

УДК 547-311 + 547.58 + 547.29 : 544.476

**ПОВЕДЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ
ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА ЭПИХЛОРИДРИНА ПРОТОНСОДЕРЖАЩИМИ
НУКЛЕОФИЛАМИ**

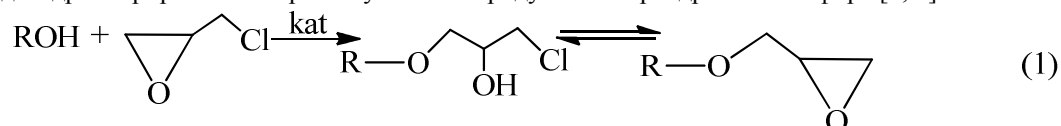
Е.В. Малыш, Е.Н. Швед

Изучена кинетика реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и 4-нитрофенолом в присутствии катализаторов хлорида, бромида и йодида тетраэтиламмония при температуре 333 К. Исследовано поведение галогенидов тетраэтиламмония как катализаторов раскрытия оксиранового цикла.

Ключевые слова: эпихлоргидрин, бензойная кислота, п-нитрофенол, галогениды тетраэтиламмония.

Введение. Оксирановые соединения широко используются в различных сферах производства. Большая вариативность эпоксидных соединений позволяет получать функциональные полимеры для тепло-, термо-, хемостойких композиций, лакокрасочных оптически прозрачных материалов, клеев [1].

Реакции, лежащие в основе получения мономеров для синтеза полиэпоксидов, представляют собой взаимодействие карбоновых кислот или фенолов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном (эпихлоргидрин, ЭХГ) с дальнейшим дегидрохлорированием промежуточного продукта - хлоргидринового эфира [2, 3]



Особенности протекания реакции раскрытия оксиранового цикла протонсодержащими нуклеофилами (ROH) достаточно широко обсуждаются в литературе [2, 3]. Одними из наиболее эффективных катализаторов первой стадии в реакции (1) являются галогениды тетраалкиламмония [2, 4, 5]. Состояние галогенидов тетраалкиламмония в реакции (1) заслуживает особого внимания. Так, для взаимодействия фенолоксиранов с бензойной кислотой, катализируемого галогенидами тетраэтиламмония [4], по ходу процесса концентрация галогенид-анионов в случае йодидов – уменьшается, а затем увеличивается, а в случае хлоридов – снижается до нуля, что может быть связано как с особенностью поведения различных галогенид-анионов, так и механизмом реакции.

Целью настоящей работы является изучение поведения галогенидов тетраалкиламмония как катализаторов реакции эпихлоргидрина с такими протонсодержащими нуклеофилами, как бензойная кислота и 4-нитрофенол.

Объектами исследования выбраны катализаторы – хлорид, бромид и йодид тетраэтиламмония.

Экспериментальная часть. ЭХГ сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}}=116,5-117^\circ\text{C}$ (лит. 117°C [6]). Галогениды тетраалкиламмония очищали перекристаллизацией из смеси бензол:этанол (3:2): хлорид $T_{\text{пл}}=224-226^\circ\text{C}$ (лит. $224-225^\circ\text{C}$ [7]), йодид $T_{\text{пл}}=248-249^\circ\text{C}$ (лит. $248-249^\circ\text{C}$ [7]), бромид $T_{\text{пл}}=298-299^\circ\text{C}$ (лит. $298-299^\circ\text{C}$ [6]). Бензойную кислоту очищали методом сублимации ($T_{\text{пл}} > 290^\circ\text{C}$ (лит. $298-299^\circ\text{C}$ [6]). п-Нитрофенол очищали кристаллизацией из водного раствора этилового спирта, $T_{\text{пл}}=114-115^\circ\text{C}$ (лит. 114°C) [6].

Растворы реагентов готовились по точной навеске вещества. Точную концентрацию бензойной кислоты и п-нитрофенола (кислотный реагент) устанавливали методом потенциометрического кислотно-основного титрования, а точную концентрацию галогенид-аниона – методом аргентометрического потенциометрического титрования [8].

