

AZ 1,3-KLÓRALKOHOLOK ÁTALAKULÁSÁNAK MECHANIZMUSA
ALKALIKUS KÖZEGBEN

Egyetemi doktori értekezés

Sallay Éva

József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék

S Z E G E D

1 9 8 1



TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
I. Bevezetés	1
I.1. Célkitűzés	1
I.2. A témakör irodalmi áttekintése	1
I.2.1. 1,2-Klóralkoholok	1
I.2.2. 1,3-Klóralkoholok	8
II. Kísérleti eredmények	15
II.1.1. A vizsgált vegyületek	15
II.1.2. A kísérletek célja	16
II.1.3. Munkamódszer	17
II.2. A kísérleti eredmények	19
II.2.1. A kísérleti eredmények áttekintése ...	21
III. Kísérleti rész	24
III.1. Az 1,3-klóralkoholok előállítása	24
III.2. A reakciókinetikai mérések	26
III.2.1. A reakciókinetikai mérések részletes adatok	28
III.3. A vezetőképességi mérések	31
III.3.1. Az egyensúlyi állandó K_p mérése	31
III.3.2. A vezetőképességi mérések részletes adatok	42
III.3.3. 1,3-Klóralkoholok disszociációs állan- dója	45
IV. Összefoglalás	46
V. Irodalom	47

I. B E V E Z E T É S

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén kísérleteket végeztek az 1,3-klóralkoholok és acetátjaik bázisok jelenlétében végbemenő átalakulásainak vizsgálatára / 1 /. A vizsgálatok célja a négytagú gyűrűs éterek előállítása volt. A szintézisek tanulmányozása kvalitatív következtetések levonását tette lehetővé az 1,3-klóralkoholok szerkezete és reakcióik iránya közötti kapcsolatról.

I.1. Célkitűzés

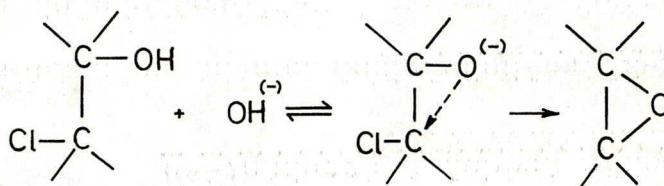
A jelen dolgozatban kísérleti munkánk célja az volt, hogy a preparatív kísérletek alapján kiválasztott modelleken vizsgáljuk az 1,3-klóralkoholok alkalikus hidrolízisének reakciósebességét és ezzel az átalakulás reakciómechanizmusának megismeréséhez újabb adatokat szolgáltatassunk.

I.2. A témakör irodalmi áttekintése

I.2.1. 1,2-Klóralkoholok

A klóralkoholok alkalikus hidrolízisééről szóló közlemények főleg az 1,2-klóralkoholok reakciómechanizmusával foglalkoznak. Winstein és Lucas / 2 / által javasolt mechanizmus a legelfogadottabb,

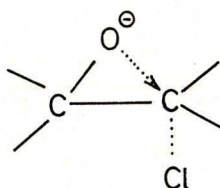
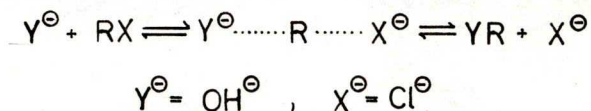
amely szerint bázisok hatására kétlépcsős folyamatban epoxid keletkezik:



1. ábra

A folyamat első lépése az alkoholátanion képződése. A bázisok a klóralkohol hidroxilcsoportjáról protonot hasítanak le, és ezzel a klóralkohol β -helyzetben halogénezett alkoholátanionná alakul át. Ennek keletkezését a β -helyzetű halogén elektronszívó hatása megkönnyíti. Az alkoholátanion negatív töltésű oxigénatomja a klóratommal ellenkező térfélről nukleofil támadást indít a pozitíven polározott β -helyzetű szénatomra, és a klóridion egyidejű lehasadása mellett gyűrűs éter, oxirán keletkezik. E második folyamat molekulán belül lejátszódó nukleofil szubsztitúció, melynek szimbóluma: $\text{ND}_I/\text{O}-3/$, (internal nucleophil displacement) oxigénatom szomszéd-csoport részvétel, melyben háromtagú gyűrű keletkezik.

A klóralkohol alkalikus hidrolízisének mechanizmusa tehát hasonlít az S_N2 típusú szubsztitúciós reakciókéhez, ahol a reakció átmeneti állapotában az új kötés kialakulása egyidejűleg megy végbe:



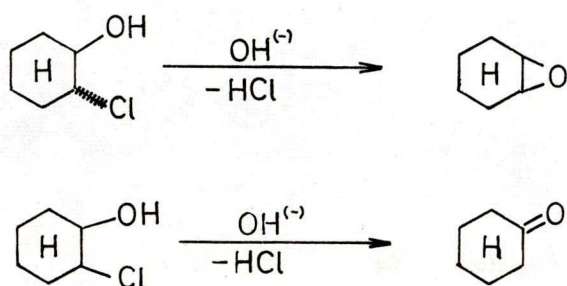
2. ábra

ez utóbbi képlet az 1,2-klóralkohol esetében az intramolekuláris szubsztitúció átmeneti állapota. A fenti mechanizmust az 1,2-klóralkoholok alkalikus hidrolízisének mért izotóp effektusok is igazolták / 3 /.

Az intramolekuláris szubsztitúció során, mint a 2. ábrán látható, a szénatomon lévő szubsztituens konfigurációja megváltozik, Walden-inverzió történik.

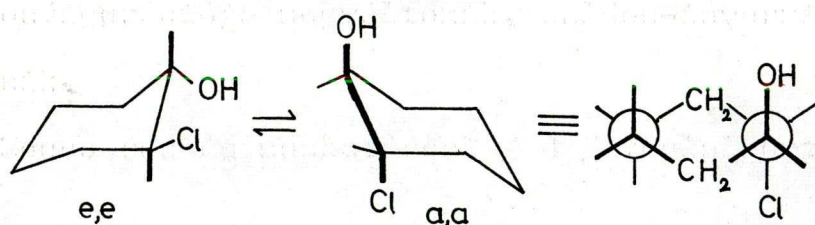
Mousseron és munkatársai / 4 / foglalkoztak

aliciklusos 1,2-klóralkoholok, a cisz- és transz--2-klórciklohexanol bázikus hidrolízisével. A transz-izomerből nagy sebességgel képződik cisz--epoxid, a cisz-izomer azonban lassabban reagál és végeredményben oxovegyület keletkezik.



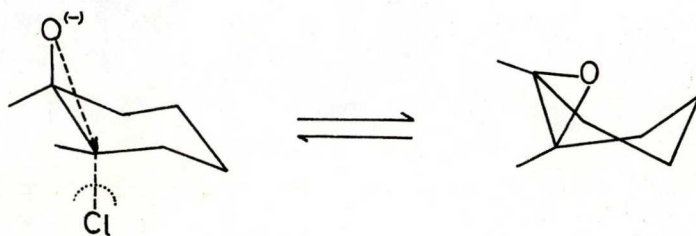
3. ábra

A reakciótermékek kialakulása az epoxidképződés sztereokémiájának tanulmányozásával válik érthetővé. Elieľ / 5 / utalt a reakcióban résztvevő szubsztituensek sztereoelektronikus igényére. Ez a fogalom azt jelenti, hogy a reakció során egy új kötés létesítésében és felhasadásában a résztvevő csoportoknak megfelelő konformációt kell felvenniük. A transz--2-klór-ciklohexanolt két székkonformációban írhatjuk fel:



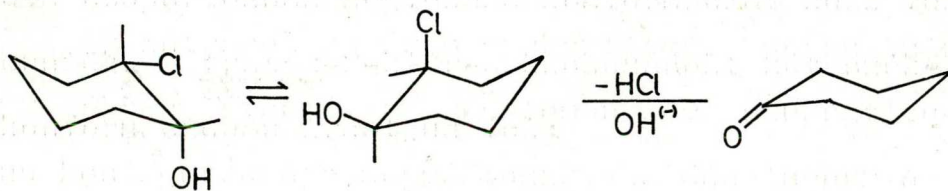
4. ábra

Az S_N2 és S_N1 szubsztitúcióra érvényes az a szabály, hogy a kvázi π -pálya kialakulásához az $Y...C...X$ kötéseknek egy egyenesbe kell esniük. A sztereoelektronikus faktor értelmében az epoxidképződés transz-2-klórciklohexanolból axiális-axiális helyettesítő csoportok (Cl, OH) esetében a legkedvezőbb.



5. ábra

A cisz-2-klórciklohexanol esetében a felírható konformerek egyikéből sem jöhet létre epoxid. Itt a ciklohexán váz lehetséges konformerjei közül szintén a két székharmat ábrázoljuk



6. ábra



Sósav kihasadásával ciklohexanon keletkezik.

Az 1,2-halogénalkoholok átalakulásának reakciósebességét számos szerző behatóan tanulmányozta / 6, 7, 8 /. Megállapították, hogy neutrális, vagy savas közegben végbemenő hidrolízisük első rend szerint történik, az alkalikus hidrolízis másodrendű reakció.

