

УДК 541.12.038.2 + 541.127.0

Роман МАКІТРА¹, Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА²

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩА НА РЕАКЦІЮ ОКСОСИНТЕЗУ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

²*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України*

Узагальнено дані по константах швидкості реакції оксосинтезу з метилакрилатом у різних розчинниках за допомогою лінійного багатопараметрового рівняння, причому сольватаційні параметри сприяють реакції, а енергія когезії та мольний об'єм розчинників її сповільнюють. Подібно можна узагальнити дані по каталізуючому впливу додатку третинних амінів, але тут вплив сольватаційних характеристик протилежний.

Ключові слова: оксосинтез, метилакрилат, багатопараметрові рівняння.

При дослідженні одержання синтетичного рідкого палива за допомогою реакції Фішера-Тропша, Релен у 1938 р. показав, що компоненти водяного газу – CO і H₂ – в присутності сполук кобальту взаємодіють з олефінами, утворюючи альдегіди [1]. Ця реакція, яку назвали реакцією Релена або реакцією оксосинтезу, стала тепер одним з головних шляхів для одержання вищих альдегідів і спиртів і здобула вагомое значення в технології органічного синтезу. Незважаючи на численні дослідження, її механізм ще достатньо не вивчили [1, 2]. Загалом вважають, що ця реакція є багатостадійною, причому як активні реагенти виступають комплекси кобальту з CO, а саме дікобальтооктакарбоніл [Co(CO)₄]₂ і продукт його взаємодії з воднем гідрокарбоніл кобальту HCo(CO)₄.

Вивчення впливу розчинників на кінетику хемічних процесів може дати цінні вказівки про їхній механізм, а також і для оптимізації самого процесу. З цієї метою в праці [3] вивчено кінетику взаємодії метилакрилату з CO + H₂ (1:1) в присутності дікобальтооктакарбонілу в 15 розчинниках різної природи. Реакцію проводили в автоклаві при 120°C. Співвідношення реагентів 30,5 г (0,35 моля) метилакрилату та 0,60 г (0,0017 моля) [Co(CO)₄]₂ в 150 мл розчинника. Початковий тиск газів 200 атм, а хід реакції простежували за зменшенням тиску газів. Одержані значення констант першого порядку k хвил⁻¹ подано в табл.1. Найбільша швидкість простежуються в спиртах, суттєво менша в n -електрон-донорних кисневих сполуках (естери, естери, кетони); однак безпосереднього зв'язку між k та діелектричною константою ϵ не виявлено. Автор вважає, що спирти, як і піридин, можуть утворювати

проміжний комплекс з карбонілом кобальту, який легше переходить в активний гідрокарбоніл, що підтверджено окремими експериментами. Пасивність *трет*-бутанолу в реакції пояснено стеричними затрудненнями. Цікаво, що в гліколі оксо-реакція не проходить, мабуть у результаті утворення стабільних сполук йона Co^{2+} . Подібно негативно впливає і додавання до активних розчинників – спиртів, води.

За винятком якісних пояснень у цитованій праці [3] не зроблено спроб пов'язати величини констант швидкості процесу в різних розчинниках з їхніми фізико-хімічними характеристиками. В даній праці ми опрацювали ці величини на основі принципу лінійності вільних енергій за допомогою рівняння (1)

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 E_T + a_4 B + a_5 \delta^2 + a_6 V_M. \quad (1)$$

У рівнянні (1) n — показник заломлення світла; ε — діелектрична постійна екстрагенту, які визначають його поляризованість і полярність, що відповідають за неспецифічну сольватацію субстратів; B — основність за Коппелем-Пальмом [4]; E_m — електрофільність за Райхардтом [5], які визначають специфічну (кислотно-основну) взаємодію; квадрат параметра розчинності Гільдебрандта δ^2 , пропорційній енергії когезії органічної фази, та V_M — її мольний об'єм характеризують структурні особливості.

Рівняння типу (1) широко використовують в літературі для узагальнення даних з впливу розчинників на поведінку розчинених речовин та пояснення хемізму процесів [6].

Характеристики розчинників брали з оглядів [7, 8], методика розрахунків згідно з рекомендаціями Групи з кореляційного аналізу в хемії при ІЮПАК (САС ІУРАС) [9].

