

УДК 547.333.4; 661.181

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НУКЛЕОФИЛА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

Л.И. Ворончихина, В.А. Веролайнен, О.Е. Журавлев

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии ТвГУ

Изучена кинетика реакции нуклеофильного замещения при получении четвертичных солей 2-диметиламиноэтанола и триэтиламина. Показано, что наличие гидроксильной группы, обладающей отрицательным индукционным эффектом, -I снижает нуклеофильность азота в 2-диметиламиноэтаноле и понижает скорость образования четвертичной соли.

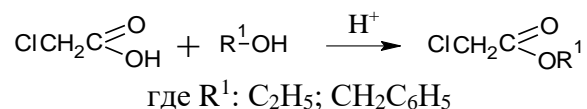
Ключевые слова: четвертичные соли аммония, этерификация, нуклеофилы, скорость реакции.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.13

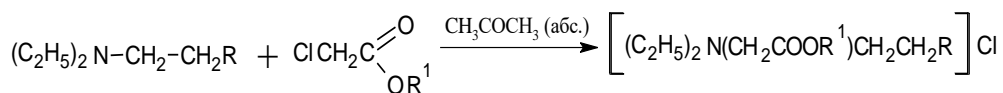
Реакции образования четвертичных солей аммония принадлежат к реакциям нуклеофильного замещения S_N2 . В качестве нуклеофилов, как правило, используют соединения, в которых присутствует гетероатом с неподеленной парой электронов, а в качестве субстратов – самые различные соединения, чаще всего галогенпроизводные. Скорость таких реакций определяется как природой нуклеофила, так и структурой субстрата.

В данной работе изучена реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения при получении четвертичных солей аммония взаимодействием нейтральных нуклеофилов 2-диэтиламиноэтанола $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ (I) и триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ (II) с этил(бензил)хлорацетатами в среде ацетона. Нуклеофилы различаются присутствием OH-группы в I, обладающей отрицательным индукционным эффектом, -I, что должно снижать нуклеофильность азота и уменьшать скорость реакции.

В субстратах карбокатионный центр различается по электрофильности вследствие различия индукционных эффектов заместителей. Субстраты – этил(бензил)хлорацетаты получены азеотропной этерификации по схеме:



Четвертичные соли аммония получены кватернизацией аминов хлорацетатами в среде абсолютного ацетона:



где R: H; OH; R¹: C₂H₅; CH₂C₆H₅

В S_N2 реакциях скорость, как правило пропорциональна концентрации как атакующего нуклеофила, так и атакуемого субстрата, и поэтому реакция должна иметь второй кинетический порядок: скорость (S_N²) = K₂[X:] [R₃C-Y], где X: нуклеофил (A), R₃C-Y- субстрат (B)

Если исходные концентрации двух реагентов равны а и b соответственно, то в момент времени t концентрация станет (a – x) и (b-x), т.е. концентрации частиц A и B уменьшаются с одинаковой скоростью. Однако, если исходные концентрации реагентов близки, т.е. (a – b) мало, то расчет скорости реакции можно вести по формуле:

$$K_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{x}{a(a-x)} \right] \quad (1)$$

где a = [ClCH₂COOR¹] = [(C₂H₅)₂NC₂H₄R]_{нач} = 0,1 моль/л; x = [Cl]

В данной работе скорость реакций образования четвертичных солей контролировали аргентометрическим методом. За начало реакции (t=0) принимали время добавления субстрата в раствор нуклеофила с последующим отбором проб через определенные промежутки времени. Для исследования кинетики реакции использовали метод прямого титрования раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционного индикатора – флуоресцеина. Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин и др.) представляют собой органические соединения, обладающие свойствами адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц осадка, образующегося при титровании. Процесс адсорбции сопровождается характерным изменением цвета поверхности осадка, так при адсорбции флуоресцеина желто-зеленая окраска красителя изменяется на розовую. Объем титранта V_t пошедшего на титрование определяет степень превращения x к моменту времени t. Для каждой серии измерений расчет x вели по формуле:

$$X = \frac{V_t C_{AgNO_3}}{V_{\text{аликвоты}}}$$

где V_t – объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование хлорид-ионов; C_{AgNO₃} = 0,02 моль/л; V аликвоты 5 мл

Строили график зависимости $x/a(a-x)$ от времени t и определяли K_2 из наклона прямой (таблица).

Таким образом, как показали исследования скорость образования четвертичных солей на основе 2-диэтиламиноэтанола меньше скорости образования солей в случае триэтиламина независимо даже от электрофильности субстрата. Такие различия можно объяснить наличием в структуре нуклеофила гидроксильной группы в β -положении радикала, которая обладает отрицательным индуктивным эффектом, понижая нуклеофильность азота. Кроме того, близкое расположение гидроксильной группы и азота создает возможность образования внутримолекулярной водородной связи, что еще в большей степени понижает нуклеофильность азота.

