гидратации НП. Согласно схеме (5), π -комплекс получается из НП в быстрой и равновесной стадии, а лимитирующая стадия гидратации может быть как бимолекулярной, так и мономолекулярной. В первом случае π -комплекс реагирует с H_2O с образованием протонированной формы ROH. В мономолекулярной лимитирующей стадии π -комплекс переходит в σ -комплекс, который далее быстро превращается в протонированный спирт. В обратной реакции дегидратации спирта π -комплекс должен в быстрой и равновесной стадии переходить в σ -комплекс, который, согласно приведенному выше механизму, образуется при протонировании ROH и затем отщепляет воду.

Мы считаем, что схема (5) может реализовываться только в редких случаях, так как согласно этой схеме принято, что ионизация ROH и НП сводится только к реакции протонирования; и так как предположение об образовании π -комплекса из НП в быстрой и равновесной стадии является спорным.

По мере накопления экспериментальных данных о реакциях гидратации НП и дегидратации ROH стала все больше утверждаться точка зрения, согласно которой переход протона к НП при гидратации происходит в лимитирующей стадии. Об этом свидетельствует катализитическое ускорение гидратации слабыми кислотами. Например, гидратация *n*-метокси- α -метилстирола [21, 22], цианокетендииметилацетала [23] и 2-дихлорметилен-1,3-диоксалана [24], катализируется карбоновыми кислотами и буферными смесями. Подобное явление наблюдалось и для других НП [25, 26]. Полагают, что при катализе недиссоциированными молекулами слабых кислот перенос протона происходит в лимитирующей стадии. Константа скорости реакции k и константа диссоциации кислоты $K_{дис}$ связаны между собой уравнением Бренстеда

$$k/p = (qK_{дис}/p)^\alpha,$$

где p и q — статистические поправки, α — коэффициент, которому приписывают смысл меры степени переноса протона в переходном состоянии [27. С. 345]. Если $\alpha=1$, то считают, что перенос протона осуществляется в равновесной стадии. Уравнение Бренстеда использовали также для получения сведений о степени переноса протона в лимитирующей стадии гидратации НП при катализе сильными кислотами. Для этого измеряли зависимость константы скорости $k_{гидр}$ от n , т. е. от молярной доли D_2O в смешанном растворителе, состоящем из D_2O и H_2O , или доли T_2O и H_2O [12, 23, 24]. Получается, что зависимости $\lg k_{гидр}$ от n реакций с переносом протона в равновесной и в лимитирующей стадиях описываются одинаковыми формулами. Логично предположить, что и при катализе гидратации НП сильными кислотами в водных растворах перенос протона к НП также может осуществляться в лимитирующей стадии.

На основании таких представлений делаются также попытки расчета времени жизни карбониевых ионов (карбактионов). Авторы [28] определили, например, что время жизни карбактиона, образующегося из 2,3-диметилбутиена-2 в разбавленных водных растворах кислот ($HClO_4$, H_3PO_4 , HSO_4^-) при $25^\circ C$ составляет $\sim 10^{-10}$ с.

Переносчиками протона могут быть ионные пары, сольватированные протоны, молекулы недиссоциированной кислоты. Это, разумеется, не исключает возможности переноса протона к НП в быстрой и равновесной стадии.

Как уже отмечалось выше, при катализе сильными кислотами $\lg k_{гидр}$ часто изменяется более резко, чем H_0 . Этот факт, а также корреляцию между $\lg k_{гидр}$ и σ^+ -константами заместителей, объясняют переносом протона к реагенту в лимитирующей стадии [13].

С целью проверки концепции «классических» карбониевых ионов проводили исследование кинетики обмена атома ^{16}O в спиртах на ^{18}O . Результаты измерения в одинаковых условиях констант скорости тако-

го обмена ($k_{\text{обм}}$) и дегидратации ROH невозможно объяснить, если предположить, что в этих реакциях промежуточной реакционноспособной частицей является «классический» карбониевый ион. Как уже упоминалось выше, авторы [15, 16] полагают, что карбониевый ион включает молекулу воды. По их мнению, обмен атома кислорода в спирте происходит в быстрой стадии, а лимитирующей является мономолекулярная стадия образования такого иона, как показано на схеме (4). При исследовании кинетики и механизма обмена атома кислорода в спиртах, как правило, измеряли также и константы скорости дегидратации ROH, чтобы быть уверенными, что обмен не происходит вследствие обратимости реакций дегидратации ROH и гидратации НП. В результате был предложен бимолекулярный механизм обмена атома кислорода в спиртах.

В работе [15] было найдено, что в одинаковых условиях $k_{\text{дегидр}}$ втор-бутилового спирта намного меньше, чем $k_{\text{обм}}$. Как показали более поздние исследования, такая закономерность сохраняется и в большинстве других случаев. Есть и исключения. Однако при выяснении причин этих отклонений были получены дополнительные подтверждения справедливости бимолекулярного механизма обмена.

Таблица 1

Величины $k_{\text{обм}}$ и $k_{\text{разл}}$ η -бутилового (0,729 М) и неопентилового (0,242 М) спиртов при 125°С
(по данным [31])

Спирт	[H ₂ SO ₄], моль/л	$k_{\text{обм}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_{\text{разл}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹
η -Бутиловый	0,46	33,6	9,84
Неопентиловый	0,48	0,84	30,6

Сопоставление скорости обмена *трет*-бутилового спирта в обогащенной ¹⁸O серной кислоте со скоростью его дегидратации в немеченой кислоте показало, что при 55°С в 0,045 и 0,45 М растворах H₂SO₄ величина $k_{\text{обм}}$ больше $k_{\text{дегидр}}$ в 30 и 27 раз соответственно [29]. При 75°С в 0,045 М растворе H₂SO₄ отношение $k_{\text{обм}}/k_{\text{дегидр}} = 20,7$. Концентрация спирта в опытах составляла 1,04 М. Константа $k_{\text{обм}}$ была больше $k_{\text{дегидр}}$ и в случае *трет*-амилового спирта [30]: при 25°С $k_{\text{обм}} = 7,72 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ в 0,96 М растворе H₂SO₄, а $k_{\text{дегидр}} = 1,59 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ в 1,5 М растворе H₂SO₄. Концентрация ROH в этих опытах была равна 0,5 М.

Сопоставление $k_{\text{обм}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ для η -бутилового и неопентилового спиртов оказалось более сложной задачей, поскольку образующиеся из них при 125°С в 0,5 М растворе H₂SO₄ олефины вступают в дальнейшие превращения [31]. Продуктами реакции η -бутилового спирта являются *втор*-бутиловый спирт, ди- η -бутиловый эфир и смесь бутенов. Из неопентилового спирта образуются *трет*-амиловый спирт и смесь амиленов. Скорость реакции разложения измеряли по убыли концентраций исходного спирта. В табл. 1 приведены измеренные в [31] $k_{\text{обм}}$ и константы скорости разложения ($k_{\text{разл}}$) для η -бутилового и неопентилового спиртов.

Есть все основания считать, что первичными продуктами разложения η -бутилового и *трет*-амилового спиртов являются олефины, при гидратации которых образуются *втор*- и *трет*-бутиловые спирты. Поэтому можно полагать, что $k_{\text{разл}} = k_{\text{дегидр}}$. Согласно данным табл. 1, в случае η -бутилового спирта $k_{\text{обм}} > k_{\text{дегидр}}$. В случае неопентилового спирта, наоборот, $k_{\text{обм}} < k_{\text{дегидр}}$. Таким образом, в реакции обмена η -бутиловый спирт более реакционноспособен, чем неопентиловый. Экспериментальные данные по обмену атома кислорода в ROH [15, 29, 30] указывают на то, что обмен и дегидратация протекают по различным механизмам. Такой же вывод следует из [31], где показано, что в кислой среде из η -бутилового спирта образуются бутен-1 и бутен-2, но продуктом гидратации обоих этих олефинов является *втор*-бутиловый спирт. Образо-

вание последнего из бутена-1 доказывается опытами по гидратации ^{14}C -бутена-1 в условиях, аналогичных тем, которые применяли при изучении обмена атома ^{16}O . Из ^{14}C -бутена-1 получены *втор-* и *н*-бутиловый спирты, но содержание последнего в продуктах гидратации составляло только 0,001. Следовательно, обмен ^{16}O в *н*-бутиловом спирте не является следствием дегидратации спирта с последующей гидратацией бутена-1. Поэтому был сделан вывод [31], что обмен атома кислорода в *н*-бутиловом спирте протекает исключительно по бимолекулярному механизму:

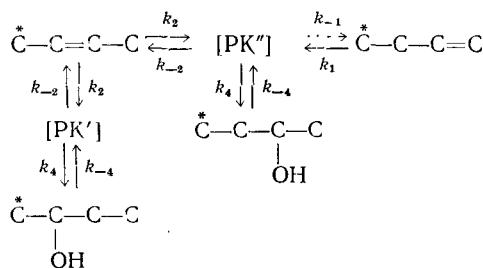


Из табл. 1 следует, что при одинаковых условиях $k_{обм}$ больше у н-бутилового, чем у неопентилового спирта. Это можно объяснить стерическим препятствием при реализации бимолекулярного механизма обмена у неопентилового спирта.

При принципиальные выводы, касающиеся механизмов дегидратации ROH , гидратации НП и обмена атома кислорода в спиртах сделаны в [32]. В этой работе изучали превращения бутена-1 и *втор*-бутанола в 0,555 М растворах HClO_4 при $101,4^\circ\text{C}$.

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{(18\text{OH})}\text{CH}_3 + \text{H}_2^{16\text{O}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{(16\text{OH})}\text{CH}_3 + \text{H}_2^{18\text{O}}$.

В целом изученные реакции можно представить следующей схемой:



где $[PK']$ и $[PK'']$ — реакционноспособные комплексы.

Как показывает анализ

$$k_{\text{изом}} = k_{-1}k_2/(k_2 + k_4),$$

где $k_{изом}$ — константа изомеризации.