Кинетические исследования проводились параллельно в двух колбах с двумя отростками. В один из отростков помещали 1 мл раствора катализатора в ЭХГ, во второй – 2 мл раствора бензойной кислоты или п-нитрофенола в ЭХГ. Каждую колбу термостатировали при температуре 333 К на протяжении 10 мин, после чего растворы быстро перемешивали, и колбу снова помещали в термостат. Начальный момент перемешивания растворов принимали за исходную точку отсчета времени реакции. Через необходимый промежуток времени реакцию останавливали путем добавления к реакционной смеси раствора изопропанола в воде (1:1) при быстром перемешивании (метод разбавления и охлаждения). Смесь из первой колбы количественно переносили в ячейку для титрования, после чего определяли количество непрореагировавшего кислотного реагента. Смесь из второй колбы также переносили в ячейку для титрования для определения концентрации галогенид-анионов [8].

Результаты и их обсуждение. Как было установлено ранее [5, 9] реакция (1) имеет первый порядок реакции по катализатору и нулевой по реагенту – бензойной кислоте и 4-нитрофенолу. Поэтому

наблюдаемые константы скорости $k_{набл}$ были рассчитаны по убыли концентрации кислотного реагента по уравнению (2), а константы скорости расходования $k_{расх}$ галогенид-аниона (для начального прямолинейного участка в координатах $\ln(b-x)$ от t по уравнению (3) (табл. 1 и 2).

$$k_{набл} = \frac{x}{s \cdot t}, \quad (2)$$

$$k_{расх} = \frac{1}{s \cdot t} \ln\left(\frac{b}{b-x}\right), \quad (3)$$

где a и $(a-x)$ – исходная и текущая концентрация кислотного реагента, соответственно, моль/л; b и $(b-x)$ – исходная и текущая концентрация галогенид-аниона, соответственно, моль/л; s – концентрация эпихлоргидрина, моль/л; t – время, с.

Как видно из данных табл. 1, в начале реакции бензойной кислоты с ЭХГ (за 6 мин. для Et_4NBr и Et_4NI , за 20 мин для Et_4NCl) происходит резкая убыль концентрации галогенид-анионов в системе ($y, \%$). Это может быть связано с образованием дигалогенпропанола-2, в результате присоединения галогенид-аниона к оксирановому циклу эпихлоргидрина [5]. Затем медленно вновь возрастает концентрация галогенид-аниона. Подобное поведение галогенид-аниона наблюдается для реакции (1) и в случае фенолиза (табл. 2).

Сопоставление средних значений $k_{набл}$ и $k_{расх}$ (табл. 3) для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и п-нитрофенолом с аналогичными константами, рассчитанными на основании исследования [4] для реакции фенилоксирана с бензойной кислотой, показывает, что расходование галогенид-анионов во всех рассматриваемых сериях происходит быстрее на 4-5 порядков по сравнению с расходованием нуклеофильного реагента. Это указывает на то, что расходование галогенид-аниона является первичным процессом, который катализирует дальнейшее расходование нуклеофила.

Сопоставление $k_{расх}$ с параметрами Свена-Скотта n , характеризующими нуклеофильность галогенид-аниона, показывает наличие прямолинейной корреляции ($r=0.988$) (рис. 1) с высоким коэффициентом чувствительности ($4,60 \pm 0,72$) к нуклеофильным свойствам галогенид-аниона n для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой при катализе хлоридом, бромидом и йодидом тетраэтиламмония. Аналогичное сопоставление $k_{набл}$ с параметром n не дает удовлетворительной корреляции и имеет низкую чувствительность к нуклеофильности X , что указывает на расходование галогенид-аниона в быстрой стадии реакции, а нуклеофильного реагента в медленной.

Однако с учетом нулевого порядка реакции по реагенту в скорость-определяющей стадии реагент может участвовать не в молекулярной форме, а как анион или в составе комплекса.

