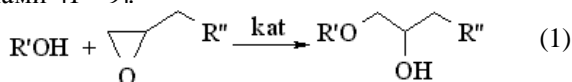


Ю.Н. Беспалько, Е.Н. Швед, Т.А. Чепурная

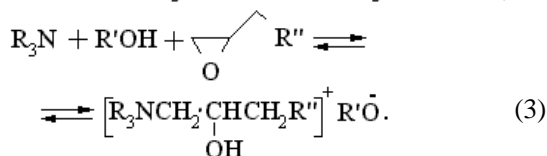
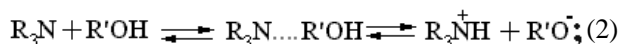
МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ С α -ОКСИДАМИ

Исследован механизм каталитического фенолиза и ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ). Для объяснения каталитической активности триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей в реакциях нуклеофильных реагентов с α -оксидами в качестве катализатора использован (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорид, полученный в реакции триметиламмоний хлорида с ЭХГ. Изучена кинетика реакции ЭХГ с карбоновыми кислотами и фенолами.

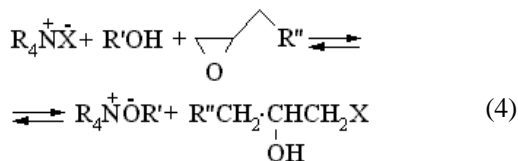
Третичные амины и четвертичные аммониевые соли являются эффективными катализаторами реакций α -оксидов с карбоновыми кислотами и фенолами [1—9]:



Для объяснения ускоряющего действия аминов в данной реакции предложены два механизма катализа, в которых амин выступает в роли основания (общеосновной катализ — реакция (2) [1, 3]) или в роли нуклеофила (тримолекулярное [5, 10, 11] или постадийное [8, 9] взаимодействие основания, кислоты и α -оксида — нуклеофильный катализ — реакция (3)):



Согласно [5, 9—11], на начальной стадии галогенид тетраалкиламмония реагирует с кислотой или фенолом в присутствии α -оксида подобно реакции (3) с образованием карбоксилата или фенолята:

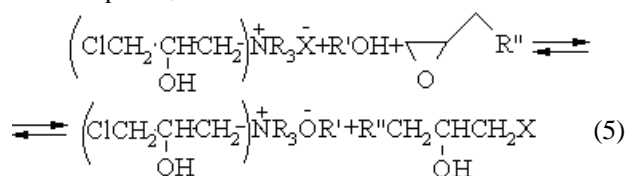


Каталитическая активность третичных аминов и тетраалкиламмониевых галогенидов отличается незначительно [8, 10], в то время как основность указанных аминов на 17—20 порядков выше, чем анионов соответствующих аммониевых солей. Это позволяет предположить, что катализаторы указанных классов действуют по одному механизму. Для реализации схемы общеосновного катализа необхо-

димым является перенос протона в исходном или переходном состоянии от кислоты или фенола к основанию. Осуществление общеосновного катализа в случае фенолов (карбоновых кислот) с достаточно высоким pK_a и слабых оснований, в том числе аммониевых солей ($pK_a^{H_2O} \ll 0$), является маловероятным. Вместе с тем высокая и практически одинаковая каталитическая активность оснований, pK_a которых существенно отличаются между собой, может быть связана с образованием в быстрой стадии как аминами, так и тетраалкиламмониевыми солями некоего промежуточного соединения, которое далее в лимитирующей стадии приводит к продукту реакции. Анализ предложенных схем механизма катализа реакции (1) [1, 3, 5—7, 9—11] указывает, что таким промежуточным соединением является, вероятно, соль типа $R_3R'''N^+OR'$, где R''' — $CH_2CH(OH)CH_2R''$ (исходное основание — амин) или R''' — R (исходное основание — аммониевая соль).

Подтверждением данной гипотезы может стать использование в качестве исходного катализатора реакции (1) аммониевой соли, полученной из α -оксида и триалкиламмоний галогенида, которая при взаимодействии с кислотой и α -оксидом дает соль типа $R_3R'''N^+OR'$.

Цель данной работы — изучение кинетики и механизма реакции α -оксида — эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами и фенолами ($R'OH$) в присутствии аммониевой соли (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, которая образуется в ходе реакции карбоксилата или фенолята согласно реакции:



В качестве реагентов использованы уксусная,

хлоруксусная, бензойная, 3-нитробензойная кислоты, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолы. Реакция (1) изучена в избытке эпихлоргидрина, который является и субстратом, и растворителем.

