

УДК 541.124

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИИИ

© 2022 г. Б. Я. Стуль<sup>а,\*</sup><sup>а</sup>ФГУП НИИ “Синтез”, Москва, Россия

\*e-mail: b.st@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Исследована кинетика реакции оксиэтилирования спиртов. Установлено, что константа скорости реакции оксиэтилирования бутилцеллозоля, рассчитанная исходя из константы скорости реакции оксиэтилирования *n*-бутанола, отнесенной к концентрации спиртовых ассоциатов, совпадает с экспериментально найденной константой. Обнаружен структурный переход в жидком метаноле при 107.5°C. Показано, что в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает линейный спиртовой цепочечный ассоциат, состоящий, в среднем, из *n* молекул спирта. При исследовании кинетики данной реакции определены параметр ассоциации спирта, его температурная зависимость и поведение в различных растворителях.

*Ключевые слова:* оксиэтилирование спиртов, кинетика, ассоциации

DOI: 10.31857/S0044453722070305

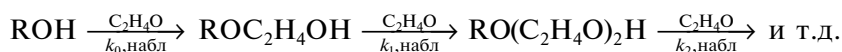
Ранее нами [1–4] была исследована кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. Получающиеся при таком подходе, наряду с кинетическими параметрами, параметры ассоциации спиртов представляют самостоятельный интерес.

Цель настоящей работы – попытка обобщить полученные результаты и представить но-

вый метод определения параметров ассоциации спиртов.

### ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Реакция оксиэтилирования спиртов может быть представлена следующей схемой:



Это необратимая (скорость обратной реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью прямой реакции), последовательная реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае рассматривается, в основном, первая стадия реакции, характеризующая константой скорости  $k_{0,\text{набл}}$ .

Кинетика этой реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в работе [5], в которой показано, что в условиях основного катализа, когда реакция проводится в избытке спирта, на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям оксида этилена (ОЭ) и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдается, а выявляется непонятная сложная зависимость от концентрации спирта.

Предполагается [5], что отклонения от кинетики первого порядка по концентрации спирта, связанные с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Ранее нами была изучена кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава  $\text{C}_4$ – $\text{C}_7$  [1],  $\text{C}_{10}$  [2],  $\text{C}_1$  [3] и  $\text{C}_2$ – $\text{C}_3$  [4]. При этом было отмечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции. Для проточного реактора смешения указанное уравнение имеет вид

$$W = (C_0^o - C_0)/\tau = k_{0,\text{набл}} C_K C_0 (C_c^o - n C_1), \quad (1)$$

где  $W$  – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ;  $C_0^o$  и  $C_0$  – концентрации ОЭ в исходной

**Таблица 1.** Константы скорости и значения параметра  $n$ , полученные в реакторах вытеснения и смешения (в скобках) для  $n$ -бутанола

$t, ^\circ\text{C}$	100	150
$k_{0,\text{набл}} \times 10^3, \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2} \text{ с}$	7.18 (8.13)	29.3 (30.2)
$n$	17 (16.5)	11 (10.8)

смеси и в реакторе соответственно;  $\tau$  – время пребывания реакционной смеси в реакторе;  $k_{0,\text{набл}}$  – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции;  $C_k$  и  $C_1$  – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно;  $C_c^\circ$  – концентрация спирта в исходной смеси;  $n$  – константа, зависящая от температуры и от концентрации спирта, которая в дальнейшем будет интерпретирована как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий, для которых выполняется условие  $C_c^\circ > nC_1$ . При  $n = 1$  уравнение (1) обращается в уравнение первого порядка по концентрации спирта. В реакторе смешения проводилась серия как минимум из четырех экспериментов. Статистическая обработка экспериментальных данных заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбиралось такое значение параметра  $n$ , при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, т.е. находился минимум функции  $F$ :

$$F = \sum_{i=1}^N (k_{0,\text{набл},i} - k_{0,\text{набл},i} k_{0,\text{набл},\text{ср}})^2, \quad (2)$$

где  $k_{0,\text{набл},i}$  – наблюдаемая константа скорости, полученная в  $i$ -м эксперименте данной реакционной серии при заданном значении  $n$ ;  $k_{0,\text{набл},\text{ср}}$  – среднеарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении  $n$ ;  $i$  – индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до  $N$ ;  $N$  – количество экспериментов в реакционной серии. Далее во всех случаях будут представлены значения  $n$ , при которых функция  $F$  имеет минимум, и, следовательно, среднеквадратичный разброс констант относительно среднего значения минимален.

Для проточного реактора идеального вытеснения наиболее удобной для интегрирования формой этого уравнения будет следующая:

$$W = dC_0/d\tau = k_{0,\text{набл}} C_0 C_k (nC_0 + \Delta), \quad (3)$$

где  $\Delta = C_c^\circ - nC_0^\circ$ . Аналитическое решение уравнения (3) для целочисленных значений  $n$  имеет вид

$$\ln\{(nC_0 + \Delta)/C_0\} - \ln\{(nC_0^\circ + \Delta)/C_0^\circ\} = k_{0,\text{набл}} C_k \tau. \quad (4)$$

Спрямление кинетических кривых должно происходить в координатах  $\ln\{(nC_0 + \Delta)/C_0\} - \tau$  и оно действительно происходит [1], после чего могут быть найдены значения  $k_{0,\text{набл}}$  и  $n$ . В этом реакторе достаточно одного эксперимента, чтобы определить  $n$  и  $k_{0,\text{набл}}$ .

Для окончательной идентификации уравнения необходимо было провести эксперименты в реакторах вытеснения и смешения на каком-нибудь одном спирте. Это было сделано при двух температурах на бутаноле-1 (см. ниже). Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, результаты, полученные в реакторах смешения и вытеснения, в трех из четырех случаев практически совпадают, а в одном случае находятся в пределах погрешности измерений. Это совпадение служит веским аргументом в пользу того, что уравнение (1) адекватно описывает кинетику данной реакции. Но оно обладает существенным недостатком – параметр  $n$  по существу является подгоночным. Для того чтобы придать физический смысл параметру  $n$  и уравнению, необходимо выполнить следующие допущения [1–4]:

1) молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул, равным  $n$ ;

2) из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой, не участвует в образовании водородной связи;

3) образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и, обладая более низкой реакционной способностью, как бы “запирает” этот ассоциат и фактически превращает его в отдельную молекулу.

Пункты 1 и 2 не встречают особых возражений и являются общепринятыми, возражения касаются пункта 3. Он меняет стехиометрию данной реакции. В соответствии с пунктом 3, в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из  $n$  молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции  $(n - 1)$  молекул спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейшей реакции. Таким образом, в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат. В связи с этим встает вопрос о времени жизни этого ассоциата, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает  $10^{-11}$  с. В работе [6] с использованием мас-

спектрометрии экспериментально показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ , где  $n = 5-20$  имеют время жизни порядка  $10^{-4}-10^{-5}$  с. При переходе к жидкой фазе, вследствие клеточного эффекта, время жизни ассоциата должно увеличиться на 1 порядок и быть не менее  $10^{-3}$  с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом это возражение снимается.