Таблица 1
Кинетика реакции ЭХГ ($s=12,34$ моль/л) с бензойной кислотой ($a=0,300$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромид, йодида и хлорида (b , моль/л). $T=333$ К

t, мин	x %	$k_{набл} 10^6$	b	y %	$k_{расх} 10^2$
0	–	–	0,055	–	–
2	–	–	0,024	56,4	8,74
4	–	–	0,012	78,2	8,02
6	–	–	0,005	90,9	8,42
10	10,5	4,32	0,009	83,6	–
15	12,1	3,98	0,011	80,0	–
30	18,8	3,96	0,013	76,4	–
45	26,6	3,88	0,016	70,9	–
60	35,5	3,98	0,017	69,1	–
90	56,6	4,19	0,020	63,6	–
120	71,9	3,99	0,022	60,0	–
∞	100	–	0,044	20,0	–
	C_6H_5COOH		Et_4NI		
0	–	–	0,052	–	–
2	–	–	0,012	76,9	15,4
4	–	–	0,007	86,5	10,6
6	–	–	0,002	96,2	11,4
15	12,5	4,23	0,009	82,7	–
20	14,8	4,29	0,011	78,9	–
30	23,6	4,19	0,012	76,9	–
45	29,9	4,22	0,018	65,4	–
60	39,3	4,16	0,020	61,5	–
90	59,6	4,21	0,023	55,8	–
120	82,3	4,23	0,032	38,5	–
∞	100	–	0,043	17,3	–
	C_6H_5COOH		Et_4NCl		
0	–	–	0,060	–	–
2	–	–	0,042	30,0	3,76
4	–	–	0,031	48,3	3,48
8	10,5	3,21	0,025	58,3	2,31
20	13,3	3,30	0,009	85,0	–
30	18,3	2,98	0,008	86,7	–
50	–	–	0,004	93,3	–
90	59,8	2,97	0,038	36,7	–
120	76,9	3,21	0,051	15,0	–
∞	100	–	0,055	8,33	–

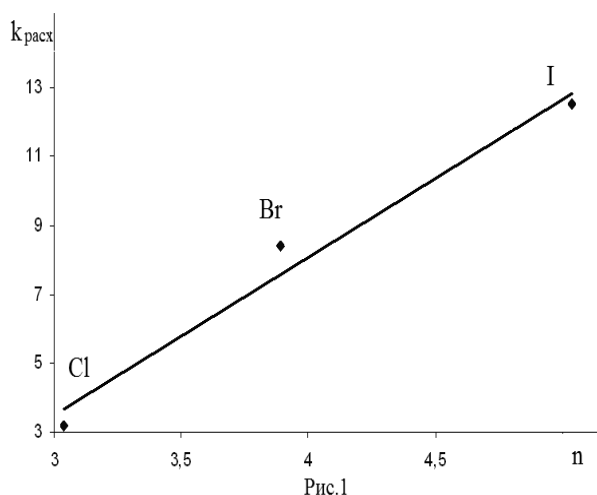


Рис.1

Таблица 2
Кинетика реакции ЭХГ (s=12.34 моль/л) с п-нитрофенолом (a=0,300 моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромидом (b, моль/л). T=333 K

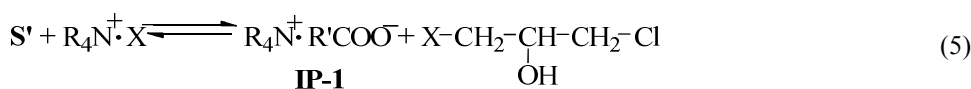
t, мин	x %	k _{набл} 10 ⁶	b		k _{расх} 10 ²
			4-NO ₂ -PhOH	Et ₄ NBr	
0	—	—	0,028	—	8,92
2	—	—	0,012	57,1	8,80
3	—	—	0,008	71,4	7,30
4	—	—	0,007	75,0	—
15	4,91	0,915	0,00546	80,5	—
30	—	—	0,0198	29,3	—
40	17,8	0,912	—	—	—
50	28,5	0,918	—	—	—
90	47,6	0,891	0,0253	9,64	—
120	62,9	0,921	0,0262	6,43	—
∞	100	—	—	4,29	—