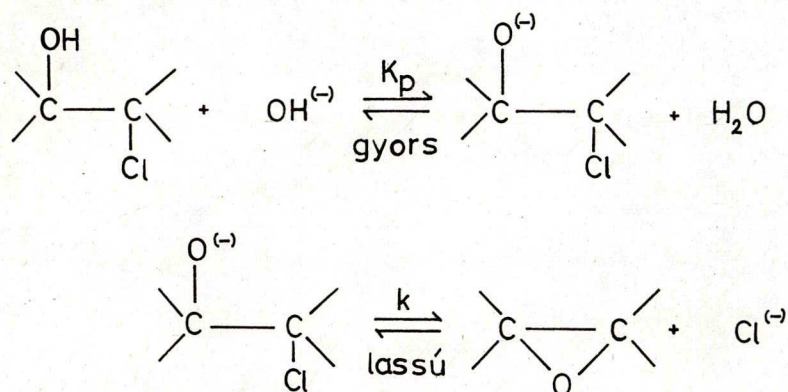
A reakciósebességi adatokból a másodrendű reakciósebességi konstans számításához ábrázolt összefüggésben egyes szerzők az egyenestől eltérő pontokat észleltek, főleg magasabb koncentrációban. Ezt Twigg és munkatársai / 9 / a reakció első lépésében kialakuló alkoholátanion el nem hanyagolható mennyiségével magyarázzák. Mousseron és munkatársai szerint is / 4 / aliciklusos 2-klór-alkanolok alkoholos hidrolízisének sebességi konstansa összetett, benne a klóralkohol ionizációs konstansa és a klóralkoholát $\rightarrow$ epoxid átalakulás reakciósebességi konstansa szerepel.

Az alkoholátanion-intermedier képződését vizsgálva Twigg és munkatársai / 9 / a 2-klór-etanol és nátrium-hidroxid vizes közegben lejátezódó reakciója során megállapították, hogy az intermedier mérhető koncentrációban jön létre a reakcióelegyben abban a pillanatban, amint a reagáló anyagokat ösz-

ezeöntjük. Ennek kvalitatív bizonyítására kalori-
metriás, spektroszkópos és vezetőképességi mérése-
ket végeztek. A reakcióhő mérésekor a hőmérséklet-
-idő összefüggését ábrázoló grafikon elején megje-
lenő pozitív csúcs az alkoholátanion exoterm kép-
ződését mutatja. Az oxirán képződése endoterm fo-
lyamat, amelyet a reakciógörbe csökkenő tendenciá-
ja bizonyít.

A reakció lefutását konduktometriás mérések-
kel is ellenőrizték. A reakció szobahőmérsékleten
gyorsan lejátsszódik. A reakcióelegy vezetőképessé-
ge a vártak megfelelően az időben csökken, mivel
a reakcióban a hidroxilionok a kevésbé mozgékony
kloridionokra cserélődnek fel. Ha az oldat vezető-
képességét a reakció kezdeti időpontjára extrapo-
lálták, azt tapasztalták, hogy az kisebb érték, mint
a klóralkoholt nem tartalmazó vizes nátrium-hidroxid
oldat λ értéke; ezt a hidroxidionnál szintén kevés-
bé mozgékony intermedier alkoholátanion gyors képző-
désének tulajdonították.

Ha a reakció első lépése egyensúlyi reakció:
az alkoholátanion képződésére vezető ionizáció (K_p),
a második lépés a reakciósebességet meghatározó las-
sú gyűrűzárási folyamat, a reakcióegyenlet így ír-
ható fel:



7. ábra

A K_p egyensúlyi állandó kiszámítása szükséges a reakció valódi sebességi állandójának (k) ismeretéhez, és annak kiszámítása a

$$k_{\text{exp}} = K_p \cdot k$$

összefüggés alapján történhet.

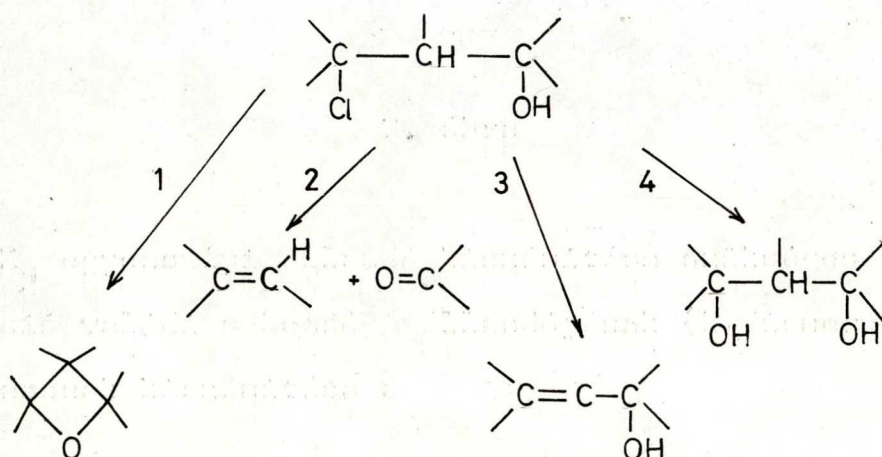
Hasonló értelemben foglalkozott Barancevics és munkatársa / 10 / az 1-fenil-1-hidroxil-2-klóretán alkalikus hidrolízisének kinetikájával.

1.2.2. 1,3-Klóralkoholok

Az 1,3-klóralkoholok alkalikus reakciói fontos szintézismódszert jelentenek különböző szerves vegyü-

létípusok előállítására. A JATE Szerves Kémiai Tan-
ezékén / 1, 11 / széleskörű preparatív kísérleteket
végeztek abból a célból, hogy az 1,3-klóralkoholszár-
mazékok bázis hatására végbemenő átalakulásának fő
reakcióirányait megismerjék.

A kiindulási vegyületek szerkezetétől függően
az alábbi reakcióutak és termékek figyelhetők meg
(8. ábra):

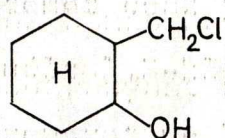


8. ábra

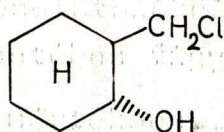
Intramolekuláris szubsztitúcióval gyűrűzáródás ré-
vén oxetánok keletkeznek [ND₁/~O-4/] /1/. 1,4-Eli-
mináció és az azt követő fragmentáció következtében
olefinek és oxovegyületek keletkeznek /2/. 1,3-Eli-
mináció következtében α,β -, illetve β,γ -telítetlen
alkoholok jönnek létre /3/. Bimolekulás szubsztitu-
ciós reakció révén 1,3-diolk képződnek /4/.

Ezen reakcióirányok - a kísérleti körülmények változtatása mellett - döntően a klóralkohol szerkezetétől függenek. Oxetánok képződése a klóratomot csak primer helyzetű szénatomon szubsztituált 1,3-klóralkoholok esetében figyelhető meg preparative hasznosítható mértékben. A szekunder helyzetben szubsztituált klóratom esetében a fő reakcióirány a fragmentáció és az 1,2-elimináció, a tercier klóratomot tartalmazó 1,3-klóralkoholok pedig instabil vegyületek.

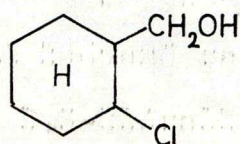
A kedvező reakcióirányok vizsgálatát nyílt láncú 1,3-klóralkohol rendszerek mellett aliciklusos izomerek, nevezetesen cisz- és transz-2--klórmetil-ciklohexanol /1, 2/ és a cisz- és transz-2-hidroximetil-ciklohexilklorid /3, 4/ alkalikus reakciójának tanulmányozására is kiterjesztették / 12 /. Néhány gyűrűs 1,3-halogénalkohol bázisokkal való reakcióját korábban már vizsgálták / 13 /, de a négy izomer (9. ábra) azonos körülmények között végbemenő átalakulásait eddig még nem tanulmányozták.



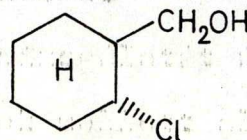
1



2



3



4

9. ábra

Az 1,3-klóralkoholok alkalikus hidrolízisének kinetikájával kevesen foglalkoztak. Néhány vegyületet Forsberg / 6 / vizsgált, majd később Richardson és munkatársai / 14 / részletesen tanulmányozták a-ciklusos ω -hidroxil-alkilhaloidok bázikus bomlását. Ez utóbbi szerzők 40 %-os vizes metanolban több hőmérsékleten meghatározták a nátrium-hidroxid hatására keletkezett termékek minőségét és mennyiségét. A különböző időpontokban vett minták átalakulását

követve kiszámították a reakcióállandókat. A kinetikai eredmények szerint az 1,3-klóralkoholok bázikus reakciója a parallel másodrendű reakciók kategóriájába tartozik, ahol az összehosszossági állandó k_2 az ND_T gyűrűzárási folyamat k_r , a fragmentáció k_f , S_N2 folyamat k_N és az elimináció k_E másodrendű sebességi koefficienseinek az összege:

$$k_2 = k_r + k_f + k_N + k_E = \sum_i k_i$$

és az egyedi folyamatok

$$k_i = k_2 / \frac{\text{termék \%}}{100} /$$

egyenlettel számolhatók ki.

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén végzett kinetikai vizsgálatok nagy előrelépést jelentettek ezen a területen / 15 /. A vizsgálatok körét kiegészítették és célszerű szempontok alapján kiválasztott nyílt láncú és aliciklusos származékok vizsgálatát végezték el dioxán - víz elegyben 0,01 mól/l anyag és 0,015 mól/l bárium-hidroxid jelenlétében. Bebizonyították, hogy a kísérleti adatok a másodrendű reakciósebességi egyenlettel jól értékelhetők.

A különböző módon szubsztituált modelleken elvégzett kísérletekből nyert törvényszerűségeket az

alábbiakban foglalhatjuk össze. Az 1,2-klóralkoholok analóg reakciója már szobahőmérsékleten lejátszódik, az 1,3-klóralkoholok lassabban reagálnak. Az γ -helyzetű hidroxilcsoport jelenléte a reakciósebességben mennyiségi változást idéz elő azáltal, hogy új reakcióutat nyit meg. Az oxetánok képződésének sebessége a hidroxilcsoportot tartalmazó szénatom rendűségének növelésével nő. Azonos típuson belül a szubsztituensek pozitív I-effektusának növelésével először nőnek a sebességi állandók, majd a szubsztituensek térigényének növekedtével járó térárnyékoló hatásuk folytán csökkennek. A primer klóratomot tartalmazó 1,3-klóralkoholok alkalikus hidrolízise során keletkezik a legnagyobb mennyiségben oxaciklobután származék. A szekunder helyzetű klóratomot tartalmazó 1,3-klóralkoholok bázisok hatására végbemenő átalakulásának fő iránya a fragmentáció, melynek sebessége kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint a gyűrűzárásé.

