

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ КУ-2

### II. О СКОРОСТЯХ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>

М. Б. ОРДЯН, Я. Т. ЭЙДУС, Р. Х. БОСТАНДЖЯН и А. Е. АКОПЯН

Проведен гидролиз эфиров уксусной кислоты и предельных спиртов C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub> в присутствии КУ-2, при температуре 35—50°. Установлено, что скорость гидролиза эфиров уменьшается с увеличением спиртового радикала; из изомерных эфиров наиболее быстро гидролизуются эфиры нормального строения. Кажущаяся энергия активации реакции составляет 140 ккал/мол.

Ранее [1] нами была исследована кинетика гидролиза метиловых эфиров насыщенных карбоновых кислот разного молекулярного веса и строения (уксусной, масляной, валериановой, триметилуксусной и α,α-диметилмасляной) в присутствии катионита КУ-2 в качестве катализатора при температуре 50°. Было показано, что наиболее легко гидролизуются эфиры кислот нормального строения; разветвление в углеродной цепи, даже отдаленное от карбметоксильной группы, приводит к резкому замедлению реакции.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния числа атомов углерода в алькильной (спиртовой) группе и ее строения на константу скорости гидролиза сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии катионита (КУ-2) (H-форма) при температуре 35, 40, 45 и 50°.

#### Экспериментальная часть

Изучена реакция гидролиза метилового, этилового, пропилового, изопропилового *n*-бутилового, изобутилового, *n*-амилового и изоамилового эфиров уксусной кислоты.

Методика проведения опытов и обработка результатов оставались прежними. Опыты проводились в присутствии 15% (от веса всей реакционной смеси) КУ-2 (H-форма) при весовом отношении количеств сложного эфира и воды 2:1. Скорость реакции определяли титрованием 0,1 н. раствором едкого натра 1 мл пробы, отбираемой через определенные промежутки времени и разбавляемой дистиллированной водой. Сложные эфиры были синтезированы из соответствующих спиртов и уксусной кислоты в присутствии КУ-2 (H-форма). Их физические константы совпали с литературными данными.

Результаты изучения кинетики гидролиза синтезированных эфиров приведены в таблицах 1—8. Приняты следующие обозначения:  $a$  и  $b$  — начальные концентрации (в г-мол/л) воды и сложного эфира в реакционной смеси,  $t$  — время от начала реакции в минутах,  $x$  — количество образовавшейся карбоновой кислоты за время  $t$  (в г-мол/л),  $k$  — константа скорости (мол·литр<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>), вычисленная из уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) - k'x^2 \quad (1)$$

где  $k'$  — константа скорости обратной реакции.

Таблица 1 Метилловый эфир $a=17,25; b=8,39$			Таблица 2 Этиловый эфир $a=17,25; b=7,07$			Таблица 3 Пропиловый эфир $a=17,05; b=6,01$		
$t \cdot 10^{-1}$	$X$	$K \cdot 10^4$	$t \cdot 10^{-1}$	$X$	$K \cdot 10^4$	$t \cdot 10^{-1}$	$X$	$K \cdot 10^4$
35°			35°			35°		
12	1,16	0,760	12	0,86	0,644	60	0,99	0,180
18	1,70	0,766	18	1,44	0,648	120	1,84	0,191
30	2,55	0,762	36	2,20	0,645	180	2,52	0,193
36	2,91	0,754	66	3,37	0,639	240	3,97	0,185
48	3,70	0,758	78	3,72	0,635	300	3,41	0,186
54	3,70	—	84	3,72	—	336	3,41	—
Ср. 0,760			Ср. 0,642			Ср. 0,187		
40°			40°			40°		
6	0,85	1,110	12	1,09	0,847	60	1,70	0,343
12	1,55	1,065	24	1,99	0,854	120	2,82	0,340
18	2,32	1,160	36	2,74	0,861	132	3,32	0,340
24	2,88	1,158	48	3,31	0,856	168	3,45	—
30	3,21	1,070	60	3,77	0,852	174	3,44	Ср. 0,341
36	3,53	1,066	72	3,77	—	45°		
42	3,53	—	Ср. 0,854			30	1,03	0,380
Ср. 1,105			45°			60	1,84	0,379
45°			6	0,83	1,275	90	2,47	0,374
6	1,16	1,491	12	1,55	1,280	108	2,80	0,375
12	2,14	1,528	24	2,72	1,284	120	2,96	0,377
18	2,89	1,501	30	3,16	1,278	150	3,45	—
24	3,55	1,485	36	3,55	—	162	3,46	Ср. 0,377
30	3,55	—	42	3,54	Ср. 1,278	50°*		
Ср. 1,500			50°*			21	1,27	0,690
50°*			6	1,11	1,718	45	2,31	0,688
6	1,60	2,215	12	2,00	1,715	57	2,77	0,680
12	2,84	2,270	18	2,69	1,690	69	3,08	0,685
18	3,53	2,060	24	3,31	1,715	75	3,26	0,685
24	3,53	—	30	3,74	1,670	78	3,44	—
Ср. 2,192			36	3,74	—	90	3,44	Ср. 0,685
* $a=16,6; b=8,4.$			Ср. 1,701			* $a=17,01; b=6,02.$		