Используя бутан-2-ол, меченный ^{18}O и ^{14}C , удалось в одних и тех же условиях изучить обмен атома кислорода спирта с водой и изомеризацию спирта. Найдено, что $k_{\text{изом}} = (3,102 \pm 0,072) \cdot 10^{-4}$, мин^{-1} и $k_{\text{обм}} = (4,490 \pm 0,093) \cdot 10^{-4}$, мин^{-1} . Авторы [32] считают, что данные для всех четырех исследованных реакций можно лучше всего описать в предположении, что интермедиат представляет собой плоский карбониевый ион, который связан с молекулой воды с каждой стороны плоскости; центральный атом углерода, таким образом, является «пятивалентным». Интермедиат реакции обмена атома кислорода в ROH имеет, по их мнению, состав $\left[\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & >\text{O} \dots \text{R} \dots \text{O} & \\ & & \text{H} \end{array} \right]^+$. Такой состав интермедиата принят и в последующих работах (см., например, [33]).

медиата принял и в последующих работах (см., например, [55]). Изложенные представления о равновесных и лимитирующих стадиях дегидратации ROH, гидратации НП, обмена атома кислорода в спиртах не позволяют количественно описать влияние ионизирующей способности водного раствора кислоты на экспериментально определяемые (эффективные) константы скорости этих реакций. Такое положение объясняется тем, что при анализе кинетических данных, полученных в растворах при варьировании концентрации кислоты-катализатора, не учитывают, что: 1) протонированная форма реагента В есть комплекс

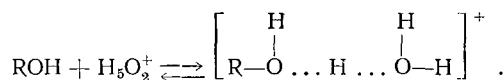
состава BH_3O^+ (см. уравнение (1)); 2) интермедиатами являются не только такие ионы, но и комплексы реагента-основания с молекулами кислоты, гидратами кислоты и др.; 3) при широком варьировании концентрации кислоты в растворе реакции гидратации и дегидратации могут протекать по нескольким маршрутам, т. е. может проявляться реакционная способность всех ионов и молекул, которые способны образовывать с реагентами реакционноспособный комплекс. Относительный вклад каждого из маршрутов в эффективную константу скорости зависит от концентрации кислоты.

Ниже сделана попытка объяснить некоторые литературные данные с учетом предложенного механизма ионизации кислот.

III. МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ И ГИДРАТАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВАНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Современные физические методы не позволяют определить в ходе кинетического опыта по гидратации НП и дегидратации ROH концентрации и состав промежуточных реакционноспособных комплексов (РК). Выводы о составе РК и о влиянии среды на их концентрацию делаются на основании зависимости $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ от ионизирующих свойств среды. Механизм ионизации спиртов в кислых средах до сих пор подробно не изучен, отсутствуют даже достоверные данные о величинах констант основности алифатических спиртов. Однако нет сомнений в том, что при ионизации спиртов могут образовываться протонированные формы, ионные пары, комплексы с компонентами раствора (например, с молекулами кислоты НА).

Согласно [5], реакцию образования протонированной формы спирта ($\text{ROH}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$) можно описать уравнением



Предположение об образовании ионных пар $\text{ROH}\cdot\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{A}^-$ и комплексов $\text{ROH}\cdot\text{HA}$ обосновывается экспериментальными данными по ионизации третичных аминов, азулена и его производных [3], а также производных индола [34] в умеренно концентрированных и концентрированных водных растворах сильных кислот. Как следует из изложенных выше литературных данных, до настоящего времени нет четкого представления о строении и свойствах ионизованной формы олефина в водных растворах кислот. Не известна также функция, которая позволяла бы учитывать влияние кислотности среды на степень превращения НП в ионизированную форму. Последняя может образоваться либо в равновесной, либо в лимитирующей стадиях. К сожалению, значительная часть исследователей полагает, что в водных растворах сильных кислот ионизация оснований сводится только к их протонированию и в случае, когда не удается описать опытные данные, считают, что отношение коэффициентов активности неионизированной и протонированной форм исследуемого основания и гамметовских индикаторов неодинаково зависит от концентрации кислоты.

Имеются и попытки подбора корреляционных уравнений для описания таких реакций. Существуют предположения, что ионизация каждого основания описывается своей функцией кислотности [35—37]. Обозначим, например, такую функцию для НП через H_s . Измеренная индикаторами функция H_0 и функция H_s связаны уравнением

$$H_s + \lg c_{\text{H}^+} = (1 - \Phi_c) [H_0 + \lg c_{\text{H}^+}], \quad (6)$$

которое получено в предположении, что

$$\lg f_{\text{H}^+} - \lg \frac{f_{\text{SH}^+}}{f_s} = (1 - \Phi_c) \left[\lg f_{\text{H}^+} - \lg \frac{f_{\text{BH}^+}}{f_{\text{B}}} \right],$$

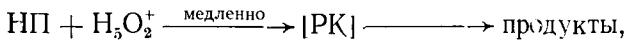
где f — концентрационные коэффициенты активности соответствующих частиц, c_{H^+} — концентрации сольватированных протонов, а Φ_c — коэффициент, по смыслу не зависящий от H_0 среды.

Если реакционноспособной частицей является протонированная форма НП, которая образуется в равновесной стадии и превращается в продукты реакции в лимитирующей стадии, то при условии, что степень протонирования НП мала, согласно [35] получаем

$$\lg k_{\text{гидр}} + H_0 = \lg k_0 + (\Phi_{\text{РК}} - \Phi_c) [H_0 + \lg c_{H^+}],$$

где k_0 — константа, а $\Phi_{\text{РК}}$ — коэффициент, соответствующий Φ_c , когда основанием является РК.

Если же присоединение протона к НП происходит в медленной стадии



то

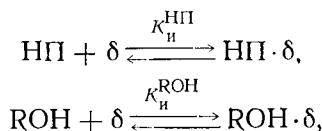
$$\lg k_{\text{гидр}} + H_0 = \lg k_0 + \Phi_{\text{РК}} [H_0 + \lg c_{H^+}].$$

При использовании такого метода анализа кинетических данных, естественно, нельзя получить сведений о конкретном механизме реакции, составе РК и о равновесной и лимитирующей стадиях.

Если лимитирующей является стадия образования протонированной формы, то для характеристики скорости протонирования оснований, как полагают авторы [38, 39], можно использовать кинетическую функцию кислотности H_c^* . Сделана попытка применить эту функцию для анализа данных по кинетике гидратации стирола и его производных [40].

Важно отметить, что попытки объяснения кинетики реакций гидратации НП и дегидратации ROH только на основе концепции о карбоневых ионах как промежуточных реакционноспособных частицах упрощают реальный механизм этих реакций, поскольку при этом не учитывается каталитическое действие других ионов, нейтральных частиц и ионных пар в водном растворе сильной кислоты.

Как видно из уравнения (2), $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ являются эффективными брутто-константами. Для выяснения их физического смысла необходимо установить, как они зависят от ионизирующей способности раствора кислоты a_δ . Реакцию ионизации непредельных соединений и спиртов можно описать с помощью уравнений



где $K_i^{\text{НП}}$ и K_i^{ROH} — константы равновесия ионизации. Через δ обозначены ионы или молекулы, при присоединении которых реагент превращается в ионизованную форму.

$$\begin{aligned} K_i^{\text{НП}} &= \frac{a_{\text{НП}} a_\delta}{a_{\text{НП}\cdot\delta}} = \frac{c_{\text{НП}}}{c_{\text{НП}\cdot\delta}} a_\delta \frac{f_{\text{НП}}}{f_{\text{НП}\cdot\delta}}, \\ K_i^{\text{ROH}} &= \frac{a_{\text{ROH}} a_\delta}{a_{\text{ROH}\cdot\delta}} = \frac{c_{\text{ROH}}}{c_{\text{ROH}\cdot\delta}} a_\delta \frac{f_{\text{РОН}}}{f_{\text{РОН}\cdot\delta}}. \end{aligned}$$

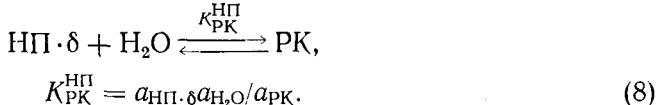
Во многих реакциях в растворах кислот промежуточный РК представляет собой либо ионизованную форму реагента, либо комплекс этой формы с молекулами и ионами из раствора. Ниже приведены уравнения для учета влияния среды на скорости ω и константы скорости гидратации и дегидратации, выведенные в предположении, что каталитическое действие кислоты обусловлено переводом реагента в ионизованную форму, которая сама является либо РК, либо способна быстро и равновесно образовывать такой РК при взаимодействии с частицами из раствора. Если в реакции дегидратации РК имеет состав $\text{ROH}\cdot\delta$, то

$$\omega_{\text{дегидр}} = k \frac{a^*}{f^*} = k \frac{a_{\text{РК}}}{f^*} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{РОН}}} \frac{a_{\text{РОН}} a_\delta}{f^*} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{РОН}}} c_{\text{РОН}} a_\delta \frac{f_{\text{РОН}}}{f^*}, \quad (7)$$

$$\frac{\omega_{\text{дегидр}}}{c_{\text{РОН}}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{РОН}}} a_\delta \frac{f_{\text{РОН}}}{f^*} = k_{\text{дегидр}}.$$

Здесь $k_{\text{ист}}$ — истинная константа скорости, не зависящая от концентрации кислоты в водном растворе; a^* и f^* — соответственно активность и коэффициент активности активированного комплекса; $a_{\text{РК}}$ — активность РК, выраженная через активности неионизованного спирта ROH и частицы δ .

Поскольку реакции гидратации НП и дегидратации ROH протекают через один и тот же РК, при образовании его из НП к ионизированной форме НП· δ должна присоединяться молекула воды.