Далее в п. 3 указывается, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как это может быть? Если время жизни водородной связи  $10^{-11}$  с, а время жизни ассоциата  $10^{-3}$  с, то за это время происходит огромное количество разрывов и образований водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как этой, так и любой другой соседней цепочки. Но это относится к спиртам, молекулы которых склонны в среднем к образованию двух межмолекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [7], молекулы моноэфиров этиленгликоля, в отличие от спиртов, склонны к образованию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом, молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать её. Следовательно, и это возражение снимается.

В п. 3 также указывается, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций отношение  $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} \approx 2.2$  [8]. Такой же результат получается и у нас, если пользоваться следующим уравнением:

$$k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = C_c C_2 / C_1 (C_1 + C_2). \quad (5)$$

Но уравнение (5) не учитывает ассоциацию и принятые допущения. При их учете в знаменатель этого уравнения необходимо ввести множитель  $n$ , что делает отношение констант пренебрежимо меньшим по сравнению с единицей. Таким образом и это возражение снимается.

Необходимо отметить ещё одну особенность уравнения (1). С правой частью уравнения (1) можно провести тождественные преобразования, поделив и умножив её на  $n$ . В результате получим уравнение:

$$W = (C_0^\circ - C_0) / \tau = k_{0,\text{набл}} n C_c C_0 (C_c^\circ / n - C_1). \quad (6)$$

Выражение в скобках в правой части полученного уравнения соответствует первому порядку по концентрации не прореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели,  $C_c^\circ / n$  – концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси;  $C_1$  – концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение  $(k_{0,\text{набл}} n)$  – константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. Следовательно, можно написать

$$W = k_{0,\text{набл}} n C_c C_0 C_{\text{acc}}, \quad (7)$$

где  $C_{\text{acc}}$  – концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

В соответствии с уравнением (7), одно из основных понятий физико-химической кинетики – первый порядок – сохраняется, но применять его следует не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), т.е. данное уравнение не выходит за рамки классических физико-химических представлений.

Таким образом, кинетика реакции оксиэтилирования спиртов описывается уравнением (1), в которое в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы входит концентрация спиртовых ассоциатов. Это дает возможность, исследуя кинетику этих реакций, находить параметры ассоциации спиртов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались коммерческие спирты  $C_1-C_7$ ,  $C_{10}$ , а также бутиловый эфир моноэтиленгликоля (бутилцеллозольв). Спирты сушились по известным методикам с помощью прокаленных цеолитов, сульфата натрия, оксида кальция и др. Использовался абсолютный этанол. Содержание воды во всех спиртах не превышало 0.2 мас. %. Содержание основного вещества во всех спиртах было не менее 99 мас. %. В качестве катализатора использовался алкоксид натрия соответствующего спирта.

Кинетика реакции оксиэтилирования исследовалась в проточных реакторах смешения и вытеснения. Реактор вытеснения описан в [1]. Подавляющее большинство экспериментов выполнялось в реакторе смешения. Исследования велись в интервале температур 60–180, чаще 80–150°C при давлении 1.4 МПа. Реактор смешения представлял из себя полый цилиндрический аппарат объёмом 15 см<sup>3</sup>, выполненный из титана, снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термометра и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционная смесь охлаждалась с помощью водяного холодильника

**Таблица 2.** Экспериментальные результаты по оксиэтилированию *n*-бутилового спирта в реакторе смешения (в опытах 1–4:  $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{к}} = 1.43 \times 10^{-2}$  моль/л; в опытах 5–8:  $t = 150^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{к}} = 3.7 \times 10^{-3}$  моль/л)

№ опыта	$\tau$ , мин	Концентрация, моль/л							$k_{0,\text{набл}} \times 10^3$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с) при	
		$C_0^\circ$	$C_o$	$C_c^\circ$	$C_c$	$C_1^\circ$	$C_1$	$C_2$	$n = 1$	$n = 16.5$
1	18.5	0.885	0.549	9.47	9.16		0.294	0.018	4.21	8.35
2	18.5	0.885	0.586	9.38	9.10	0.085	0.334	0.024	3.53	8.31
3	27.6	0.983	0.581	9.37	8.99		0.340	0.028	3.25	7.78
4	27.6	0.485	0.223	9.86	9.64		0.224	0.013	5.15	8.05
5	25.5	0.822	0.459	8.80	8.46	0.081	0.374	0.032	16.5	29.3
6	25.5	0.839	0.452	8.86	8.50		0.324	0.029	17.8	28.2
7	21.0	0.487	0.244	9.21	8.98		0.214	0.014	23.2	31.0
8	14.0	0.527	0.313	9.17	8.96		0.192	0.010	24.6	31.0

до комнатной температуры, после чего попадала в сборник, из которого могли отбираться пробы. Выход реактора на стационарный режим контролировался по анализу отбираемых проб, которые начинали отбирать при пропуске через него количества реакционной смеси, равного не менее шести объемов реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали, что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более  $\pm 5\%$ . Суммарная погрешность в определении параметров  $k_{0,\text{набл}}$  и  $n$  в большинстве случаев не превышала  $\pm 10\%$  отн. Заданная температура в реакторе поддерживалась с точностью  $\pm 0.5$  К.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции проводился методом ГЖХ. Поскольку во всех экспериментах реакция проводилась в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Молярные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [2–4].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

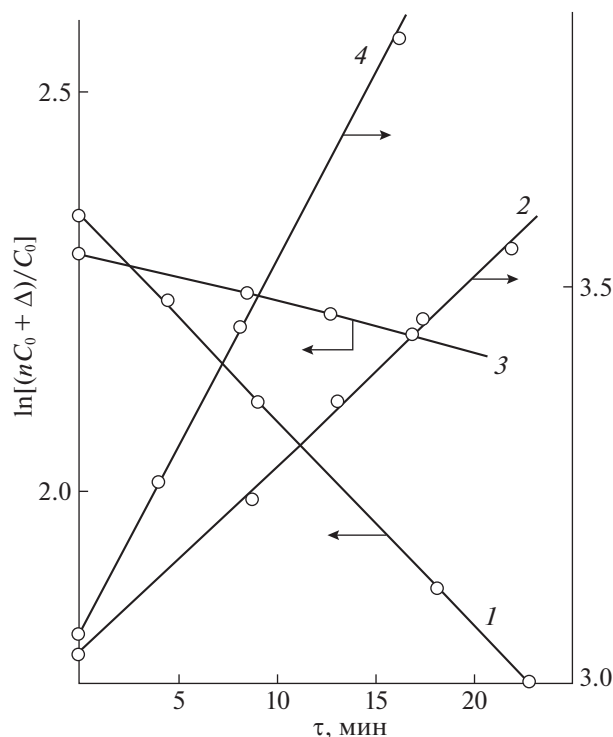
*Спирты C<sub>4</sub>–C<sub>7</sub>.* В табл. 2 представлены две серии экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 при 100 и 150°C, полученные в реакторе идеального смешения. В этой таблице так же, как и в последующих, для сравнения показаны значения  $k_{0,\text{набл}}$ , рассчитанные при  $n = 1$  (первый поряд-

док по брутто-концентрации спирта) и при  $n > 1$  (первый порядок по концентрации линейных цепочечных ассоциатов). Как видно из представленных данных, во всех случаях наблюдается одна и та же закономерность — чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях, константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка по концентрации спирта. Добавление в реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции также приводит к торможению. В то же время обработка экспериментальных данных по уравнению (1) с  $n > 1$  приводит к удовлетворительному постоянству константы скорости.

