

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

82. КИНЕТИКА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ 9-МЕТИЛКАРБАЗОЛА

М.М.Сухорослова, В.П.Лопатинский, В.В.Бочкарев

(Представлена научно-методическим семинаром
органических кафедр и лабораторий)

Проводившееся нами ранее исследование ацетилирования 9-алкилкарбазолов в присутствии малых количеств катализаторов показало, что главными продуктами ацетилирования являются 3-ацетил-9-алкилкарбазолы [1]. Однако в качестве примесей при хроматографическом разделении на силикагеле (растворитель-хлороформ) получена смола, 3,6-диацетилкарбазол и два неизвестных вещества, инфракрасные спектры которых показали наличие карбонильных групп. Данные по хроматографическому разделению на силикагеле в тонких слоях продуктов ацетилирования 9-метилкарбазола уксусным ангидридом при 135°C в присутствии серной кислоты (молярное соотношение 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид : серная кислота = 1:20:1,17·10⁻³) и продолжительности 5 мин, приведены в табл. I.

Так как в продуктах реакции содержатся примеси смолы, 3,6-диацетил-9-метилкарбазола и двух неизвестных веществ, содержащих карбонильную группу, то в наших исследованиях мы рассчитывали концентрацию карбонильной группы, а не концентрацию 3-ацетил-9-метилкарбазола. Количественное определение карбонильной группы проводили методом оксимирования [2].

Обработка результатов проводилась интегральным методом. Было изучено ацетилирование 9-метилкарбазола в присутствии серной кислоты (табл. 2), хлорной (табл. 3) кислоты и перхлората магния (ангидрона) (табл. 4). При этом исследовалось влияние температуры, начальной концентрации 9-метилкарбазола и количества катализатора на выход карбонильных соединений. Результаты этих исследо-

ваний позволили определить порядок реакции по 9-метилкарбазолу (табл. 5), по катализатору (табл. 6), энергию активации и предэкспоненциальный множитель (табл. 7), а также вывести уравнения для скорости реакции и константы скорости (табл. 8).

Как видно из таблиц, истинный порядок реакций по 9-метилкарбазолу для всех трех катализаторов равен единице, временной же порядок реакции по 9-метилкарбазолу отличается от истинного и зависит от условий проведения процесса. Так, например, при проведении реакции ацетилирования в присутствии серной кислоты при различных температурах временной порядок реакции меняется от 2,8 при 100°C до 5,1 при 135°C; в присутствии хлорной кислоты от 1,7 при 60°C до 5,8 при 90°C.

Т а б л и ц а I
Хроматографическое разделение продуктов
ацетилирования 9-метилкарбазола

Вещества	R_f	$T_{пл.}$ °C	Содержание вещества в продукте реакции, %	Валентные колебания C=O группы, см ⁻¹
Вещество 6, смола	0	160-175	0,22	1666
Вещество 5, 3,6-ди- ацетил-9-метилкар- базол	0,05	196-197 ^ж	0,96	1651
Вещество 4, 3-аце- тил-9-метилкарба- зол	0,16	100-101 ^{жж}	43,1	1648
Вещество 3	0,32	масло	0,71	1678
Вещество 2, 9-метил- карбазол	0,70	85-87	55,0	-
Вещество I	0,80	79-81	0,01	жжж

^ж Приведена температура плавления после кристаллизации из бензола.

^{жж} Приведена температура плавления после кристаллизации из этанола.

^{жжж} Наличие карбонильной группы было определено по качественной реакции с раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

Т а б л и ц а 2

Ацетилирование 9-метилкарбазола в присутствии
серной кислоты

Время мин	Концентрация $=C=O$ группы (моль/л) при $T \pm 1^\circ C$ *			Концентрация $=C=O$ группы (моль/л) при $115 \pm 1^\circ C$ и молярном соотношении 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид : H_2SO_4			
	I35	II5	IOO	Q8 : 20: $1,17 \cdot 10^{-3}$	LI8:20: $1,17 \cdot 10^{-3}$	I:20: $1,17 \cdot 10^{-3}$	I:20:2: $1,17 \cdot 10^{-3}$
0,25	0,070	-	-	-	-	-	-
0,5	0,100	0,040	0,014	0,028	0,062	0,028	0,05
0,75	0,123	-	-	-	-	-	-
I	0,140	0,064	0,027	0,054	0,082	0,048	0,085
I,5	0,150	0,085	0,034	0,065	0,100	0,063	0,103
2	0,163	0,103	0,043	0,080	0,125	0,073	0,121
3	0,168	0,116	0,055	0,100	0,136	0,090	0,135
5	0,159	0,133	0,070	0,115	0,146	0,111	0,150
7	-	-	-	0,128	0,154	-	-
10	-	-	-	0,140	0,164	-	-

* Молярное соотношение реагентов : 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид : серная кислота = $1:20:1,17 \cdot 10^{-3}$.