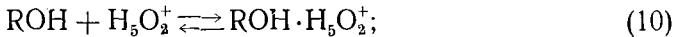
Тогда

$$\begin{aligned} \omega_{\text{дегидр}} &= k \frac{a^*}{f^*} = k \frac{a_{\text{РК}}}{f^*} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{НП}}} \frac{a_{\text{НП}\cdot\delta} a_{\text{H}_2\text{O}}}{f^*} = \\ &= \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{НП}}} \frac{a_{\text{НП}} a_\delta a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{и}}^{\text{НП}} f^*} = \frac{k_{\text{ист}} c_{\text{НП}} a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{НП}} a_\delta}{K_{\text{и}}^{\text{НП}} K_{\text{и}}^{\text{НП}} f^*}, \quad (9) \\ \frac{\omega_{\text{гидр}}}{c_{\text{НП}}} &= \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{НП}} K_{\text{и}}^{\text{НП}}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_\delta \frac{f_{\text{НП}}}{f^*} = k_{\text{гидр}}. \end{aligned}$$

В уравнениях (7) и (9) $\omega_{\text{дегидр}}$ и $\omega_{\text{гидр}}$ — скорости дегидратации ROH и гидратации НП в водном растворе с заданной концентрацией кислоты. Эти уравнения получены при условии, что степень превращения ROH и НП в ионизированную форму мала. В уравнениях (7) и (9) через δ обозначены:

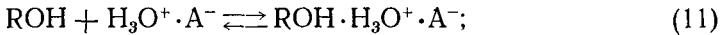
1) ионы H_3O^+ , участвующие в протонировании основания; в этом случае $a_\delta = h_0$,

2) ионы H_5O_2^+ , участвующие в образовании РК по уравнению



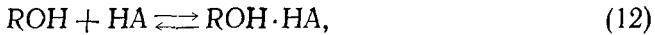
в этом случае $a_\delta = a_{\text{H}_5\text{O}_2^+} = h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}$, так как можно принять, что $h_0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ [5],

3) ионные пары $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{A}^-$, участвующие в образовании комплекса по уравнению



тогда $a_\delta = a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. активность ионной пары сильной кислоты $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{A}^-$ выражается через произведение термодинамических активностей кислоты a_{HA} и воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$,

4) молекулы кислоты НА, участвующие в образовании комплекса основания с одной или двумя молекулами недиссоциированной кислоты:



в первом случае $a_\delta = a_{\text{HA}}$, во втором $a_\delta = a_{\text{HA}}^2$.

Этими примерами, естественно, не исчерпываются возможности комплексообразования (ионизации) оснований в водных растворах сильных кислот.

Уравнения (7) и (9) можно использовать для нахождения по кинетическим данным состава РК. Для этого необходимо установить зависимость $k_{\text{дегидр}}$ от известных функций, характеризующих ионизирующую

способность раствора кислоты. Задача сводится к подбору функции a_δ для описания влияния среды на эффективную константу скорости при условии, что сомножители $f_{\text{РОН}}/f^*$ и $f_{\text{НП}}/f^*$ в уравнениях (7) и (9) соответственно не зависят от концентрации кислоты в растворе [41].

К сожалению, пока однозначно не установлено, как действительно изменяются соотношения $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РОН}\cdot\delta}$ и $f_{\text{НП}}/f_{\text{НП}\cdot\delta}$ при варьировании концентрации кислоты в растворе. Во многих случаях реакционноспособной формой спиртов являются протонированная форма, ее комплексы с молекулами воды, ионные пары, и влияние среды на эффективную константу скорости часто в самом деле удается описать в предположении о независимости $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РОН}\cdot\delta}$ от концентрации кислоты в растворе. Это можно объяснить тем, что при ионизации спиртов, как и при ионизации нитроанилинов, перестройка электронной структуры молекулы мало отражается на ее сольватационной способности.

Образование арениевого карбокатиона сопровождается существенной перестройкой электронной структуры НП [42, 43]. Хотя строение ионизованных форм алифатических НП пока не установлено, имеются основания считать, что и в данном случае электронная структура НП перестраивается. Отсюда следует, что при ионизации НП в зависимости от состава среды могут изменяться отношения коэффициентов активности неионизированной и ионизированной форм НП.

Известно, что при варьировании концентрации кислоты в водном растворе коэффициенты активности неионизированных форм НП ($f_{\text{НП}}$) и получающегося из него спирта ($f_{\text{РОН}}$) изменяются неодинаково. Следовательно, в зависимости от состава среды величины $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РОН}\cdot\delta}$ и $f_{\text{НП}}/f^*$ также должны изменяться по-разному.

Реакционноспособный комплекс состава $\text{ROH}\cdot\delta$ является одной из ионизованных форм спирта; уравнения (10)–(13) отражают стехиометрию их образования. Учитывая изложенные выше аргументы, что состав среды не влияет на отношение $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РОН}\cdot\delta}$, можно постулировать, что и в реакции дегидратации ROH оно не зависит от концентрации кислоты. Анализируемые в этой работе реакции являются небыстрыми, поэтому мы полагаем, что реакционноспособный и получающийся из него активированный комплекс находятся в равновесии с реагентами. Это позволяет нам считать, что отношения $f_{\text{РОН}}/f^*$ и $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РК}}$ изменяются одинаково при варьировании кислотности среды (через $f_{\text{РК}}$ обозначен коэффициент активности РК в реакциях дегидратации ROH и гидратации НП).

Заменим в уравнении (2) f^* на $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РК}}$, тогда

$$k_{\text{дегидр}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{РОН}}} a_\delta \frac{f_{\text{РОН}}}{f_{\text{РК}}}. \quad (14)$$

Стандартизуя $f_{\text{РОН}}$ и $f_{\text{РК}}$ к воде и приравнивая их единице, получаем

$$k_{\text{дегидр}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{РОН}}} a_\delta. \quad (15)$$

Уравнение (14) можно использовать для установления по кинетическим данным состава РК.

Для установления состава активированного комплекса в реакции дегидратации ROH следует подобрать такую частицу δ , чтобы в выражение (7) для $k_{\text{дегидр}}$ входил множитель $f_{\text{РОН}}/f^*$, который не зависит от концентрации кислоты в растворе. Найденная таким способом функция a_δ и характеризует состав РК. Для этого необходимо знать константы скорости гидратации НП и дегидратации получающегося из него ROH в одних и тех же условиях.

К сожалению, несмотря на сравнительно большое число работ по гидратации НП и дегидратации ROH, только в незначительной части из них приведены равновесные концентрации НП и ROH и, следовательно, $k_{\text{дегидр}}$ и $k_{\text{гидр}}$, найденные в одних и тех же условиях.

Таблица 2

Кинетика гидратации циклогексадиена-1,3 и дегидратации циклогексенола-2
(по данным [44])

[H ₂ SO ₄], мас.-%	<i>k</i> _{дегидр} · 10 ² , мин ⁻¹	<i>k</i> _{гидр} · 10 ² , мин ⁻¹	lg(<i>k</i> _{дегидр} / <i>h</i> ₀ <i>a</i> _{H₂O})	lg(<i>k</i> _{гидр} / <i>h</i> ₀ <i>a</i> _{H₂O})	<i>c</i> _{KOH} / <i>c</i> _{НП}
Температура 70° С					
4,9	1,7	3,3	-1,60	-1,30	1,92
9,7	4,1	10,9	-1,64	-1,19	2,65
21,7	17,3	76,9	-1,73	-1,01	4,45
32,2	61,7	345,0	-1,74	-0,88	8,72
Температура 60° С					
4,9	0,5	0,9	-2,13	-1,95	1,90*
9,7	1,5	3,7	-2,07	-1,67	2,46
21,7	6,8	29,0	-2,16	-1,47	4,24
32,2	22,4	125,0	-2,25	-1,37	5,59
Температура 40° С					
21,7	0,95	4,0	-3,09	-2,40	4,23
32,2	4,15	26,2	-3,09	-2,16	6,31
42,0	15,6	199,8	-3,07	-1,67	12,8

* Равновесные концентрации НП и ROH в [44] не приведены. Для их вычислений использованы значения *c*_{ROH}/*c*_{НП} при 70 и 80° С.

Таблица 3

Кинетика гидратации 2-фенилпропена и дегидратации 2-фенилпропанола-2
при 25° С (по данным [13], *k*_{гидр} и *k*_{дегидр} в мин⁻¹)

[H ₂ SO ₄], мас.-%	lg <i>k</i> _{гидр}	lg <i>k</i> _{дегидр}	lg $\frac{k_{\text{гидр}}}{h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}$	lg $\frac{k_{\text{дегидр}}}{h_0}$	lg $\frac{k_{\text{гидр}}}{h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$	lg $\frac{k_{\text{дегидр}}}{h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}$
4,8	-1,99	-3,14	-1,87	-3,03	-1,86	-3,02
9,8	-1,59	-2,62	-1,90	-2,95	-1,88	-2,93
19,6	-0,82	-2,02	-1,80	-3,95	-1,75	-3,00
29,6	-0,12	-1,27	-1,70	-2,97	-1,58	-2,85
40,5	+0,72	-1,05	-1,50	-3,52	-1,25	-3,27

Таблица 4

Кинетика дегидратации *трем*-амилового спирта в азотной кислоте при 30° С.
(величины *k*_{дегидр} (в мин⁻¹) взяты из работы [30])

[HNO ₃], моль/л	-lg <i>k</i> _{дегидр}	- <i>H</i> ₀	-lg <i>a</i> _{H₂O}	-lg (<i>k</i> _{дегидр} / <i>h</i> ₀ <i>a</i> _{H₂O})
0,973	3,86	0,29	0,02	4,43
1,50	3,51	0,58	0,03	4,06
2,01	3,29	0,79	0,03	4,05
3,00	2,91	1,12	0,05	3,98
4,00	2,70	1,45	0,07	4,07
4,94	2,51	1,68	0,10	4,09

Имеющиеся (правда, малочисленные) данные подтверждают приведенный выше постулат: множитель *f*_{ROH}/*f*_{РК} в уравнении (14), отражающем влияние среды на *k*_{дегидр} в пределах погрешности измерений не изменяется при варьировании концентрации кислоты в водном растворе. Это иллюстрируется данными табл. 2–4, где приведены значения *k*_{гидр} и *k*_{дегидр}, функции *a*, и отношения *k*_{дегидр}/*a*₀ и *k*_{гидр}/*a*₀*a*_{H₂O} для реакций гидратации и дегидратации.