На рис. 1 показаны результаты обработки экспериментальных данных в реакторе идеального вытеснения в соответствии с уравнением (4). Как видно из рис. 1, спрямление происходит в координатах, соответствующих решению уравнения (3). В табл. 1 показаны совпадающие результаты экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 при температурах 100 и 150°C, полученные в реакторах смешения и вытеснения.

В табл. 3 представлены значения параметра  $n$  для спиртов C<sub>4</sub>–C<sub>7</sub> при температурах 80–180°C. Как видно из этих данных, в ряду спиртов C<sub>4</sub>–C<sub>7</sub> с ростом углеводородного радикала, при прочих равных условиях, параметр  $n$  уменьшается. Он уменьшается и для каждого спирта с ростом температуры.

В табл. 3 представлены также параметры ассоциации этих спиртов, полученные М.И. Шапрановым [9] с использованием диэлектрической спектроскопии. Данные [9] при 20°C совпадают с нашими результатами, но полученными при 100°C. В работе [9] для *n*-бутанола приводится и значение кажущейся теплоты ассоциации  $-\Delta H_{\text{acc}}^* = 11$  кДж/моль, что совпадает с нашими данны-



**Рис. 1.** Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах, соответствующих решению уравнения (4);  $t = 100$  (1), 125 (2), 150 (3) и 180°C (4);  $C_k = 1.35 \times 10^{-2}$  (1),  $6.33 \times 10^{-3}$  (2),  $3.88 \times 10^{-3}$  (3) и  $2.32 \times 10^{-3}$  моль/л (4).

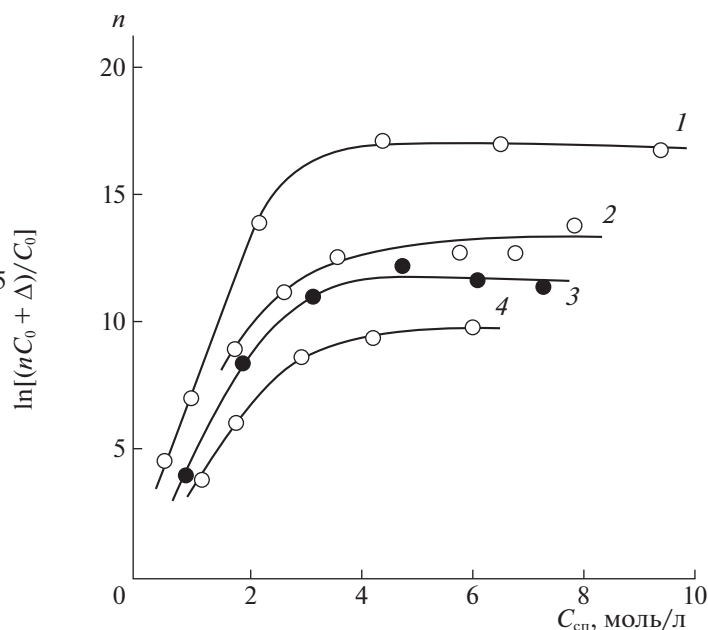
ми. Если это совпадение будет наблюдаться и для других спиртов, то можно заключить, что наши данные отличаются от полученных в [9] лишь на коэффициент, являющийся отношением калибровочных коэффициентов этих методов.

На спиртах  $C_4$ – $C_7$  была проведена серия экспериментов в присутствии растворителей. На рис. 2 показаны результаты экспериментов по оксиэтированию этих спиртов в  $n$ -додекане. Как видно, во всех случаях на начальном участке введения растворителя имеется плато, и только при концентрациях спирта  $\sim 3$  моль/л начинается падение параметра  $n$ .

**Таблица 3.** Значения параметров ассоциации спиртов при различных температурах и значения кажущейся теплоты ассоциации

Спирт	80°C	100°C	125°C	150°C	180°C	$-\Delta H_{\text{асс}}^*$ , кДж/моль
$C_4$	–	16.5(15)	13.0	10.8	9.0	$11.0 \pm 1.3$
$C_5$	15.7	13.7(13)	11.0	9.7	–	$8.6 \pm 1.0$
$C_6$	–	10.9(11)	10.3	9.4	8.6	$5.0 \pm 1.0$
$C_7$	10.4	9.6(10)	9.1	8.0	–	$4.0 \pm 0.8$

Примечание. Значения в скобках – данные М.И. Шахпаронова при 20°C.



**Рис. 2.** Зависимости параметра  $n$  от средней концентрации спирта в додекане при 100°C; 1 – бутанол-1, 2 – пентанол-1, 3 – гексанол-1, 4 – гептанол-1.

На рис. 3 представлены результаты экспериментов на спирте  $C_5$  в  $n$ -ксилоле и 1,4-диоксане. Как видно, здесь тоже имеются плато, но они меньше, чем в случае додекана. Отсюда следует, что для этих гидрофобных спиртов величина плато уменьшается с ростом гидрофильности растворителя.

**Спирт  $C_{10}$ .** В табл. 4 показаны первичные экспериментальные данные по оксиэтированию спирта  $C_{10}$  и результаты их обработки по уравнению (1). В табл. 5 и на рис. 4 показаны зависимости параметра  $n$  и  $k_{1,\text{набл}}$  от температуры. Как видно из представленных данных, основное отличие от спиртов  $C_4$ – $C_7$  состоит в том, что для спирта  $C_{10}$  зависимость параметра  $n$  от температуры в координатах  $\ln n - 1/T$  представляется двумя прямыми линиями с точкой пересечения при  $\sim 87.5^\circ\text{C}$ , тогда как для спиртов  $C_4$ – $C_7$  эта зависи-

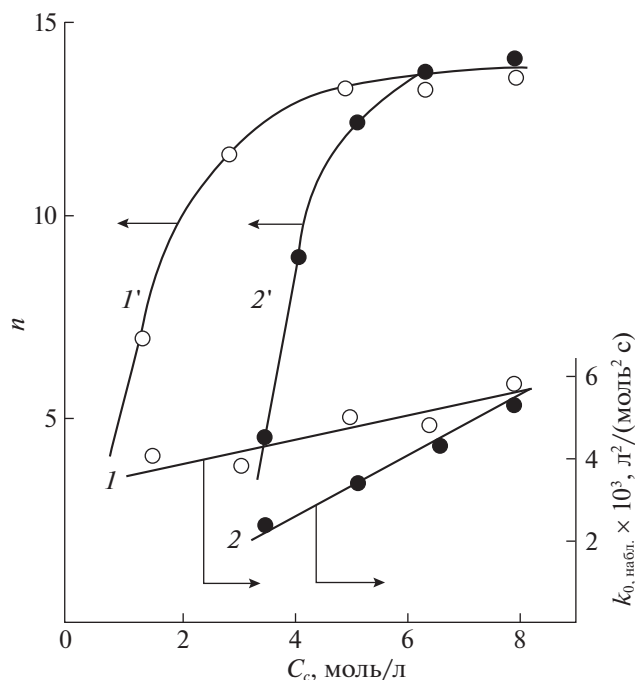


Рис. 3. Зависимости параметра  $n$  и  $k_{0,набл}$  от средней концентрации пентанола-1 в  $n$ -ксилоле (1, 1') и в 1,4-диоксане (2, 2') при 100°C.