Уксусную кислоту кипятили с перманганатом калия, затем отгоняли. Отбирали фракцию с т.кип. 118—118.5 °С [12]. Хлоруксусную кислоту очищали перегонкой под уменьшенным давлением (т.кип. 189—189.5 °С) [13].

Бензойную кислоту очищали возгонкой (т.пл. 122.5 °С) [13]. 3-Нитробензойную кислоту перекристаллизовывали из воды (т.пл. 140—142 °С) [13].

4-Нитро- и 2,4-динитрофенол кипятили в толуоле и пропускали горячий раствор через нагретую окись алюминия, т.пл. 114—114.5 [13] и 114—115 °С [13] соответственно.

Эпихлоргидрин промывали водным раствором щелочи, водой, сушили безводным сульфатом натрия и дважды перегоняли. Отбирали фракцию с т.кип. 116—116.5 °С [5].

(3-Хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорид (т.пл. 187—189 °С) получали реакцией триметиламмоний гидрохлорида с эпихлоргидрином [14]. Чистота продукта подтверждена спектрами ПМР, записанными на спектрометре Джемини-200 фирмы Varian, частота 200 МГц. Растворитель — CDCl_3 .

Реакцию карбоновых кислот и фенолов проводили в избытке эпихлоргидрина (молярное соотношение реагентов ~ 1:63). Точность термостатирования составляла ± 0.1 °С. За ходом реакции следили по изменению содержания кислотного реагента в пробах, которые отбирали из реакционной колбы через необходимые промежутки времени. Концентрацию кислотного реагента определяли потенциометрическим титрованием 0.1 М водным раствором NaOH в растворе изопропиловый спирт—вода (1:1 по объему).

Кинетические зависимости реакции уксусной, хлоруксусной, бензойной, 3-нитробензойной кислот, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b = 0.00300$ моль/л) в координатах концентрация нуклеофила (C) от времени (t) имеют вид прямых (рис. 1) ($r = 0.993—0.999$), что в условиях избытка эпихлоргидрина указывает на псевдонулевой порядок реакции и нулевой порядок реакции по кислотному реагенту. Анализ литературных данных показывает, что реакция карбоновых кислот (терефталевой [5, 10, 11], метакриловой [6], уксусной [9]) и нитрофенолов [8] с эпихлоргидрином в присутствии триалкиламинов или тетраалкиламмониевых солей так-

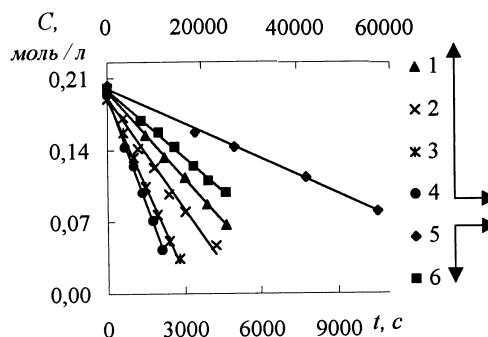


Рис. 1. Кинетические кривые реакции CH_3COOH (1); ClCH_2COOH (2); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (3); $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (4); $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (5); $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (6) с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) в присутствии катализатора (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b = 0.003$ моль/л), 80 °С.

же имеет нулевой порядок по кислотному реагенту, порядок же реакции по α -оксиду независимо от его структуры — первый [1—7, 10, 11]. В соответствии с установленным порядком реакции (общий — первый, по кислотному реагенту — нулевой) наблюдаемые константы скорости рассчитывали по уравнению:

$$k = x/(st), \quad (6)$$

где k — наблюдаемая константа скорости реакции, с^{-1} ; x — текущая концентрация продукта реакции, соответственно, моль/л; s — концентрация эпихлоргидрина, моль/л; t — время, с.

Порядок реакции по катализатору установлен при варьировании концентрации (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида (b , моль/л) при 80 °С (табл. 1). Обработка данных табл. 1 по уравнению:

$$k = k_n + k_k b, \quad (7)$$

где k_n — константа скорости некаталитической реакции, с^{-1} ; k_k — константа скорости каталитической реакции, л/моль·с, дает прямолинейные зависимости с удовлетворительными коэффициентами корреляции ($r = 0.994—0.999$), что указывает на постоянный порядок реакции по катализатору, равный единице.

Рассчитанные по уравнению (7) константы скорости некаталитического потока реакции ($k_n \sim 10^{-8}—10^{-9}$) очень малы по сравнению с константой скорости каталитического потока, поэтому можно допустить, что основной вклад в реакцию вносит каталитический поток.