Судя по данным табл. 2, при дегидратации циклогексенола-2 в диапазоне концентраций H₂SO₄ 4,9–42,0% сохраняется практически постоянное отношение *k*_{дегидр}/*h*₀*a*_{H₂O}. Функция *a*₀ в данном случае равна *h*₀*a*_{H₂O}, следовательно, РК и активированный комплекс образуются пу-

Таблица 5

Кинетика гидратации 2-(4-метоксифенил)пропена
и дегидратации 2-(4-метоксифенил)пропанола-2 в серной кислоте при 25° С
(значения $k_{\text{гидр}}$ (мин⁻¹) и $k_{\text{дегидр}}$ (мин⁻¹) взяты из [13])

[H ₂ SO ₄], мас. %	lg $k_{\text{гидр}}$	lg $k_{\text{дегидр}}$	lg ($k_{\text{гидр}}/h_0$)	lg ($k_{\text{дегидр}}/h_0$)	lg ($k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$)	lg ($k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$)	$c_{\text{ROH}}^{\infty}/c_{\text{НП}}^{\infty}$
4,8	-0,37	-1,44	-0,28	-1,33	2,32	1,25	11,7
7,1	-0,18	-0,99	-0,30	-1,11	2,12	1,31	6,8
9,8	-0,13	-0,66	-0,20	-0,99	2,08	1,29	6,7
14,1	+0,46	-0,14	-0,20	-0,80	1,93	1,33	3,7

тем присоединения к молекуле ROH иона H₅O₂⁺, а в случае НП – иона H₅O₂⁺ и молекулы H₂O. Отношение $c_{\text{ROH}}^{\infty}/c_{\text{НП}}^{\infty} = f_{\text{РОН}}/f_{\text{НП}}$ существенно зависит от концентрации кислоты в растворе. Следовательно, функция $a_{\text{S}}a_{\text{H}_2\text{O}} = h_0a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ не описывает влияние среды на ионизацию циклогексадиена-1,3.

Аналогичные выводы вытекают из результатов, полученных при изучении гидратации 2-фенилпропена и дегидратации 2-фенилпропанола-2 в растворах H₂SO₄ [13] (табл. 3) и дегидратации трет-амилового спирта в растворах HNO₃ [30] (табл. 4).

Практическое постоянство величины $k_{\text{дегидр}}/h_0a_{\text{H}_2\text{O}}$ при варьировании состава среды означает, что активность РК в этих реакциях следует выражать через произведение активностей ROH и иона H₅O₂⁺ при дегидратации ROH, и через активности иона H₅O₂⁺ и молекулы воды при гидратации.

Имеются примеры, когда $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ изменяются одинаково при варьировании концентрации кислоты. Очевидно, в таких случаях при установлении механизма реакции по влиянию состава среды на $k_{\text{гидр}}$ следует учитывать, что при образовании РК к непредельному соединению присоединяется на одну молекулу H₂O больше, чем к ROH.

В табл. 5 приведены данные по гидратации 2-(4-метоксифенил)пропена и дегидратации соответствующего спирта в водных растворах H₂SO₄, из которых следует, что при варьировании концентрации кислоты от 4,8 до 14,1 мас. % $c_{\text{ROH}}^{\infty}/c_{\text{НП}}^{\infty}$, а следовательно, и $f_{\text{РОН}}/f_{\text{НП}}$ изменяются в 3,17 раза. Практически не зависят от состава $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $k_{\text{гидр}}/h_0$. На основании изложенного выше следует считать, что в данном случае постоянство величины $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$ свидетельствует об образовании РК из ROH, молекулы H₂SO₄ и H₂O. Постоянство $k_{\text{гидр}}/h_0$ не характеризует механизм лимитирующей стадии.

На основании приведенных результатов мы считаем, что при варировании концентрации сильной кислоты в водном растворе отношение $f_{\text{РОН}}/f_{\text{РК}}$ практически не изменяется.

Таким образом, для установления механизма лимитирующей стадии гидратации НП и дегидратации ROH следует найти по уравнению (15) функцию a_{δ} , чтобы определить влияние концентрации кислоты в растворе на $k_{\text{дегидр}}$. Функция a_{δ} – активность частицы или комплекса, которые, присоединяясь к реагенту, переводят его в РК. Последний находится в равновесии с активированным комплексом и с молекулами и ионами, из которых он образуется. Возможны и реакции, где РК не образуется. В таких случаях a_{δ} представляет собой функцию, описывающую влияние среды на активность активированного комплекса, и член $ka_{\text{РК}}/f^*$ в уравнениях (7) и (9) следует исключить.

Таким образом, установление механизма реакций гидратации НП и дегидратации ROH сводится к нахождению функции a_{δ} по данным о за-

Таблица 6

Кинетика дегидратации 1-фенилэтанола и гидратации стиrola
в хлорной кислоте при 25° С
(значения $k_{\text{гидр}}$ (мин⁻¹) и $k_{\text{дегидр}}$ (мин⁻¹) взяты из [22])

[HClO ₄], мас.%	$\lg k_{\text{гидр}}$	$\lg k_{\text{дегидр}}$	$\lg (k_{\text{дегидр}}/a_{\text{HClO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}})$
36,40	-2,48	-4,11	-6,67
39,50	-2,13	-3,76	-6,69
43,40	-1,62	-3,23	-6,68
47,10	-1,04	-2,65	-6,67
49,25	-0,69	-2,30	-6,65
51,90	-0,30	-1,87	-6,67

вистимости $k_{\text{дегидр}}$ от ионизующих свойств среды. Мы полагаем, что такую информацию о зависимости $k_{\text{гидр}}$ от ионизующих свойств среды невозможно получить без учета вклада множителя $f_{\text{НП}}/f^*$ (см. уравнение (16)) в $k_{\text{гидр}}$. Для этого необходимо измерять равновесные концентрации c_{ROH}^∞ и $c_{\text{НП}}^\infty$ в опытах по гидратации НП.

Так как отношение f_{ROH}/f^* не изменяется при варьировании концентрации кислоты в растворе, то в уравнении (9) f^* можно заменить на f_{ROH} и тогда

$$k_{\text{гидр}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{РК}}^{(\text{НП})} K_{\text{и}}^{(\text{НП})}} a_{\text{H}_2\text{O}} a_\delta \frac{f_{\text{НП}}}{f_{\text{ROH}}} . \quad (16)$$

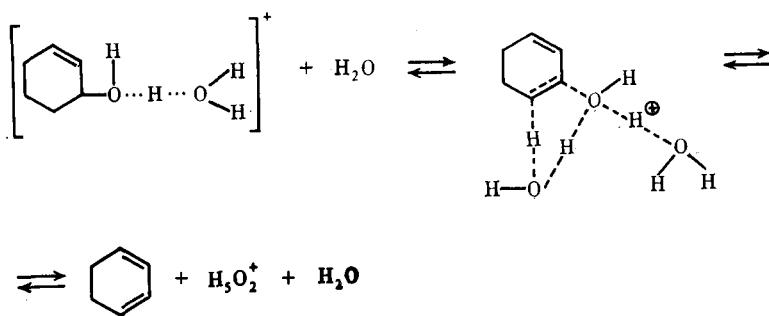
Отношение $f_{\text{НП}}/f_{\text{ROH}}$ можно найти, зная константу равновесия K_{eq} реакции гидратации НП:

$$K_{eq} = \frac{c_{\text{ROH}}^\infty}{c_{\text{НП}}^\infty a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{f_{\text{ROH}}}{f_{\text{НП}}} . \quad (17)$$

Решая совместно уравнения (16) и (17), получаем формулу для определения a_δ с использованием $k_{\text{гидр}}$:

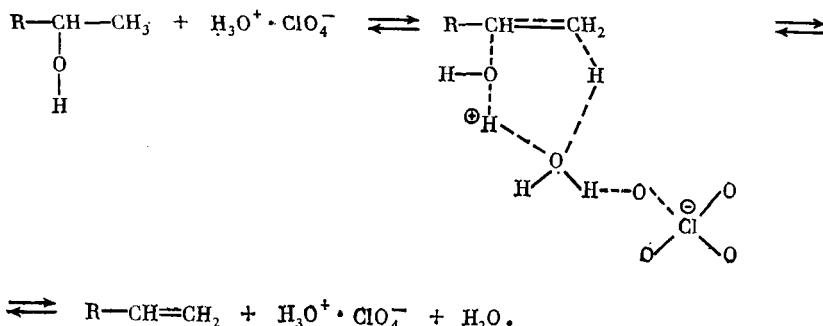
$$k_{\text{гидр}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{РК}}^{(\text{НП})} K_{\text{и}}^{(\text{НП})} K_{eq}} a_\delta \frac{c_{\text{ROH}}^\infty}{c_{\text{НП}}^\infty} . \quad (18)$$

Имеются случаи, когда отношение $c_{\text{ROH}}^\infty/c_{\text{НП}}^\infty$ не зависит от концентрации кислоты в водном растворе и $k_{\text{дегидр}}$ и $k_{\text{гидр}}$ изменяются одинаково при варьировании ионизующих свойств среды [22, 45, 46]. Найденная с помощью уравнений (16) и (18) функция a_δ в таком случае дает информацию о частице, которая реагирует с ROH быстро и равновесно с образованием РК. Для образования такого же комплекса из НП необходимо участие еще и молекулы воды. Ниже приведены примеры, иллюстрирующие разнообразие механизмов дегидратации ROH и гидратации НП. Из данных табл. 2 следует, что в реакциях дегидратации циклогексенола-2 и гидратации циклогексадиена-1,3 РК образуется из молекулы ROH и иона H_5O_2^+ согласно уравнению (10). В лимитирующую стадию этот комплекс разлагается до продуктов реакции (НП, H_2O , ROH) и одновременно регенерируется каталитатор H_5O_2^+ .



В реакции гидратации стирола и его производных и дегидратации соответствующих спиртов в хлорной кислоте каталитическую активность проявляют ионные пары $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ (табл. 6) [22].

В этой реакции РК образуются из ROH и ионной пары типа $H_3O^+ \cdot -A^-$, где A⁻ – это анион ClO_4^- (см. уравнение (11)).