мость представляется одной прямой. Выше этой температуры параметр  $n$  остается постоянным. Для объяснения такого постоянства можно использовать известную из литературы [10] гипотезу “обрамления”, согласно которой, углеводородные цепочки молекул спирта обматываются вокруг цепочки водородных связей гидроксильных групп, и последние оказываются в клетке из углеводородных цепей. Это затрудняет распад цепочки водородных связей. При  $t < 87.5^\circ\text{C}$  наблюдается быстрый рост параметра  $n$ , и этот параметр приобретает значения, характерные для мицелл. При  $t > 87.5^\circ\text{C}$  ассоциация, по-видимому, осуществляется только за счет водородных связей гидроксильных групп. При  $t < 87.5^\circ\text{C}$ , наряду с этим взаимодействием, имеет место многочастичное ван-дер-вальсовское взаимодействие углеводородных спиртовых цепочек между собой. Такое взаимодействие известно для разных классов соединений, начиная с радикалов  $\sim \text{C}_9\text{--C}_{11}$ .

Таким образом, одно из условий образования мицеллы, по-видимому, — в наличие двух типов взаимодействий. Переход при  $87.5^\circ\text{C}$  можно охарактеризовать как переход ассоциат  $\leftrightarrow$  мицелла. Интересно отметить, что этот переход не сильно отражается на константе скорости реакции — она падает всего в 1.5 раза от ожидаемого значения (рис. 4).

У нас нет данных по ассоциации спиртов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_9$ , но в работе [11] исследована теплопровод-

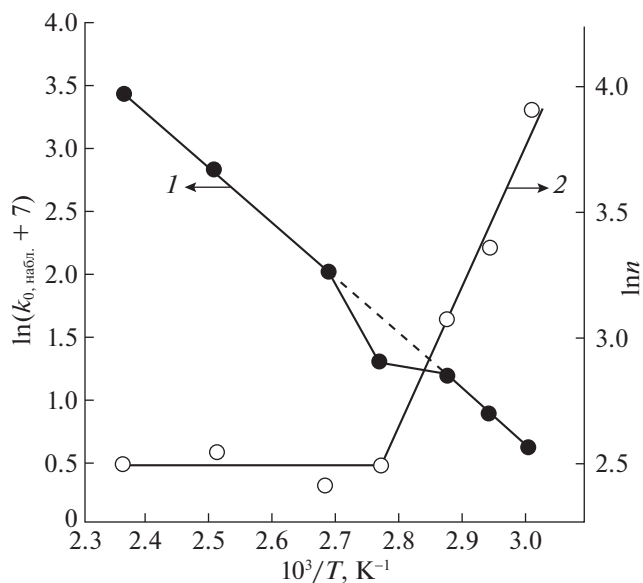


Рис. 4. Зависимости  $\ln k_{0,набл}$  (1) и параметра ассоциации  $\ln n$  (2) от обратной температуры для  $n$ -декана.

ность спиртов  $\text{C}_6\text{--C}_{12}$  в зависимости от температуры. Показано, что эта зависимость для спиртов  $\text{C}_6\text{--C}_8$  выражается одной прямой линией, а для спиртов  $\text{C}_9\text{--C}_{12}$  — двумя прямыми с точкой пересечения при  $70\text{--}90^\circ\text{C}$ . На рис. 5 показаны две такие зависимости для спиртов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{10}$ . Если аналогия с теплопроводностью правильная, то спирты  $\text{C}_6\text{--C}_8$  образуют ассоциаты, а спирты  $\text{C}_9\text{--C}_{12}$  — мицеллы. Это приводит к интересным физиологическим последствиям. В [12] изучены анестетические свойства спиртов  $\text{C}_6\text{--C}_{12}$  на рыбках Goldfish. Показано, что спирты  $\text{C}_9$  и  $\text{C}_{10}$ , которые образуют мицеллы, проникают в кровь рыбки в 2–3 раза быстрее, чем спирты  $\text{C}_6\text{--C}_8$ , которые образуют просто ассоциаты. В соответствии с этим,

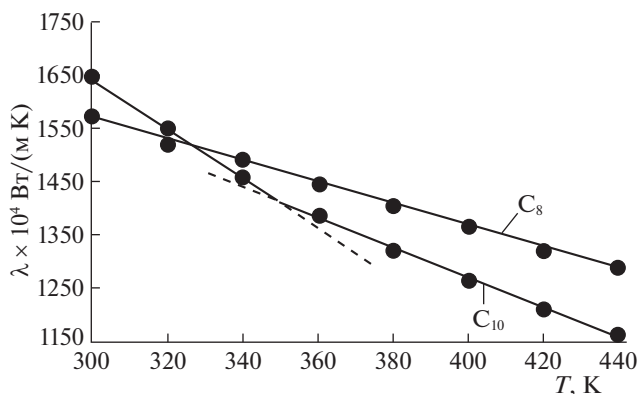


Рис. 5. Зависимости теплопроводности спиртов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{10}$  от температуры.

**Таблица 4.** Экспериментальные результаты по оксиэтилированию н-деканола в реакторе смешения при различных температурах

Концентрация, моль/л							$k_{0,набл} \times 10^3$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с) при	
$C_k \times 10^2$	$C_0^o$	$C_o$	$C_c^o$	$C_c$	$C_1$	$C_2$		
75°C							$n = 1$	$n = 19.5$
4.96	0.932	0.794	4.754	4.619	0.124	0.007	1.48	2.94
2.48	0.995	0.897	4.690	4.595	0.090	0.0035	1.88	2.94
1.24	0.968	0.910	4.717	4.659	0.056	0.0015	2.16	2.78
0.62	0.909	0.870	4.776	4.738	0.037	0.0005	2.99	3.49
87.5°C							$n = 1$	$n = 12$
4.57	0.955	0.779	4.676	4.512	0.151	0.011	2.14	3.38
2.28	0.955	0.841	4.676	4.566	0.104	0.005	2.55	3.40
1.14	0.886	0.822	4.745	4.683	0.060	0.0017	2.86	3.33
0.57	0.929	0.891	4.702	4.665	0.0366	0.0006	3.14	3.44
100°C							$n = 1$	$n = 11.2$
4.96	0.899	0.632	4.677	4.431	0.211	0.026	3.74	7.22
4.96	0.864	0.623	4.712	4.484	0.202	0.017	3.39	6.24
2.48	0.956	0.752	4.620	4.431	0.169	0.016	4.82	7.86
2.48	0.870	0.699	4.706	4.544	0.147	0.011	4.24	6.32
1.24	0.893	0.776	4.683	4.571	0.107	0.004	5.21	6.84
0.62	0.891	0.819	4.685	4.615	0.067	0.002	6.02	7.06
150°C							$n = 1$	$n = 12.2$
1.24	0.857	0.615	4.501	4.274	0.199	0.020	14.5	30.0
0.62	0.857	0.699	4.501	4.349	0.140	0.009	16.4	25.6
0.31	0.873	0.760	4.486	4.376	0.103	0.004	19.6	29.1
0.15	0.885	0.817	4.474	4.409	0.063	0.002	24.7	29.4

**Таблица 5.** Значения константы  $k_{0,набл}$  и параметра ассоциации  $n$  в реакции оксиэтилирования деканола-1 при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	60	67.5	75	87.5	100	125	150
$k_{0,набл} \times 10^3, \text{л}^2 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$	$1.7 \pm 0.15$	$2.3 \pm 0.15$	$2.9 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.05$	$7.0 \pm 0.5$	$15 \pm 1$	$28.5 \pm 2$
$n$	44.2	28.5	19.5	12	11.2	12.6	12.2

спирты  $C_9$  и  $C_{10}$  обладают более сильным анестетическим действием.

