

- красоч. материалы и их применение. -1985. -№ 5. -С. 17—19.
4. А.с. 372218, СССР, М. Кл. C07d 1/18 // Бюл. изобрет. -1973. -№ 13.
5. Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Вялых Е.П. и др. // Журн. орган. химии. -1967. -3, вып. 11. -С. 1972—1976.
6. Елагин Г.И. Дисс. ... канд. хим. наук. -Львов, 1971.

7. Елагин Г.И. // Вісн. Черкаського інж.-технол. ін-ту. -2000. -№ 4. -С. 89—92.
8. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
9. Campbell T.W., Coppinger G.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -73, № 4. -Р. 1789—1791.

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. героїв Чорнобиля
Національний університет "Львівська політехніка"
Академія друкарства України, Львів

Надійшла 02.03.2005

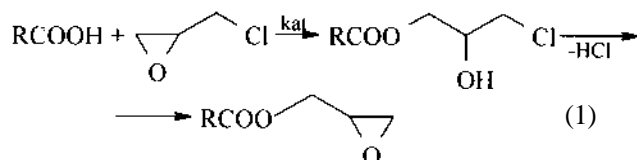
УДК 541.127:547.422:547.29:547.233.4

В.В. Усачев, Е.Н. Швед, Е.И. Козорезова, А.А. Пономарев

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ АЦИДОЛИЗ ЭПИХЛОРИДИНА

Исследована реакционная способность алифатических карбоновых кислот при взаимодействии с эпихлоргидрином в присутствии тетраэтиламмоний бромидом при 30—60 °С. Установлен нулевой порядок реакции по кислоте. Проведен анализ влияния структуры кислоты на кинетику и активационные параметры изучаемой реакции. Предложен механизм каталитического ацидолиза эпихлоргидрина.

Взаимодействие карбоновых кислот с оксиранами является одной из перспективных реакций в плане практического применения [1] и как удобная модель для изучения механизма раскрытия оксиранового цикла под действием нуклеофильных реагентов [2—8]. Продукты каталитического ацидолиза эпихлоргидрина (ЭХГ)



используются в синтезе высококачественных эпоксидных смол [1, 8], являются метаболитами биологически активных веществ, участвующих в воспалительных процессах [9] и образующихся из экзогенных токсинов [10, 11]. Для решения практических аспектов на первый план выступает изучение количественных закономерностей и механизма каталитического ацидолиза ЭХГ. Имеющиеся количественные данные, описывающие реакцию (1), весьма ограничены [2—8]. Остаются невыясненными вопросы о порядке реакции, влиянии структуры реагентов, механизме катализа ацидолиза эпихлоргидрина, проводимого в условиях,

идентичных промышленным (в среде 1-хлор-2,3-эпоксипропана). Большинство исследований, как правило, выполнено в среде хлорбензола [2], нитробензола [6], ДМФА [3, 4], ДМСО [4], которые могут по-разному влиять на кинетику и механизм реакции (1) [7].

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей и механизма каталитической реакции алифатических монокарбоновых кислот с эпихлоргидрином в среде последнего, установление влияния структуры заместителя в карбоновой кислоте и температуры на скорость реакции (1).

Объектом исследования является каталитический ацидолиз ЭХГ карбоновыми кислотами RCOOH, где R — (CH₃)₃C (I), (CH₃)₂CH (II), *n*-C₃H₇ (III), C₂H₅ (IV), CH₃ (V), PhCH₂ (VI), C₂H₅OCH₂ (VII), PhOCH₂ (VIII), ClCH₂ (IX) и NCCH₂ (X) в присутствии тетраэтиламмоний бромидом. Исследования проводились для стадии образования хлоргидринового эфира, в которой расходуется карбоновая кислота, в интервале температур 30—60 °С. Точность термостатирования составляла ± 0.1 °С. За ходом реакции следили по уменьшению концентрации карбоновой кислоты, которая определялась методом рН-потенциометрии. Для предотвращения образования ассо-

© В.В. Усачев, Е.Н. Швед, Е.И. Козорезова, А.А. Пономарев, 2006

циатов типа кислота—кислота взяты разбавленные растворы карбоновых кислот (~0.2 М) в эпихлоргидрине. Все эксперименты выполнены в среде сухого 1-хлор-2,3-эпоксипропана.