A négy ciklohexánvázas izomer /1-4/ lugos hidrolízisének reakciókinetikai mérését is elvégezték / 15 /. Noha e kísérletekben a koncentráció egy nagyságrenddel eltér a reakciótermékek analizisét célzó preparatív kísérletektől / 13 /, az eredmé-

nyeket összevethetjük azokkal.

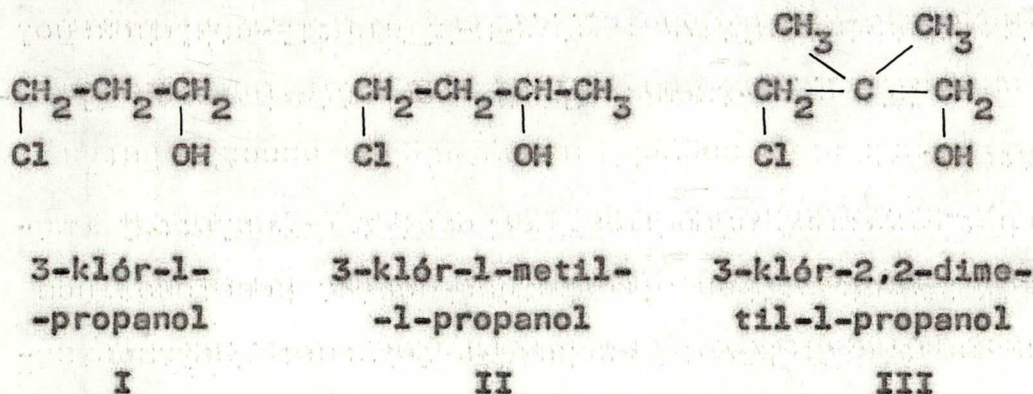
Ha a másodrendű összreakciósebességi egyenlettel számított, 90 °C-on mért reakciósebességi állandókat megvizsgáljuk, azt találjuk, hogy a transz-2-hidroximetil-ciklohexilklorid /4/ reakciója az izomerek közül a leggyorsabb. Ez azzal magyarázható, hogy az itt domináns eliminációs és fragmentációs reakciók sebessége nagyobb, mint a szubsztituációs reakcióké. A másik transz-izomer, a transz-2-klórmethyl-ciklohexanol /2/ reakciósebességi állandói erősen csökkentek. Ez esetben az eliminációt és fragmentációt követő szekunder folyamat /polimerizáció/ következtében a reakciósebességi konstans nem lehet egyszerű másodrendű sebességi egyenlettel számítani.

A két cisz-izomer /1, 3/ reakciósebességi állandóit összehasonlítva a cisz-2-klórmethyl-ciklohexanol /1/ sebessége az oxaciklobután képződéssel járó reakció energiaigénye miatt kisebb, mint a cisz-2-oximetil-ciklohexilklorid /3/ reakciósebessége. A reakciótermék analízise alapján ismeretes, hogy ez utóbbi vegyület reakciójában bimolekulás elimináció dominál.

II. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

II.1.1. A vizsgált vegyületek

Ebben a dolgozatban olyan aciklusos 1,3-klór-alkohol származékokat választottunk vizsgálatunk tárgyául, amelyek mindegyikében primer klóratom található. Az alábbi három vegyület alkalikus hidrolízisét tanulmányoztuk hig vizes oldatban, nátrium-hidroxid jelenlétében:



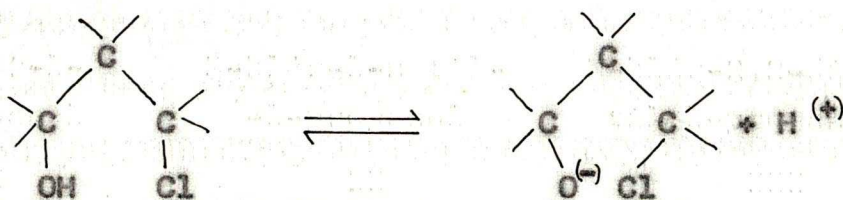
10. ábra

A 3-klór-1-propanol /I/ a legegyszerűbb, alkilszubsztituenst nem tartalmazó modell. A 3-klór-1-metil-1-propanol /II/ szekunder hidroxilcsoportot és C-2-en geminális metilszubsztituenst hordozó 3-klór-2,2-dimetil-1-propanol /III/. Irodalmi adatok / 14 / és tanzéki kísérletek szerint / 15 / a kiválasztott modellek alkalikus hidrolízise során parallel reakcióban, a vegyület típusától függően eltérő mennyiségben a

következő reakciótermékek várhatók: oxetánszármazékok, allilalkohol, olefin és 1,3-diol.

II.1.2. A kísérletek célja

A vegyületek alkalikus hidrolízisének reakciókinetikai mérését már vizsgálták / 15 /, de eddig még nem került sor annak bizonyítására, hogy az 1,2-klóralkoholok $\text{ND}_3/\text{O}^-3/$ reakciójához hasonlóan / 10 / itt is olyan kétlépéses reakcióról van-e szó, amelynek első bevezető lépése a megfelelő klóralkoholátanion keletkezésével járó sav - bázis egyensúlyra vezet.



11. ábra

Munkánk fő célja ennek a lépésnek a bizonyítása, az egyensúlyi állandó $/K_p/$ meghatározása és az egyensúlyi állandó méréséhez hasonló közegben a vegyületek /I, II, III/ reakciósebességi állandójának $/k_{\text{exp}}/$ meghatározása, hogy ezekből az adatokból a reakciótermékek keletkezésére vezető folyamat összességét kiszámíthassuk:

$$\text{ha } k_{\text{exp}} = K_p \cdot k_2, \text{ akkor } k_2 = \frac{k_{\text{exp}}}{K_p}$$

$$\text{ahol } k_2 = \frac{\sum_1 k_i}{14} /.$$

Az így nyert adatok birtokában a saját eredményeinket az irodalomban talált tapasztalatokkal összevetve a reakció mechanizmusának pontosabb megközelítésére nyílik lehetőség.

II.1.3. Munkamódszer

Munkamódszerünk a következő volt. Vezetőképességi méréssel meghatároztuk a vegyületek egyensúlyi állandóit és azonos körülmények között megmértük a reakciósebességüket. Az első kísérletek során konduktometriás mérésekkel bebizonyítottuk, hogy az alkoholátanion képződése már szobahőmérsékleten végbemegy, míg a hidrolízis megindulásához és megfelelő sebességű lejátszódásához kb. 95 °C hőmérsékletre van szükség. Az erre a hőmérsékletre felmelegített reakcióelegyből első percekben kivett minták vizsgálata azt mutatta, hogy az 1,3-klór-alkohol $\Rightarrow$ $\Rightarrow$ 1,3-klóralkoholát egyensúlynak a hőmérséklet hatására való eltolódása mellett változás nem történt, a reakció még nem indult meg, vagyis kloridion képződése még nem volt kimutatható.

Mivel a reakciósebességi vizsgálatokat 95°C -on végeztük, és az egyensúlyi állandó meghatározására végzett vezetőképességi méréseket a rendelkezésre álló készülékkel csak ennél alacsonyabb hőmérsékleten tudtuk kivitelezni, ezért $10-25^{\circ}\text{C}$ között négy hőfokon megmértük és kiszámítottuk az egyensúlyi állandókat, és 95°C -ra extrapoláltuk. Ezt az értéket használtuk fel a 95°C -on mért reakciósebességi állandókkal kapott számításokhoz.

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén hasonló modelleken végzett reakciósebességi vizsgálatokat / 16, 17 / a saját kísérleteinkhez hasonló koncentrációban, viz-dioxán elegyben, bárium-hidroxid jelenlétében hajtották végre. Ezeket az adatokat azért nem használtuk fel közvetlenül, mert a viz-dioxán elegy nem volt alkalmas a vezetőképességi mérések kivitelezéséhez. Mellan / 18 / adatai szerint a viz-dioxán biner elegy viszkozitása a százalékos összetételétől függően nagymértékben változik. 50-60 % dioxántartalom esetén maximumot ad. Ez a jelenség hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek és a dioxán oxigénatomja közti hidrogénhidkötés következtében kialakult asszociációval magyarázható / 19 /, tehát a klóralkoholszármazékok vezetőképességét is befolyásolja.

II.2. A kísérleti eredmények

A kísérleti eredményeket a II. táblázat (20. oldal) tartalmazza. Ebben a táblázatban összehasonlítás céljából a víz-dioxán elegyben meghatározott reakciósebességi paraméterek is szerepelnek.

A táblázat adataiból a k_{exp} reakciósebességi állandók alapján a következő reakciósebességi sorrend állapítható meg:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{II} & > & \text{III} & > & \text{I} \\ k_{\text{exp}} \cdot 10^3 = & 4,47 & & 2,29 & & 1,93 \end{array}$$

Az egyensúlyi állandók sorrendje:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{II} & > & \text{I} & > & \text{III} \\ K_p(95^\circ\text{C}) = & 7,56 & & 5,51 & & 3,37 \end{array}$$

A $k_2 = \frac{k_{\text{exp}}}{K_p}$ egyenlet alapján számított reakció-

sebességi sorrend:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{III} & > & \text{II} & > & \text{I} \\ k_2 \cdot 10^4 = & 6,80 & & 5,91 & & 3,50 \end{array}$$

I. Táblázat

A 3-klór-1-propanol /I/, 3-klór-1-metil-1-propanol /II/ és a 3-klór-2,2-dimetil-1-propanol /III/ lúgos hidrolízise során kapott kísérleti eredmények^x

Vegyület	25 °C		95 °C			95 °C		95 °C		$\Delta H^\ddagger$ / 15 / (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ /15 / (e.e)
	c alk.	$K_a \cdot 10^{-14}$	K_p	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (e.e)	$k_{exp} \cdot 10^3$ (mól.dm ⁻³ sec ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^4$ (mól.dm ⁻³ sec ⁻¹)	$k_{exp} \cdot 10^3$ / 15 / (mól.dm ⁻³ sec ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ / 15 / (kJ mol ⁻¹)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OH} \\ \text{3-klór-1-pro-} \\ \text{panol /I/} \end{array}$	57,0	4,45	5,51	2,8	21,7	1,93	3,50	1,28	78,5	- 21,8	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OH} \\ \text{3-klór-1-metil-} \\ \text{-1-propanol /II/} \end{array}$	37,4	6,60	7,56	1,9	21,9	4,47	5,91	3,48	83,9	+ 2,1	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OH} \\ \text{3-klór-2,2-dime-} \\ \text{til-1-propanol/III/} \end{array}$	41,5	2,43	3,37	4,3	21,7	2,29	6,80	1,27	92,7	+ 21,4	

^x Az utolsó három oszlopban közölt adatok a / 15 / vonatkozó kísérleti eredményei.