**Метанол.** Как видно из представленных в табл. 6 и 7 данных, при температурах 80 и 100°C скорость реакции описывается обычным кинетическим уравнением с первыми порядками по концентрациям компонентов и катализатора, т.е. уравнением (1) с  $n = 1$ . Как видно, в каждой серии наблюдается постоянство константы скорости, причем добавление в исходную реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции не приводит к изменению константы скорости. Следует отметить, что первый порядок по брутто-концентрации спирта, за исключением

данного случая, не наблюдался для всех исследованных в данной работе спиртов.

При 115–150°C наблюдается та же самая картина, что и в случае спиртов  $C_4$ – $C_7$  и  $C_{10}$ : чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже, при прочих равных условиях, константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка с  $n = 1$ . Добавление в исходную реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции приводит к дополнительному торможению. В то же время удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при обработке экспериментальных данных по уравнению (1) с  $n \neq 1$ , т.е. в этих условиях, как и в

Таблица 6. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию метанола

$\tau$ , мин	Концентрация, моль/л								$k_{0,набл} \times 10^3$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с) при	
	$C_k \times 10^3$	$C_0^o$	$C_o$	$C_c^o$	$C_c$	$C_1^o$	$C_1$	$C_2$	$n = 1$	$n$
80°C										
9.4	4.7	0.967	0.910	21.733	21.670	—	0.057	—	1.09	$n$
9.4	9.8	0.947	0.835	21.735	21.642	—	0.111	—	1.12	
9.4	14.6	0.876	0.733	21.824	21.681	—	0.142	—	1.09	
9.4	19.5	0.919	0.731	21.781	21.597	—	0.184	—	1.08	
9.4	9.8	0.835	0.745	20.409	20.325	0.453	0.534	0.004	1.07	
9.4	9.8	0.915	0.769	20.924	20.781	0.261	0.400	0.003	1.11	
100°C										
18.7	4.0	0.859	0.610	21.341	21.094	—	0.247	—	4.31	$n$
10.4	4.0	0.832	0.675	21.367	21.212	—	0.155	—	4.39	
4.6	4.0	0.859	0.779	21.341	21.261	—	0.080	—	4.37	
9.2	4.0	0.866	0.715	21.334	21.181	—	0.149	—	4.52	
9.2	4.0	0.854	0.717	19.924	19.799	0.420	0.543	0.004	4.37	
11.5	4.0	0.688	0.552	20.660	20.524	0.215	0.347	0.002	4.35	
115°C										
9.35	3.18	0.820	0.588	20.88	20.654	—	0.226	0.001	10.7	$n = 19.2$
5.8	3.18	0.814	0.640	20.886	20.710	—	0.171	0.002	11.9	13.4
16.2	3.18	0.894	0.553	20.806	20.470	—	0.334	0.0017	9.75	13.9
28.4	3.18	0.859	0.449	20.841	20.430	—	0.401	0.002	8.2	12.9
125°C										
9.3	3.7	0.42	0.248	21.18	21.00	—	0.177	—	16.0	$n = 29.5$
5.6	3.7	0.462	0.311	21.14	21.00	—	0.145	—	18.6	21.0
3.9	3.7	0.454	0.343	21.15	21.04	—	0.108	—	17.8	23.2
15.5	3.7	0.462	0.214	21.14	20.896	—	0.244	—	16.1	20.8
28.0	3.7	0.458	0.175	21.142	20.857	—	0.281	0.001	16.1	24.2
137.5°C										
8.8	5.3	0.861	0.367	20.240	19.753	—	0.483	0.004	12.5	20.2
8.8	3.5	0.860	0.425	20.242	19.805	—	0.435	0.003	24.4	$n = 29.4$
8.8	2.0	0.865	0.502	20.238	19.872	—	0.360	0.0017	28.0	79.6
8.8	0.9	0.865	0.615	20.243	19.993	—	0.242	0.0008	34.4	74.3
8.8	1.2	0.870	0.640	19.730	19.510	0.210	0.410	0.0015	42.8	64.7
150°C										
27.6	1.45	0.830	0.350	19.970	19.495	—	0.470	0.005	29.1	73.9
16	1.45	0.822	0.381	19.978	19.539	—	0.428	0.004	24.4	$n = 33.2$
8.8	1.45	0.826	0.446	19.974	19.599	—	0.371	0.002	29.3	131
5.7	1.45	0.811	0.489	19.989	19.669	—	0.316	0.002	42.6	144
3.7	1.45	0.849	0.582	19.951	19.693	—	0.260	0.001	56.8	145
4.2	1.45	0.832	0.712	19.008	18.887	0.360	0.478	0.001	67.5	140
									72.4	126
									24.4	147

Таблица 7. Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования метанола в зависимости от температуры

$k_{0,набл} \times 10^3$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с)	1.09 ± 0.02	4.38 ± 0.07	13.5 ± 0.5	21.9 ± 1.7	71.5 ± 6.4	139 ± 8.5
$n$	1	1	19.2	29.5	29.4	33.2



случае спиртов  $C_4$ – $C_7$  и  $C_{10}$ , жидкий метанол существует в виде линейных цепочечных структур.

Полученный при 80–100°C результат (первый порядок по брутто-концентрации спирта) нельзя понимать в буквальном смысле, что при этих температурах жидкий метанол существует и вступает в реакцию в виде мономерных молекул. Это противоречило бы большинству имеющихся литературных данных. В указанных условиях метанол, по-видимому, существует в виде гребнеобразных разветвленных ассоциатов, в которых основная цепочка соединена с короткими боковыми цепочками [13]. Образующаяся в результате реакции с гребнеобразным ассоциатом молекула монометилового эфира этиленгликоля в силу стерических затруднений или по причинам энергетического порядка, выходит из состава ассоциата, т.е. не выполняется пункт 3 принятых допущений и наблюдается первый порядок по брутто-концентрации спирта.

Как видно из рис. 6, реакционная способность гидроксильных групп метанола не зависит от внутреннего строения метанольных ассоциатов, поскольку на зависимости  $\ln k_{0, \text{набл}} - 1/T$  нет аномалий. Отличие в реакционной способности гребнеобразных и цепочечных ассоциатов проявляется только благодаря разной стехиометрии их реакций с ОЭ.