Анализ k_k , приведенных в табл. 1, показывает, что реакционная способность карбоновых кислот, как алифатических, так и ароматических, ρK_a кото-

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые (k) и каталитические (k_k) константы скорости реакции карбоновых кислот и фенолов ($a = 0.200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12.6$ моль/л) при различных концентрациях катализатора (b) — (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, 80 °С

b , моль/л	$k \cdot 10^6$, с ⁻¹	$k_k \cdot 10^3$, л/моль·с ⁻¹
CH ₃ COOH ($pK_a^{H_2O} = 4.76$ [13], $n = 2.7$ [12])		
0.00300	2.26 ± 0.01	0.671 ± 0.005
0.00233	1.69 ± 0.01	
0.00167	1.33 ± 0.02	
0.00100	0.92 ± 0.02	
ClCH ₂ COOH ($pK_a^{H_2O} = 2.86$ [13], $n = 2.2$ [12])		
0.00300	4.00 ± 0.70	1.36
0.00167	2.00 ± 0.10	
C ₆ H ₅ COOH ($pK_a^{H_2O} = 4.2$ [13], $n = 2.5^*$) [12])		
0.00300	4.51 ± 0.04	1.42 ± 0.08
0.00233	3.65 ± 0.03	
0.00167	2.81 ± 0.07	
0.00100	1.63 ± 0.03	
3-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH ($pK_a^{H_2O} = 3.45$ [13], $n = 2.4^*$) [12])		
0.00300	4.39 ± 0.09	1.16 ± 0.08
0.00233	3.50 ± 0.02	
0.00167	2.95 ± 0.01	
0.00100	2.00 ± 0.03	
4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH ($pK_a^{H_2O} = 7.18$ [13], $n = 3.0^*$) [12])		
0.00300	0.324 ± 0.004	0.0860 ± 0.0070
0.00233	0.260 ± 0.010	
0.00167	0.195 ± 0.006	
0.00100	0.156 ± 0.006	
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH ($pK_a^{H_2O} = 4.08$ [13], $n = 2.5^*$) [12])		
0.00300	0.175 ± 0.006	0.0540 ± 0.0060
0.00233	0.122 ± 0.002	
0.00167	0.0921 ± 0.0040	
0.00100	0.0630 ± 0.0010	

* n — Параметр нуклеофильности Свена–Скотта аниона кислоты или фенола рассчитан по данным [12].

рых отличаются на 1—2 порядка, несущественно разнятся друг от друга (не более, чем в 2 раза). Аналогично, для 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов ($\Delta pK_a = 3.1$) константы скорости k_k отличаются лишь в 1.5 раза. То есть в случае и карбоновых кислот, и фенолов наблюдается низкая чувствительность реакции к структуре кислотного реагента. Структура кислотного реагента может влиять на константу скорости k_k реакции (1) двояким образом: с одной сто-

роны, повышение протондонорной способности приводит к снижению нуклеофильности сопряженного основания, атакующего углеродный атом α -оксида, с другой стороны, — увеличение протондонорных свойств повышает эффективность протонирования атома кислорода оксиранового кольца. Действительно, величины $\lg k_k$ реакции (1) для различных кислот и фенолов удовлетворительно коррелируют с константами кислотности ($pK_a^{H_2O}$) и параметрами Свена–Скотта (n) для сопряженного основания (табл. 1):

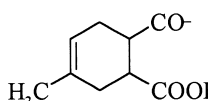
$$\lg k_k = (-3.12 \pm 0.87) + (0.41 \pm 0.06)pK_a + (0.67 \pm 0.42)n \quad (r=0.956).$$

Роль катализатора в этом случае сводится к генерированию сопряженного основания [2, 5]. Это свидетельствует в пользу предположения об образовании промежуточного соединения, которое далее в лимитирующей стадии приводит к продукту реакции.

Сравнение констант скорости (k_k) реакции исследованных кислот (уксусной, хлоруксусной, бензойной, 3-нитробензойной кислот, 4-нитро- и 2,4-динитрофенолов) с эпихлоргидрином в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида как катализатора при 80 °С (табл. 1) с ли-

Т а б л и ц а 2

Каталитические константы скорости (k_k) реакции карбоновых кислот и фенолов с эпихлоргидрином при катализе третичными аминами и четвертичными аммониевыми солями, 80 °С

R' в R'OH	Катализатор	$k_k \cdot 10^3$, л/моль·с
	Me ₄ N ⁺ X ⁻ , где X = Cl, Br, I	1.95* [5]
CH ₃ CO-	Et ₄ N ⁺ Br ⁻	1.04* [9]
C ₆ H ₅ CO-	"	3.80
3-NO ₂ C ₆ H ₄ CO-	"	2.05
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	"	0.151 ± 0.003 [8]
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	Pr ₄ N ⁺ Br ⁻	0.114 ± 0.012 [8]
2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ -	"	0.0708 ± 0.0033 [9]
CH ₂ =C(CH ₃)CO-	Et ₃ N	0.777* [6]
CH ₃ CO-	"	1.13*
4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	"	0.0914 (в растворе диметилсульфоксида)
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO-	(C ₆ H ₁₃) ₃ N	0.408 [1]

* k_k рассчитана по данным соответственно [5], [9], [6].

