**Ромодановская, Мария Павловна.**

## Влияние растворителя и строения ангидридов карбоновых кислот на скорость ацилирования анилина : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04. - Иваново, 1999. - 159 с. : ил.

## Заключение диссертациипо теме «Физическая химия», Ромодановская, Мария Павловна

ИТОГИ РАБОТЫ

1, С целью установления закономерностей влияния среды и структуры ацилнрующего агента изучена кинетика реакции анилина о малеиновым, янтарным, цитраконовым, фталевым, адипиновым, глута-ровым, бензойным и уксусным ангидриами в амидных'растворителях, диметилсульфоксиде, нормальных спиртах и смешанном водно-диокоа-новом растворителе,

2, При ацилировании анилина во всех исследованных растворителях ангидриды карбоновых кислот по реакционной способности располагаются в ряд: фталевый > уксусный > адипнновый > малеиновый > бензойный > цитраконовый > глутаровый > янтарный, что связано с однотипным влиянием растворителя на переходное состояние реакции,

3, Установлено, что энергия активации реакции при переходе от амидных растворителей к спиртам увеличивается примерно на 10 кДж/моль, а энтропия активации снижается на 10-20 з,е, В целом, ацилирование анилина ангидридами в спиртах, амидных растворителях и диметилсульфоксиде характеризуется высокими отрицательными значениями энтропии активации (90-190 Дж/(моль•К))\*

4, Показано, что константа скорости ацшшрования анилина ангидридами в спиртах линейно зависит от обратной молярной массы

011 ¿¿М л. с!«

5, В бинарных смесях вода-диоксан зависимость логарифма константы скорости ацшшрования анилина фталевым ангидридом от мольной доли компонентов растворителя имеет сложный характер, что объяснено структурными изменениями растворителя. Определены значения констант скорости ацшшрования анилина фталевым и янтарным ангидридами в чистои воде, которые на 2-3 порядка выше, чем в и 9 Я — спиртах, на на 3-4 порядка выше,чем в амидных растворителях и на 5-6 порядков выше, чем в ароматических углеводородах, простых зфирах и кетонак.

6, Проведен регрессионный анализ влияния среды на скорость реакции по уравнению Коппеля-Падьма с привлечением пяти параметров растворителя. Показано преимущественное влияние специфической сольватации (представленной злектрофильной составляющей) на скорость реакции в изученных растворителях.

7, Влияние растворителя на скорость реакции объяснено с позиций бифункционального катализа сольватационного типа. Рассмотрена схема возможного переходного состояния реакции с участием молекул растворителя.

8. Получена корреляционная зависимость логарифма константы скорости реакции от донорно-акцепторных характеристик растворителя с высокой предсказательной способностью и коэффициентом корреляции.

9. Проведен квантово-химический расчет геометрических и электронных характеристик молекул ангидридов методом МЖЮ. Получено уравнение линейной регрессии, связывающее значение логарифма константы скорости ацилирОЕания анилина ангидридами карбоновых кислот с величинами положительного заряда на карбонильном атоме углерода, отрицательного заряда на центральном атоме кислорода и длиной рвущейся связи С-0 ангидрида.