

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИМЕТИЛФОСФИТА СПИРТАМИ
ГВАЯЦИЛЬНОГО И ВЕРАТРИЛЬНОГО РЯДОВ

В. П. ВАСИЛЬЕВА, Г. Г. ЛЫХИНА

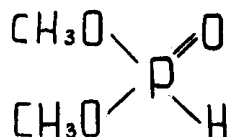
(Представлена объединенным научным семинаром
органических кафедр и лабораторий
химико-технологического факультета)

Известно, что реакция переэтерификации диалкилфосфатов легко осуществляется спиртами различного строения [1,2].

В литературе отсутствуют сведения о реакционной способности спиртов гваяцильного и вератрильного рядов в реакциях фосфорилирования диалкилфосфитами, а настоящая работа посвящена изучению реакции переэтерификации диметилфосфита вышеуказанными спиртами, выяснению реакционной способности ОН-групп ароматических спиртов в зависимости от природы заместителей в бензольном кольце и местоположения гидроксильной группы в боковой цепи.

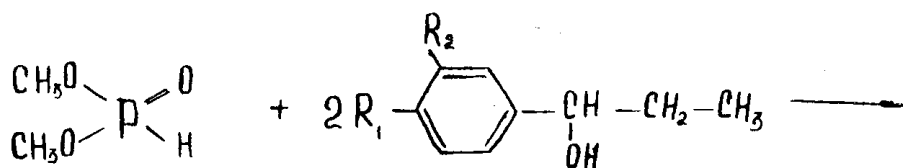
В качестве спиртов нами были выбраны соединения гваяцильного и вератрильного рядов, содержащие первичные и вторичные ОН-группы, а также фенилпропановые спирты. Последние были взяты с целью выяснения влияния заместителей, находящихся в бензольном кольце, на реакционную способность гидроксильных групп у α - и γ -углеродного атома боковой пропановой цепи.

Фосфорилирующим агентом являлся диметилфосфит:

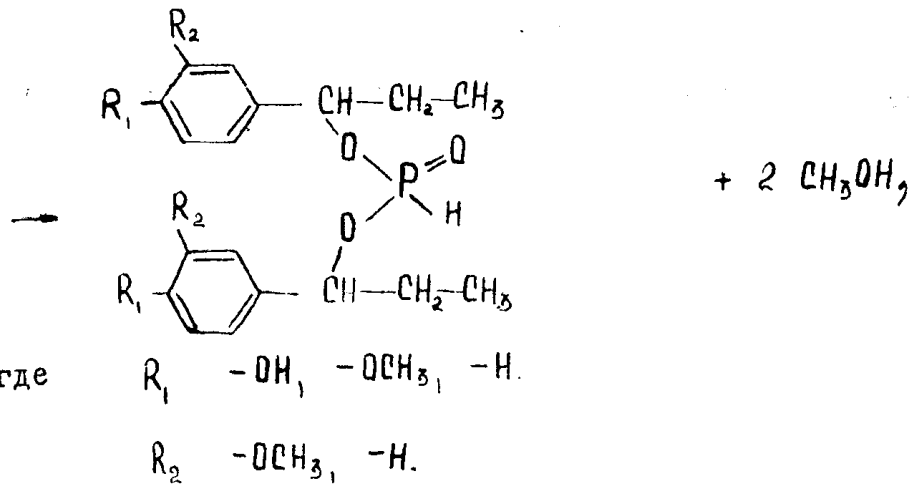


Изучение кинетики реакции фосфорилирования алифатических гидроксильных групп диметилфосфитом проводили без растворителя в атмосфере гелия, в отсутствие катализатора и в соотношении спирт: диметилфосфит, равном 3:1.

Реакция идет по схеме [2]:



(I)



Экспериментальная часть

В колбу Кляйзена, снабженную капилляром для пропускания гелия, помещался диметилфосфит (0,0125 моля) и ароматический спирт (0,0375 моля). Реакция проводилась при температурах 100, 115, 130°C в ультратермостате, где поддерживалась температура с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Образующийся при реакции метиловый спирт отгонялся током гелия и поглощался *n*-пропиловым спиртом. Приемник с *n*-пропиловым спиртом охлаждался льдом. Отбор проб проводили через определенные промежутки времени путем замены приемника. Количество образовавшегося по реакции (1) метилового спирта определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ХЛ-4, предварительно прокалброванном по серии эталонных растворов метилового спирта в *n*-пропиловом спирте в интервале концентраций $0,1 \div 1,0 \cdot 10^{-2}$ молей.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые выделения метилового спирта в реакции перэтерификации диметилфосфита ароматическими спиртами приведены на рис. 1 и 2.

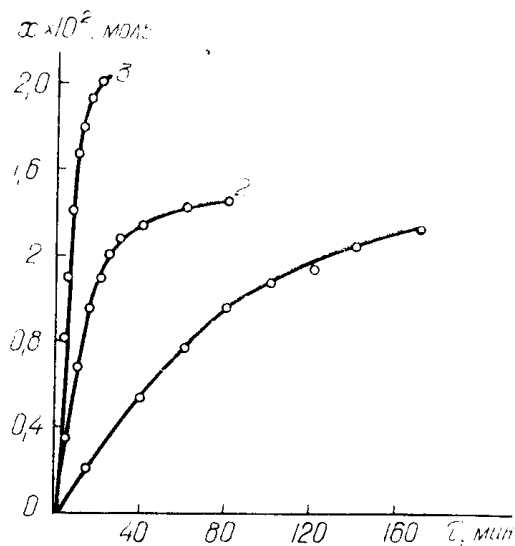


Рис. 1. Кинетические кривые выделения метилового спирта в реакции перэтерификации диметилфосфита 1-вератрил-1-пропанолом: 1 — при температуре 100° С, 2 — 115° С, 3 — 130° С.