\*  $a=17,25; b=7,05.$

\*  $a=17,01; b=6,02.$

Разделив уравнение (1) на  $K$

$$\frac{dx}{dt \cdot k} = (a - b)(b - x) - \frac{k'}{k} x^2 \quad (2)$$

(по  $\frac{k'}{k} = \frac{1}{k} = K'$ , где  $K'$  — константа равновесия реакции), получим

$$\frac{dx}{dt \cdot k} = (a - x)(b - x) - K'x^2. \quad (3)$$

После интегрирования константа  $K$  принимает выражение:

$$K = \frac{2,303}{t \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \lg \left\{ \left[ \frac{-2(1-K')x + a + b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}}{2(1-K')x - a - b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \right] \cdot \left[ \frac{-a - b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}}{a + b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \right] \right\}. \quad (4)$$

Таблица 4

Изопропиловый эфир  
 $a=16,9; b=5,96$

$t \cdot 10^{-1}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
60	0,76	0,138
120	1,46	0,145
180	1,99	0,142
240	2,38	0,136
300	2,82	0,146
	Ср. 0,140	
	40°	
60	1,17	0,222
120	2,11	0,231
180	2,76	0,224
240	3,32	0,227
289	3,42	0,222
300	3,42	—
	Ср. 0,225	
	45°	
30	0,77	0,281
60	1,46	0,289
90	1,99	0,286
120	2,46	0,285
172	3,04	0,275
196	3,36	0,282
210	3,36	—
	Ср. 0,283	
	50°*	
30	1,20	0,452
60	2,13	0,459
90	2,83	0,455
120	3,39	0,457
132	3,56	0,452
144	3,56	—
	Ср. 0,455	

\*  $a=17,12; b=6,00$ .

Таблица 5

n-Бутиловый эфир  
 $a=17,00; b=5,248$

$t \cdot 10^{-2}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
6	0,21	0,036
12	0,38	0,036
18	0,54	0,035
24	0,70	0,035
30	0,87	0,036
	Ср. 0,036	
	40°	
6	0,34	0,065
12	0,65	0,065
18	0,93	0,065
24	1,23	0,065
30	1,43	0,065
	Ср. 0,065	
	45°	
6	0,39	0,073
12	0,71	0,073
18	1,02	0,073
24	1,31	0,072
20	1,56	0,072
	Ср. 0,073	
	50°*	
6	0,63	0,131
12	1,19	0,131
18	1,61	0,131
24	2,08	0,135
30	2,39	0,132
	Ср. 0,132	

\*  $a=16,85; b=5,22$ .

Таблица 6

Изобутиловый эфир  
 $a=16,85; b=5,22$

$t \cdot 10^{-2}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
6	0,18	0,032
12	0,33	0,032
18	0,46	0,031
24	0,60	0,031
30	0,75	0,031
	Ср. 0,031	
	40°	
6	0,30	0,057
12	0,56	0,057
18	0,81	0,057
24	1,03	0,056
30	1,25	0,056
	Ср. 0,057	
	45°	
6	0,34	0,064
12	0,63	0,065
18	0,90	0,064
24	1,14	0,064
30	1,39	0,064
	Ср. 0,064	
	50°*	
6	0,58	0,116
12	1,07	0,114
18	1,55	0,118
24	1,85	0,112
30	2,28	0,120
	Ср. 0,116	

\*  $a=17,02; b=5,26$ .

В тех случаях, когда скорость гидролиза эфиров (n-бутиловый, изобутиловый, n-амиловый и изоамиловый) была очень мала, и в те.