Т а б л и ц а 3

Ацетилирование 9-метилкарбазола в присутствии
хлорной кислоты

Время, мин	Концентрация $=C=O$ группы (моль/л) при $T^\circ C (\pm 0,1)^*$				Концентрация $=C=O$ группы (моль/л) при $82 \pm 0,1^\circ C$ и молярном соотношении 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид: $HClO_4$			
	90	82	70	60	$1,2:10:1,17 \cdot 10^{-3}$	$Q8:10:1,17 \cdot 10^{-3}$	$1:10:0,8 \cdot 10^{-3}$	$1:10:1,5 \cdot 10^{-3}$
20сек	0,130	-	-	-	-	-	-	-
0,5	0,162	0,092	0,043	0,018	0,095	0,061	0,066	0,087
0,75	0,185	-	-	-	-	-	-	-
I	0,198	0,109	0,067	0,029	0,127	0,092	0,098	0,121
I,5	0,210	0,125	0,084	0,041	0,134	0,111	0,112	0,138
2	0,218	0,138	0,098	0,051	0,153	0,114	0,124	0,150

3	0,209	0,145	0,110	0,063	0,161	0,127	0,134	0,160
5	0,199	0,160	0,125	0,073	0,171	0,153	0,149	0,166
7	0,193	0,163	0,135	0,088	0,181	0,160	-	-
10	0,190	0,180	0,139	0,099	0,190	0,166	-	-

Ж Молярное соотношение реагентов:

9-метилкарбазол : уксусный ангидрид : $\text{HClO}_4 =$
 $1:10:1,17 \cdot 10^{-3}$.

Т а б л и ц а 4

ацетилирование 9-метилкарбазола в присутствии
ангидрона.

Время, мин.	Концентрация $\text{C}=\text{O}$ группы (моль/л) при молярном соотношении 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид:перхлорат магния $1:10:3,98 \cdot 10^{-3}$ и $T \pm 0,1^\circ\text{C}$				Концентрация $\text{C}=\text{O}$ группы (моль/л) при $90 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и молярном соотношении 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид: перхлорат магния			
	99	90	80	70	$1,2:10:$ $3,98 \cdot 10^{-3}$	$0,8:10:$ $3,98 \cdot 10^{-3}$	$1:10:$ $5 \cdot 10^{-3}$	$1:10:$ $3 \cdot 10^{-3}$
0,5	0,021	-	-	-	-	-	-	-
1	0,069	0,012	0,030	0,008	0,016	0,008	0,019	0,008
1,5	0,106	-	0,040	-	-	-	-	-
2	0,124	0,060	0,060	0,022	0,074	0,046	0,073	0,049
3	0,159	0,098	0,080	0,035	0,127	0,084	0,117	0,092
5	0,209	0,163	0,100	0,055	0,190	0,142	0,180	0,152
7	0,235	0,205	0,123	-	0,226	0,170	0,223	0,198
8	-	-	-	0,082	-	-	-	-
10	-	0,238	0,144	-	0,264	0,214	0,254	0,223
12	-	-	-	0,108	-	-	-	-
13	-	-	0,152	-	-	-	-	-
15	-	-	0,183	-	-	-	-	-
17,5	-	-	-	0,130	-	-	-	-
22	-	-	-	0,150	-	-	-	-

Т а б л и ц а 5
Кинетические данные реакции ацетилирования 9-метил-
карбазола уксусным ангидридом

Катализатор	T°C	Началь- ная кон- центра- ция 9- метил- карбазола, моль/л	Скорость реакции, моль/л·сек	Временной порядок по 9-ме- тилкарба- золу	Истинный порядок по 9-ме- тилкарба- золу
Перхлорат магния	90	0,749 0,909 1,06	$0,909 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ $1,28 \cdot 10^{-3}$	1,41 1,5 1,56	1,0
Хлорная кислота	82	0,749 0,909 1,06	$3,43 \cdot 10^{-3}$ $4,28 \cdot 10^{-3}$ $5,00 \cdot 10^{-3}$	4,67 4,70 4,75	1,0
Серная кислота	115	0,349 0,490 0,579	$1,36 \cdot 10^{-3}$ $1,72 \cdot 10^{-3}$ $2,00 \cdot 10^{-3}$	3,8 4,2 4,5	1,0