Некоторый рост параметра ассоциации с ростом температуры является, по-видимому, кажущимся. Данный метод определения параметров ассоциации позволяет определять лишь линейные цепочечные ассоциаты, в которых каждая молекула может быть максимально связана в среднем с двумя ближайшими молекулами, и не определяет в гребнеобразных, в которых аналогичная связь имеет место с тремя молекулами. Поэтому рост степени ассоциации в линейных цепочечных ассоциатах может быть компенсирован соответствующим падением степени ассоциации в объемных ассоциатах.

В интервале температур 100–115°C происходит перестройка структуры ассоциатов жидкого метанола из гребнеобразных в цепочечные линейные структуры. В общем здесь, по-видимому, происходит то же самое, что часто имеет место в случае кристаллов. При низких температурах они имеют анизотропную упаковку с меньшим температурным градиентом плотности, которая существует благодаря заметному вкладу нецентральных сил и трехчастичному взаимодействию. С повышением температуры вклад центрального парного взаимодействия возрастает, что приводит к появлению изотропных упаковок с большим температурным градиентом плотности. Если такая перестройка структуры действительно имеет место, то это должно отражаться на поведении некоторых физико-химических и спектральных свойств

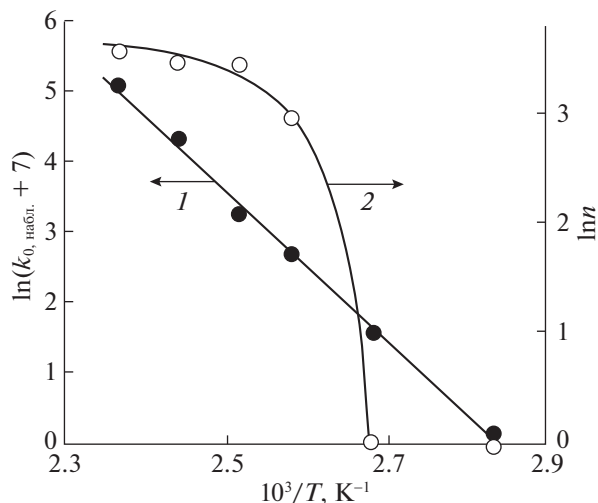


Рис. 6. Зависимости  $\ln k_0$  (1) и  $\ln n$  (2) от обратной температуры для метанола.

жидкого метанола в указанном температурном интервале.

В работе [14] исследованы ИК-спектры жидкого метанола в области первых обертонов валентных колебаний ОН-групп, начиная от температуры плавления и до критической. До 105°C в спектре наиболее интенсивна полоса при  $\nu = 6849 \text{ см}^{-1}$ . Выше 105°C наиболее интенсивна полоса при  $\nu = 7092 \text{ см}^{-1}$ . Первую из этих полос относят к колебаниям энергетически ненасыщенных, разрыхленных ОН-связей. Вторая полоса отнесена к свободным ОН-группам в концевых молекулах ассоциатов и в мономерных молекулах спирта. В данном случае важно отметить, что температура, при которой наблюдаются резкие изменения в ИК-спектре (105°C) находится почти в середине интервала температур, в котором наблюдается изменение параметра ассоциации. Работа [14] не только подтверждает существование перехода, но и фактически дает ключ к идентификации структуры до и после перехода. “Энергетически ненасыщенные, разрыхленные ОН-связи” – это гребнеобразные ассоциаты до перехода и линейные цепочечные ассоциаты после перехода.

В работе [15] измерена плотность жидкого метанола при давлениях до 200 МПа и температурах 320–420 К с интервалом 20 К. Как следует из этих данных, при давлениях до 100 МПа каждая из этих изобар может быть представлена в виде двух пересекающихся прямых с точкой пересечения при  $\sim 380^\circ\text{C}$ , что совпадает с серединой температурного интервала скачка параметра ассоциации, определенного кинетическим методом. На рис. 7 в качестве примера показана зависимость плотности жидкого метанола от температуры при давлении 5 МПа [15]. Таким образом, из данных [15]

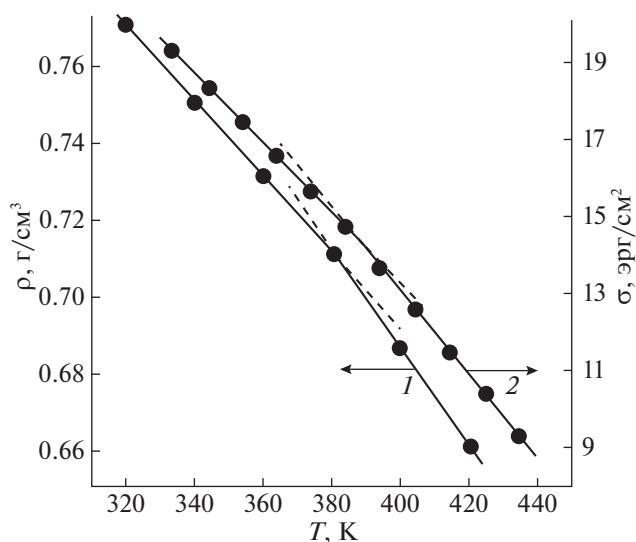


Рис. 7. Зависимости плотности (1) и поверхностного натяжения (2) жидкого метанола от температуры по данным работ [14] и [15] соответственно.

следует, что при умеренных давлениях тренд зависимости плотности жидкого метанола от температуры меняется при 380°C, в согласии с результатами кинетических исследований.

На рис. 7 представлены также справочные данные по поверхностному натяжению жидкого метанола в зависимости от температуры [16]. Видно, что эта зависимость очень похожа на предыдущую, и точка пересечения находится в той же самой области.

В работе [17] методом протонного магнитного резонанса измерена разность химических сдвигов протонов гидроксильных и метильных групп жидкого метанола в зависимости от температуры при 297–392 К и давлениях до 103 МПа с интервалом ~20 МПа. Каждая из полученных изобар имеет изгиб, лежащей в интервале 378–383 К.

Таким образом результаты работ [14–17] подтверждают наличие структурного перехода в жидком метаноле при 100–115°C.

*Этанол и пропанол-1.* Как видно из представленных данных [4], так же, как и в случае других ранее исследованных спиртов, наблюдается одна и та же закономерность: чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (1) с  $n = 1$ . В то же время видно, что удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при значениях  $n > 1$ .

В табл. 8 представлены найденные таким образом значения  $n$  и  $k_{0,набл}$  при различных температурах. Как видно из представленных данных, для пропанола-1 параметр ассоциации  $n$  практически не зависит от температуры. Для этанола наблюдается небольшой рост параметра  $n$  с увеличением температуры. Следует отметить, что и для метанола в интервале температур 125–150°C также наблюдался небольшой рост параметра  $n$  с ростом температуры. Из этого следует, что для спиртов  $C_1-C_3$ , в отличие от спиртов  $C_4-C_7$  с ростом температуры параметр  $n$  или не меняется, или слегка увеличивается. Но рост параметра  $n$  с ростом температуры – необычное явление и требует подтверждения и объяснения в дальнейших исследованиях.