II.2.1. A kísérleti eredmények értékelése

Ahhoz, hogy a vázolt eredményeket értékelhesük, meg kell vizsgálnunk az egyes vegyületek reakciójában keletkezett termékek összetételét.

A 95°C - 100°C hőmérsékleten végzett preparatív kísérletek termékanalizise szerint / 14 / a 3-klór-1-propanol /I/ reakciója esetén képződik a legkevesebb oxetán / $\sim 15\%$ /. A fő termék 1,3-propándiol / $\sim 80\%$ /. A fő reakcióirány tehát a klóratom bimolekulás szubsztitúciója.

A 3-klór-1-metil-1-propanol /II/ átalakulásában $\text{ND}_I/\text{O-4/}$ mechanizmusu gyűrűzárási reakció uralkodik, itt keletkezik a legnagyobb mennyiségben oxetán származék.

A 3-klór-2,2-dimetil-1-propanol /III/ reakciójában 3,3-dimetil-oxaciklobután /40 %/ és fragmentációs termék, 2-metilén-propán /54 %/ volt kimutatható.

A vezetőképességi kísérletek alapján / K_p / látható, hogy valamennyi termék egy analóg intermedierből, az alkoxidionból jön létre. Az aktiválási paraméterek is arra a jól ismert kísérleti megfigyelésre mutatnak, hogy az egyensúlyi reakcióban lúgos körülmények között az alkoxid-anion igen könnyen képződik. Az ionizáció mértékét a szénvázon lévő szubsztitúciók befolyásolják.



tituensek (halogén-, alkilcsoport) induktív polározottsága, szterikus hatásuk és az oldószer szolvatáló képessége befolyásolja.

A 3-klór-1-metil-1-propanol /II/ hidroxil hidrogénjének disszociációja valamivel nagyobb értéket mutat $/K_a = 6.60 \cdot 10^{-14}/$, mint a 3-klór-1-propanolé /I/ $/K_a = 4.45 \cdot 10^{-14}/$. Jól ismert, hogy protikus oldószerben az alkoholok savassága rendüségük sorrendjében csökken. Ennek alapján az I vegyület disszociációs állandója lenne nagyobb érték. Itt azonban a klóratom elektronvonzása révén a II vegyületben a hidrogénatom aciditása fokozódik. Ennek a vegyületnek a hidrolízise során keletkezik oxetán a legnagyobb mennyiségben.

A harmadik vizsgált vegyületben, a 3-klór-2,2-dimetil-1-propanolban /III/ a C-2-szénatomon geminális metilcsoportok nagymértékben befolyásolják a reakció mechanizmusát. Ez a hatás a geminális metilcsoportok térigénye következtében jön létre, és az ún. Thorpe-Ingold effektussal / 20 / magyarázható. Eszerint a geminális szubsztituensek olyan konformációba kényszerítik a molekulát, amelyben az elektrofil és nukleofil központok távolsága csökken. A vegyület prediszponált a gyűrűzárásra /40 %/, de a szubsztituenshatás a termodinamikailag

legkedvezőbb fragmentációs termék képződésének is kedvez. (A vegyület ionizációs állandója a legkisebb, feltehetően az átmeneti állapothoz vezető útkodvező sztereokémiája következtében.) Mindezek alapján az várható, hogy a reakció sebessége ennél a vegyületnél a legnagyobb. Ha a k_{exp} értékéből az ionizáció egyensúlyi állandója segítségével kiszámítjuk az összreakciósebességi állandót $/k_2/$, akkor a reakciósebességi állandó itt a legmagasabb érték.

Ha a vizsgált 1,3-klóralkoholok /I-III/ víz-dioxán elegyben / 15 / végrehajtott alkalikus hidrolízise során különböző hőmérsékleten számított reakcióállandókból nyert $\Delta H^\ddagger$ és $\Delta S^\ddagger$ értékeket tanulmányozzuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy az aktiválási entalpia értékében nincs nagy különbség, de a $\Delta S^\ddagger$ értékek az I-II-III sorban egyre pozitívabbak (-21,8, +2,1, +21,4). Ez a tendencia Richardson és munkatársai / 14 / adatainál is, természetesen nem azonos számértékkel, mivel más oldószerben végezték a vizsgálatokat. A reakciósebesség sorrendjét tehát az entrópiafaktor kontrollálja.

A legnegatívabb $\Delta S^\ddagger$ a 3-klór-1-propanol reakciójában található, mivel bimolekulás reakcióban a kvázi pentakovalens szénatom átmeneti állapotban

zeufoltabb, mint a kiindulási állapotban. A 3-klór-1-metil-1-propanol /II/ és a 3-klór-2,2-dimetil-1-propanol /III/ metilszubsztituensei az átmeneti állapotban a térben távolabb kerülnek, és ez az alapállapothoz képest fellazulást jelent. Ezenkívül a III. vegyület nagymértékű fragmentációja - a termodinamikailag stabilabb termékre vezető út -, járul hozzá a reakciósebesség viszonylagos növekedéséhez.

III. K I S É R L E T I R É S Z

III.1. Az 1,3-klóralkoholok előállítása

A kinetikai vizsgálatok alapjául szolgáló 1,3-klóralkohol-homológok előállítását a megfelelő klóracetátok metanol jelenlétében történő dezacetilezésével végeztük. A termelés 80 % körüli volt. Az előállított klóralkohol-homológok tisztaságát - a fizikai állandók megállapítása mellett - mikroanalízis útján és gáz-folyadék kromatográfiával ellenőriztük Carlo Erba Fractovap P kromatográfyon. A vegyületek fizikai állandóit és analízisét a II. táblázat tartalmazza.

II. Táblázat

A vegyületek fizikai állandói és analízisadatai

Vegyület	Fp °C/Hg mm	n_D^{20}	számított			talált		
			C%	H%	Cl%	C%	H%	Cl%
I	65/18	1,4467	38,11	7,46	37,60	38,42	7,40	37,18
II	64/15	1,4430	42,25	8,36	32,65	42,05	8,28	32,67
III	93/40	1,4440	48,98	9,04	28,92	48,82	8,96	28,51

III.2. A reakciókinetikai mérések

A reakciókinetikai méréseket 95°C -on, $\pm 0,1$ pontossággal, ultratermosztátban végeztük. A kémiai folyamatok előrehaladását az átalakulás során a klóralkoholból képződő kloridionok koncentrációjának Volhard módszerrel történő meghatározásával követtük. A lugos hidrolízis kivitelezése kb. $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxiddal történt vizes közegben. A nátrium-hidroxid koncentrációját minden mérési sorozat előtt ismert faktorú $0,01 \text{ n}$ sósavval ellenőriztük. A méréseknél általános szempont volt, hogy minden műveletet szén-dioxid mentes körülmények között, nitrogén átáramoltatás mellett végezzünk. Mérőlombikba bemértük a megfelelő mennyiségű klóralkoholt, amit a már elkészített hig nátrium-hidroxidban oldottunk. Az így előállított törzsoldatot 10 ml -es ampullákba töltöttük. Az ampullákat leforrasztás után a 95°C hőmérsékletű termosztátba helyeztük. A reakciósebességtől függő időközönként $1-1$ ampullát kivettünk és a reakció befagyasztása céljából jeges vízbe tettük. A szobahőmérsékletre felmelegedett mintákból 5 ml -t kivéve Volhard szerint a kloridion mennyiségét megmértük. Egy kísérletsorozat alatt $6-8$ mintavétel történt, s a

mintavételek időpontját úgy választottuk meg, hogy az utolsó mintavételig a reakció legalább 40 %-ig végbemenjen.