Таблица 6

Катализатор	T°C	Концентрация катализатора, моль/л	Скорость реакции, моль/л	Временной порядок реакции по 9-ме- тилкарба- золу	Истинный порядок реакции по катализатору
Серная кислота	115	$0,245 \cdot 10^{-3}$ $0,574 \cdot 10^{-3}$ $0,980 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$ $1,72 \cdot 10^{-3}$ $2,08 \cdot 10^{-3}$	3,5 4,2 4,6	0,35
Хлорная кислота	82	$0,728 \cdot 10^{-3}$ $1,063 \cdot 10^{-3}$ $1,363 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$ $4,28 \cdot 10^{-3}$ $4,62 \cdot 10^{-3}$	4,68 4,70 4,72	0,3
Перхлорат магния	90	$2,73 \cdot 10^{-3}$ $3,62 \cdot 10^{-3}$ $4,55 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ $1,18 \cdot 10^{-3}$	1,48 1,50 1,53	0,3

Т а б л и ц а 7

Кинетические данные реакции ацетилирования
9-метилкарбазола уксусным ангидридом

Катализатор	T, °C	Константа скорости реакции, $\frac{\text{л} \cdot \text{моль}}{\text{сек}}$	Временной порядок по 9-метил- карбазолу	Энергия актива- ции, кал/моль	Предэкспонен- циальный множитель
Серная кислота	110	$1,48 \cdot 10^{-2}$	2,8	23100	$4,88 \cdot 10^{II}$
	115	$4,78 \cdot 10^{-2}$	4,2		
	135	0,214	5,1		
Хлорная кислота	60	$5,8 \cdot 10^{-3}$	1,7	20100	$1,08 \cdot 10^{II}$
	70	$1,65 \cdot 10^{-2}$	3,5		
	82	$3,68 \cdot 10^{-2}$	4,70		
	90	$7,16 \cdot 10^{-2}$	5,80		
Перхлорат магния	70	$1,35 \cdot 10^{-3}$	1,0	22000	$1,26 \cdot 10^{II}$
	80	$3,42 \cdot 10^{-3}$	1,3		
	90	$6,55 \cdot 10^{-3}$	1,5		
	99	$1,535 \cdot 10^{-2}$	1,6		

Т а б л и ц а 8

Катализатор	Уравнение для скорости реакции	Уравнение для константы скорости
Серная кислота	$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{9-МК} \cdot C^{0,35}$	$k = 4,88 \cdot 10^{II} e^{-\frac{23100}{RT}}$
Хлорная кислота	$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{9-МК} \cdot C^{0,3}$	$k = 1,08 \cdot 10^{II} e^{-\frac{20100}{RT}}$
Перхлорат магния	$\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{9-МК} \cdot C^{0,3}$	$k = 1,26 \cdot 10^{II} e^{-\frac{22000}{RT}}$

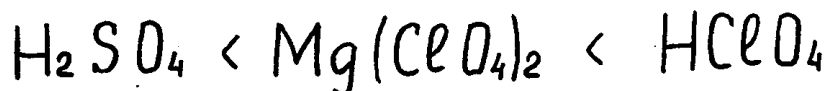
в присутствии перхлората магния от 1,0 при 70°C до 1,6 при 99°C (табл. 7). На величину временного порядка реакции влияет количество катализатора (табл. 6), а также начальная концентрация 9-метил-

карбазола (табл. 5).

Несоответствие истинного порядка реакции по 9-метилкарбазолу с временным можно объяснить протеканием вторичных процессов с участием исходного 9-метилкарбазола.

Протекание вторичных процессов при ацетилировании 9-метилкарбазола подтверждается образованием смолообразных продуктов, причем в присутствии серной и хлорной кислот смолообразование наблюдается в большей степени, чем при использовании в качестве катализатора перхлората магния. Это согласуется с тем фактом, что при использовании в качестве катализатора перхлората магния временной порядок по 9-метилкарбазолу получен более низким, чем при использовании в качестве катализаторов серной и хлорной кислот.

Принимая энергию активации за меру активности катализатора, исследуемые катализаторы можно расположить в ряд по возрастанию каталитической активности.



Этот ряд отличается от ряда, полученного в предыдущем нашем сообщении [I], где активность катализаторов сравнивалась по выходу карбонильных соединений, полученных в одинаковых условиях ацетилирования. Хлорная кислота при этом показала меньшую активность вследствие протекания побочных процессов конденсации карбонильных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика ацетилирования 9-метилкарбазола уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты, хлорной кислоты и перхлората магния.

2. Получены уравнения для скорости реакции и константы скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М.Сухорослова, В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина, Т.Д.Пирогова. Известия ТПИ. Т. 250, в печати.

2. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II, М., Госхимиздат, 1963.