

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ АЦИДОЛИЗА ЭПИХЛОРИГИДРИНА О-ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

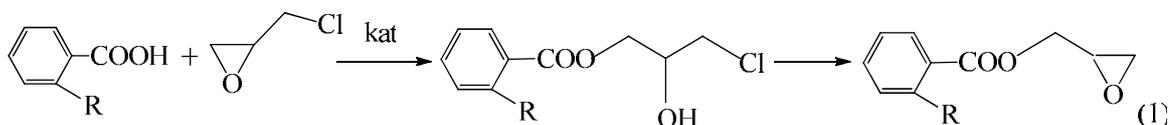
М. А. Синельникова, Д. С. Степанова, Е. Н. Швед

Изучена кинетика реакции орто-замещенных бензойных кислот с эпихлоргидрином в присутствии тетраэтиламмоний бромид и N,N-диметиланилина в температурном интервале 303÷343 К. Определен нулевой порядок реакции по кислотному реагенту. Показано, что реакция имеет низкую чувствительность к кислотным свойствам реагента и природе катализатора. Рассчитаны активационные параметры реакции и оценен их компенсационный эффект при варьировании структуры реагента и природы катализатора.

Ключевые слова: эпихлоргидрин, о-бензойные кислоты, реакционная способность, порядок реакции, активационные параметры.

Введение. Оксиран и его производные характеризуются высокой реакционной способностью. Реакция оксиранов с гидроксилсодержащими реагентами, в частности карбоновыми кислотами, используется в синтезе лекарственных препаратов, эпоксидных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, которые применяются в медицине, электронике, машиностроении как пластификаторы, герметики, клеи [1, 2, 3]. Ацидолиз оксиранов является модельной реакцией для изучения процессов детоксикации в живых организмах [4]. Особенности протекания реакции раскрытия оксиранового цикла гидроксилсодержащими реагентами широко обсуждаются в литературе. Однако результаты исследования закономерностей ацидолиза оксиранов, в частности 1-хлор-2,3-эпоксипропана, монокарбоновыми кислотами в некоторых случаях противоречивы. Так, нет однозначного мнения относительно порядка реакции [5 – 8], влияния заместителя в гидроксилсодержащем реагенте, природы катализатора [9, 10, 11].

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры монокарбоновой кислоты, а также температуры на скорость каталитического ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ) орто-замещенными бензойными кислотами:



Экспериментальная часть. Объектом исследования выбрана реакционная серия ароматических кислот RC_6H_4COOH , где R – 2-OCH₃ (I), 2-CH₃ (II), H (III), 2-Cl (IV), 2-Br (V), 2-NO₂ (VI). Кинетические исследования проводились в температурном интервале 303÷343 К в условиях избытка ЭХГ. Контроль за ходом реакции осуществляли по убыли концентрации кислоты методом кислотно-основного потенциометрического титрования. ЭХГ сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли [12]. Кислоты I – VI очищали перекристаллизацией из воды [12]. Катализаторами реакции (1) выбраны основания - тетраэтиламмоний бромид (перекристаллизация из смеси бензол:этанол (3:2) [13]) и N,N-диметиланилин (перегонка при пониженном давлении [12]).

Результаты и их обсуждение. Для установления кинетического закона, которому подчиняется реакция (1), первоочередным является определение порядка реакции. В литературе представлены неоднозначные данные относительно порядка реакции по кислотному реагенту. Например, для реакции уксусной и тетрагидрафталевой кислот в избытке ЭХГ в присутствии четвертичных аммониевых солей наблюдался нулевой порядок по кислоте [5, 6]. Для реакции фенилглицидилового эфира с бензойной и уксусной кислотами в присутствии N,N-диметиланилина порядок реакции по кислоте первый [7, 8].

Для установления порядка реакции по орто-замещенным бензойным кислотам изучены скорости реакции кислот I – VI ($a=0,300$ моль/л) с ЭХГ ($s=12,23\div 12,32$ моль/л) в присутствии оснований ($b=0,005$ моль/л) в исследуемом температурном интервале. Кинетические кривые (рис. 1) в координа-

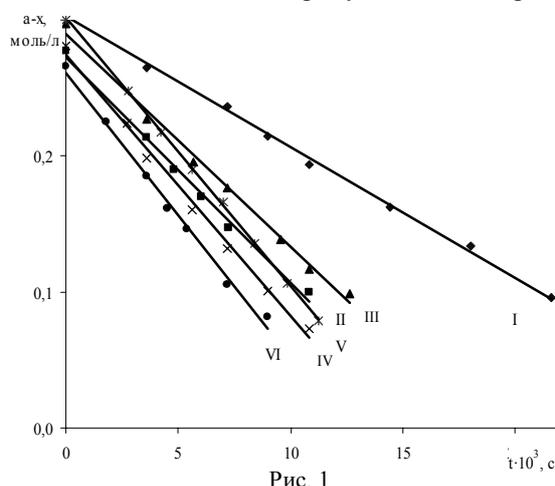


Рис. 1

тах: степень конверсии карбоновых кислот I-VI (а-х, моль/л) от времени (t, с) в реакции с ЭХГ носят прямолинейный характер с коэффициентом корреляции $r > 0,98$, что указывает на нулевой порядок реакции по карбоновой кислоте.