Таблица 7 n-Амилловый эфир a=16,96; b=4,69			Таблица 8 Изоамилловый эфир a=16,92; b=4,68			Таблица 9		
t · 10 <sup>-2</sup>	X	K · 10 <sup>4</sup>	t · 10 <sup>-2</sup>	X	K · 10 <sup>4</sup>	Эфиры уксусной кислоты	Температура в °C	K · 10 <sup>4</sup>
	35°			35°		Метилловый	35	0,760
6	0,12	0,026	6	0,11	0,021	·	40	1,105
12	0,23	0,026	12	0,21	0,021	·	45	1,500
18	0,36	0,026	18	0,31	0,022	·	50	2,182
24	0,55	0,025	24	0,39	0,021	Этиловый	35	0,642
30	0,62	0,026	30	0,40	0,022	·	40	0,854
		Ср. 0,026			Ср. 0,021	·	45	1,278
	40°			40°		·	50	1,701
6	0,22	0,047	6	0,15	0,032	n-Пропилловый	35	0,187
12	0,42	0,047	12	0,29	0,032	·	40	0,341
18	0,62	0,047	18	0,45	0,031	·	45	0,377
24	0,80	0,047	24	0,55	0,032	·	50	0,685
30	0,98	0,047	30	0,69	0,032	Изопропилловый	35	0,140
		Ср. 0,047			Ср. 0,032	·	40	0,225
	45°			45°		·	45	0,283
6	0,25	0,054	6	0,22	0,044	·	50	0,455
12	0,48	0,054	12	0,45	0,044	n-Бутиловый	35	0,036
18	0,69	0,053	18	0,58	0,045	·	40	0,065
24	0,90	0,054	24	0,75	0,044	·	45	0,073
30	1,08	0,053	30	0,90	0,043	·	50	0,132
		Ср. 0,054			Ср. 0,044	Изобутиловый	35	0,032
	50°*			50°*		·	40	0,057
6	0,43	0,096	6	0,30	0,065	·	45	0,064
12	0,81	0,096	12	0,58	0,065	·	50	0,116
18	1,15	0,096	18	0,83	0,065	·		
24	1,45	0,096	24	0,01	0,065	n-Амилловый	35	0,026
30	1,72	0,096	30	0,28	0,065	·	40	0,047
		Ср. 0,096			Ср. 0,065	·	45	0,054
						·	50	0,096
						Изоамилловый	35	0,021
						·	40	0,032
						·	45	0,044
						·	50	0,066

\* a = 16,92; b = 4,67.

\* a = 16,96; b = 4,62.

чение 50-ти часов равновесие не достигалось,  $K$  определялась по начальной скорости, путем графического дифференцирования кинетической кривой. Угловый коэффициент касательной к кинетической кривой ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) равен скорости реакции  $W$

$$\operatorname{tg} \alpha = W \quad (5)$$

В начале реакции скорость обратной реакции ничтожна и  $W$  можно выразить уравнением

$$W = K(a)_0(b)_0 = K \cdot ab \quad (6)$$

откуда

$$K = \frac{W}{a \cdot b} \quad (7)$$

В таблице 9 сведены константы скорости гидролиза всех исследованных эфиров.

Таким образом, с увеличением числа атомов углерода алкильных (спиртовых) групп скорость гидролиза эфиров уменьшается.

Из эфиров, содержащих изомерные алкильные (спиртовые) радикалы, с большей скоростью гидролизировались эфиры, содержащие нормальный алкил; отношение  $K$ , для  $n$ -пропилового и изопропилового эфиров составляло 1,5,  $n$ -бутилового и изобутилового—1,1 и  $n$ -амилового и изоамилового—1,45.

Полученные результаты позволяют также судить о зависимости скорости гидролиза сложных эфиров уксусной кислоты от температуры. Температурные коэффициенты реакции  $K_{45}/K_{35}$  и  $K_{50}/K_{40}$  равны 2.

Значение кажущейся энергии активации гидролиза для всех эфиров одинаково и составляет  $\sim 14$  ккал/мол.

Ереванский отдел научно-исследовательского  
института полимерных пластмасс

Поступило 10 VI 1967

### КУ-2 ԿԱՏԻՈՆԻՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

II.  $C_1-C_5$  շԱԳԵՑԱԾ ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ՔԱՑԱՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ  
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Յ. Ս. ԷՅԴՈՍ, Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆՋՅԱՆ և Հ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

### Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է КУ-2 կատիոնիտի ներկայությամբ մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, իզոպրոպիլ-, Գ-բուտիլ-, իզոբուտիլ-, Գ-ամիլ-, և իզոամիլացետատների հիդրոլիզի կինետիկան  $35-50^\circ\text{C}$ -ում:

Ցույց է տրված, որ սպիրտալին ռադիկալում, ածխածնի ատոմների թվի մեծացումով հիդրոլիզի արագության հաստատունը նվազում է: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները: Ռեակցիայի թվացող ակտիվացման էներգիան կազմում է  $\sim 140$  կկալ/գ-մոլ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 632 (1966).