Эпихлоргидрин сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 116—116.5 °С [12, 13]. Уксусную и пропионовую кислоты кипятили с перманганатом калия, перегоняли, сушили над P₂O₅ с последующей перегонкой, отбирая фракцию с т. кип. 118—118.5 °С [12, 13]. Хлоруксусную и этоксиуксусную кислоты очищали перегонкой при пониженном давлении (т. кип. 189.5 и 206—207 °С соответственно [12]). Феноксиуксусную и фенилуксусную кислоты очищали перекристаллизацией из воды (т. пл. 99 и 75 °С соответственно [12]). Тетраэтиламмоний бромид очищали трехкратной перекристаллизацией из смеси бензол:этанол и сушили в вакуум-эксикаторе при 60—70 °С [13].

Для установления кинетического закона, описывающего скорость реакции (1), в первую очередь, был определен порядок реакции по карбоновым кислотам I—X, поскольку ситуация по данному вопросу весьма неоднозначна. В одних случаях имеющиеся в литературе данные указывают на первый порядок реакции по кислоте при ацидозе ЭХГ [2], в других — нулевой [5, 7, 8]. Наши предыдущие исследования [13] показали, что реакция уксусной кислоты с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном в избытке последнего имеет нулевой порядок по кислоте. Кинетические кривые реакции кислот I—X с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромид при 60 °С в координатах степень

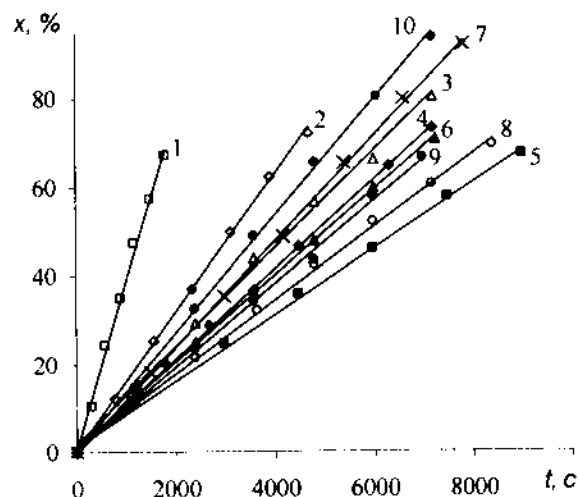


Рис. 1. Кинетические кривые реакции карбоновых кислот I—X с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромид при 333 К.

конверсии (x)—время (t) имеют вид прямых ($r = 0.998—0.999$), выходящих из начала координат, что указывает на нулевой порядок реакции по данным кислотам (рис. 1). Расчет кинетических данных по периоду превращения кислотного реагента на $1/p$ часть [14] также показывает нулевой порядок реакции по кислоте. Это позволяет представить уравнение скорости реакции (1) для производных уксусной кислоты в избытке ЭХГ так:

$$\frac{dx}{dt} = k_H \cdot s,$$

где $k_H = \frac{a - (a-x)}{s \cdot t}$ — наблюдаемая константа ско-

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые константы скорости реакции ЭХГ ($s=12.36—12.52$ моль/л) с карбоновыми кислотами ($a=0.170—0.205$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромид ($b=0.005$ моль/л)

RCOOH	σ^* [14]	pK_a [12]	$k_H \cdot 10^7, c^{-1}$			
			303 К	313 К	323 К	333 К
I	-0.300	5.03	3.06 ± 0.14	8.14 ± 0.26	22.3 ± 0.6	51.5 ± 0.9
II	-0.190	4.85	1.52 ± 0.06	4.04 ± 0.08	10.3 ± 0.2	24.5 ± 0.1
III	-0.115	4.82	1.08 ± 0.02	3.11 ± 0.04	7.68 ± 0.09	19.3 ± 0.4
IV	-0.100	4.87	1.03 ± 0.03	2.63 ± 0.01	7.26 ± 0.10	16.4 ± 0.2
V	0	4.75	0.728 ± 0.019	$1.88 + BR RA$ 0.05	5.16 ± 0.16	12.1 ± 0.4
VI	0.215	4.31	0.915 ± 0.012	2.62 ± 0.14	6.59 ± 0.17	14.9 ± 0.3
VII	0.650	3.55	0.944 ± 0.007	2.51 ± 0.04	6.30 ± 0.06	19.0 ± 0.2
VIII	0.850	3.17	0.868 ± 0.014	2.32 ± 0.03	6.02 ± 0.17	13.3 ± 0.2
IX	1.05	2.92	0.871 ± 0.004	2.38 ± 0.05	5.62 ± 0.07	13.2 ± 0.3

рости, с^{-1} ; a и $(a-x)$ — соответственно начальная и текущая концентрации карбоновой кислоты, моль/л; s — концентрация эпихлоргидрина, моль/л; t — время, с.

