

**К.х.н. Карпинец А.П., Федорченко Д.Г.**

*Донецкий национальный технический университет, Украина*

## **КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ МЕТАНОЛ-БЕНЗОЛ И МЕТАНОЛ-ДИОКСАН**

В настоящее время в практике электросинтеза [1] и электроанализа [2] органических веществ широко применяются неводные растворители, в том числе смешанные. При исследовании бинарных сред метанол-бензол и метанол-диоксан нам удалось существенно расширить диапазон полярографирования карбонильных соединений до  $\varepsilon$  6.4 и установить природу межчастичных взаимодействий компонентов систем.

Полярограммы регистрировали на приборе ПУ-1, используя ртутный капельный электрод с характеристикой  $m^{2/3}t^{1/6} 2.40 \text{ мг}^{2/3} \text{ с}^{-1/2}$ . Деполяризаторы, растворители и компоненты буферной системы рН 4.0 (ацетат лития, газообразный хлороводород) очищали по стандартным [2] методикам. ИК спектры эквимольных смесей метанол-бензол и метанол-диоксан в  $\text{CCl}_4$  записывали на спектрофотометре Specord-M 80 G. Спектры ПМР сканировали на приборе Tesla BS (100 МГц).

Все изученные соединения образуют на полярограммах во всем интервале  $\varepsilon$  отчетливые волны, предельный ток  $I_{\text{пр}}$  которых связан с концентрацией деполяризатора и давлением ртути зависимостями  $I_{\text{пр}} = k_1 \cdot C$ ,  $I_{\text{пр}} = k_2 \sqrt{h}$ . В то же время завышенные значения энергии активации  $I_{\text{пр}}$  ( $18\text{-}20 \text{ кДж-моль}^{-1}$ ) и снижение  $I_{\text{пр}}$  во времени (обычно 1с - 40мин) указывают на кинетическую составляющую, обусловленную накоплением в системе полуацеталей [3].

В таблице 1 указаны рассчитанные по уравнению обратимой реакции первого порядка (избыток  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) кинетические параметры процесса полуацетализации. Видно, что склонность к образованию полуацеталей наиболее выра-

жена у п-галогензамещенных бензальдегида, это согласуется с нуклеофильным характером присоединения метанола. Различие в поведении гетероциклических аналогов обусловлено индуктивным влиянием атомов O и S.

Поскольку и процесс электровосстановления альдегидов и кетонов протекает с участием карбонильной группы естественно, что и полярографические характеристики также определяются электронной плотностью на ней. Поэтому соблюдается хорошая корреляция ( $r = 0.98$ ) значений  $E_{1/2}$  и  $k_1$ ,  $K$  (таблица 2). (Здесь:  $m$ -мольная доля метанола,  $\epsilon$ ,  $\eta$  – диэлектрическая проницаемость и динамическая вязкость среды сПз). Смещение  $E_{1/2}$  всех соединений в более катодную область по мере увеличения содержания бензола в растворе обусловлено суммарным действием следующих факторов: снижением  $\epsilon$ , изменением межфазового потенциала и сольватации. Аналогичная картина и корреляции характерны и для метанол-диоксановых систем.

При сопоставлении кинетических характеристик реакции полуацеталнизации в средах, состоящих из различных количеств метанола и диоксана (таблица 1), отчетливо прослеживается заметное влияние на них состава среды. Значения  $k$  снижаются, а  $K$  возрастают по мере уменьшения содержания спирта в смешанном растворителе. Причиной увеличения  $K$  является снижение  $\epsilon$  среды, которое усиливает взаимодействие полярных гидроксильной и карбонильной групп реагентов. Вместе с тем повышение вязкости системы затрудняет перемещение реагирующих веществ и вызывает снижение значений  $k$  как в метанол-диоксановых, так и в метанол-бензольных растворах (таблица 2).

При сравнении данных таблиц 1, 2 интересно отметить следующее. В изоэлектрических средах с небольшим содержанием диоксана ( $< 0.1$  мол.доли) величины  $k$  и  $K$  уменьшаются не более чем на 15% по сравнению с таковыми для метанол-бензольных сред. Введение больших количеств диоксана ( $> 0.267$  мол. доли) приводит к существенному снижению скорости процесса. Это явление может быть обусловлено возможными структурными и ассоциативными превращениями компонентов системы метанол-диоксан.

Таблица 1

**Константы скорости  $k$  и равновесия  $K$  реакции взаимодействия деполяризатора с метанолом и метанол-диоксановых буферных растворах (рН 4.0, Т 298.0 К)**

m	$\varepsilon$	$\eta$	2-Фуральдегид		2-Тиенальдегид		Бензальдегид		n-Хлорбензаль-дегид		n-Бромбензаль-дегид		Ацетофенон	
			$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$	$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$	$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$	$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$	$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$	$k, c^{-1}$	$K10^3, \text{лмоль}^{-1}$
1.000	32.6	0.547	9.9	3.1	8.9	2.3	9.5	2.7	11.8	6.6	13.0	11.8	7.6	1.21
0.916	26.7	0.561	21.4	15.6	19.3	11.8	20.7	14.0	27.8	20.0	29.6	24.1	18.0	10.1
0.865	23.1	0.571	19.6	17.9	16.9	13.8	18.3	15.5	24.7	24.6	26.8	27.3	15.1	10.6
0.800	19.5	0.589	17.8	19.2	14.9	16.9	16.5	17.0	21.2	27.4	24.3	33.1	10.1	11.9
0.733	16.3	0.617	13.2	21.5	11.1	17.6	12.1	19.5	15.9	31.3	18.7	37.0	7.2	13.0
0.692	14.7	0.637	9.3	23.8	6.9	19.7	8.7	22.2	11.8	34.7	13.2	39.8	5.8	16.3
0.631	12.3	0.665	5.1	26.1	3.8	22.7	4.3	24.3	7.0	37.5	8.2	42.6	2.1	19.2