В работе [22] приведены суммы $k_{\text{дегидр}} + k_{\text{гидр}}$ и отношения $c_{\text{РОН}}^\infty/c_{\text{НП}}^\infty$, полученные в опытах при 25°C в хлорной кислоте не только со стиролом (36,4–51,9% HClO_4), но и с *n*-метилстиролом (29,5–41,9% HClO_4), *n*-хлорстиролом (36,45–51,9% HClO_4), α -метил-*n*-метоксистиролом (1,03–29,5% HClO_4), и *n*-нитrostиролом (59,0–68,5% HClO_4). Реакции перечисленных реагентов, кроме последних двух, протекают только по механизму с $\delta = a_{\text{HClO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$ и в таком случае значения

$$\lg (k_{\text{дегидр}}/a_{\text{HClO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}) = \lg (k_{\text{ист}}/K_{\text{i}}^{\text{ROH}})_{\text{HA}\cdot\text{H}_2\text{O}}$$

равны $(-7,11 \pm 0,003)$, $(-6,67 \pm 0,04)$, $(-5,49 \pm 0,08)$ для *n*-хлорстирола, стирола и *n*-метилстирола соответственно. Этот же механизм реализуется в реакции α -метил-*n*-метоксистирола в растворах с концентрацией HClO_4 20,65% и более, где $\lg(k_{\text{ист}}/K_i^{\text{РОН}}) = -3,82 \pm 0,03$. В более разбавленных растворах HClO_4 реакция протекает и по механизму с $a_\delta = h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}$. В [22] для *n*-нитrostирола значение $c_{\text{РОН}}^\infty/c_{\text{НП}}^\infty$ приведено только для опыта с 63%-ным раствором HClO_4 . Мы приняли, что эта величина, как и для других упомянутых выше реагентов, не зависит от концентрации HClO_4 . Отношение $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{HClO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$ для *n*-нитrostирола не является постоянным. Мы объясняем это тем, что дегидратация 1-(*n*-нитрофенил)этанола и гидратация *n*-нитrostирола протекают по двум маршрутам и в исследованных растворах их вклад в $k_{\text{дегидр}}$ и в $k_{\text{гидр}}$ соизмерим. Для одного маршрута $\delta = a_{\text{HClO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$ и при 25°C $\lg(k_{\text{ист}}/K_i^{\text{РОН}})_{\text{НА}} = -9,96$; для другого $\delta = a_{\text{НА}}$ и $\lg(k_{\text{ист}}/K_i^{\text{РОН}})_{\text{НА}} = -10,89$ (в данном случае НА — это HClO_4).

Такой механизм каталитического действия водных растворов кислот, как показано ниже, реализуется и в реакциях с другими реагентами. Постоянство отношения $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{HClO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$ свидетельствует о том, что каталитическое действие в этой реакции проявляют ионные пары с участием кислоты. Действие аниона, по нашему мнению, сводится к облегчению отрыва атома Н по связи С—Н в ROH и передачи его к атому углерода НП. Из приведенных в табл. 5 данных следует, что и при дегидратации 2-(4-метоксифенил)пропанола-2 в серной кислоте отношение $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ остается постоянным. К сожалению, опыты проведены в разбавленных растворах серной кислоты, где активность воды изменяется мало. Поэтому в данном случае нет полной уверенности, что функция a_6 равна активности серной кислоты $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, а не активности ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{HSO}_4^-$.

Каталитическое действие молекул серной кислоты можно проиллюстрировать на примере данных по дегидратации β -фенил- β -гидрокси-пропионовой кислоты (табл. 7) [47]. Величина $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в 38,32%-ном растворе H_2SO_4 , больше ее среднего значения для интервала 39, 68–

Таблица 7

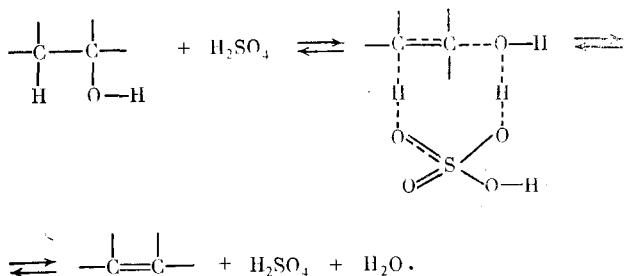
Кинетика дегидратации β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты
в серной кислоте при $44,7^{\circ}\text{C}$
(значения $k_{\text{дегидр}}$ (мин $^{-1}$) взяты из [47])

[H ₂ SO ₄], мас.%	lg $k_{\text{дегидр}}$	lg $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	lg $(k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4})$
38,32	-3,69	-0,89	-4,58
39,68	-3,62	+1,06	-4,68
51,87	-2,19	+2,53	-4,72
58,05	-1,36	+3,40	-4,76
65,45	-0,36	+4,51	-4,87
65,45	-0,32	+4,51	-4,83
69,00	+0,25	+5,03	-4,78
69,00	+0,26	+5,03	-4,77

69,0% H₂SO₄. Это можно объяснить вкладом еще одного маршрута дегидратации, который проявляется в более разбавленных растворах.

Численные значения lg($k_{\text{ист}}/K_{\text{и}^{\text{кон}}}$)_{на} при 45°C составляют $-5,78 \pm 0,1$ и при 25°C $-6,50 \pm 0,11$.

В работе [48] приведены значения $k_{\text{дегидр}}$ для β -(*n*-хлорфенил)- β -гидроксипропионовой кислоты в (53,46–64,13)%-ных растворах серной кислоты при 45°C. В этих растворах $a_6 = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и lg($k_{\text{ист}}/K_{\text{и}^{\text{кон}}}$)_{на} = $-5,25 \pm 0,1$. Реакционный комплекс с $a_6 = a_{\text{на}}$, как следует из уравнения (12), образуется из ROH и молекулы кислоты (в данном случае H₂SO₄):



Известны также реакции дегидратации ROH и гидратации НП, в которых катализитическое действие кислоты обусловлено образованием комплекса из ROH и двух молекул кислоты, т. е. $a_6 = a_{\text{на}}^2$, например, реакции дегидратации спиртов состава XC₆H₄CH(CF₃)—CH₂OH и гидратации олефинов XC₆H₄C(CF₃)=CH₂ (X=*n*-Me, H или *n*-Cl) в концентрированной серной кислоте при 25°C. Расчет по данным [49] показывает, что величины lg($k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2$) = lg($k_{\text{ист}}/K_{\text{и}^{\text{РОН}}}$)_{на} равны соответственно $-18,51 \pm 0,11$ (X=H), $-18,86 \pm 0,05$ (X=*n*-Me, в диапазоне 76,3–83,6% H₂SO₄) и $-18,95 \pm 0,08$ (X=*n*-Cl, в диапазоне 83,6–87,1% H₂SO₄). Судя по данным [49], при X=*n*-MeO реакция в диапазоне 70,1–76,1% H₂SO₄ протекает главным образом через образование РК с $a_6 = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$; при этом lg($k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) = lg($k_{\text{ист}}/K_{\text{и}^{\text{РОН}}}$)_{на} = $-10,3$.

Итак, из данных табл. 2–8 следует, что катализ реакции дегидратации ROH и гидратации НП в водных растворах кислот обусловлен образованием комплексов реагентов с ионами H₃O⁺, ионными парами H₃O⁺·A⁻ и молекулами кислоты НА. Эти примеры иллюстрируют катализическую активность частиц преимущественно одного вида из перечисленных выше. Но при расширении интервала концентраций кислот, а также при изменении температуры реализуются и другие маршруты реакции. Это видно, в частности, из данных табл. 7 [47]. При относительно малых концентрациях серной кислоты величина $k_{\text{дегидр}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ для реакции дегидратации β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты больше, чем в более концентрированных растворах, что можно объяснить

Таблица 8

Кинетика гидратации $C_6H_5C(CF_3)=CH_2$ и дегидратации соответствующего спирта (значения $k_{\text{дегидр}}$ (мин $^{-1}$) и $k_{\text{гидр}}$ (мин $^{-1}$) взяты из [49])

[H_2SO_4], мас.%	$\lg k_{\text{дегидр}}$	$\lg k_{\text{гидр}}$	$\lg (k_{\text{дегидр}}/a_{H_2SO_4}^2)$
87,1	-1,27	-1,83	-18,53
87,1	-1,23	-1,79	-18,48
84,9	-1,92	-2,28	-18,62
83,6	-2,14	-2,43	-18,43
80,9	-2,94	-3,01	-18,48
79,9	-3,30	-3,28	-18,52

Таблица 9

Кинетика дегидратации β -(*n*-метоксифенил)- β -гидроксипропионовой кислоты при 45° С (значения $k_{\text{дегидр}}$ (мин $^{-1}$) взяты из [48])

[H_2SO_4], мас.%	$\lg k_{\text{дегидр}}$	$\lg (k_{\text{дегидр}}/h_0 a_{H_2O})$
1,0	-2,59	-1,56
4,8	-1,68	-1,66
9,25	-1,41	-1,52
16,2	-0,81	-1,55
18,7	-0,69	-1,60
20,6	-0,62	-1,47
22,3	-0,39	-1,42
24,85	-0,18	-1,45

вкладом еще одного маршрута реакции. Как было отмечено выше, влияние среды на $k_{\text{дегидр}}$ 1-*n*-нитрофенилэтанола и $k_{\text{гидр}}$ *n*-нитростирола [22] может быть обусловлено реализацией двух маршрутов: через образование РК с $a_\delta = a_{H_2SO_4}$ и РК с $a_\delta = a_{H_2SO_4}a_{H_2O}$. Последний вариант впервые был рассмотрен в работе [50]. В таком случае должно быть справедливо уравнение

$$k_{\text{дегидр}} = k_{\text{дегидр}}^{\text{HA-H}_2\text{O}} a_{H_2SO_4} a_{H_2O} + k_{\text{дегидр}}^{\text{HA}} a_{H_2SO_4}.$$

Дегидратация β -(*n*-метоксифенил)- β -гидроксипропионовой кислоты также протекает по двум маршрутам. Это следует из данных [48], где приведены $k_{\text{дегидр}}$ при 45° С для 1,0–24,85 %-ных и при 25° С для 24,18–47 %-ных растворов H_2SO_4 . В опытах с относительно небольшими концентрациями кислоты видно, как при увеличении концентрации H_2SO_4 основным направлением реакции становится второй маршрут. Как видно из табл. 9, в интервале концентраций H_2SO_4 1,0–18,7 % величина $k_{\text{дегидр}}/h_0 a_{H_2O}$ практически постоянна. Это позволяет считать, что в таких растворах реакция протекает только по одному маршруту — через образование РК с $\delta = h_0 a_{H_2O}$, причем

$$\lg (k_{\text{дегидр}}/h_0 a_{H_2O}) = \lg (k_{\text{ист}}/K_i^{\text{ROH}})_{H_2O_2^+} = -1,60 \pm 0,08.$$