A reakciósebességi állandó számításához használt egyenlet:

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

ahol

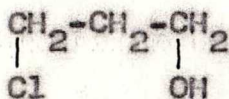
t = sec,

a = nátrium-hidroxid koncentráció (mól/dm³)

b = klóralkohol koncentráció (mól/dm³)

x = t időpontig átalakult anyag mennyisége
(mól/dm³)

III.2.1. A reakciókinetikai mérések részletes adatai



3-klór-1-propanol

I

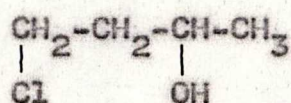
95 °C

a = 0,01616 mól/dm³

b = 0,00968 mól/dm³

No	t (sec)	x (mól/dm ³)	k _{exp} · 10 ³
1	3000	0,00081	1,87
2	5700	0,00151	1,93
3	9300	0,00232	1,98
4	13020	0,00299	1,95
5	17400	0,00368	1,95
6	20100	0,00402	1,92
7	21900	0,00426	1,93
8	24900	0,00459	1,92
			k _{exp} = 1,93 ± 0,02





3-klór-1-metil-1-propanol

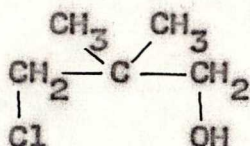
II

95 °C

a = 0,01598 mól/dm³

b = 0,01080 mól/dm³

No	t (sec)	x (mól/dm ³)	k _{exp} · 10 ³
1	5100	0,00299	4,43
2	8400	0,00432	4,48
3	11100	0,00509	4,43
4	14700	0,00605	4,53
5	18600	0,00678	4,53
6	21720	0,00718	4,42
			k _{exp} = 4,47 ± 0,04



3-klór-2,2-dimetil-1-propanol

III

95 °C

a = 0,01598 mól/dm³

b = 0,01006 mól/dm³

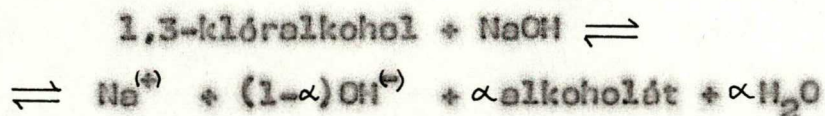
No	t (sec)	(mól/cm ³)	k _{exp} · 10 ³
1	2100	0,00075	2,40
2	4200	0,00144	2,44
3	6300	0,00202	2,37
4	8880	0,00263	2,35
5	11580	0,00313	2,27
6	13680	0,00350	2,22
7	15780	0,00376	2,14
8	17400	0,00401	2,13
			k _{exp} = 2,29 ± 0,10

III.3. A vezetőképességi mérések

Az 1,3-klóralkoholok híg vizes nátrium-hidroxid jelenlétében alkoholátanion képződésére vezető reakciójának egyensúlyi állandóját Ballinger és Long módszerére alapján / 21 / vezetőképességi méréssel határoztuk meg. Az egyensúlyi állandók K_p és az oldószerezionok H_2O adataiból megkaptuk a klóralkoholok termodinamikai disszociációs állandóit K_a .

III.3.1. Az egyensúlyi állandó K_p mérése

Egy oldat vezetőképessége additive tevődik össze az oldatban lévő egyes ionok vezetőképességéből. Esetünkben a vezetőképességet meghatározó ionok a reakcióegyenlet alapján a következők:



vagyis az oldat ekvivalens vezetőképessége egyenúlyban a következő egyenlettel írható le:

$$\lambda_c = \lambda_{\text{cNa}}^{(+)} + (1-\alpha)\lambda_{\text{cOH}}^{(-)} + \alpha\lambda_{\text{c alk}}$$

ahol $\lambda_{\text{cNa}}^{(+)}$, $\lambda_{\text{cOH}}^{(-)}$ és $\lambda_{\text{c alk}}$ a megfelelő ionok ekvivalens vezetőképességét jelöli, α pedig a

klóralkohol disszociációfoka. Mivel az oldat ellenállása fordítottan arányos a vezetőképességgel, felírható, hogy:

$$\frac{R_0}{R_{\text{NaOH}}} = \frac{\lambda_c \text{ NaOH}}{\lambda_c \text{ Na}^{(+)} + (1-\alpha)\lambda_{\text{cOH}}^{(-)} + \alpha \lambda_c \text{ alk}} \quad (1)$$

ahol R_0 az oldat ellenállása a gyűrűzáródási folyamat megindulása előtt, vagyis egyensúly esetén, az R_{NaOH} pedig a tiszta nátrium-hidroxid oldat ellenállása. A fenti egyenletből az ekvivalens vezetőképességi adatok ismeretében az α , a disszociáció foka kiszámítható. Az egyensúlyi állandó a

$$K_p = \frac{\alpha}{(1-\alpha) c_{\text{egyensúlyi}}} \quad (2)$$

egyenlet alapján meghatározható. A $c_{\text{egyensúlyi}}$ az el nem reagált anyag egyensúlyi koncentrációja. Az (1) egyenletben az α disszociáció fokon kívül az alkoholátanion ekvivalens vezetőképessége az ismeretlen adat. Az egyes klóralkoholok különböző koncentrációjú oldatánál önkényesen felvett, 25 és 40 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$ között változó $\lambda_c \text{ alk}$ értékekkel fiktív disszociációfok értékek számíthatók ki. Ha az ezek alapján meghatározott egyensúlyi állandók re-

ciprokát ($1/K_p$) a nekik megfelelő önkényesen megválasztott λ_c alk értékekkel szemben ábrázoljuk, egyenes vonalak sorozatát nyerjük. Ezek az egyenesek a λ_c alk valódi értékének megfelelő pont közelében metszik egymást (12-14. ábra, 36-38 oldal). Az ionok ekvivalens vezetőképessége hőmérséklettől függő fizikai állandó. A hőmérséklet emelése következtében nő az ionmozgékonyosság, és - endoterm folyamatról lévén szó - nő a disszociációfok. Mindkét tényező az ekvivalens vezetőképesség növekedése irányában hat. Emiatt az egyensúlyi állandó K_p különböző hőmérsékleten számított értékéhez az adott hőfoknak megfelelő λ_c alk értékeket kell felhasználnunk. A fentebb leírt (32. oldal) számítási és grafikus ábrázolási módszert alkalmazva az egyes klóralkoholok esetében úgy találtuk, hogy a λ_c alk érték 5 °C-onként a 25 °C-on talált érték kb. 10 %-ával csökken.

A vezetőképességi mérések kivitelezéséhez Radolki OK 102/1 típusú készüléket használtunk. A méréseket azonos koncentrációju hig nátrium-hidroxid oldattal végeztük. A klóralkohol koncentrációját változtatva 3-4 különböző értéken 0,0025 és 0,0200 mól/dm³ között mértünk. A levegő szén-dioxidja hatására karbonátképződés játszódik le, és így jelen-

tősen megváltozik a nátrium-hidroxid koncentrációja. Ezért a méréseknél minden műveletet szén-dioxid mentes nitrogén atmoszférában végeztünk. A nátrium-hidroxid oldat koncentrációját minden mérési sorozat előtt 0,01 n sósav mérőoldattal ellenőriztük.

Előzetesen nitrogénnel öblített 50 ml-es mérőlombikba bemértük a megfelelő mennyiségű klóralkoholt és jelig töltöttük az ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal. Az így nyert oldat vezetőképességét megmértük. A vezetőképességi cellát minden mérés előtt többször átöblítettük a mérendő oldattal. A vezetőképességet olyan időperiódus után olvastuk le, mikor az már állandó értéket ért el (kb. 3 perc). Néhány kísérletben az 1,3-klóralkohol lúgos oldatának vezetőképességét 24 óra múlva újra mértük. A vezetőképesség nem mutatott eltérést, jelezvén, hogy ilyen körülmények között kloridion gyakorlatilag nem szabadul fel.

Mivel a reakciósebességi méréseket 95 °C-on hajtottuk végre, az egyensúlyi állandót 5-25 °C között 4-5 hőmérsékleten meghatároztuk és 95 °C-ra extrapoláltuk (15-17. ábra, 39-41 oldal).

Az egyensúlyi állandót különböző hőmérsékleteken megmérve kiszámítottuk az egyensúlyra vezető lépés termodinamikai állandóit, A $\Delta H^\ddagger$ és $\Delta S^\ddagger$ kiszá-



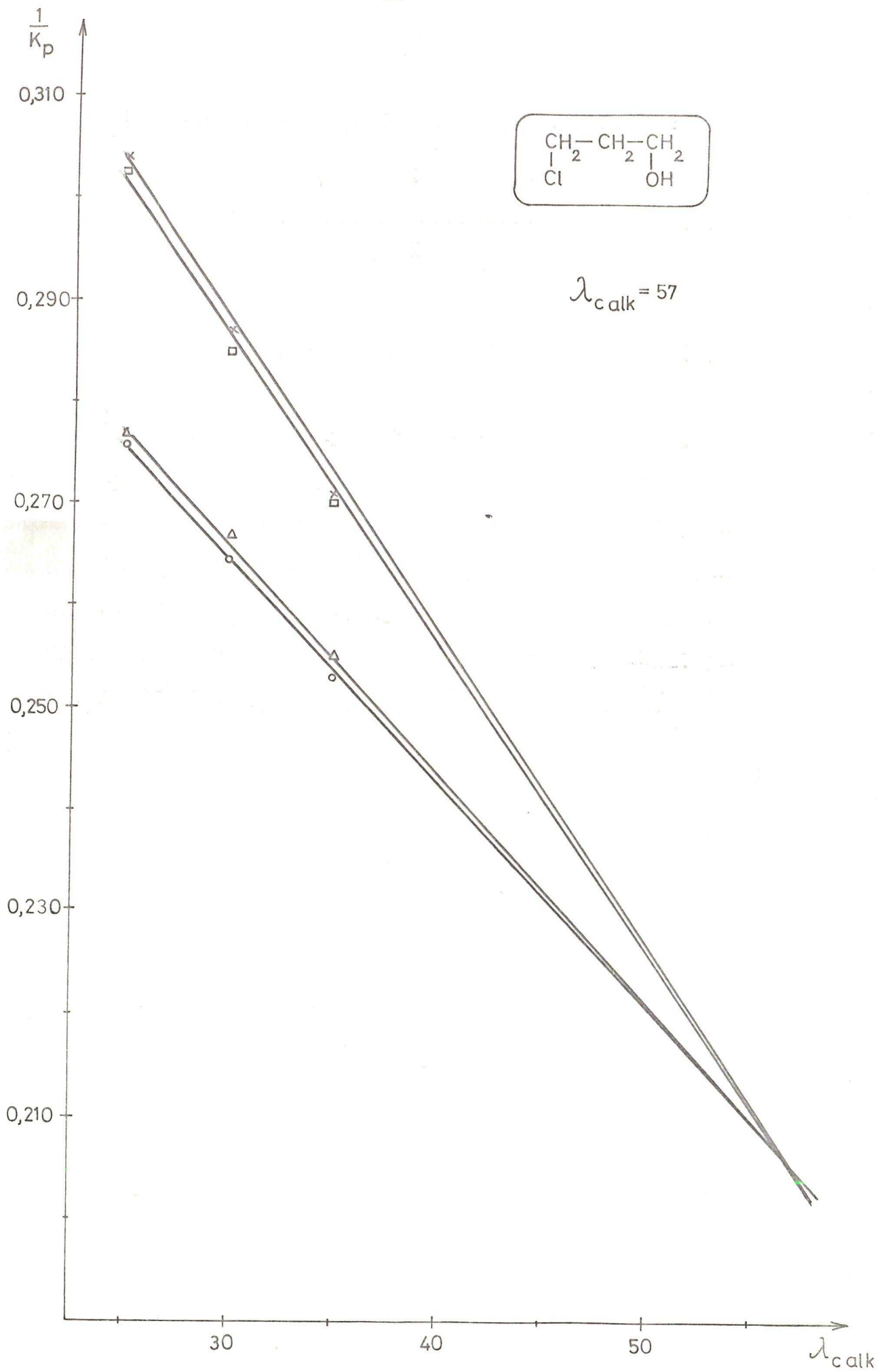
mitása a következő egyenletek alapján történt:

$$\Delta H^{\ddagger} = \frac{4,573 T_1 \cdot T_2 \log \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} \quad (a)$$