Нулевой порядок реакции по кислотам I – VI подтверждается расчетными методами Вант-Гоффа и Нойса-Оствальда. Известно, что порядки реакции по оксирану и катализатору основной природы преимущественно первые [5]. С учетом значительного избытка ЭХГ скорость реакции (1) описывается кинетическим уравнением:

$$dx / dt = k_k bs(a - x) = k_{набл} s(a - x) \quad (2)$$

где (а – х) – текущая концентрация кислоты, моль/л, k_k и $k_{набл}$ – каталитическая и наблюдаемая константы скорости.

Наблюдаемые константы скорости для реакции (1) рассчитываются по уравнению псевдонулевого порядка (табл. 1):

$$k_{набл} = x / (s \cdot t) \quad (3)$$

Таблица 1
Наблюдаемые константы скорости реакции о-замещенных бензойных кислот (а=0,300 моль/л) с ЭХГ (s=12,23÷12,32 моль/л) в присутствии катализаторов основной природы (b=0,005 моль/л)

R в R-C ₆ H ₄ COOH	T, K	k·10 ⁶ , с ⁻¹	R в R-C ₆ H ₄ COOH	T, K	k·10 ⁶ , с ⁻¹
(C ₂ H ₅) ₄ NBr					
2-OCH ₃ (pK _a =4,47) [14]	303	0,146±0,005	2-Br (pK _a =2,85)	303	0,269±0,007
	313	0,371±0,010		313	0,710±0,009
	323	0,829±0,011		323	1,60±0,01
	333	2,52±0,04		333	3,95±0,07
	343	4,47±0,07			
2-CH ₃ (pK _a =3,91 (30°C))	303	0,219±0,009	2-Cl (pK _a =2,94)	303	0,272±0,007
	313	0,731±0,010		313	0,758±0,009
	323	1,44±0,01		323	1,70±0,04
	333	3,99±0,05		333	4,36±0,06
H (pK _a =4,18)	303	0,218±0,005	2-NO ₂ (pK _a =2,17)	303	0,266±0,007
	313	0,567±0,007		313	0,692±0,006
	323	1,39±0,04		323	1,80±0,03
	333	3,33±0,05		333	4,33±0,09
	343	7,13±0,11		343	9,33±0,07
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂					
2-CH ₃	303	0,109±0,009	2-Cl	303	0,153±0,004
	313	0,280±0,007		313	0,409±0,007
	323	0,534±0,005		323	0,855±0,011
	333	1,14±0,10		333	1,89±0,04
H	303	0,105±0,009	2-NO ₂	303	0,232±0,004
	313	0,258±0,003		313	0,568±0,006
	323	0,565±0,005		323	1,36±0,03
	333	1,23±0,11		333	2,79±0,02
	343	2,29±0,04		343	6,98±0,08

Анализ данных табл.1 показывает, что при изменении кислотных свойств бензойных кислот более, чем на 2 порядка наблюдаемые константы скорости изменяются лишь в ~2 раза. При катализе N,N-диметиланилином реакция более чувствительна к изменению природы кислоты.

Оценка зависимости скорости реакции от структуры нуклеофильного реагента проведена по уравнению Гаммета

$$\lg k_R = \lg k_H + \rho\sigma \quad (4)$$

и Бренстеда

$$\lg k_R = \lg G + \alpha \cdot pK_a \quad (5)$$

Для реакции (1), катализируемой тетраэтиламмоний бромидом, не получены прямолинейные зависимости по уравнениям (4) и (5) (0,42<r<0,56). При ацидолизе ЭХГ в присутствии третичного амина – N,N-диметиланилина, зависимость скорости реакции от природы кислотного реагента описывается корреляциями:

$$\lg k_{набл} = (-5.89 \pm 0.04) + (0.43 \pm 0.09) \cdot \sigma, \quad r=0,856 \quad N=4 \quad (6)$$

$$\lg k_{набл} = (-5.11 \pm 0.05) + (-0.21 \pm 0.01) \cdot pK_a \quad r=0,988 \quad N=4 \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) видно, что реакция (1) имеет низкую чувствительность как к характеристике заместителя в бензойной кислоте (σ), так и к кислотным свойствам реагента. Увеличение электроноакцепторных свойств заместителя, т.е. повышение кислотных свойств реагента ускоряет реакцию.