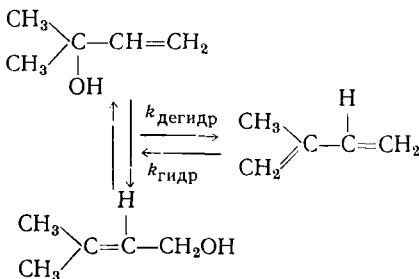
В более концентрированных растворах величина $\lg (k_{\text{дегидр}}/h_0 a_{H_2O})$ возрастает, но для количественной оценки вклада второго маршрута данных недостаточно. При 25° С опыты проводились в более концентрированных растворах, что позволило вычислить константы скорости по первому и второму маршрутам с помощью уравнения

$$k_{\text{дегидр}} = k_{\text{дегидр}}^{H_2O_2^+} h_0 a_{H_2O} + k_{\text{дегидр}}^{\text{HA}} a_{H_2SO_4}.$$

Таким образом при 25° С

$$\lg (k_{\text{ист}}/K_i^{\text{ROH}})_{H_2O_2^+} = -3,77; \quad \lg \left(\frac{k_{\text{ист}}}{K_i^{\text{ROH}}} \right)_{\text{HA}} = -2,44.$$

Реакции дегидратации в растворах серной кислоты равновесной смеси диметилвинилкарбинола и диметилаллилового спирта и гидратации изопрена (табл. 10) [50] протекают по двум маршрутам: через образование РК — с $a_\delta = h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}$ и с $a_\delta = a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$



При варьировании состава среды $k_{\text{дегидр}}$ изменяется согласно уравнению

$$k_{\text{дегидр}} = k_{\text{дегидр}}^{\text{H}_2\text{O}^+} h_0 a_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{дегидр}}^{\text{H}\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Прямолинейность приведенной на рис. 1 зависимости, построенной в координатах $k_{\text{дегидр}}/h_0 a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{H}_2\text{SO}_4}/h_0$, подтверждает применимость этого уравнения для данного случая.

Величина $k_{\text{дегидр}}$ при наибольшей (в исследованном интервале) концентрации H_2SO_4 35,11% оказалась существенно меньше ожидаемой, согласно данным опытов с менее концентрированными растворами кислоты.

Это можно объяснить переходом значительной части непредельных спиртов в ионизованную форму. Как было отмечено выше, формулы (7) и (9) выведены для случая, когда степень превращения ROH и НП в ионизированную форму и РК мала. Если степень их ионизации существенна, то при условии сохранения только одного маршрута реакции эти формулы необходимо дополнить множителем, учитывающим концентрации ионизованных форм: $\frac{1}{1 + \sum a_\delta / K_\delta^i}$, где

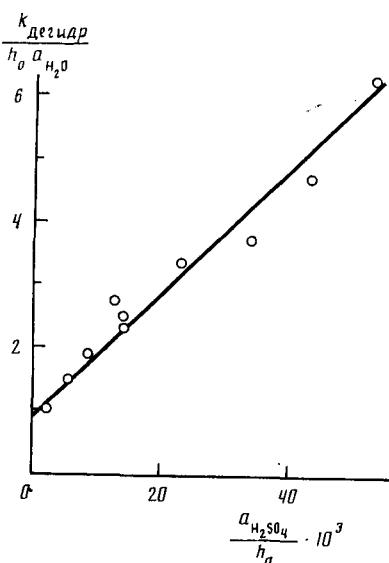


Рис. 1. Влияние концентрации H_2SO_4 на $k_{\text{дегидр}}$ равновесной смеси диметилвинилкарбинола и диметилаллилового спирта (по данным [50])

через K_δ^i обозначены константы равновесия образования ионизованных форм.

Приведенные примеры, естественно, не охватывают все возможные механизмы реакций дегидратации спиртов и дегидратации НП. Иллюстрацией может служить дегидратация β -гидроксикитонов в кислых средах. Исследователи обратили внимание на то, что заместители в бензольном кольце

мало влияют на скорость дегидратации β -гидроксикитонов [51]. На основании этого они пришли к выводу о том, что в лимитирующей стадии дегидратации этих веществ участвуют атомы бензольного кольца, удаленные от реакционного центра, и в некоторых случаях такой лимитирующей стадией является енолизация. Зависимость $k_{\text{дегидр}}$ от концентрации кислоты в водном растворе подтверждает это предположение. В [52] было показано, что при варьировании концентрации кислоты константа скорости енолизации $k_{\text{енол}}$ ацетона изменяется согласно уравнению

$$k_{\text{енол}} = k_1 c_{\text{H}_2\text{O}^+} + k_2 c_{\text{H}_2\text{O}^+} c_{\text{A}^-}, \quad (19)$$

Таблица 10

**Кинетика дегидратации равновесной смеси
диметилвинилкарбинола и диметилаллилового спирта и гидратации изопрена
(значения $k_{\text{гидр}}$ (мин⁻¹) и $k_{\text{дегидр}}$ (мин⁻¹) взяты из [50])**

[H ₂ SO ₄], мас.%	lg $k_{\text{гидр}}$	lg $k_{\text{дегидр}}$	$c_{\text{ROH}}^{\infty}/c_{\text{TP}}^{\infty}$
4,3	-2,82	-4,02	15,8
7,05	-2,70	-3,89	15,4
10,08	-2,29	-3,48	15,4
15,0	-1,88	-3,05	14,9
15,0	-1,95	-3,12	14,9
19,6	-1,44	-2,59	14,3
20,0	-1,46	-2,62	14,3
20,0	-1,43	-2,58	14,3
24,9	-1,05	-2,15	13,2
27,46	-0,86	-1,96	12,8
30,02	-0,64	-1,72	12,1
32,47	-0,41	-1,47	11,3
35,11	-0,15	-1,18	10,8

Таблица 11

**Кинетика дегидратации 4-(*n*-нитрофенил)-4-гидроксибутанона-2 при 25° С
(значения $k_{\text{дегидр}}$ взяты из [51])**

[H ₂ SO ₄], мас.%	[H ₂ SO ₄], моль/л	$k_{\text{дегидр}} \cdot 10^8$, мин ⁻¹	$(k_{\text{дегидр}}/c_{\text{H}_5\text{O}_2^+} c_{\text{A}^-}) \cdot 10^4$, л ² /(моль ² ·мин)
9,45	1,02	0,095	9,2
22,1	2,59	0,36	5,4
30,25	3,75	0,74	5,3
41,7	5,61	1,70	5,4
51,0	7,30	3,46	6,5

Примечание. В исследованном диапазоне степенью диссоциации анионов HSO₄⁻ можно пренебречь. В расчетах принято, что c_{A^-} и $c_{\text{H}_5\text{O}_2^+}$ численно равны аналитической концентрации кислоты (моль/л), так как константа диссоциации ионов HSO₄⁻ составляет 1,2·10⁻² [53, С. 131].

где k_1 и k_2 — соответственно константы скоростей реакции по маршрутам с участием иона H₅O₂⁺ и с участием иона H₅O₂⁺+A⁻.

Уравнение (19) применимо и для описания влияния среды на $k_{\text{дегидр}}$ некоторых β-гидроксикетонов. Например, при дегидратации 4-(*n*-нитрофенил)-4-гидроксибутанона-2 (табл. 11) в диапазоне концентраций H₂SO₄ 22,1–51,0% реализуется только второй маршрут: концентрация РК определяется концентрацией ионов H₅O₂⁺ и HSO₄⁻, так что в этой реакции $k_1=0$ и $a_\delta=a_{\text{H}_5\text{O}_2^+} c_{\text{A}^-}$.

Судя по экспериментальным данным [51], при замене нитрогруппы в пара-положении бензольного кольца на метокси-группу механизм реакции изменяется и влияние среды на величину $k_{\text{дегидр}}$ определяется функциями $a_\delta=a_{\text{H}_5\text{O}_2^+}=h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $a_\delta=a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}$.

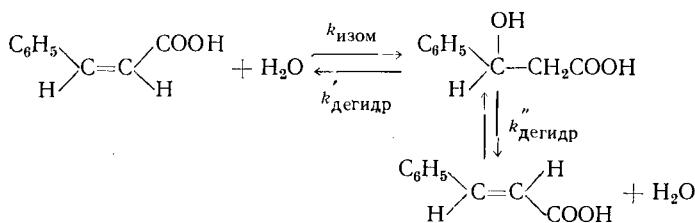
При установлении механизма реакции по зависимости эффективной константы скорости от функции a_δ , характеризующей ионизирующую способность среды, следует учитывать, что в исследованном интервале концентраций кислоты можно подобрать несколько одинаково изменяющихся функций a_δ . Это затрудняет выбор механизма реакции. Для решения задачи необходимо провести измерения констант скорости в более широких интервалах концентраций кислоты и температур, определить влияние среды на коэффициенты активности НП и соответствующего спирта. Если и такие опыты не дают однозначного ответа, то следует выбрать такую функцию, а следовательно и механизм реакции, которые лучше согласуются с результатами, полученными другими методами. В каче-

Таблица 12

Кинетика изомеризации *цис*-коричной кислоты в водных растворах H_2SO_4 при 45°C
(значения $k_{\text{изом}}$ (мин^{-1}) взяты из [54])

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, мак. %	$\lg k_{\text{изом}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	H_0	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg (k_{\text{изом}}/h_0)$	$\lg (k_{\text{изом}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}})$
38,43	-4,84	0,89	-2,21	-0,22	-7,05	-5,51
46,84	-4,10	1,90	-2,89	-0,37	-6,89	-5,63
51,87	-3,55	2,53	-3,30	-0,49	-6,85	-5,59
58,05	-3,01	3,40	-3,90	-0,68	-6,91	-5,73
62,80	-2,44	4,11	-4,45	-0,88	-6,89	-5,67
67,92	-1,87	4,88	-5,18	-1,13	-7,05	-5,62
69,00	-1,71	5,03	-5,33	-1,20	-7,04	-5,54
69,88	-1,59	5,16	-5,47	-1,24	-7,06	-5,51
75,95	-0,82	6,10	-6,40	-1,76	-7,22	-5,16

стве примера рассмотрим изомеризацию *цис*-коричной кислоты в H_2SO_4 при 45°C в *транс*-коричную кислоту [54]. В этой реакции промежуточным продуктом является β -фенил- β -гидроксипропионовая кислота:



Лимитирующей при изомеризации является стадия гидратации *цис*-коричной кислоты, так как константа скорости гидратации β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты намного больше $k_{\text{изом}}$. Следовательно, $k_{\text{изом}}$ — есть константа скорости гидратации *цис*-коричной кислоты. Как видно из данных табл. 12, в диапазоне 38,43–69,88 % H_2SO_4 постоянной в пределах ошибок измерений является величина $\lg (k_{\text{изом}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}})$, а $\lg (k_{\text{изом}}/h_0)$ изменяется, хотя и незначительно. Для решения вопроса о составе РК в этой реакции необходимо иметь сведения о зависимости $f_{\text{нп}}/f_{\text{вон}}$ от концентрации катализатора в растворе. К сожалению, в [54] таких данных нет. Если окажется, что отношение $f_{\text{нп}}/f_{\text{вон}}$ не изменяется, то придется сделать вывод, что РК в данном случае является комплекс, состоящий из молекулы β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты и молекулы H_2SO_4 (или *цис*-коричной кислоты, H_2SO_4 и H_2O). Если же будет постоянным отношение $(f_{\text{нп}}/f_{\text{вон}}) a_{\text{H}_2\text{O}}$, это будет означать, что РК образуется из молекулы β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты и ионной пары $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$.