На рис. 8 представлены зависимости параметра  $n$  от концентрации спирта в  $n$ -додекане для спиртов  $C_4-C_7$  [1]. Как видно, для всех этих спиртов с добавлением растворителя зависимость начинается с плато и затем происходит падение параметра  $n$ . На рис. 8 также представлена зависимость параметра  $n$  от концентрации этанола, которая ожидалась исходя из зависимостей для спиртов  $C_4-C_7$  (пунктирная линия 5\*). Но реальная зависимость (5) не имеет плато на начальном участке. Параметр  $n$  сразу падает с добавлением растворителя. Из этого, в частности, следует, что спирты  $C_4-C_7$  в виде мономерно-димерной фракции существуют при разбавлении додеканом при концентрации спиртов  $\sim 10^{-1}-10^{-2}$  моль/л, тогда как этанол существует в таком же состоянии при значительно более высоких концентрациях спирта ( $\sim 10$  моль/л).

Таблица 8. Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в зависимости от температуры

Параметр	60°C	80°C	100°C	125°C	140°C	150°C
Этанол						
$n$	22.7	23.6	25.7	27.4	28.5	30.4
$k_{0,набл} \times 10^3, л^2/(моль^2 с)$	$1.02 \pm 0.06$	$3.14 \pm 0.20$	$10.8 \pm 0.8$	$46.1 \pm 3.8$	$93.6 \pm 10.6$	$127.2 \pm 16.9$
Пропанол-1						
$n$	28.6	28.3	28.2	28.0	27.5	29.9
$k_{0,набл} \times 10^3, л^2/(моль^2 с)$	$3.47 \pm 0.13$	$5.57 \pm 0.40$	$17.9 \pm 1.4$	$43.2 \pm 2.0$	$91.6 \pm 3.5$	$117.7 \pm 3.8$

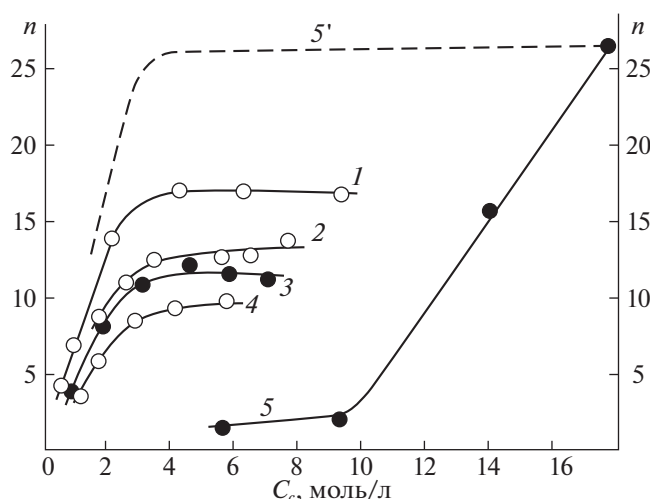


Рис. 8. Зависимости параметра  $n$  от концентрации этанола в  $n$ -додекане при  $t = 100^\circ\text{C}$ ; 1 –  $\text{C}_4$ , 2 –  $\text{C}_5$ , 3 –  $\text{C}_6$ , 4 –  $\text{C}_7$ , 5 –  $\text{C}_2$ .

На рис. 9 показаны зависимости параметра  $n$  от концентрации этанола в растворителях: 1,4-диоксане (1);  $n$ -ксилоле (2) и  $n$ -додекане (3). Как отмечалось ранее, аналогичные зависимости для спиртов  $\text{C}_4$ – $\text{C}_7$  в этих же растворителях имеют плато на начальном участке разбавления. В данном случае плато отсутствует. Падение параметра  $n$  начинается сразу с добавлением растворителя. Особенно хорошо это видно на примере наиболее гидрофобного из данных растворителей –  $n$ -додекана. Исходя из этого, можно сделать вывод, что ассоциаты спиртов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_3$  менее устойчивы в растворителях по сравнению с ассоциатами спиртов  $\text{C}_4$ – $\text{C}_7$ .

На рис. 9 показана также зависимость параметра  $n$  от концентрации этанола в 1,4-диоксане (кривая 4), рассчитанная на основании квазихимической модели при комнатной температуре [14]. Она в значительной степени совпадает с нашей зависимостью. Интересно отметить, что значение  $n \approx 20$  в чистом этаноле почти совпадает с нашим значением, экстраполированным в координатах  $\ln n - 1/T$  на эту температуру ( $n \approx 18$ ). Ход зависимости более резкий, чем в нашем случае, что должно приводить к более узкому, “острому” распределению по олигомерам в зависимости от  $n$ .

*Бутиловый эфир моноэтиленгликоля (бутилцеллозольв).* При исследовании кинетики реакции оксиэтилирования спиртов наряду с константами скоростей этих реакций получают и отношение констант скоростей последовательных стадий. Для большинства спиртов отношение  $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}}$  лежит в пределах 2.0–2.7, а отношение  $k_{2,\text{набл}}/k_{1,\text{набл}}$  близко к единице [9]. Например, для  $n$ -бутанола при  $100^\circ\text{C}$  значение  $k_{0,\text{набл}} = 8 \times 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$ ,

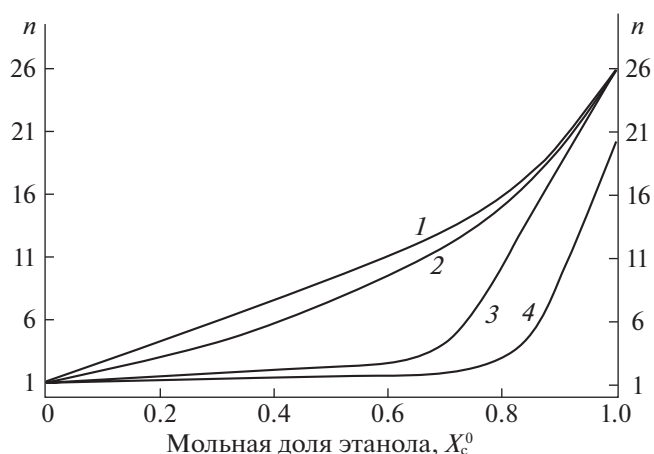


Рис. 9. Зависимости параметра  $n$  от концентрации этанола в растворителе (1 – 1,4-диоксан, 2 –  $n$ -ксилол, 3 –  $n$ -додекан, 4 – 1,4-диоксан) при  $t = 25^\circ\text{C}$  по данным работы [17].

$k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = 2.25$ . Следовательно, константа скорости реакции оксиэтилирования монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва) должна быть равна  $k_{1,\text{набл}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$ . В связи с этим представляло интерес исследовать кинетику реакции оксиэтилирования данного соединения. В табл. 9 представлены первичные экспериментальные результаты. Их обработка приводит к значению  $k_{1,\text{набл}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$ , т.е. в 9 раз меньше. Но это получается без учета ассоциации. Если учитывать ассоциацию, то в знаменатель уравнения (5) необходимо внести параметр  $n$ , тогда  $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = 2.25/16.5 = 0.135$  и  $k_{1,\text{набл}} = 0.135 \times 8 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$ , т.е. только в 2 раза меньше. Но в этом расчете для бутилцеллозольва мы принимали значение  $n = 1$ . Если принять  $n = 1.4$ , то результаты расчета полностью совпадут. Такое совпадение рассчитанной на основании данной модели константы с экспериментально наблюдаемой, является веским аргументом в пользу корректности данной модели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод, который можно сделать из данной работы, состоит в том, что в реакции (1) в качестве основной кинетически независимой самостоятельной единицы выступает не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный ассоциат, состоящий, в среднем, из  $n$  молекул спирта. Это дает возможность по исследованию кинетики данной реакции определять параметр  $n$ .