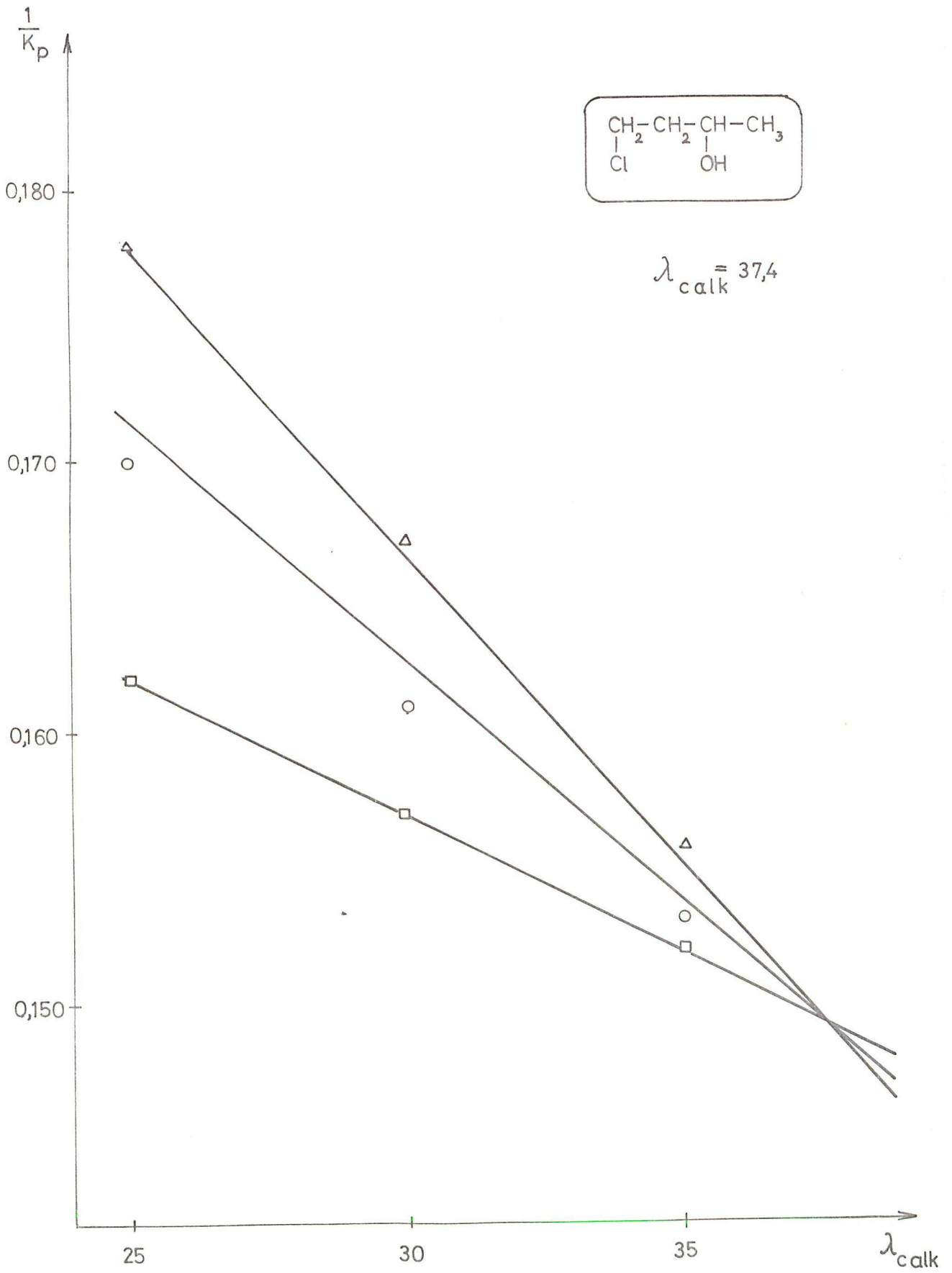
$$\Delta S^{\ddagger} = \frac{\Delta H^{\ddagger}}{T} - 2,303 R \log K \quad (b)$$

Az eredményeket az I. táblázat tartalmazza (20. oldal).

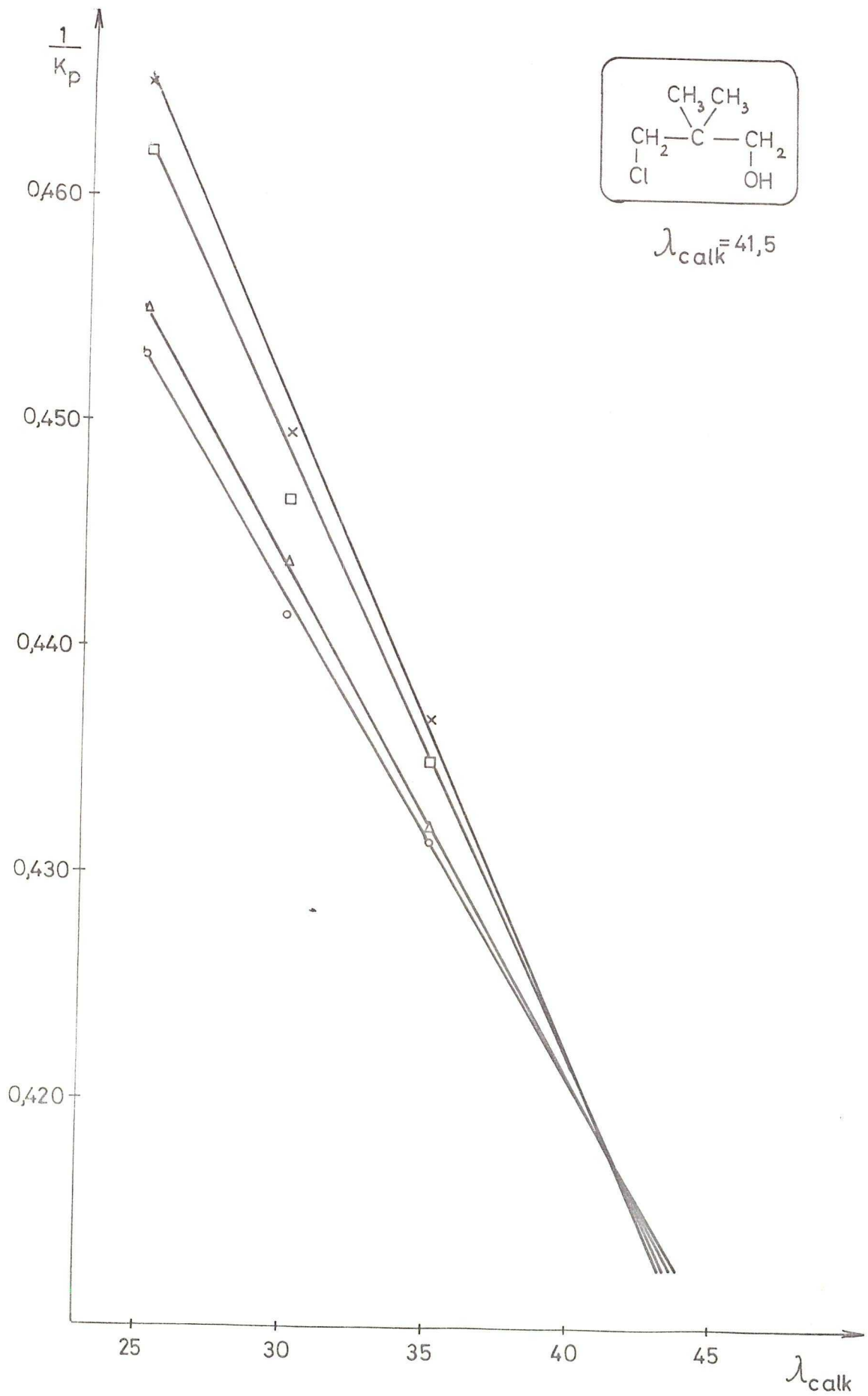
A 10-25 °C között kapott $\Delta H^{\ddagger}$ értékekből az (a) egyenlet alapján kiszámítottuk az egyensúlyi állandó $/K_p/$ értékét 95 °C-on. Az így nyert érték a grafikus ábrázolás alapján talált értéktől (15-17. ábra, 39-41 oldal) minimális eltérést mutatott.