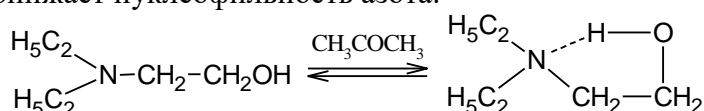


Таблица
Выход и физико-химические константы четвертичных солей аммония

| № п/п | Выход, % | $T_{\text{пл}},$ $^{\circ}\text{C}$ | $K \cdot 10^2$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ |
|---|-------------|--|---|
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$ | 61 | 138-140 | 1,38 |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{OH}$ | 55 | - | 0,96 |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$ | 34 | 167-169 | 1,07 |
| $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{OH}$ | 22 | 123-125 | 0,83 |

Экспериментальная часть.

Синтез этил(бензил)хлорацетатов.

В круглодонную колбу на 250 мл с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка вносят 0,5 моль монохлоруксусной кислоты, 0,8 моль этилового (бензилового) спирта, 2 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл хлороформа. смесь кипятят пока не прекратится выделение воды в насадке. по окончании реакции смесь охлаждают, промывают водой от кислоты, водным раствором NaHCO_3 и водой. Продукт реакции перегоняют. Выход этилхлорацетата 87%. $T_{\text{кип}}$ 143-145 $^{\circ}\text{C}$. ИК, см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1737; $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1210. Выход бензилхлорацетата 70%. $T_{\text{кип}}$ 105 $^{\circ}\text{C}/5$ мм. ИК, см^{-1} : $\nu_{\text{C-C ар}}$ 1604, 1580; $\nu_{\text{C=O}}$ 1725; $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1250.

Синтез N-[этил(бензил)оксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,05 моль этил(бензил)хлорацетата, 0,05 моль триэтиламина в 30 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь кипятят в течение 3-8 часов. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают сухим эфиром и сушат. Соли перекристаллизовывают из бутанола. Выход N-[этилоксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида 60%. Тпл = 138-140°C. ИК, см⁻¹: $\nu_{C=O}$ 1728; ν_{C-O-C} 1240; ν_{C-H} 2921. Выход N-[бензилоксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида 34%. Тпл = 167-169°C. ИК, см⁻¹: $\nu_{C-C \text{ ар}}$ 1600, 1480; $\nu_{C=O}$ 1725; ν_{C-O-C} 1200, $\nu_{Cар-H}$ 3010, ν_{C-H} 2883.

Синтез N-[этил(бензил)оксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,05 моль этил(бензил)хлорацетата, 0,05 моль 2-диэтиламиноэтанола и 30 мл сухого ацетона. Реакционную смесь кипятят 5-10 часов до начала образования осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром и перекристаллизовывают из бутанола.

Выход N-[этилоксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида 55%. Ткип = 135-137 °С. ИК, см⁻¹: $\nu_{C=O}$ 1740; ν_{C-O-C} 1190; ν_{O-H} 3380.

Выход N-[бензилоксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида 22%. Тпл = 123-125 °С. ИК, см⁻¹: $\nu_{C-C \text{ ар}}$ 1625, 1480; $\nu_{C=O}$ 1730; ν_{C-O-C} 1210, $\nu_{Cар-H}$ 3015.

Исследования кинетики образования четвертичных солей.

При помощи пипетки переносят 5 мл 1 М раствора триэтиламина в мерную колбу на 50 мл, находящуюся в термостате при 70°C. Добавляют 35 мл абсолютного ацетона и дают смеси нагреться до температуры термостата. После этого вводят 5 мл 1 М этилхлороацетата (бензилхлороацетата) и сразу засекают время. Быстро доводят объем раствора до метки ацетоном и смесь хорошо перемешивают. Через определенные промежутки времени отбирают пробы реакционной смеси по 5 мл, приливая их по каплям в делительную воронку, в которую предварительно налито 10 мл бензола и 10 мл воды; при этом реакция останавливается. Закрывают воронку, хорошо встряхивают и дают смеси расслоиться. Отделяют нижний водный слой, в котором содержатся хлорид-ионы и органический слой экстрагируют небольшим количеством воды, объединяют водные растворы. Используя 0,02 М раствор нитрата серебра, оттитровывают хлорид-ионы; в качестве индикатора применяют флуоресцеин. Пробы отбирают в течение 120 мин через каждые 10 мин. Подобный опыт проделывают, заменяя триэтиламин на 2-диэтиламиноэтанол.

Список литературы

1. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебн. пособие для вузов. /А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. Л.: Химия. 1988. С. 200.
2. Земная С.А., Павлов А.А., Гуцин Н.В. Катионные поверхностно-активные вещества. М.: 1979. С. 152.
3. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б./ Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та. 1979. С. 240.

INFLUENCE OF NUKLEOFILA STRUCTURE ON KINETICS OF EDUCATION QUATERNARY AMMONIUM SALTS

L. I. Voronchikhina, V.A. Verolainen, O.E. Zhuravlev

Tver state university
Chare of organic chemistry

The kinetics of the reaction of Nucleophilic substitution upon receipt of Quaternary salts of 2-demetilaminoetanola and triethylamine. It is shown that the presence of a hydroxyl group with negative induction effect-J reduces nitrogen nukleofilnost 2-dimetilaminojetanole and lowers the rate of formation of Quaternary salt.

Keywords: quaternary ammonium salts, jeterifikacija, nucleophiles, reaction speed.

об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, katerina2410@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Виолетта Андреевна – студентка 1 курса химико-технологического факультета ТвГУ nataliverolainen@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, pifchem@mail.ru

Поступила в редакцию 7 июня 2019 года.