Наблюдаемые константы скорости, рассчитанные с учетом общего первого порядка реакции и избытка ЭХГ, для кинетики 1-хлор-2,3-эпоксипропана с перечисленными выше кислотами I—X в присутствии тетраэтиламмоний бромида при разных температурах, представлены в табл. 1. Полученные значения констант скорости постоянны до глубоких степеней конверсии карбоновых кислот (60—90 %), что также подтверждает нулевой порядок реакции по кислоте.

Как показывает анализ данных табл. 1, реакционная способность карбоновых кислот с диапазоном pK_a от 5.03 (для триметилауксусной кислоты) до 2.47 (для циануксусной кислоты) в исследуемой реакции зависит от природы заместителя. Сопоставление k_H с σ^* по уравнению Тафта: $\lg k_H = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma^*$ дает график с двумя явно выраженными участками: прямолинейный — для кислот I—V с электронодонорными заместителями ($\sigma^* = -0.300$ —0); нелинейный — для кислот V—X с электроноакцепторными заместителями ($\sigma^* = 0$ —1.30) (рис. 2). Для прямолинейного участка ($r = 0.985$) скорость реакции падает с увеличением кислотных свойств реагента. Отрицательный знак величины $\rho = -(2.09 \pm 0.22)$ свидетельствует о том, что увеличение эффективного отрицательного заряда на кислороде карбоксильной группы приводит к повышению скорости ацидолиза эпихлоргид-

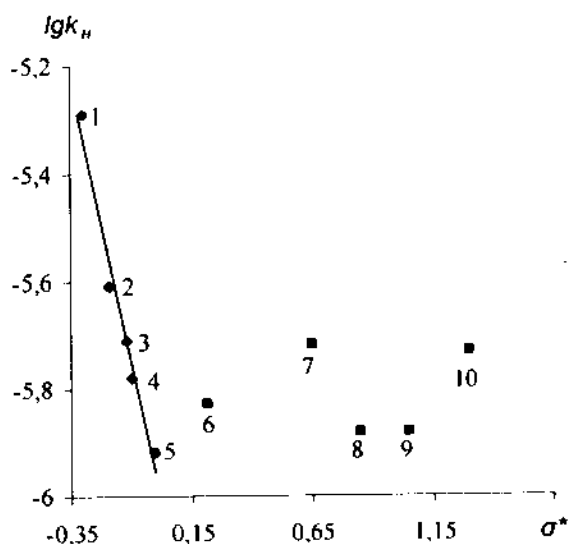


Рис. 2. Зависимость $\lg k_H$ от σ^* в реакции RCOOH (I—X) с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 333 К.

рина, а также о преобладании разрыва связи между углеродом и кислородом в оксирановом цикле над образованием новой связи C—O в переходном состоянии в рамках механизма S_N . В случае кислот с электроноакцепторными заместителями подобной прямолинейной зависимости не получено, скорость реакции незначительно увеличивается с ростом σ^* : соотношение $k_{H,R}/k_{H,H}$ (соответственно наблюдаемые константы скорости реакции кислот RCOOH и CH_3COOH с ЭХГ) колеблется от 1.09 до 1.57, в то время как pK_a этих кислот изменяется более чем на два порядка. По-видимому, на скорость ацидолиза оксиранового цикла влияет не только эффективный заряд на кислороде карбоксильной группы, но и другой компенсирующий фактор, например, кислотность реагента, способность образовывать ассоциаты с кислородом ЭХГ.