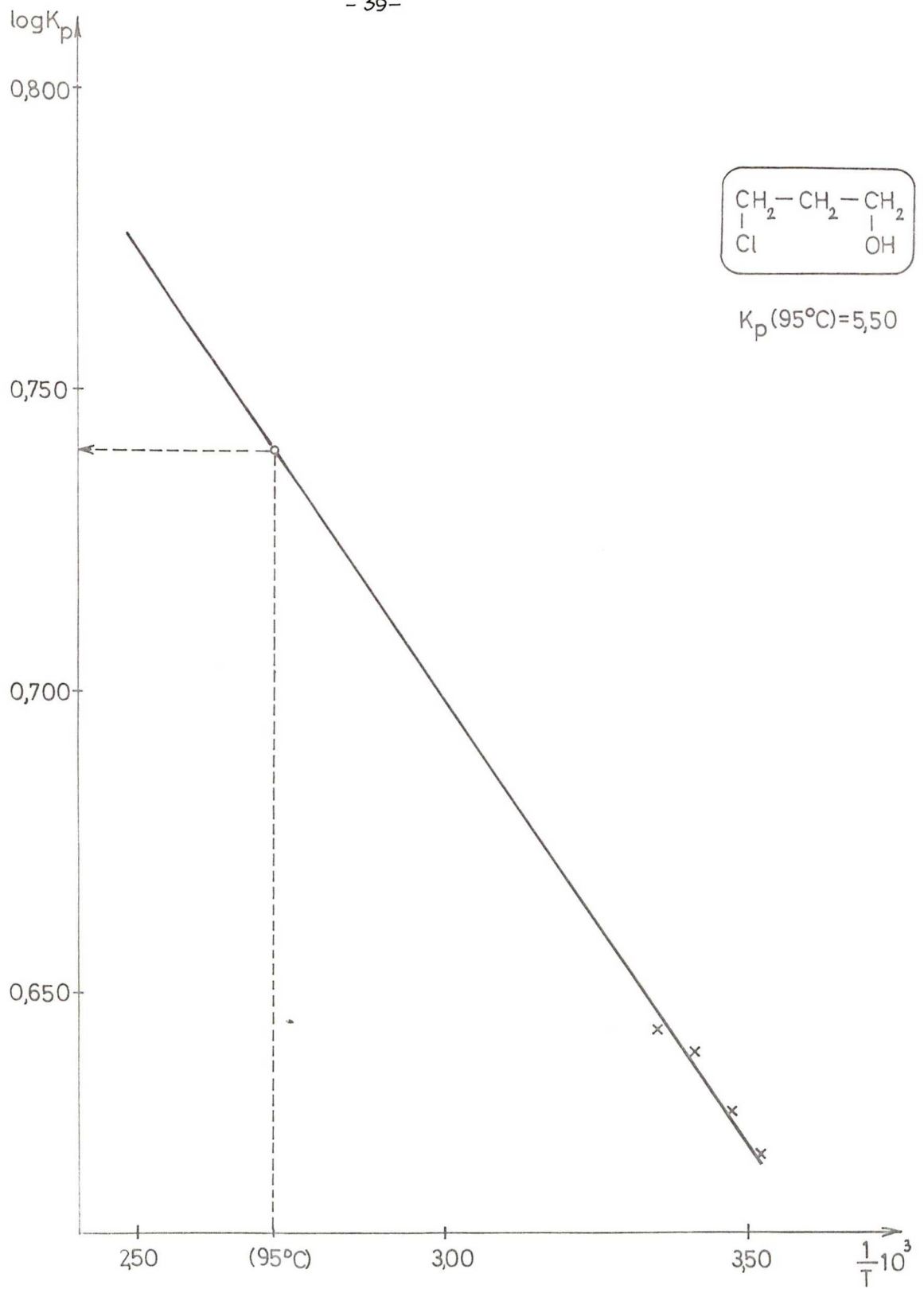
12. ábra



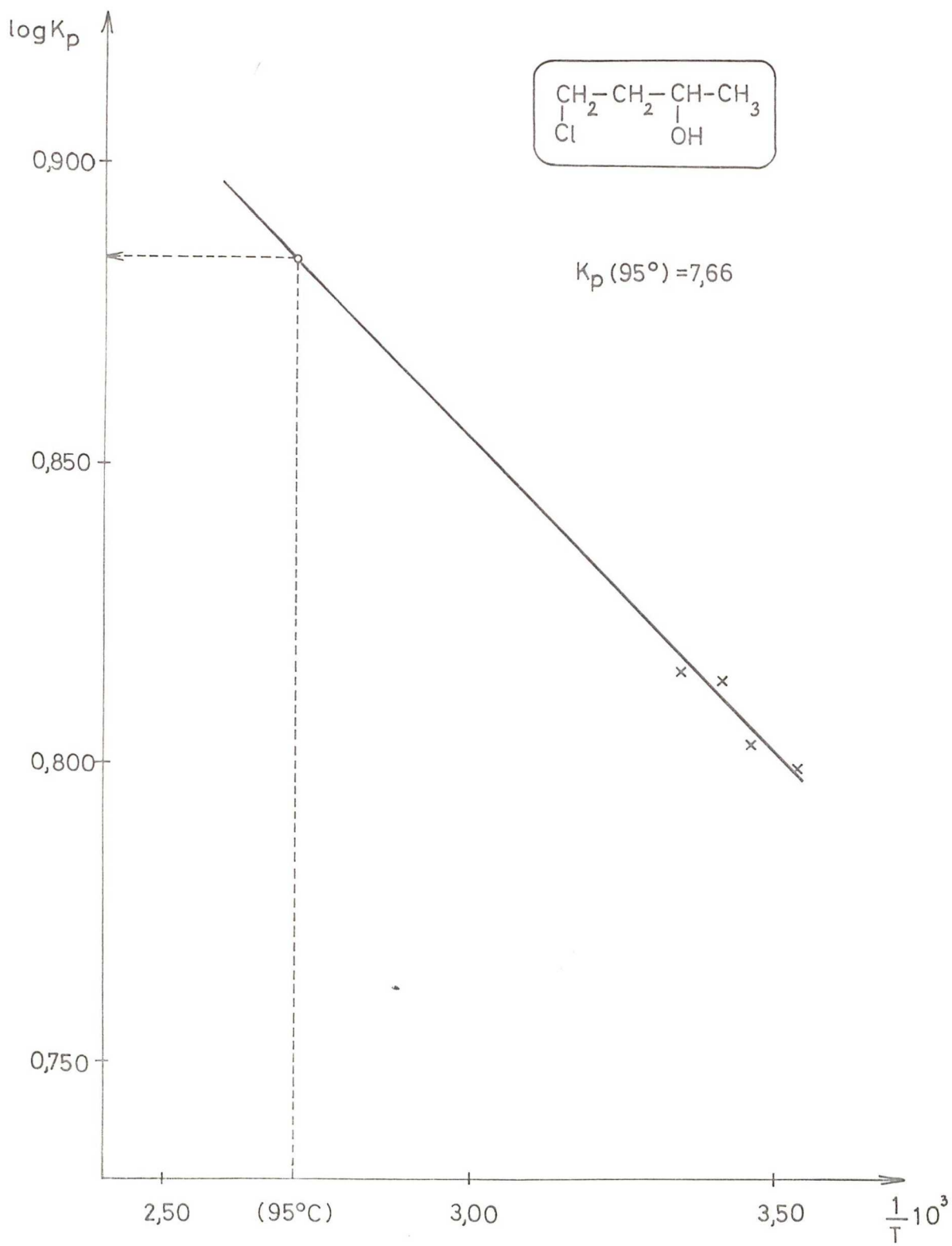
13.ábra



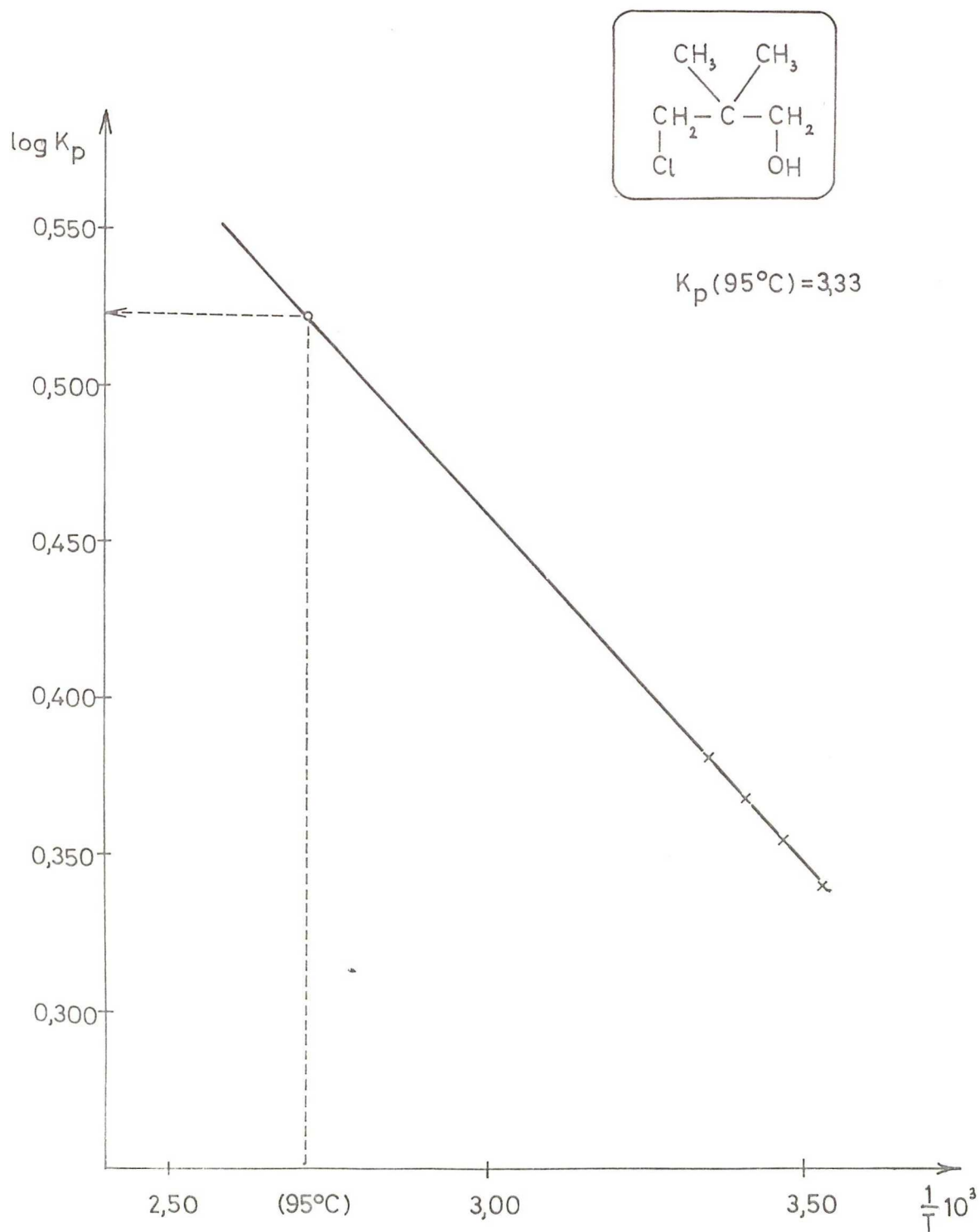
14. ábra



15. ábra



16. ábra



17. ábra

III.3.2. A vezetőképességi mérések részletes adatai

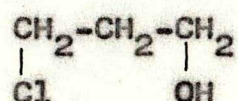
a = a nátrium-hidroxid koncentrációja mól/dm^3