Таблица 3

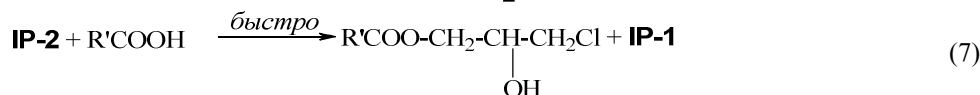
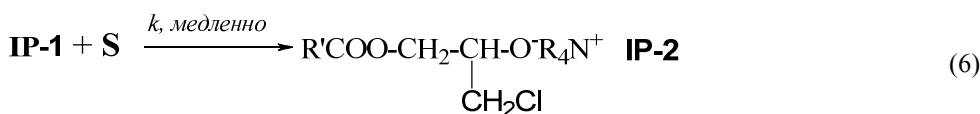
Средние значения наблюдаемых констант скорости для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и п-нитрофенолом

X в R ₄ NX	n [9]	C ₆ H ₅ COOH с ЭХГ		4-NO ₂ -Ph с ЭХГ		C ₆ H ₅ COOH с фенилоксираном в ацетонитриле, T=323K[4]	
		k _{набл} 10 ⁶ , с ⁻¹	k _{расх} 10 ² , л/моль·с	k _{набл} 10 ⁷ , с ⁻¹	k _{расх} 10 ² , л/моль·с	k _{набл} 10 ⁷ , с ⁻¹	k _{расх} 10 ³ , л/моль·с
Cl	3,04	3,09±0,12	3,18±0,43	—	—	2,97±0,12	1,14
Br	3,89	4,07±0,11	8,39±0,23	9,06±0,12	8,34±0,51	—	—
I	5,04	4,21±0,10	12,5±1,50	—	—	3,98±0,22	3,89

Полученные экспериментальные данные, а именно быстрое расходование галогенид-аниона соли и достаточно медленное расходование реагента, порядки реакции по реагенту и катализатору и существенный факт о регенерации галогенид-аниона, соответствующей 10–15 % конверсии реагента, представляется возможным обсудить с точки зрения механизма реакции (1), предложенного как механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой в работе [10].

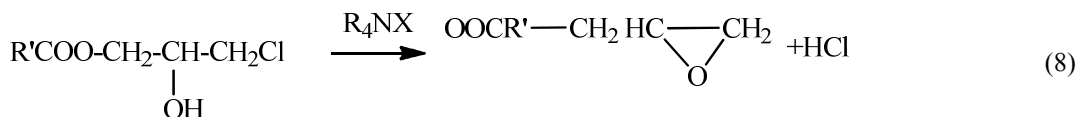


IP-1



Стадии (4)–(7) объясняют быстрое расходование галогенид-аниона. Скорость образования ионной пары IP-1 (стадия 5) зависит от структуры оксиранового соединения (ср. k_{расх} различных галогенид-анионов в реакции бензойной кислоты с ЭХГ и фенилоксираном) и не зависит от структуры нуклеофильного реагента (ср. k_{расх} бромид-аниона в реакции ЭХГ с бензойной кислотой и 4-нитрофенолом). В медленной стадии (6) нуклеофил участвует как анион в составе IP-1, что соответствует нулевому порядку реакции по реагенту.

Тот факт, что галогенид-анион достаточно быстро регенерируется в системе можно объяснить с учетом образования глицидилового эфира как конечного продукта реакции (1):



Основанием для подобного утверждения являются проведенные исследования [9] по определению состава продуктов реакции для системы, где нуклеофилом является м-хлорфенол, субстратом – ЭХГ, катализаторами – хлорид и бромид тетраэтиламмония. (рис. 2, 3).