Виявилось, що величини $\lg k$ із табл.1 можуть бути задовільно узагальнені шестипараметровим рівнянням (2):

$$\lg(k \cdot 10^3) = -1.278 + (4.534 \pm 1.573)f(n^2) - (0.649 \pm 0.603)f(\varepsilon) + (1.063 \pm 0.409) \cdot 10^3 B + (0.079 \pm 0.016)E_T - (1.739 \pm 0.587) \cdot 10^{-3} \delta^2 - (6.154 \pm 2.394) \cdot 10^{-3} V_M. \quad (2)$$

Значення множинного коефіцієнта кореляції $R = 0.955$, середньоквадратична похибка $s = \pm 0.090$. Величини парних коефіцієнтів кореляції r між $\lg k$ та поодинокими членами рівняння дорівнюють $r_1 - 0.328$, $r_2 - 0.638$, $r_3 - 0.461$, $r_4 - 0.861$, $r_5 - 0.704$, $r_6 - 0.507$, свідчать про визначаючу роль електрофільної взаємодії, що узгоджується з максимальною швидкістю процесу в спиртах. Очевидно, йдеться про претвернення гідроксильними розчинниками октакарбонілкобальту в гідрокарбоніл. Величина r між $\lg k$ та E_T відносно низька, отже, на швидкість реакції впливають значимо й інші фактори, однак внаслідок крайньо низьких значень відповідних величин r з іншими членами рівняння їхні значимості не можна визначити безпосередньо. Тому згідно з рекомендаціями [9] значимість поодиноких членів рівняння (2) визначали шляхом почергового виключення з кожноразовим визначенням R одержуваних рівнянь з меншою кількістю членів. Виявилась практична незначимість впливу полярності середовища на швидкість процесу

$$\lg(k \cdot 10^3) = -1.376 + (5.417 \pm 1.397)f(n^2) + (1.123 \pm 0.421) \cdot 10^3 B + (0.068 \pm 0.012)E_T - (1.468 \pm 0.552) \cdot 10^{-3} \delta^2 - (6.342 \pm 2.485) \cdot 10^{-3} V_M \quad (3)$$

$$R = 0.952, s = \pm 0.094.$$

П'ятипараметрове рівняння (3) задовільно описує зв'язок між характеристиками розчинників і швидкістю процесу. Однак подальше виключення з цього рівняння якого-небудь з членів або суттєво погіршує кореляцію (R одержуваних чотирипараметрових рівнянь без B , δ^2 чи $V_M \approx 0.92$) або взагалі її руйнує (R без $n^2 - 0.89$, без $V_M - 0.82$).

Розгляд рівняння (3) засвідчує на визначальну роль у процесі електрофільності середовища; водночас підтверджена думка автора праці [3] про важливу роль стеричних затруднень (сповільнюючий вплив факторів V_M та δ^2). Згідно з [3] немає залежності між $\lg k$ та полярністю середовища.

У табл. 1 подано величини $\lg(k \cdot 10^3)$, обчислені за допомогою рівняння (3), та їхні розходження з експериментом $\Delta \lg(k \cdot 10^3)$. Як видно, їхні значення переважно вкладаються в коридор похибок $s = \pm 0.094$, або лише незначно його перевищують – найбільше розходження стверджено для метилетилкетону $\Delta \lg(k \cdot 10^3) \approx 0.207$.

Таблиця 1

Вплив розчинника на оксосинтез з метилакрилатом (120°C) [3]

Номер за порядком	Розчинник	$k \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	$\lg(k \cdot 10^3)$		
			експер.	розрах.	$\Delta \lg k$
1	Бензол	41.8	1.6212	1.5047	-0.1165
2	Толуол	43.4	1.3692	1.4032	0.0340
3	Етилацетат	36.4	1.5611	1.4902	-0.0709
4	Діетиловий етер	41.2	1.6149	1.4472	-0.1677
5	Метанол	157	2.1959	2.1615	-0.0344
6	Етанол	186	2.2695	2.2290	-0.0405
7	<i>n</i> -Бутанол	167	2.2227	2.2064	-0.0163
8	Циклогексанол	154	2.1875	2.1387	-0.0488
9	<i>трет</i> - Бутанол	66.2	1.8209	1.8289	0.0080
10	Ацетон	59.5	1.7745	1.8325	0.0580
11	Метилетилкетон	39.1	1.5922	1.7990	0.2068
12	Тетрагідрофуран	57.1	1.7566	1.7785	0.0219
13	Діоксан	27.4	1.4378	1.5582	0.1204
14	Оцтовий ангідрид	30.2	1.4800	1.5617	0.0817
15	Ацетонітрил	77.2	1.8876	1.8517	-0.0359