Важной характеристикой реакции являются ее активационные параметры. Влияние температуры на скорость реакции (1) оценивают с помощью уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (8)$$

Зависимости в координатах $\ln k$ от $1/T$ носят прямолинейный характер ($r \geq 0,990$), что указывает на неизменность механизма реакции в исследуемом интервале температур. Полученные значения E_a и рассчитанные, исходя из уравнения (8), величины энтальпии (ΔH^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger) активации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Активационные параметры реакции о-замещенных бензойных кислот ($a=0,300$ моль/л) с ЭХГ ($s=12,23 \div 12,32$ моль/л) в присутствии катализаторов основной природы ($b=0,005$ моль/л)

R в R-C ₆ H ₄ COOH	E_a , кДж/моль	ΔH_{333}^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S_{333}^\ddagger$, Дж/моль·К
(C ₂ H ₅) ₄ NBr			
2-OCH ₃	75,7±3,2	70,2	144
2-CH ₃	78,8±0,5	73,3	129
H	75,6±0,4	70,1	140
2-Br	74,4±1,5	68,9	143
2-Cl	76,6±2,1	71,1	135
2-NO ₂	77,4±0,7	71,9	133
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂			
2-CH ₃	64,6±2,7	59,1	182
H	66,8±1,1	61,3	175
2-Cl	69,4±2,1	63,9	164
2-NO ₂	72,5±1,8	67,0	150

Полученные значения энергии и энтальпии активации соизмеримы в пределах ошибки эксперимента в случае катализа тетраэтиламмоний бромидом и имеют тенденцию к изменению в случае катализа ДМА. В целом значения активационных параметров реакции (1) при катализе N,N-диметиланилином несколько ниже по сравнению с катализом тетраэтиламмоний бромидом. Наиболее чувствительной к природе реагента является энтропия, что свидетельствует о более упорядоченном переходном состоянии на пути реакции (1). Полученные значения активационных параметров соизмеримы с соответствующими величинами для аналогичной реакционной серии уксусных кислот с ЭХГ в присутствии (C₂H₅)₄NBr ($E_a=75 \div 82$ кДж/моль, $\Delta H_{333}^\ddagger=70 \div 76$ кДж/моль) и для уксусной кислоты с ЭХГ в присутствии C₆H₅N(CH₃)₂ (70 и 64 кДж/моль соответственно). Обращает на себя внимание тот факт, что для серии о-замещенных бензойных кислот значения энтропии активации в присутствии как третичного амина, так и тетраалкиламмониевой соли ниже по сравнению с реакционной серией уксусных кислот (-81 ÷ -96 Дж/моль·К при катализе (C₂H₅)₄NBr и -130 Дж/моль·К при катализе C₆H₅N(CH₃)₂).

Зависимость ΔH_{333}^\ddagger (кДж/моль) от ΔS_{333}^\ddagger (Дж/моль·К) для реакции о-замещенных бензойных кислот I – VI с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида и N,N-диметиланилина (рис. 2) носит прямолинейный характер. Это указывает на компенсационный эффект [11] в изменении энтальпии ΔH_T^\ddagger и энтропии ΔS_T^\ddagger активации под влиянием структуры катализатора и заместителя в бензойной кислоте, что подтверждается корреляционным уравнением:

$$\Delta H_{333}^\ddagger = (107 \pm 1) \cdot 10^3 + (260 \pm 9) \cdot \Delta S_{333}^\ddagger, \quad r=0.989, \quad N=10 \quad (9)$$

Полученная изокINETическая зависимость свидетельствует о неизменном механизме реакции при варьировании структуры кислоты и природы катализатора в условиях данного эксперимента. Найденное

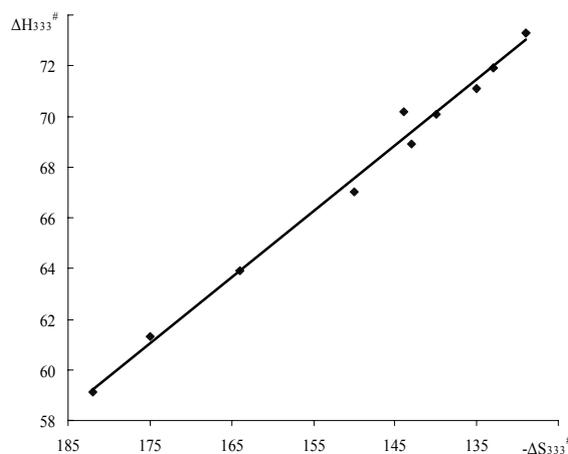


Рис. 2

значение изокинетической температуры (260 ± 9 К), т.е. температуры, при которой наступает полная компенсация в изменении энтальпии и энтропии активации и не наблюдается влияния структуры кислоты и катализатора на скорость реакции, соизмеримо в пределах ошибки эксперимента с изокинетической температурой для серии уксусных кислот в аналогичных условиях (273 ± 11 К).