Подобная рис. 1 зависимость наблюдается при сопоставлении данных табл. 1 по уравнению Бренстеда: $\lg k_H = \lg G + \beta \cdot pK_a$, где $\lg k_H = k_H/b$ — каталитическая константа скорости. Коэффициент β указывает на высокую чувствительность реакции (1) к структуре кислот I—V с электронодонорными заместителями ($\beta = 2.15$) и низкую чувствительность к структуре кислот V—X с электроноакцепторными заместителями ($\beta = 0.044$). Учет стерического влияния заместителя в кислотах, проведенный по уравнению [15]: $\lg k_H = \lg k_0 + \delta \cdot E_S^0$, дает лучшие результаты в случае отдельного рассмотрения кислот I—V и V—X: соответственно $\delta = -3.49$ и $\delta = -4.22$. Использование корреляционного уравнения, учитывающего совместное влияние характеристик заместителя σ^* и E_S^0 дает удовлетворительные результаты ($r = 0.969$) для всех кислот I—X: $\lg k_H = -(3.59 \pm 0.03) - (0.140 \pm 0.078) \cdot \sigma^* - (0.261 \pm 0.031) \cdot E_S^0 + (0.011 \pm 0.067) \cdot \sigma^* \cdot E_S^0$. Таким образом, на скорость реакции (1) оказывают влияние и индукционные, и стерические характеристики заместителя в реагенте.

Обработка данных табл. 1 по уравнениям Аррениуса и Эйринга позволила рассчитать энергию, энтальпию и энтропию активации реакции (1) для кислот I—X (табл. 2). Энергия и энтальпия активации практически одинаковы для реакции ацидолиза эпихлоргидрина кислотами I—X, то есть не зависят от их структуры. Более чувствительна к изменению структуры кислот энтропия активации, однако какой-либо определенной зависимости ΔS^\ddagger от σ^* или pK_a не наблюдается. Изокинетическая зависимость, построенная в координатах энтальпия (ΔH^\ddagger)—энтропия (ΔS^\ddagger), для реакционных серий с карбоновыми кислотами

Таблица 2

Активационные параметры реакции ЭХГ ($s = 12.36$ — 12.52 моль/л) с карбоновыми кислотами ($a = 0.170$ — 0.199 моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромид ($b = 0.005$ моль/л)

RCOOH	E_a , кДж/моль	A , c^{-1}	ΔH_{333}^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S_{333}^\ddagger$, Дж/моль·К
I	$79.4 \pm 1.294 \cdot 10^9$	10^9	73.8	81.1
II	$77.8 \pm 0.800 \cdot 10^8$	10^8	72.2	92.3
III	$80.1 \pm 0.946 \cdot 10^9$	10^9	74.6	87.2
IV	$77.5 \pm 2.475 \cdot 10^8$	10^8	71.9	96.4
V	$78.7 \pm 1.536 \cdot 10^8$	10^8	73.2	95.2
VI	$77.2 \pm 3.401 \cdot 10^8$	10^8	71.8	97.8

I—X, pK_a которых изменяется от 2.47 до 5.03, носит линейный характер (рис. 3), что указывает на постоянство механизма реакции каталитического ацидолиза ЭХГ при варьировании заместителя в уксусной кислоте. Из общей зависимости выпадает лишь триметилуксусная кислота, что, вероятно, связано со стерическими особенностями ее строения.

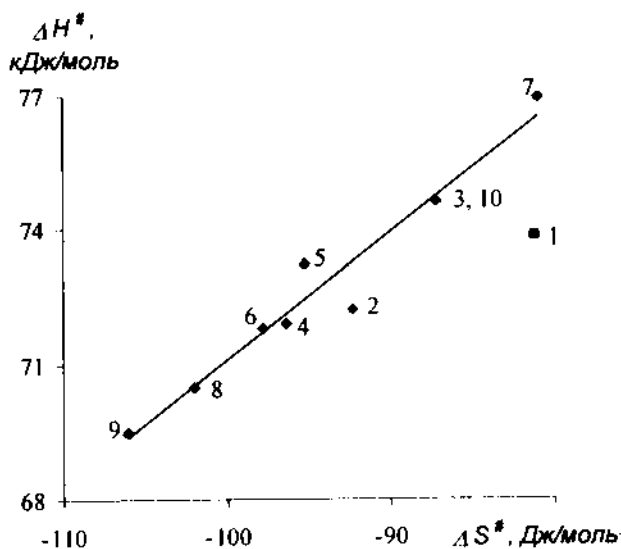
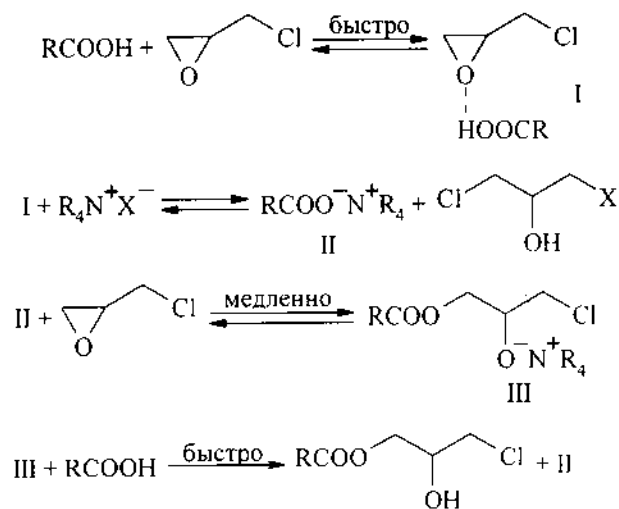