b = a klóralkohol koncentrációja mól/dm^3

R_o = az oldat ellenállása

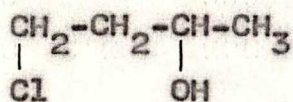
R_{NaOH} = a tiszta nátrium-hidroxid oldat ellenállása

3-klór-1-propanol (I)



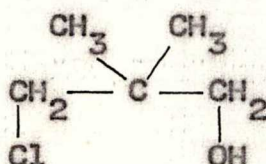
t (°C)	a	b	R _{NaOH}	R _o	α	K _p	K _p
10	0,01465	0,00823	427,4	442,1	0,0545	4,06	4,16
		0,01488		442,1	0,0545	4,17	
		0,01982		442,1	0,0545	4,25	
15	0,01465	0,00823	387,6	400,8	0,0571	4,27	4,27
		0,01488		400,5	0,0558	4,28	
		0,01982		400,2	0,0546	4,26	
20	0,01465	0,00823	353,4	365,5	0,0586	4,39	4,37
		0,01488		365,0	0,0562	4,31	
		0,01982		365,0	0,0562	4,40	
25	0,00503	0,00502	823,0	833,3	0,0216	4,49	4,41
		0,00656		833,3	0,0216	4,49	
	0,00535	0,00543	803,2	813,4	0,0219	4,28	
		0,00666		813,5	0,0222	4,36	
95 °C-ra extrapolált érték =							5,51

3-klór-1-metil-1-propanol (II)



t (°C)	a	b	R _{NaOH}	R _O	α	K _p	K _p
10	0,01527	0,00988	404,4	428,2	0,0833	6,29	6,29
		0,01511		427,7	0,0814	6,31	
		0,02016		427,0	0,0791	6,28	
15	0,01527	0,00988	366,8	388,3	0,0842	6,37	6,35
		0,01511		387,6	0,0816	6,33	
		0,02016		387,1	0,0798	6,35	
20	0,01527	0,00988	338,1	358,4	0,0875	6,66	6,50
		0,01511		359,7	0,0827	6,43	
		0,02016		359,1	0,0803	6,40	
25	0,00505	0,00275	816,3	833,3	0,0134	6,53	6,53
		0,00413		833,3	0,0314	6,59	
		0,00550		833,3	0,0314	6,66	
	0,00535	0,00520	803,2	821,0	0,0333	6,65	
		0,00658		819,7	0,0310	6,22	
		95 °C-ra extrapolált érték				=	

3-klór-2,2-dimetil-1-propanol (III)



t (°C)	a	b	R _{NaOH}	R _o	α	K _p	K _p
5	0,01520	0,00978	432,9	440,5	0,0261	1,79	1,80
		0,01497		440,5	0,0261	1,81	
10	0,01520	0,00978	393,7	401,9	0,0315	2,18	2,20
		0,01497		401,9	0,0315	2,21	
15	0,01520	0,00978	361,0	368,6	0,0324	2,25	2,27
		0,01497		368,6	0,0324	2,28	
20	0,01520	0,00978	330,0	337,2	0,0339	2,36	2,34
		0,01479		337,0	0,0330	2,32	
25	0,00540	0,00362	806,5	813,0	0,0126	2,38	2,41
		0,00483		813,0	0,0126	2,39	
		0,00604		813,0	0,0126	2,40	
	0,00535	0,00459	803,2	809,7	0,0127	2,43	
		0,00663		809,7	0,0127	2,44	
95 °C-ra extrapolált érték						=	3,37

A 3-klór-2,2-dimetil-1-propanol (III) reakcióját alacsonyabb hőmérsékleteken csak két különböző koncentrációban vizsgáltuk a vegyület rossz oldékonysága miatt.



III.3.3. 1,3-Klóralkoholok disszociációs állandó- ja /K_a/

Az 1,3-klóralkoholok savanyu disszociációs konstansát

$$K_a = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{Cl} \quad \quad \text{O}^- \end{array} \right] [\text{H}^+]}{\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]} \quad \text{egyenlettel}$$

írhatjuk fel, ahol a zárójeles kifejezések aktivitásokat jelölnek. Az alkalmazott hig vizes oldatban az aktivitási koefficiensek alig térnek el az 1-től, így a K_a-t megkapjuk az egyensúlyi állandóból: a számított K_p értékeket szorozzuk a víz adott hőmérsékleten érvényes ionszorzatával, akkor 25 °C-on a következő adatokat kapjuk a K_a = 1,01·10⁻¹⁴·K_p egyenlet alapján:

3-klór-1-propanol (I)	K _a = 4,45·10 ⁻¹⁴
3-klór-1-metil-1-propanol (II)	K _a = 6,60·10 ⁻¹⁴
3-klór-2,2-dimetil-1-propanol (III)	K _a = 2,43·10 ⁻¹⁴

A nátrium-hidroxid vezetőképességi adatait elektrokémiai táblázatból / 22 /, illetve annak alapján számítottuk ki a megfelelő hőmérsékletekre.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A Szerves Kémiai Tanszéken folytatott korábbi vizsgálatok során kétlépcsős mechanizmussal magyarázták az 1,3-klóralkoholok bázisok hatására végbemenő oxetánok képződésével járó átalakulását. Ezen vizsgálatok folytatásaként a doktori értekezésben közölt kísérleti eredmények lehetővé tették a kétlépcsős mechanizmus első lépése egyensúlyi állandójának, valamint a második lépés sebességi állandójának a meghatározását, valamint az aktiválási paraméterek kiszámítását.

V. I R O D A L O M

1. M. Bartók, B. Kozma, N. I. Shuikin, J. Apjok, A. Gálde, Acta Phys. et Chem. Szeged, 8, 133 (1962); 9, 25 (1963); Izv. A. N. USSR Ser. Khim., 878, 1949 (1966); 153 (1967); Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 55, 365 (1968).
2. S. Winstein, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 61, 1576 (1939).
3. C. G. Swain, A. D. Ketley, R. F. W. Bader, J. Am. Chem. Soc., 81, 2353 (1959).
4. H. Bodot, J. Jullien, M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 1097.
5. E. L. Eliel, J. Chem. Ed., 37, 126 (1960).
6. G. Forsberg, Acta Chem. Scand., 8, 135 (1954).
7. B. Capon, Quart. Rev., 18, 56 (1964).
8. A. Jr. Streitweiser, Solvolytic displacement Reactions, New York, 1962, 111. oldal.
9. G. H. Twigg, W. S. Wise, H. J. Lichtenstein, A. R. Philpotts, Trans. Faraday Soc., 48, 699 (1952).
10. E. N. Barancevics, T. I. Temnikova, Zh. Org. Khim., 2, 648 (1966).
11. M. Bartók, Acta Phys. et Chem. Szeged, 12, 149 (1966).

12. M. Bartók, K. Felföldi, G. Bozóki-Bartók,
Helv. Chim. Acta, 63, 2173 (1980).
13. C. A. Grob, B. Schmitz, A. Sutter, A. H. Weber,
Tetrahedron Lett. 1975, 3551.
W. Fischer, C. A. Grob, Helv. 61, 1588 (1978).
14. W. H. Richardson, C. M. Golino, R. H. Wachs,
M. B. Yelvington, J. Org. Chem., 36, 943 (1971).
15. G. Bozóki-Bartók, Doktori értekezés, Szeged,
1979.
16. M. Bartók, G. Bozóki-Bartók, K. Kovács, Acta
Chim. Acad. Sci. Hung., 66, 115 (1970).
17. M. Bartók, K. L.-Láng, G. Bozóki-Bartók, Acta
Chim. Acad. Sci. Hung., 70, 133 (1971).
18. I. Mellan, Industrial Solvents, Reinhold Publ.
Corp., New York, 1950, 672. old.
19. W. Stumpf, Chemie und Anwendungen des 1,4-Di-
oxans, Verlag Chemie, Weinheim, 1956.
20. S. Searles, R. G. Nickerson, W. K. Witsiepe,
J. Org. Chem. 24, 1839 (1959).
21. P. Ballinger, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc.,
81, 2347 (1959).
22. D. Dobos, Elektrokémiai Táblázatok, Műszaki
KK., Bp., 1965.

Ezúton mondok köszönetet Dr. Bartók Mihály és Dr. Császár József tanszékvezető egyetemi tanároknak, a kémiai tudományok doktorainak, hogy doktori értekezésem elkészítését értékes szakmai tanácsaikkal is lehetővé tették.

Köszönettel tartozom ezenkívül a Szerves Kémiai Tanszék mindazon munkatársainak, akik értékes segítségükkel munkám elkészültéhez hozzájárultak.