Відомо, що внаслідок утворення відносно стійких солей з гідрокарбонілом кобальту реакція оксосинтезу не відбувається в середовищі амінів. Однак наявність невеликої кількості амінів має, навпаки, каталізуючий вплив. Для з'ясування природи цього впливу автор праці [3] провів дослідження кінетики взаємодії метилакрилату з CO та H₂ в інертному середовищі (бензол) в присутності [Co(CO)₄]₂ та невеликих кількостей амінів [10]. Умови експерименту подібні, як в праці [3]: в автоклав поміщають 0.232 моля метилакрилату, 0.00116 моля дікобальтооктакарбонілу, розчинених в 148 мл бензолу та додають 0.00116 моля аміну, розчиненого в 2 мл бензолу. Автоклав заповнюють сумішню CO та H₂ в співвідношенні 1:1 до тиску 200 атм і нагрівають до 120°C. В праці [10] подано не абсолютні значення констант, а лише відносні швидкості до швидкості в бензолі, прийнятої за одиницю. Ми визначили величини k , перемножуючи їх на значення констант швидкості в бензолі

із праці [3] $k = 41.8 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$. Ці значення констант швидкості $k \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ подано в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив додатку аміну на швидкість реакції оксосинтезу з метилакрилатом при 120°

Номер за порядком	Розчинник	$k \cdot 10^{-3}, \text{ хв}^{-1}$	$\lg(k \cdot 10^3)$			Основність B
			експер.	розрах.	$\Delta \lg k$	
1	Триетиламін	18.392	1.2646	1.2896	0.0250	650
2	Трибутиламін	25.916	–	–	–	–
3	Анілін	43.054	1.6340	1.7655	0.1315	346
4	Метиланілін	45.980	1.6626	1.6249	–0.0377	452
5	Етиланілін	50.160	–	–	–	–
6	Бутиламін	47.234	1.6743	1.7552	0.0809	537
7	Циклогексиламін	44.726	–	–	–	–
8	Діетиламін	45.054	1.6340	1.5981	–0.0359	637
9	Дібутиламін	39.710	1.5989	1.5789	–0.0200	691
10	Діетиланілін	57.266	1.7579	1.7552	–0.0270	316
11	Піридин	102.828	2.0121	1.8888	–0.1233	472
12	α -Піколін	90.288	1.9556	1.9952	0.0396	502
13	β -Піколін	118.712	–	–	–	–
14	γ -Піколін	147.136	2.1677	2.1633	–0.0044	265
15	2,4-Лютидин	112.024	–	–	–	–
16	2,6-Лютидин	46.398	–	–	–	–
17	Хінолін	66.044	1.8198	1.7997	–0.0201	494
18	Бензол	41.800	1.6212	1.5871	–0.0341	48

Аналізуючи одержані дані, Іванага зробив висновок, що каталізуючі властивості притаманні лише третинним ароматичним амінам, точніше похідним піридину. Первинні та вторинні аміни, ароматичні й аліфатичні, практично не дають прискорюючого ефекту, очевидно внаслідок того, що їхня NH група легко взаємодіє з CO, при чому утворюються формаміди з дуже низькою основністю. Дивно, що третинні аліфатичні аміни теж не каталізують процес, а навіть його суттєво сповільнюють. Автор це пояснює їхньою високою основністю, позаяк їхні солі з гідрокарбонілом кобальту надто стабільні.

Автор висуває концепцію вирішального значення основності добавлених амінів на швидкість реакції оксосинтезу, тому доцільно детальніше дослідити вплив характеристик амінів на реакцію. На рис. на підставі даних табл. 2 показано співвідношення між $\lg k$ процесу та основністю амінів за Пальмом. Як бачимо, між цими факторами простежується антибатність – чим більша основність аміну, тим менша швидкість процесу в його присутності. Цікаво, що з наведеною прямою узгоджуються також дані для спиртів, взяті з табл. 1 (за винятком стерично затрудненого *трет*-бутанолу). Водночас дані для усіх інших негідроксильних розчинників перебувають на значній відстані нижче від проведеної прямої.

Пряма, зображена на рис. 1, віддзеркалює лише тенденцію процесу, а експериментальні значення $\lg k$ доволі помітно розсіяні довкола неї. Очевидно, на $\lg k$ впливає не лише основність доданого аміну, а й інші його властивості.

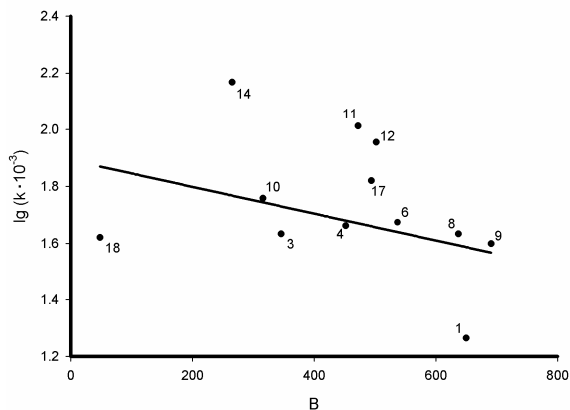


Рис. Співвідношення між $\lg(k \cdot 10^{-3})$ реакції оксосинтезу в присутності амінів та їхньою основністю $B \text{ см}^{-1}$.