тературными данными (табл. 2), показывает, что каталитическая активность (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида соизмерима с каталитической активностью третичных аминов и в среднем в 1.5—2 раза меньше, чем у четвертичных аммониевых солей. Полученный результат вполне согласуется с предположением об образовании в реакции (1) триалкиламино промежуточной аммониевой соли $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$. Несколько большая каталитическая активность тетраалкиламмониевой соли R_4NX по сравнению с (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлоридом, вероятно, обусловлена стерическими факторами в последней.

Для получения более полной информации, позволяющей сопоставить реакционные серии (1) с участием катализаторов типа R_3N , R_4NX и $(\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)\text{-}\overset{+}{N}\text{R}_3\text{Cl}^-$, проведено изучение влияния температуры на скорость реакции. Реакция (1) подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). Активационные параметры были рассчитаны согласно уравнениям:

$$\Delta H_T^\# = E_a - nRT \quad \text{и}$$

$$\Delta S_T^\# = R(\ln A - \ln T + \ln[k_B/h])$$

для бимолекулярных процессов (рис. 2).

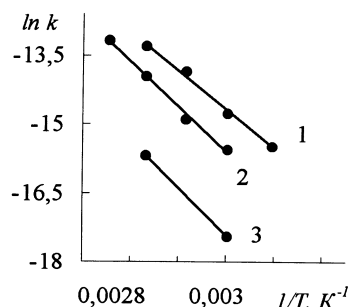
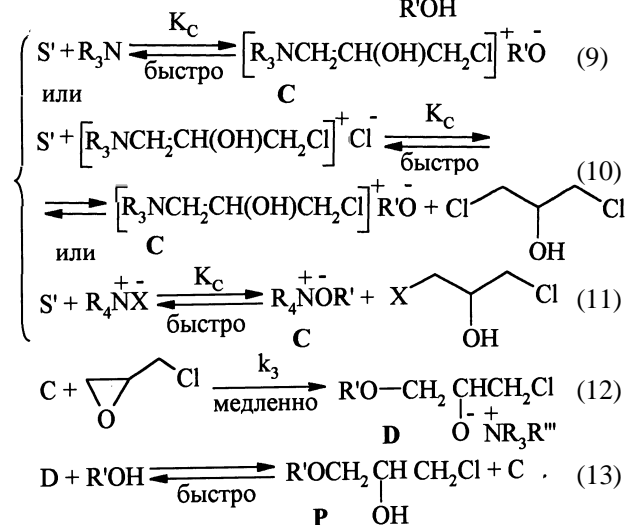
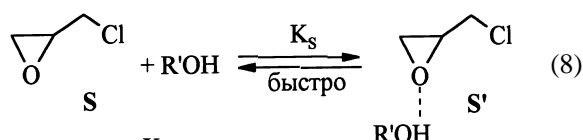


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакций C_6H_5COOH (1); CH_3COOH (2); $4-NO_2C_6H_4OH$ (3) ($a=0.200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s=12.6$ моль/л) в присутствии (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида ($b=0.001$ моль/л), $80^\circ C$.

Энергия и энтропия активации в случае карбоновых кислот сопоставимы со значениями, полученными для реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой при катализе тетраметиламмоний хлоридом ($E_a = 58.63$ кДж/моль, $\Delta S^\#_{90} = -156.64$ Дж/моль·К⁻¹) [5], с уксусной кислотой в присутствии тетраэтиламмоний бромидом ($E_a = 76.7$ кДж/моль, $\Delta S^\#_{72} = -145.9$ Дж/моль·К) [9], метакриловой кислотой при катализе третичными аминами ($E_a = 77.7$ кДж/моль для триэтиламина и

79.7 кДж/моль для диэтиламиноэтанола, $\Delta S^\#_{80} = -113$ и -107 Дж/моль·К соответственно) [6]. Для 4-нитрофенола энергетические параметры сопоставимы с данными для реакции 3-нитро-, 3,5- и 2,4-динитрофенолов с эпихлоргидрином в присутствии тетрапропиламмоний бромидом ($E_a = 87.2, 85.0, 93.7$ кДж/моль и $\Delta S^\#_{90} = -84.3, -102, -74.4$ Дж/моль·К соответственно) [8].

