

Кинетика и механизм перэтерификации O-2-гидроксиэтилкарбаматов

© Гордеев¹ Дмитрий Алексеевич, Комарицких² Михаил Юрьевич
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, механизм, перэтерификация, карбаматы, энергия активации, уравнение Тафта.

Аннотация

Исследованы кинетические закономерности реакции перэтерификации O-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов на примере O-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата в среде различных алифатических спиртов в присутствии катализатора – алкоголята соответствующего спирта. Показано, что в условиях эксперимента, то есть при стократном избытке спирта, взаимодействие может быть описано простой необратимой реакцией первого порядка по исходному карбамату и нулевого порядка по катализатору. Это подтверждается соотношением констант распада исходного карбамата с константой образования целевого карбамата, которые оказываются соизмеримыми в пределах погрешности эксперимента. Этот факт свидетельствует об отсутствии побочных процессов и говорит о высокой селективности исследуемой реакции по целевому продукту. В результате серии экспериментов получены значения наблюдаемых констант и вычислены значения истинных констант скорости реакции перэтерификации O-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата рядом спиртов. Показано, что незначительные различия в свойствах спиртов, как растворителей, не оказывают существенного влияния на скорость процесса. В то время как скоростью определяющим параметром является нуклеофильность атакующего алкоголята, которая может быть численно интерпретирована при помощи индукционной постоянной Тафта. Установлено, что с ростом донорных свойств заместителя в спирте возрастает общая скорость реакции перэтерификации. Это объясняется ростом нуклеофильности атакующего алкоголят-аниона. На основании полученных данных предложен механизм взаимодействия, который может быть представлен в рамках классической нуклеофильной атаки алкоголят-ионом карбонильного атома углерода исходного карбамата с образованием тетраэдрического переходного состояния и последующим расщеплением его до целевого карбамата и этиленгликолят-иона. Все эксперименты были проведены в температурном интервале 50.0-90.0 °С, что позволило рассчитать активационные параметры процесса для реакции перэтерификации различными спиртами. Установлено, что реакционная серия подчиняется изокинетической зависимости в результате чего рассчитана изокинетическая температура. Показано, что найденные значения энергий и энтропий активации, не противоречат предложенному механизму.