IV. О МЕХАНИЗМЕ ОБМЕНА АТОМА КИСЛОРОДА В СПИРТАХ И РАЦЕМИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СПИРТОВ

Для составления уравнения, в которых учитывается влияние среды на скорость $\omega_{\text{обм}}$ и константу скорости $k_{\text{обм}}$ обмена атома кислорода в спиртах, выражим активность РК через константу равновесия его образования, концентрацию ROH и функцию a_δ , подобно тому, как это было сделано выше (см. уравнения (7) и (8)):

$$\omega_{\text{обм}} = k_{\text{ист}}^{\text{обм}} \frac{a_{\text{ROH}} a_\delta}{f^*} = \frac{k_{\text{ист}}^{\text{обм}}}{K_{\text{и}}^{\text{обм}}} c_{\text{ROH}} a_\delta \frac{f_{\text{ROH}}}{f^*};$$

$$k_{\text{обм}} = \frac{k_{\text{ист}}^{\text{обм}}}{K_{\text{и}}^{\text{обм}}} a_\delta \frac{f_{\text{ROH}}}{f^*}; K_{\text{и}}^{\text{обм}} = \frac{a_{\text{ROH}} a_\delta}{a_{\text{ROH}} \cdot \delta}$$

где $k_{\text{ист}}^{\text{обм}}$ — элементарная константа скорости, $K_{\text{и}}^{\text{обм}}$ — выраженная в активностях константа равновесия образования РК в реакции обмена ато-

Таблица 13

Кинетика обмена ^{18}O на ^{16}O в метиловом спирте
в водных растворах H_2SO_4 при $67,2^\circ\text{C}$
(значения $k_{\text{обм}}$ (мин^{-1}) взяты из [33])

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, мас. %	$\lg k_{\text{обм}}$	H_0	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg (k_{\text{обм}}/h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2)$
20,1	-5,99	-0,96	-0,06	-6,83
30,1	-5,47	-1,57	-0,12	-6,80
40,5	-5,07	-2,31	-0,22	-6,94
51,0	-4,63	-3,62	-0,40	-6,85
60,9	-4,26	-4,05	-0,71	-6,89
69,3	-3,93	-5,06	-1,12	-6,75

Таблица 14

Кинетика обмена ^{18}O на ^{16}O в метиловом спирте в водных растворах HClO_4 при $67,2^\circ\text{C}$
(значения $k_{\text{обм}}$ (мин^{-1}) взяты из [33])

$[\text{HClO}_4]$, мас. %	$\lg k_{\text{обм}}$	H_0	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg (k_{\text{обм}}/h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2)$
26,3	-5,64	-1,30	-0,09	-6,76
42,1	-4,92	-2,46	-0,26	-6,86
50,5	-4,47	-3,20	-0,44	-6,79
59,9	-3,95	-4,63	-0,89	-6,80

ма кислорода. Мы считаем, что при правильном выборе функции a_δ множитель $f_{\text{рон}}/f^*$ не зависит от концентрации кислоты в водном растворе и

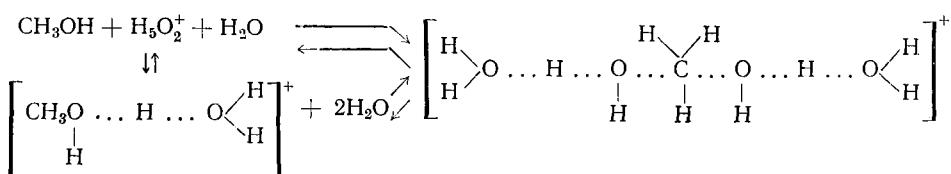
$$k_{\text{обм}} = (k_{\text{ист}}^{\text{обм}}/K_{\text{и}}^{\text{обм}}) a_\delta$$

Уравнение такого же вида применимо и для учета влияния среды на константу скорости рацемизации оптически активных спиртов $k_{\text{рац}}$.

К сожалению, в литературе имеется мало данных о зависимости $k_{\text{обм}}$ и $k_{\text{рац}}$ от концентрации кислоты в водном растворе, но все же на основе их анализа можно сделать выводы о механизме каталитического действия кислот в этих реакциях.

В работе [33] были измерены $k_{\text{обм}}$ метанола при $67,2^\circ\text{C}$ в серной (20,1–69,3%) и хлорной (26,3–59,9%) кислотах. Концентрация метанола в растворе составляла $\sim 0,3$ моль/л. Добавки таких количеств спирта в водный раствор кислоты мало влияют на степень протонирования индикаторов ряда нитроанилина [55]. Однако, как показано в [52], основность самого спирта не зависит от его концентрации в смеси с водой. Поэтому при анализе кинетических данных [33] можно использовать величины H_0 и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для водных растворов с такой же концентрацией кислоты (мольные отношения) [52].

Влияние среды на величину $k_{\text{обм}}$ определяется функцией $a_\delta = h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2$, так как, согласно опытным данным [33], $k_{\text{обм}}/h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \text{const}$ (табл. 13 и 14). Это означает, что активность РК можно выразить либо через произведение активностей непротонированного CH_3OH , иона H_5O_2^+ и воды в первой степени, либо через произведение активности протонированного CH_3OH на квадрат активности воды. Уравнение образования такого РК имеет вид



Участие двух молекул воды необходимо для того, чтобы интермедиат (РК) имел симметричную структуру. В таком РК углеродный атом ко-

Таблица 15

Кинетика рацемизации (+)- β -фенил- β -гидроксипропионовой кислоты в серной кислоте при 25 °C
(значения $k_{\text{рац}}$ (мин⁻¹) взяты из [47])

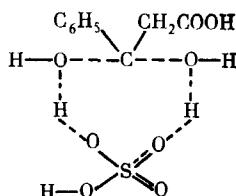
[H ₂ SO ₄], мас.%	lg $k_{\text{рац}}$	lg($k_{\text{рац}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$)
39,77	-2,97	-4,24
47,70	-2,17	-4,21
52,03	-1,56	-4,24
58,84	-0,72	-4,18
58,84	-0,72	-4,16
58,84	-0,74	-4,20

валентно связан с тремя атомами водорода и с ним координируют с каждой стороны плоскости по две молекулы воды.

В серной и хлорной кислотах отношение $lg(k_{\text{обм}}/h_0a_{\text{H}_2\text{O}}^2)$ равно соответственно $-(6,84 \pm 0,1)$ и $-(6,80 \pm 0,06)$. Близость величин $k_{\text{ист}}^{\text{обм}}/K_{\text{и}}^{\text{обм}}$ в этих кислотах является дополнительным подтверждением описанного механизма реакции.

Имеются примеры рацемизации оптически активных спиртов по такому же механизму. Например, величина константы рацемизации 3-фенил-1-метилаллилового спирта в хлорной кислоте при 25 °C изменяется пропорционально h_0 [45]. Активность воды в растворах с концентрацией HClO₄ 0,0225–0,333 моль/л практически постоянна.

Каталитическое действие кислоты в реакциях рацемизации спиртов и обмена атома кислорода обусловлено не только образованием РК с $a_\delta = h_0a_{\text{H}_2\text{O}}^2$, как в случае CH₃OH. Так, влияние среды на $k_{\text{рац}}$ (+)- β -фенилгидроксипропионовой кислоты в серной кислоте [47] можно описать в предположении, что $a_\delta = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 15). В этой реакции активность РК следует выражать через активности ROH, кислоты и воды в первой степени. Промежуточный реакционноспособный комплекс имеет симметричную структуру.



В работе [47] приведены значения $lg k_{\text{рац}}$, которые при 45 °C составляют $-1,87$ в 39,77%-ном и $-1,13$ в 47%-ном растворах H₂SO₄ ($k_{\text{рац}}$ выражены в мин⁻¹). Расчет показывает, что $lg k_{\text{рац}}/a_{\text{H}_2\text{SO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}} = -2,69 \pm 0,01$ при 45 °C и $-4,20 \pm 0,04$ при 25 °C; температурная зависимость $k_{\text{ист}}^{\text{рац}}/K_{\text{и}}^{\text{рац}}$ характеризуется величиной 137 Дж/моль.

В реакциях обмена атома кислорода и рацемизации 1-фенилэтилового спирта в хлорной кислоте [56] наблюдаются маршруты с $\delta = h_0a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ и $\delta = a_{\text{HClO}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}$. В [56] приведены значения $k_{\text{рац}}$ 1-фенилэтилового спирта при 30,4 °C в интервале концентраций HClO₄ 0,0172–1,00 моль/л; в 0,0472 и 0,0826 моль/л растворах HClO₄ значения $k_{\text{обм}}/k_{\text{рац}}$ равны соответственно 0,84 и 0,82. В диапазоне концентрации 0,02–0,47 моль/л величины $k_{\text{рац}}$ в соляной, бромистоводородной и хлорной кислотах практически одинаковы. В интервале концентраций кислоты 0,0172–1,0 моль/л $k_{\text{рац}}$ описываются уравнением

$$k_{\text{рац}} = \left(\frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{рац}}} \right)_{h_0} h_0 a_{\text{H}_2\text{O}}^2 + \left(\frac{k_{\text{ист}}}{K_{\text{и}}^{\text{рац}}} \right)_{\text{HAc-H}_2\text{O}} a_{\text{HClO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (20)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по влиянию среды на константу скорости рацемизации 1-фенилэтилового спирта [56].