Приведенные данные согласуются с предположением о том, что реакция (1) в присутствии триалкиламинов, тетраалкиламмониевых солей, в том числе (3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмоний хлорида, протекает по единому механизму, предложенному ранее [8], когда промежуточным соединением является соль $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$:



Данный механизм включает равновесное взаимодействие: субстрат—кислота, субстрат—кислотный комплекс—основание (амин или аммониевая соль), приводящее к образованию соли типа $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$, которая далее в медленной стадии реагирует с субстратом. В реакциях (9) и (10) образуется одинаковая соль $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$, что вполне соответствует близким величинам констант скорости (см. табл. 2) в случае катализа триалкиламинами, в том числе (3-хлор-2-гидроксипропил)триалкиламмоний хлоридом. Участие оснований в быстрой стадии (9)—(11), приводящее к образованию соли $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$, объясняет, как отмечалось выше, высокую и практически одинаковую каталитическую активность триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей, pK_a которых отличаются на 10—15 порядков.

Кинетическое уравнение образования продукта P , описывающее реакции (8)–(13), в соответствии с установленными порядками реакции по реагенту и катализатору может быть описано уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 K_C [B]_0 [S]_0^2}{K_C [S]_0 + K_{B'} / K_S}, \quad (14)$$

где $K_{B'}$ — константа равновесия: $R'OH + R_3N$ (или $R'OH + R_3R''NX$). С учетом того, что кислотный реагент $R'OH$ расходуется в быстрых стадиях (9)–(11) и (13), становится объяснимым тот факт, что изменение pK_a кислоты на 2 порядка приводит к изменению их реакционной способности приблизительно лишь в 2 раза (см. табл. 1).

Таким образом, предложенная схема механизма катализа реакции α -оксидов с кислотами, описываемая уравнениями (8)–(13), вполне соответствует гипотезе о едином механизме каталитического действия триалкиламинов и тетраалкиламмониевых солей с образованием промежуточной соли $R_3R''\overset{+}{N}\overset{-}{O}R'$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено механізм каталітичного фенолізу та ацидолізу епіхлоргідрину (ЕХГ). Для пояснення каталітичної активності триалкіламінів та тетраалкіламонійових солей у реакціях нуклеофільних реагентів з α -оксидами в якості катализатора використано (3-хлор-2-гідроксипропіл)триметиламоній хлорид, який отримано за реакцією триметиламоній хлориду з ЕХГ. Вивчено кінетику реакції ЕХГ з карбоновими кислотами та фенолами.

Донецкий национальный университет

SUMMARY. The mechanism of catalytic acidolysis and phenolysis of epichlorohydrin (ECH) has been investigated. To explain the catalytic activity of trialkylamines and tetraalkylammonium salts in reactions of nucleophilic reagents with α -oxides, (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride has been used as a catalyst, the last one has been obtained by the interaction between trimethylammonium chloride and ECH. The kinetics of reaction of ECH with carboxylic acids and phenols has been studied.

1. Голубок Ю.О., Вьюнов К.А., Позолкова О.А. и др. // Журн. орган. химии. -1979. -**15**, № 10. -С. 2106—2112.
2. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, № 3. -С. 512—519.
3. Голубок Ю.О., Вьюнов К.А., Позолкова О.А. и др. // Журн. орган. химии. -1980. -**16**, № 2. -С. 327—331.
4. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. // Там же. -1966. -**2**, № 8 -С. 1469—1475.
5. Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А. // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 4. -С. 841—846.
6. Клебанов М.С., Кирьязов Ф.Ю., Шологон И.М. // Там же. -1984. -**25**, № 4. -С. 1004—1006.
7. Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Грищенко В.К. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 1. -С. 92—97.
8. Перепічка І.В. Автореф. канд. хім. наук. -Донецьк, 2001.
9. Usachov V. V., Shved E.N. // Mendeleev Commun. -2002. -**12**, № 3. -Р. 113—114.
10. Швець В.Ф., Ромашкин А.В. // Кинетика и катализ. -1972. -**13**, № 4. -С. 885—891.
11. Швець В.Ф., Ромашкин А.В., Юдина В.В. // Там же. -1973. -**14**, № 4. -С. 928—932.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
13. Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ред) и др. -М.: Совет. энциклопедия, 1963.
14. Pat. 4594452 USA / Н.К. Reimschuessel, М.А. Kocur. -Publ. 06.10.1986.

Поступила 20.07.2006