

VIZSGÁLATOK AZ 1,3-KLÓRHIDRINEK BÁZISOK HATÁSÁRA
VÉGBEMENŐ ÁTALAKULÁSÁNAK MECHANIZMUSA TERÜLETÉN

Egyetemi doktori értekezés

Dr. Bartók Mihályné

Bozóki Gizella

József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék

S Z E G E D

1 9 7 9



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
BEVEZETÉS	2
1. A TÉMAKÖR IRODALMI ÁTTEKINTÉSE ÉS ÉRTÉKELÉSE	4
2. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSEK	11
2.1. A vizsgált vegyületek.	11
2.2. A javasolt reakciómechanizmus.	13
2.3. Alkil-kloridok és 1,3-klórhidrinek lúgos átalakulása sebességének összehasonlítása	23
2.4. 2-Alkil-3-klór-1-propanolok átalakulásá- nak tanulmányozása	26
2.5. 2,2,-Dialkil-3-klór-1-propanolok átala- kulásának tanulmányozása	31
2.6. 1-Alkil-3-klór-1-propanolok átalakulásá- nak tanulmányozása	35
2.7. 1,1-Dialkil-3-klór-1-propanolok átala- kulásának tanulmányozása	41
3. KISÉRLETI RÉSZ	49
3.1. 1,3-Klórhidrin homológok előállítása . .	49
3.2. A reakciókinetikai mérési módszer leírása	49
3.3. Mérési adatok ismertetése	51
4. ÖSSZEFOGLALÁS	85
5. IRODALOM	88



B E V E Z E T É S

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén az 1,3-halohidrinek és azok acetátjai lugok jelenlétében végbemenő kémiai átalakulásainak vizsgálatára, az átalakulások preparatív hasznosítására végeztek kísérleteket /1/. Ezen vizsgálatok célja a négytagu gyűrűs éterek előállítás volt. Az oxa-ciklobután és homológjai szintézisének tanulmányozása során kvalitatív jellegű következtetéseket lehetett levonni az 1,3-klórhidrinek szerkezete, valamint lugok jelenlétében végbemenő reakcióik iránya között.

Az 1,3-klórhidrinek lugok hatására bekövetkező átalakulásánál ciklizáció, eliminációs és szubsztituációs reakciók figyelhetők meg.

Kísérleti munkánk során célul tűztük ki a fentiekben felsorolt folyamatok mértékének és sebességének a klórhidrinek szerkezetétől /a szubsztituensek minőségétől, helyzetétől, számától, térigényétől/ függő vizsgálatát, módszerként a reakciókinetikát választva. A kapott kísérleti eredmények alapján újabb adatokat kívántunk szolgáltatni a végbemenő folyamatok mechanizmusának megismeréséhez és egyuttal lehetőség

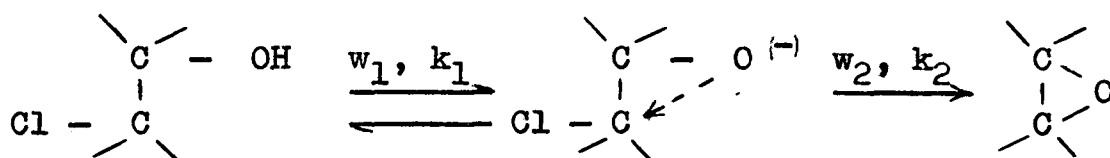
nyílt a különböző reakcióirányok /fragmentáció és gyűrűzárás/ sebességének, valamint a főbb aktiválási paramétereknek a megállapítására is.

A kísérleti munka során 20 1,3-klórhidrin-homológ alkálikus hidrolízisének sebességét vizsgáltuk meg különböző hőmérsékleteken. Az eddigi kísérleti adatok - a gyűrűzárási reakcióra vonatkozóan - az 1,2-klórhidrinek általánosan elfogadott mechanizmusát támasztják alá.

1. A TÉMAKÖR IRODALMI ÁTTEKINTÉSE ÉS KRITIKAI ÉRTÉKELESE

A klórhidrinek alkálikus hidrolizisének reakciómechanizmusáról szóló közlemények főleg az 1,2-klórhidrinek reakciómechanizmusával foglalkoznak. Az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolizisének kinetikai módszerrel történő vizsgálatáról - kísérleti munkánk előtt - mindössze egy közlemény számolt be /2/.