**Константы скорости  $k$  реакции полуацетализации и потенциалы полуволн  $E_{1/2(н.к.э.)}$  восстановления карбонильных соединений в метанол-бензольных буферных растворах (рН 4.0, Т 298.0 К)**

m	$\epsilon$	$\eta$	2-Фуральдегид		2-Тиенальдегид		Бензальдегид		n-Хлорбензальдегид		n-Бромбензальдегид		Ацетофенон	
			k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В	k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В	k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В	k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В	k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В	k, с <sup>-1</sup>	-E <sub>1/2</sub> , В
1.000	32.6	0.547	9.9	1.552	8.9	1.580	9.5	1.560	11.8	1.480	13.0	1.451	7.6	1.820
0.895	26.3	0.560	21.8	1.360	19.5	1.420	21.5	1.381	28.3	1.282	30.2	1.250	18.8	1.440
0.700	16.3	0.585	20.1	1.602	18.1	1.651	19.3	1.621	25.1	1.501	27.5	1.470	14.1	1.681
0.497	9.2	0.588	17.6	1.740	16.8	1.782	17.2	1.770	23.7	1.611	25.6	1.591	10.2	1.741
0.353	6.4	0.591	15.8	1.851	14.8	1.900	15.1	1.882	22.3	1.711	25.0	1.670	9.1	2.090

Результаты проведенного физико-химического анализа: отрицательные значения изменения мольного объема  $\Delta V$  и положительные отклонения плотности  $\Delta d$  от аддитивных величин - указывают на небольшое сжатие в системе метанол-диоксан, причиной которого обычно полагают [4] образование смешанных ассоциатов. Сравнительно малые величины  $\Delta d$  и  $\Delta V$  (менее 1% от абсолютных значений) и отсутствие четких максимумов на кривых состав-свойство указывают на то, что при концентрациях спирта в системе 0.08-0.98 мол.доли ( $1.0-24.74 \text{ мольл}^{-1}$ ) заметное взаимодействие метанол-диоксан не имеет места.

Это подтверждают и полученные нами спектры ПМР системы. Обнаружено, что диоксан сильнее «разрушает» ассоциаты метанола, чем более инертный растворитель  $\text{CCl}_4$ . Вместе с тем степень ассоциации спирта в широком интервале концентраций, включая его растворы с мол.долей 0.05, остается неизменной и равной 4 [5]. Очевидно, такое разрушение проявляется в изменении структуры тетрамеров, большинство которых находится в виде цепочечных неразветвленных ассоциатов [5]. Структурным превращениям ассоциатов метанола благоприятствует и склонность к конформационным превращениям самих молекул диоксана [5]. Указанные преобразования бинарного растворителя затрудняют протекание полуацетализации, весьма чувствительной к стерическим эффектам [3]. Наблюдаемое смещение сигнала ОН-группы спирта в область слабых полей в случае его бензольных растворов (0.25-0.90 мол.доли) обусловлено преимущественно анизотропией бензольного кольца [6].

Дальнейшее исследование состояния растворителей осуществляли с помощью ИК спектроскопии. При этом установлено, что в 1 м. растворе в  $\text{CCl}_4$  метанол находится преимущественно в ассоциированной форме: поглощение ОН-группы тетрамера характеризуется широкой полосой с максимумом  $3344 \text{ см}^{-1}$ . При последующем разбавлении раствора ( $0.1 \text{ моль л}^{-1}$ ) образуются главным образом димеры с  $\nu(\text{OH}) 3532 \text{ см}^{-1}$ , мономеры с  $\nu(\text{OH}) 3640 \text{ см}^{-1}$  начинают преобладать при концентрациях  $0.02 \text{ моль л}^{-1}$ . При сравнении частот валентных колебаний ОН-группы подтверждается ранее [6] обнаруженное яв-

ление, а именно: Н-связи тетрамеров более чем в два раза стабильнее, чем у димеров,  $\Delta\nu$  (ОН) соответственно 296 и 108  $\text{см}^{-1}$ .

Прибавление к спирту эквимольных количеств диоксана вызывает длинноволновое смещение полос поглощения ОН-группы ( $\text{см}^{-1}$ ): на 128 - у мономера, на 86 - у димера и на 56 - у тетрамера. Аналогичные изменения  $\nu$  (ОН) в эквимольной системе метанол-бензол достигают лишь 58, 26 и 18  $\text{см}^{-1}$ . В итоге образование смешанных ассоциатов происходит лишь в довольно разбавленных растворах, при этом межмолекулярная водородная связь в системе метанол-диоксан более прочная, чем метанол-бензольных средах.

Таким образом, в бинарных растворителях метанол-диоксан и метанол-бензол в широком интервале концентраций происходят различные структурные и ассоциативные превращения. Они в конечном итоге определяют состояние деполаризатора в растворе и прежде всего его полярографически активную концентрацию.

#### Литература:

1. Гультай В. П., Кривенко А. Г., Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в начале XXI века.– М.: Компания Спутник +, 2008. – 578 с.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. – 763 с.
3. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. – 275 с.
4. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. – 263 с.
5. Ельяшевич Б.И. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдитория, 2001. – 896 с.
6. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.