Из изложенного выше анализа кинетических данных следует, что реакции гидратации олефинов и дегидратации спиртов протекают по синхронному механизму без участия «классических» карбониевых ионов.

В ряде исследований для повышения растворимости реагентов в раствор кислоты добавляли этанол (см. например, работы [57–59]). В таких опытах одновременно варьировали концентрацию кислоты и состав

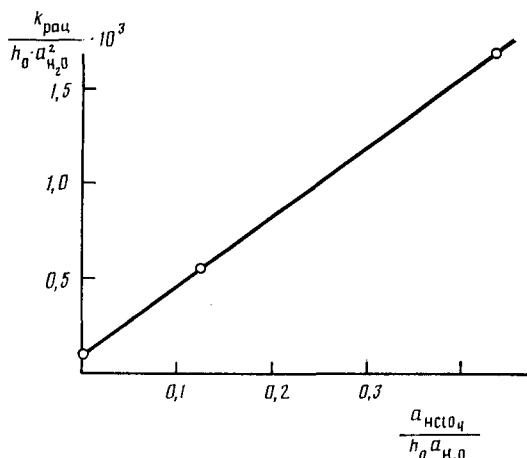


Рис. 2. Применимость уравнения (20) для описания влияния среды на $k_{\text{рац}}$ 1-фенилэтилового спирта (по данным [56])

смешанного водно-этанольного растворителя (мольное отношение спирт/вода). В настоящей работе такие данные не анализируются из-за невозможности учета влияния спирта на ионизующие свойства раствора.

При анализе кинетических данных нами были использованы известные значения H_0 для серной кислоты [60], концентрированных растворов хлорной кислоты при 25°C [61], разбавленных водных растворов HClO_4 [62] и азотной кислоты при 20°C [63]. Значения активности $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ концентрированных растворов серной кислоты при 25°C были взяты из [64], активность разбавленных растворов серной кислоты (до 30 мас.%) вычисляли, используя величины γ_{\pm} из [53], активности $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в серной кислоте взяты из [64]. Активности $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ растворов с концентрацией кислоты до 60 мас.% при 45°C вычисляли по значениям γ_{\pm} при этой температуре, которые находили, используя зависимость $\lg \gamma_{\pm} = f(1/T)$ для интервала 25–60°C, приведенную в [53]. Величины активности $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в хлорной кислоте при 25°C взяты из [65].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ кинетических данных убеждает, что для установления детального механизма гидратации олефинов в водных растворах кислот нужно знать значения не только $k_{\text{гидр}}$ олефина, но и $k_{\text{дегидр}}$ соответствующего спирта в широком диапазоне концентраций кислоты. Состав РК реакций дегидратации спиртов и гидратации соответствующих олефинов можно узнать по зависимости $k_{\text{дегидр}}$ от параметров среды, характеризующих ионизирующую способность раствора. Если отношение равновесных концентраций спирта и олефина ($c_{\text{ROH}}^\infty / c_{\text{НП}}$) изменяется с концентрацией кислоты, то влияние среды на $k_{\text{гидр}}$ можно установить по величинам $k_{\text{дегидр}}$ и измеренных экспериментально равновесных концентраций c_{ROH}^∞ и $c_{\text{НП}}^\infty$. Если это отношение при разных концентрациях кислоты в растворе остается неизменным, то для определения детального механизма можно использовать зависимость $k_{\text{дегидр}}$ и $k_{\text{гидр}}$ от параметров ионизющей способности среды.

При широком варьировании концентраций кислоты реакции гидратации олефина и дегидратации спирта могут протекать по нескольким маршрутам. Поэтому при учете влияния заместителей на реакционную способность веществ в концентрированных растворах кислот следует иметь полную уверенность в том, что реакции этих веществ протекают по одинаковым механизмам.

В концентрированных водных растворах кислот катализ осуществляется не только сольватированными протонами, но и недиссоциированными молекулами кислоты, а также гидратами кислоты. Кинетические данные по гидратации НП, дегидратации и рацемизации ROH, а также обмену атома кислорода в спиртах поддаются количественному описанию в предположении, что в этих реакциях РК являются комплексы реагента с упомянутыми ионами и частицами водного раствора кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Liler M.*//Reaction mechanisms in sulfuric acid and other strong acids solutions. N. Y.: Acad. Press, 1971. 343 p.
2. *Nowland V. J., Tidwell T. T.*//Accounts Chem. Res. 1977. V. 10. P. 252.
3. Винник М. И.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 136.
4. Либрович Н. Б., Майоров В. Д., Савельев В. А.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 1358.
5. Винник М. И., Кислина И. С., Либрович Н. Б.//Там же. 1980. Т. 251. С. 138.
6. *Whitmore F. S.*//Chem. and Eng. News. 1948. V. 26. P. 668.
7. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
8. *Brown W. J., Widiger A. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 115.
9. *Levy J. B., Taft R. W., Jr., Hammett L. P.*//Ibid 1953. V. 75. P. 1253.
10. *Purlee E. L., Taft R. W.*//Ibid. 1956. V. 78. P. 5807.
11. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д., Горшков В. И.//Докл. АН СССР. 1957. Т. 119. С. 533.
12. *Gold V., Kessik M. A.*//J. Chem. Soc. 1965. P. 6718.
13. *Deno N. C., Kish A., Peterson H. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 2157.
14. Сыркин Я. К., Мусеев И. И.//Успехи химии. 1958. Т. 27. С. 717.
15. *Bunton C. A., Konasiewicz A., Llewellyn D. R.*//J. Chem. Soc. 1955. P. 604.
16. *Bunton C. A., Llewellyn D. R.*//Ibid. 1957. P. 3402.
17. *Purlee E. L., Taft R. W., Jr.*//J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5807.
18. *Dewar M. J. S.*//J. Chem. Soc. 1946. P. 406.
19. *Nelson W. E., Battler J. A.* V.//Ibid. 1938. P. 958.
20. *Gold V.*//Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 255.
21. *Schubert W. M., Lamm B., Keefe J. R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 4727.
22. *Schubert W. M., Keefe J. R.*//Ibid. 1972. V. 94. P. 559.
23. *Gold V., Waterman D. C.*//J. Chem. Soc. B. 1968. P. 839.
24. *Gold V., Waterman D. C.*//Ibid. 1968. P. 849.
25. *Kresge A. J., Chiang Y., Fitzgerald P. H. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4907.
26. *Chiang Y., Kresge A. J., Wiseman J. R.*//Ibid. 1976. V. 98. P. 1564.
27. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
28. *Chiang Y., Kresge A. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6363.
29. *Dostrovsky J., Klein E. S.*//J. Chem. Soc. 1955. P. 791.
30. *Boyd R. H., Taft R. W., Jr., Wolf A. P., Chrtstman D. R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1729.
31. *Dostrovsky J., Klein E. S.*//J. Chem. Soc. 1955. P. 4401.
32. *Manassen J., Klein F. S.*//Ibid. 1960. P. 4203.
33. *McClelland R. A.*//Can. J. Chem. 1986. V. 58. P. 393.
34. Жигулин А. Г., Либрович Н. Б., Юдин Л. Г. и др.//Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 546.
35. *Lucchini V., Modena G., Scorrano G., Tonellato U.*//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3392.
36. *Modena G., Rivetti F., Scorrano G., Tonellato U.*//Ibid. 1977. V. 99. P. 3395.
37. *Cox R. A.*//Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 27.
38. *Taylor P. G., Johnson C. D., Ross S.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 897.
39. *Johnson C. D., Rose S., Taylor P. G.*//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 753.
40. *Ellis G. W. L., Johnson C. D.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 1025.
41. Винник М. И., Кислина И. С., Китайгородский А. Н., Никитаев А. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2671.
42. Коптиог Б. А. Аренониевые ионы. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
43. Современные проблемы химии карбониевых ионов/Под ред. Б. А. Коптиога. Новосибирск: Наука, 1975. 412 с.
44. *Jensen J. L., Upasert V., Fujii C. R.*//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1675.
45. *Pocker J., Hill M. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 91. P. 3423.
46. *Jensen J. L., Carre D. J.*//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3180.
47. *Noyce D. S., Lane C. A.*//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1635.

48. Noyce D. S., King P. A., Lane C. A., Reed W. L.//*Ibid.* 1962. V. 84. P. 1638.
 49. Koshy K. M., Roy D., Tidwell T. T.//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 357.
 50. Осипова Г. Ф., Рябова Р. С., Винник М. И./*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982
 С. 1001.
 51. Noyce D. S., Reed W. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5539.
 52. Винник М. И./*Кинетика и катализ.* 1987. Т. 27. С. 100.
 53. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.
 54. Noyce D. S., King P. A., Kirby F. B., Reed W. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84,
 P. 1632.
 55. Braude E. A., Stern E. S.//J. Chem. Soc. 1948. P. 1977.
 56. Grunwald E., Heller A., Klein F. S.//*Ibid.* 1957. V. 2604.
 57. Noyce D. S., Harter D. R., Pollak R. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3791.
 58. Noyce D. S., Harter D. R., Miles F. B.//*Ibid.* 1968. V. 90. P. 3794.
 59. Ellis W. L., Johnson D.//J. Chem. Soc. Perkin II. 1982. P. 1025.
 60. Johnson C. D., Katritzky A. K., Shapiro S. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91,
 P. 6654.
 61. Attiga S. A., Rochester C. H.//J. Chem. Soc. Perkin II. 1974. P. 1624.
 62. Jassiemant A., Godel M., Coussemant F.//Bull. Soc. chim. France. 1976. P. 1625.
 63. Dauber J. G., Wyatt P. A. H.//J. Chem. Soc. 1960. P. 3589.
 64. Giauque W. F., Hornung E. W., Kunzler J. E., Rubin T. R.//J. Amer. Chem. Soc.
 1960. V. 82. P. 62.
 65. Landolt H., Bornstein R. Physikalisch-chemische Tabellen. 1936. B. 3. S. 2145.

Институт химической физики АН СССР, Москва