Расчет констант скорости реакции проводили по уравнению реакции 2-го порядка [3]:

$$K_{\text{ср}} = \frac{2,3}{t(CO_1 - CO_2)} \lg \frac{CO_2(CO_1 - x)}{CO_1(CO_2 - x_2)} \text{ моль/мин}, \quad (2)$$

где

CO_1 — начальная концентрация спирта, моль;
 CO_2 — начальная концентрация диметилфосфита, моль;
 x — количество метилового спирта, образовавшееся в момент времени t , моль

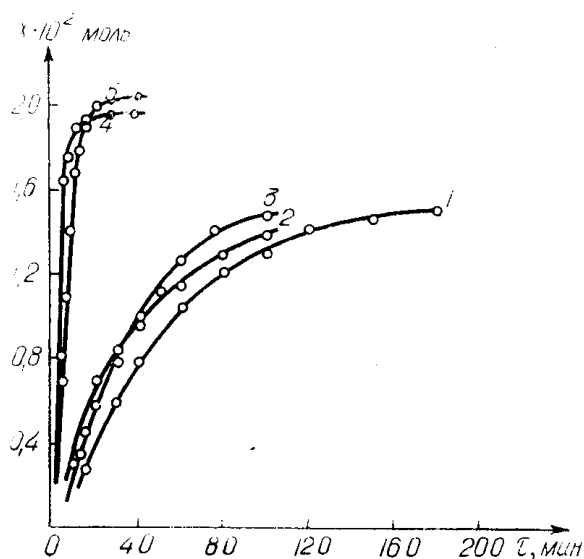


Рис. 2. Кинетические кривые выделения метилового спирта в реакции переэтерификации диметилфосфита ароматическими спиртами при температуре 130°С: 1. 1-вератрил-3-пропанол, 2. 1-фенил-1-пропанол, 3. 1-гваяцил-3-пропанол, 4. 1-гваяцил-1-пропанол, 5. 1-вератрил-1-пропанол.

Найденные константы скорости реакции переэтерификации диметилфосфита 1-вератрил-1-пропанолом оказались равными:

T 100°С	$K_{\text{ср}} = 0,875 \cdot 10^{-2}$ моль/мин,
T 115°С	$K_{\text{ср}} = 4,55 \cdot 10^{-2}$ моль/мин,
T 130°С	$K_{\text{ср}} = 20,3 \cdot 10^{-2}$ моль/мин.

Для сравнения реакционной способности алифатических ОН-групп ароматических спиртов была изучена кинетика реакции переэтерификации диметилфосфита 1-гваяцил-1-пропанолом, 1-гваяцил-3-пропанолом, 1-фенил-1-пропанолом при температуре 130°С. Константы скорости оказались равными: для 1-гваяцил-3-пропанола — $1,86 \cdot 10^{-2}$ моль/мин, для 1-фенил-1-пропанола — $1,85 \cdot 10^{-2}$ моль/мин.

Константу скорости для реакции с 1-гваяцил-1-пропанолом подсчитать не удалось, так как выделение метилового спирта шло очень бурно, и реакция практически завершалась через 5—7 минут. Применяемый метод исследования не позволял брать пробы через малые промежутки времени. Сравнение констант скоростей показывает, что скорость реакции зависит от природы заместителей в ароматическом ядре и от местоположения ОН-группы в боковой цепи. Известно, что переэтерификация диметилфосфита спиртами проходит тем быстрее, чем выше нуклеофильность атома кислорода в гидроксильной группе

[5], иными словами, чем выше основность спирта, тем больше его реакционная способность в этой реакции. Это подтверждается полученными результатами.

Найдено, что реакционная способность исследованных спиртов убывает в ряду: 1-гваяцил-1-пропанол > 1-вератрил-1-пропанол > 1-гваяцил-3-пропанол > 1-фенил-1-пропанол > 1-вератрил-3-пропанол. Причем гваяцильные производные несколько более реакционноспособны, чем соответствующие вератрильные производные, что согласуется с теоретическими предпосылками, основанными на том, что ОН-группа является в большей степени донором электронов, чем ОСН₃-группа [4, 5].

Установлено, что α-бензил-спиртовые группы в вератрильных и гваяцильных производных более реакционноспособны, чем первичные ОН-группы соответствующих соединений. Так, константа скорости реакции с 1-вератрил-1-пропанолом в 15 раз больше, чем с 1-вератрил-3-пропанолом.

Результаты исследования показали, что отсутствие заместителей в бензольном кольце дезактивирует ОН-группу, находящуюся в α-положении боковой пропановой цепи. Этим объясняется низкая реакционная способность фенил-пропиловых спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавина. ДАН СССР, 68, 859 (1949).
2. Б. А. Арбузов, Е. К. Юлдашева. ДАН СССР, 70, 231 (1950)
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., 1962.
4. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л., «Химия», 1968.
5. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. М., «Мир». 1965.