Выводы. Таким образом, наблюдаемый как для ароматических, так и для алифатических карбоновых кислот кинетический энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект с практически одинаковой изокинетической температурой позволяет считать, что механизм раскрытия оксиранового цикла карбоновыми кислотами ароматического и алифатического ряда в присутствии органических оснований идентичен и соответствует механизму переноса аниона кислоты ионной парой.

РЕЗЮМЕ

Досліджена кінетика реакції о-заміщених бензойних кислот з епіхлоргідрином в присутності тетраетил амоній броміду та N,N-диметиланіліну в температурному інтервалі 303÷343 К. Визначено нульовий порядок реакції за кислотним реагентом. Показано, що реакція має низьку чутливість до кислотних властивостей реагенту та природи катализатора. Розраховані активаційні параметри реакції та оцінено їх компенсаційний ефект при варіюванні структури реагенту та природи катализатора.

Ключові слова: епіхлоргідрин, о-бензойні кислоти, реакційна здатність, порядок реакції, активаційні параметри.

SUMMARY

There are investigated the kinetic of the reaction o-substituted benzoic acids with epichlorohydrin in the presence of tetraethyl ammonium bromide and N,N-dimethylaniline at temperature 303÷343 K. It is determined a zero order with respect to acid reagent. There are investigated that reaction has the low sensitivity to acidic properties of the reagent and to the structure of catalyst. It is defined the activation parameters of reaction and compensation effect on varying structures of reagent and catalyst.

Keywords: epichlorohydrin, o-benzoic acids, reactionary ability, order of reaction, activation parameters.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Pat. 20030004281A1 USA / Smits J., Marx E., Kooijmans P. et al. – Publ. 2003.
2. Получение хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, А.И. Кузьмин и др. // Лако-красочные материалы и их применение. – 1983. – № 4. – С. 4-7.
3. Швайка О.П. Основи синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів / О.П.Швайка – Донецьк, 2004. – 360 с.
4. Жолдакова З.И. Механизмы процессов биоактивации чужеродных химических веществ под действием ферментативных систем организма / З.И. Жолдакова, Н.В. Харчевникова // Вестник Российской Академии медицинских наук. – 2002. – № 8. – С. 44-49.
5. Механизм и кинетика основного катализа реакции уксусной кислоты с эпоксидами / А.К. Гуськов, С. Юй, М.Г. Макаров и др. // Кинетика и катализ. – 1994. – № 6. – С. 873-877.
6. Направление раскрытия α -окисного кольца в реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами при основном катализе / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, А.И. Кузьмин, Н.А. Новиков // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. – 1984. – № 6. – С. 658-661.
7. Катализ реакции α -оксидов с карбоновыми кислотами жирноароматическими третичными аминами / М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шоде, В.В.Веслов, Л.П.Петрова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1980. – № 8. – С. 963-967.
8. Шологон И.М. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. I. Катализ реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой галогенидами тетраалкиламмония / И.М. Шологон, М.С. Клебанов, В.А. Алдошин // Кинетика и катализ. – 1982. – № 4. – С. 841-846.
9. Лебедев Н.Н. Реакции α -окисей. V. Реакционная способность карбоновых кислот в реакции с α -окисью этилена / Н.Н. Лебедев, К.А. Гуськов // Кинетика и катализ. – 1964. – № 5. – С. 787-791.
10. Malek J. Kinetics and mechanism of the reaction of aromatic carboxylic acids with ethylene oxide in protic and aprotic solvents in the presence of tertiary amines / J. Malek, P. Silhavy // Collection of Czechoslovak chemical communications. – 1976. – № 1. – P. 84-100.
11. Шпанько И.В. Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект в реакциях 3,5-динитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами: экспериментальное свидетельство феномена изопараметричности / И.В. Шпанько, И.В. Садовая // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т.46, №3. – С.171-176.
12. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского и др. – Л.: Химия, 1971 г. – Т. 2 – 1168 с.
13. Вольский К.П. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в хроматографии / К.П. Вольский, И.В. Хвостов – М.: НИИТЭхим, 1975. – 8 с.
14. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

Поступила в редакцию 31.01.2012 г.