Тому дані із табл. 2 для розчинників, для яких відомі всі характеристики, були узагальнені за допомогою рівняння (1). В обчислення врахували і значення констант для „нейтрального” розчинника – бензолу. Для 12 розчинників одержано рівняння

$$\lg(k \cdot 10^3) = 2,045 - (5.965 \pm 1.514)f(n^2) + (2.737 \pm 0.609)f(\varepsilon) - (0.760 \pm 0.143) \cdot 10^{-3}B - (0.018 \pm 0.011)E_T + (2.923 \pm 0.851) \cdot 10^{-3}\delta^2 + (3.283 \pm 1.148) \cdot 10^{-3}V_M \quad (4)$$

з $R = 0.969$, $s = \pm 0.058$ та r між $\lg k$ та поодинокими членами рівняння дорівнюють $r_1 - 0.399$, $r_2 - 0.796$, $r_3 - 0.332$, $r_4 - 0.491$, $r_5 - 0.716$, $r_6 - 0.404$. А після виключення малозначимого члена з E_T

$$\lg(k \cdot 10^3) = 1,729 - (7.319 \pm 1.412)f(n^2) + (2.188 \pm 0.566)f(\varepsilon) - (0.801 \pm 0.156) \cdot 10^{-3}B + (3.343 \pm 0.904) \cdot 10^{-3}\delta^2 + (4.140 \pm 1.139) \cdot 10^{-3}V_M \quad (5)$$

$$R = 0.960, s = \pm 0.065.$$

Виключення якого-небудь з інших членів знижує R в незадовільно низькі границі 0.86 – 0.91.

Отож, каталітичний вплив амінів на реакцію оксосинтезу можна також описати багатопараметровими рівняннями, проте, на відміну від впливу розчинників знаки при більшості членів рівняння тут протилежні. Очевидно, це зумовлено складним, багата стадійним хемізмом процесу, в тім числі тим, що вплив розчинників очевидно виявляється на всіх стадіях, а аміни каталізують лише одну.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. Азингер Ф. Химия и технология олефинов. – М: Гостоптехиздат, 1969. – С. 519–565.
2. Рудковский Д.М., Шевцова Г.Н. О механизме реакций оксосинтеза // В кн. “Оксосинтез” – Л: Гостоптехиздат, 1963. – С. 7–21.
3. Iwanaga R. Effect of Solvents on the Rate of Oxo Reaction of Methylacrylate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1962. – Vol.35, N6. – P. 869 – 872.

4. *Конпель И.А., Паю А.И.* Параметры общей основности растворителей / Реакц. способн. органич. соед. – 1974. – Т.11, № 1. – С.121.
5. *Reichardt Ch.* // Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim. Wiley VCH, 2003. – 630 p.
6. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solutions // Utrecht – Boston, VST Ed., 2004. – 320 p.
7. *Макитра Р.Г., Пирог Я.Н., Кивелюк Р.Г.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ. // Деп. в ВИНТИ №628 – В86, М., 1986. 34 с.
8. *Abboud J.L.M., Notario R.* Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters // Pure Appl. Chem. – 1999 – Vol. 71, N 4. – P. 645.
9. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1985. – Vol. 4, N 1. – P. 29.
10. *Iwanaga R.* Effects of Organic Bases on the Rate of the Oxo Reaction of Methylacrylate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1962. – Vol.35, N6. – P. 865 – 869.

SUMMARY

Roman MAKITRA, Halyna MIDYANA¹, Helen PALTSHIKOVA²

INVESTIGATION OF THE MEDIUM EFFECT ON THE OXOSYNTHESIS REACTION

¹*Physical–Chemistry of Combustible Minerals Department, Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

²*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, National Academy of Sciences of Ukraine*

Values of the rate constants of oxosynthesis reaction with the methylmetacrylate in various solvents have been generalized by means of a linear multiparameter equation in which the solvation factors favour the reaction. On the contrary the cohesion energy density and molar volume of solvents decelerate it. The data of catalysing influence of tertiary amines addition can be similarly generalized too, however in such case the influence of solvation characteristics is opposite.

Key words: oxosynthesis, methylacrylate, multiparametric equations.

Надійшла 11.11.2008
Прийнята до друку 21.11.2008