

Влияние природы растворителя и строения алифатического амина на скорость аминолиза этиленкарбоната

© Гордеев¹ Дмитрий Алексеевич и Мантров^{2*+} Сергей Николаевич

¹ АО «ГНИИХТЭОС». Шоссе Энтузиастов, 38. г. Москва, 111123. Россия.

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9.
г. Москва, 125047. Россия. Тел.: (495) 944-32-73. E-mail: mantrovsn@yandex.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: кинетика, уравнение Пальма-Коппеля, уравнение Тафта, аминолиз, этиленкарбонат, карбаматы.

Аннотация

Изучена реакция первичных алифатических аминов с этиленкарбонатом при температуре 30 °С в различных средах. Показано, что исследуемое взаимодействие идет по двум параллельным маршрутам. Один из них имеет второй порядок по реагирующему амину, что говорит об атаке этиленкарбоната димерами амина. Второй маршрут отражает автокаталитический процесс аминолиза, в котором продукт реакции – *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбамат ускоряет реакцию. На основании полученных экспериментальных данных, предложено теоретическое обоснование установленной схемы превращения, которое хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов, представленных в литературе. Путем варьирования растворителей, исследовано влияние природы среды на процесс аминолиза этиленкарбоната *n*-бутиламином. Для обоих маршрутов реакции составлены корреляционные уравнения Пальма-Коппеля. Показано, что на автокаталитический путь реакции положительно влияют параметры полярности и кислотности среды, в то время как взаимодействие этиленкарбоната с димерами амина ускоряется растворителями, имеющими высокие значения поляризуемости и основности. Вместе с тем само влияние среды имеет слабый характер, так как в целом константы скоростей для смеси этиленкарбонат:инертный малополярный апротонный растворитель (50:50) мало зависят от свойств растворителя. Такое поведение реакции объяснено «эффектом клетки», которое заключается в неоднородности системы растворитель:этиленкарбонат, ввиду высокой полярности последнего. В таких условиях этиленкарбонат дает самоассоциаты, в окружении которых и происходит взаимодействие. Изучены особенности аминолиза этиленкарбоната различными первичными алифатическими аминами. На основе экспериментальных данных получены корреляционные уравнения Тафта для обоих маршрутов аминолиза этиленкарбоната. В обоих случаях при расчетах предложено использовать стерические параметры заместителей, учитывающие гиперконъюгационную составляющую. Установлено, что скорость реакции димеров амина с этиленкарбонатом гораздо сильнее зависит от структуры реагирующего амина, чем скорость автокаталитического процесса. Для обоих маршрутов наблюдается ускорение процесса с ростом электронодонорных свойств заместителя в амине. Вместе с тем объемные группы в структуре амина приводят к замедлению взаимодействия.