Рис. 3. Изокинетическая зависимость для реакции ЭХГ с алифатическими монокарбоновыми кислотами RCOOH (I—X) в присутствии тетраэтиламмоний бромид при 333 К.

Обобщение полученных экспериментальных данных, а именно нулевого порядка реакции (1) по карбоновым кислотам с $pK_a = 2.47$ — 5.03 , низкая чувствительность реакции к структуре кислот с электроноакцепторными заместителями, отсутствие влияния какого-либо определенного фактора на активационные параметры реакции и, вместе с тем, наличие изокинетической зависимости, позволяют предложить механизм каталитического ацидолиза ЭХГ [13], объясняющий с единых позиций указанные количественные закономерности:



В рамках данного механизма низкая чувствительность реакции к структуре кислот объясняется важной ролью как нуклеофильных, так и кислотных свойств реагента, который расходуется в быстрой стадии, что обуславливает по нему нулевой порядок реакции.

РЕЗЮМЕ. Досліджено реакційну здатність алифатичних карбонових кислот при взаємодії з епіхлоргідриним у присутності тетраетиламмоній бромід при 30 — 60 °С. Встановлено нульовий порядок реакції за кислотою. Проведено аналіз впливу структури кислоти на кінетику та активаційні параметри реакції. Запропоновано механізм каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину.

SUMMARY. The reactivity of aliphatic carboxylic acids in the reaction with epichlorohydrin in presence of tetraethylammonium bromide at 30 — 60 °C has been investigated. Zero order of reaction with respect to acid has been determined. Analysis of effect of structure of acid on kinetics and activation parameters has been carried out. The mechanism of catalytic acidolysis of epichlorohydrin is proposed.

1. *Pat. 20030004281A1 USA* / J. Smits, E. Marx, P. Koоijmans, S. Ming Li. -Publ. 02.01.2003.
2. *Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л.* // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, № 3. -С. 512—519.
3. *Rokaszewski E.* // Pol. J. Chem. -1978. -**52**, № 7/8. -Р. 1487—1494.
4. *Rokaszewski E., Rut J.* // Ibid. -1981. -**55**, № 7/8. -Р. 1595—1605.
5. *Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А.* // Кинетика и катализ. -1982. -**23**, № 4. -С. 481—486.
6. *Клебанов М.С.* // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 7. -С. 1596—1601.
7. *Bukowski W.* // Int. J. Chem. Kinet. -2000. -**32**, № 6. -Р. 378—387.
8. *Bukowska A., Bukowski W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. -2001. -**76**, № 9. -Р. 966—970.
9. *Yamada T., Morisseau Ch., Maxwell J., et al.* // J. Biol. Chem. -2000. -**275**, № 30. -Р. 23082—23088.
10. *Жолдакова З.И., Харчевникова Н.В.* // Вестн. РАМН. -2002. -№ 8. -С. 44—49.
11. *Nardini M., Ridder I.S., Rozeboom H.J., et al.* // J. Biol. Chem. -1999. -**274**, № 21. -Р. 14579—14586.
12. *Свойства органических соединений.* Справочник / Под ред. А.А. Потехина. -Л.: Химия, 1984.
13. *Usachov V.V., Shved E.N.* // Mendeleev Commun. -2002. -**12**, № 3. -Р. 113, 114.
14. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1988.
15. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. -М.: Химия, 1977.

Донецкий национальный университет

Поступила 05.08.2004