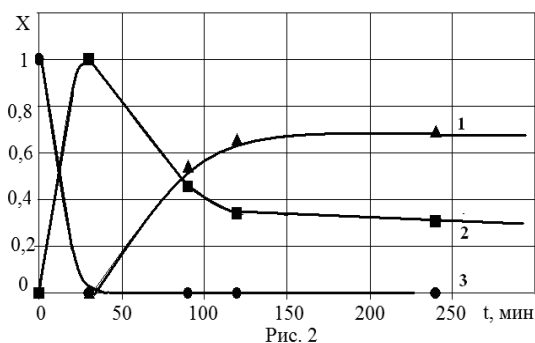


Рис. 2

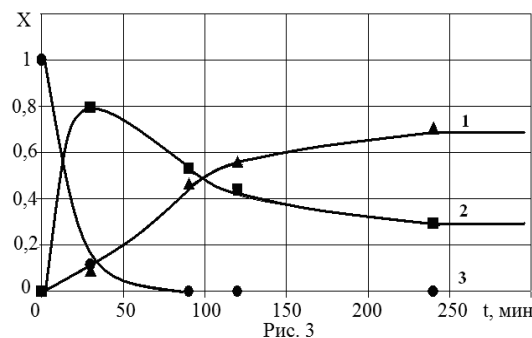


Рис. 3

На рис. 2 представлен состав продуктов реакции м-хлорфенола ($a=0,200$ моль/л) с ЭХГ ($s=12,75$ моль/л) в присутствии катализатора бромида тетраэтиламмония ($b=0,005$ моль/л) при 80°C (1 - глицидиловый эфир, 2 - хлоргидриновый эфир, 3 - м-хлорфенол), а на рис. 3 состав продуктов реакции м-хлорфенола ($a=0,200$ моль/л) с ЭХГ ($s=12,75$ моль/л) в присутствии катализатора бромида тетраэтиламмония ($b=0,005$ моль/л) при 80°C (1 - глицидиловый эфир, 2 - хлоргидриновый эфир, 3 - м-хлорфенол).

Выводы. Таким образом, исследования поведения галогенидов тетраэтиламмония в реакции ацидолиза и фенолиза эпихлоргидрина показывают, что галогенид-анион катализирует образование хлоргидринового эфира по механизму переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой, а затем регенерируется за счет образования глицидилового эфира. Наблюдаемые кинетические особенности реакции соответствуют быстрому образованию ионной пары в реакции галогенид-аниона с оксирановым соединением и расходованию нуклеофила как аниона в составе ионной пары.

РЕЗЮМЕ

Досліджена кінетика реакції епіхлоргідрину з бензойною кислотою та 4-нітрофенолом в присутності катализаторів хлориду, броміду та йодиду тетраетиламонію при температурі 333 K . Досліджено поведінку галогенідів тетраетиламонію як катализаторів розкриття оксиранового циклу.

Ключові слова: епіхлоргідрин, бензойна кислота, п-нітрофенол, галогеніди тетраетиламонію.

SUMMARY

There are investigated the kinetic of the reaction benzoic acid and 4-nitrophenol with epichlorohydrin in the presence of chloride, bromide and iodide tetraethylammonium at temperature 333 K . The behavior of tetraethylammonium halides as catalysts of opening oxirane cycle was investigated.

Keywords: epichlorohydrin, benzoic acid, p-nitrophenol, halides tetraethylammonium.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Glycidylester compositions and a process for their manufacture: pat. USA 2003/0004281A1 / Smits J., Marx E., Koopmans P. et al. – Publ. 01.02.2003.
- Беспалько Ю.Н. Особенности каталитического поведения оснований в реакции алифатических карбоновых кислот с α -оксиью / Ю.Н. Беспалько, Е.Н. Швед, Н.М. Олейник // Теор. и эксперим. Химия. – 2008. – Т.44, № 5. – С. 292-297.
- Сорокин М.Ф. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / М.Ф. Сорокин, Э.Л. Гершанова // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, № 3. – С. 512-519.
- Шпанько И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония / И.В.Шпанько, И.В. Садовая // Украинский химический журнал. – 2006. – Т. 72, № 9. – С. 42-47.
- Usachov V.V. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide / V.V. Usachov, E.N. Shved // Mendeleev Commun. – 2002. – No 3. – P. 113-114.
- Справочник химика. Т.3 / под редакцией Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – 1008 с.
- Вольский К.П. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в полиграфии. / К.П. Вольский, И.В. Хвостов. – М.: НИИТЭ Хим., 1975. – 8 с.
- Швед Е.Н. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраэтиламмоний галогенидов/ Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Е.И. Козорезова. // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, № 11-12. – С. 113-117.
- Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л. «Химия», 1977. – 335 с.
- Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами. / М.А. Синельникова, Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Н.М. Олейник // Теор. и эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, №3. – С. 164-170.

Поступила в редакцию 13.09.2013 г.