Спирты  $\text{C}_4$ – $\text{C}_7$  ведут себя ожидаемым предсказуемым образом. С ростом углеводородного радикала, при прочих равных условиях, параметр  $n$

Таблица 9. Результаты экспериментов по оксиэтилированию бутилцеллозолява при 100°C

$\tau$ , мин	Концентрации, моль/л						$k_{1,набл} \times 10^3$ , л <sup>2</sup> /((моль <sup>2</sup> с))	$k_{2,набл}/k_{1,набл}$
	$C_k \times 10^2$	$C_0^o$	$C_o$	$C_1$	$C_2$	$C_3$		
10.0	5.66	1.09	0.78	5.60	0.27	0.015	2.09	1.09
10.0	5.66	0.81	0.57	5.94	0.22	0.009	2.08	1.06
10.0	5.66	0.57	0.39	6.24	0.17	0.004	2.18	0.84
10.0	5.66	0.30	0.21	6.60	0.09	0.001	1.93	0.81
21.5	5.66	1.09	0.63	5.45	0.42	0.030	1.83	0.87
21.5	5.66	0.81	0.44	5.82	0.33	0.021	1.98	1.05
21.5	5.66	0.57	0.29	6.14	0.25	0.011	2.15	1.03
21.5	5.66	0.30	0.15	6.54	0.14	0.003	2.09	0.98
37.0	5.66	0.57	0.22	6.07	0.31	0.017	2.09	1.02
55.5	5.66	0.57	0.18	6.04	0.35	0.022	1.90	1.02
10.0	9.16	1.09	0.68	5.50	0.36	0.025	1.99	0.95
10.0	1.02	1.09	1.02	5.82	0.07	0.001	1.93	1.17
С добавкой <i>n</i> -бутилового эфира диэтиленгликоля 0.015 моль/л								
8.6	2.9	1.09	0.92	5.74	0.17	0.005	2.15	1.05
18.8	2.9	1.09	0.80	5.61	0.28	0.014	1.98	1.01
27.7	2.9	1.09	0.71	5.54	0.35	0.021	2.00	0.93
37.0	2.9	1.09	0.62	5.46	0.42	0.032	2.16	0.96
55.5	2.9	1.10	0.56	5.37	0.47	0.042	1.86	0.97

уменьшается. Он уменьшается для каждого спирта и с ростом температуры. При проведении реакции в растворителе во всех случаях на начальном участке разбавления имеется плато. Оно тем больше, чем больше гидрофобность растворителя.

Основное отличие спирта  $C_{10}$  от спиртов  $C_4$ – $C_7$  состоит в том, что, если для последних зависимость параметра  $n$  от температуры выражается прямой линией, то для спирта  $C_{10}$  – двумя прямыми с точкой пересечения при  $\sim 87.5^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры параметр  $n$  постоянен ( $n = 11$ – $12$ ), ниже – начинается быстрый рост параметра до значений, характерных для мицелл. Указанный переход, по-видимому, можно охарактеризовать как переход ассоциат  $\leftrightarrow$  мицелла, в результате которого молекулы спирта связываются между собой не только за счёт гидроксильных групп, но и за счёт углеводородных цепочек.

Спирт  $C_1$  – единственный из всех исследованных в данной работе спиртов, для которого скорость реакции при  $80$ – $100^\circ\text{C}$  имеет первый порядок по концентрации спирта ( $n = 1$ ). При более высоких температурах скорость реакции для этого спирта, как и для всех остальных спиртов, описывается уравнением с  $n \neq 1$ . Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при  $80$ – $100^\circ\text{C}$  метанол существует в виде объёмных гребнеобразных ассоциатов, а при  $115$ – $150^\circ\text{C}$  – в виде линейных цепочечных ассоциатов;  $100$ – $115^\circ\text{C}$  – переходная

область. Наличие переходной области подтверждается изменением трендов температурных зависимостей ряда физико-химических и спектральных свойств жидкого метанола в указанном температурном интервале.

Спирты  $C_2$ – $C_3$  отличаются от спиртов  $C_4$ – $C_7$  тем, что, если для последних параметр  $n$  падает с ростом температуры, то для спирта  $C_2$  он увеличивается с ростом температуры, а для спирта  $C_3$  остается постоянным. Отличие проявляется и в поведении спиртов в присутствии растворителей. Спирты  $C_4$ – $C_7$  на начальном участке разбавления обнаруживают плато: параметр  $n$  не меняется. В случае спирта  $C_2$  плато отсутствует – параметр  $n$  сразу падает, т.е. ассоциаты спиртов  $C_4$ – $C_7$  более устойчивы в растворителях по сравнению с ассоциатами спиртов  $C_1$ – $C_3$ .

С точки зрения ассоциации, поведение спиртов  $C_4$ – $C_7$  и  $C_{10}$  отличается от поведения спиртов  $C_1$ – $C_3$ , поскольку первые гидрофобны, а вторые – гидрофильны.

Поскольку параметр  $n$  нельзя непосредственно измерить, то большое значение имеют предсказательные свойства модели. Наиболее успешно предсказание структурного перехода в жидком метаноле при  $107.5^\circ\text{C}$ , которое подтверждается изменением тренда температурных зависимостей ряда физико-химических и спектральных свойств

жидкого метанола при этой температуре. Другое важное доказательство корректности данной модели – совпадение константы скорости реакции оксиэтилирования бутилцеллозоля, рассчитанной исходя из данной модели, с экспериментально наблюдаемой константой скорости.

Из изложенного материала, по-видимому, можно сделать вывод, что исследование кинетики реакции оксиэтилирования спиртов может быть новым методом определения параметров ассоциации спиртов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 794.
2. *Стуль Б.Я.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 532.
3. *Стуль Б.Я.* // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 411.
4. *Стуль Б.Я.* // Там же. 2021. Т. 95. № 10. С. 1514.
5. *Швец В.Ф., Цивинский Д.Н.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
6. *Lu W., Yang S.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 825.
7. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
8. *Швец В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г.* // Хим. пром-сть. 1978. № 10. С. 737.
9. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
10. *Тарасов Д.Н., Тигер Р.П., Энтелус С.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 32.
11. *Bashirov M.M., Naziev Y.M.* Novosti Azerbaydzhanskoy Nauchnoy Akademii, Seriya Fiziko-Matematicheskikh i Tekhnicheskikh Nauk. 2003. № 2. P. 124.
12. *Eshqaidef L., Wliamsen E., Sidie J.* Department of Chemistry and of Biology (\*), Ursinus College. 601 E. Main St., Colegeville. PA 19426.
13. *Дуров В.А.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36 (проблемы химии растворов).
14. *Luck W.A.P., Ditter W.* // Ber. Bunsenges Physik. Chem. 1968. V. 72. S. 365.
15. *Osada O., Sato M., Uematsu M.* // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 451.
16. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
17. *Müßig S., Frank E.U., Holz M.* // Z. Physik. Chem. 2000. V. 214. P. 975.