Az 1,2-klórhidrinek bázikus hidrolizisének mechanizmusára vonatkozóan WINSTEIN és LUCAS /3/ javaslata az elfogadott. A klórhidrinek alkálikus hidrolizisének terméke az 1,2-epoxid, mely két lépcsőben képződik:



k_1, k_2 a reakciók sebességi konstansai

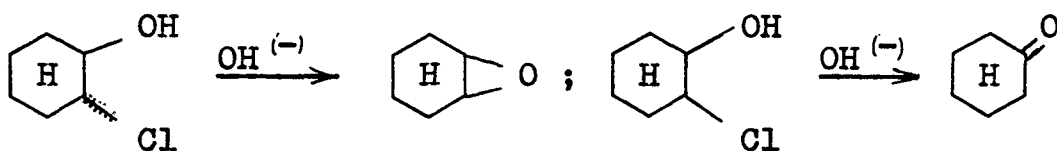
w_1, w_2 a megfelelő részreakciók sebességei.

A folyamat első lépése az alkoholátanion képződése. Az alkáliák a klórhidrin alkoholos hidroxilcsoportjáról protont hasítanak le s ezzel a klórhidrin β -helyzetben halogénezett alkoholátanionná alakul át. Ennek keletkezését a β -helyzetű halogén elektronszívó

hatása megkönnyíti. Az alkoholátanion negatív töltésű atomja a klóratommal ellenkező térfélről nukleofil támadást indít a pozitíve polározott β -helyzetű szénatomra, egyetlen folyamatban leszorítja róla a kloridiont és gyűrűs éter keletkezik. Több közlemény megállapítása szerint a reakció sebességét az első gyors ionizáló lépés után a második lassu gyűrűzárási folyamat szabja meg. A reakció sebességén tulajdonképpen az 1,2-epoxid keletkezésének sebességét kell érteni. E második folyamat molekulán belül lejátszódó nukleofil szubsztitúció S_N1 . A klórhidrin-alkoholátanionon belül lejátszódó folyamat mechanizmusa tehát hasonlít az S_N2 típusu szubsztitúciós reakciókéhez, amennyiben az új kötés kialakulása és a régi kötés hasadása egyidejűleg egyetlen folyamatban megy végbe. A fenti mechanizmus-feltevést igazolták az 1,2-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének mért izotópeffektusok is /4-6/.

Az intramolekuláris szubsztitúció - mint ismertes - transz szubsztitúció. Tehát ugyanugy, mint a bimolekulás nukleofil helyettesítési reakciók, ezen folyamatok is Walden-inverzióval járnak. E kérdéssel részletesen foglalkoztak MOUSSERON és munkatársai, főképpen a cisz- és transz-1-hidrox-2-klór-ciklohexán alkálikus hidrolízisének tanulmányozása útján/7/. A transz-klór-

hidrínből nagy sebességgel képződik a cisz-epoxid; a cisz-klórhidrin azonban luggal sokkal lassabban reagál, s a reakció eredményeképpen végül is nem a feszült instabil transz-epoxid képződik, hanem oxovegyület:



Az epoxidképződés sztereokémiáját tanulmányozva ALT és BARTON /8/ megállapították, hogy az epoxid-gyűrű kialakulása axiális csoportok /Cl, OH/ esetén sokkal gyorsabban megy végbe, mint a diekvatoriális halohidri-neknél.

Behatóan tanulmányozták a különböző szubsztituen-seket tartalmazó 1,2-klórhidrinek alkálikus hidrolizizi-sének sebességét is. Az első táblázatban összefoglalva láthatók a különböző etilén-klórhidrin homológok alkáli-kus hidrolizise reakciójának relatív sebességei az iro-dalomban található adatok alapján /9/.

I. Táblázat

1,2-Klórhidrinek nátrium-hidroxid jelenlétében végbemenő
hidrolízisének relatív sebességi konstansai

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{Cl} \end{array}$	1,0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	1370
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	21,0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1960
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	5,5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	11600
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	252,0	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	577
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	248,0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1150

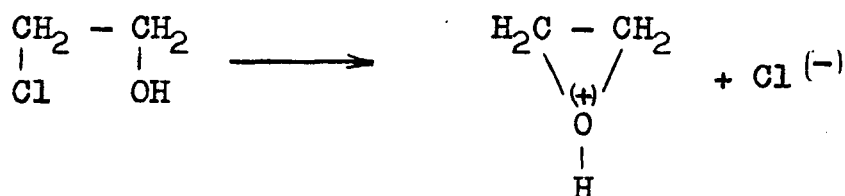
A táblázatból látható, hogy a szubsztituenseket tartalmazó klórhidrinek sokkal gyorsabban reagálnak. A táblázat sebességi állandói az első részfolyamat egyensúlyi állandója és a második részfolyamat sebességi ál-

landója alapján vannak kiszámítva /10, 11/. Az alkil szubsztituensektől azt várnánk, hogy csökkentik az egyensúlyi állandót; az ennek ellenére megnövekvő sebesség a második részfolyamattal, azaz az intramolekuláris szubsztitúcióval függ össze. Az Ingold-féle vegyérték deflexiós hipotézis szerint /12/ e kísérleti tény az etilénoxid szerkezetével magyarázható.

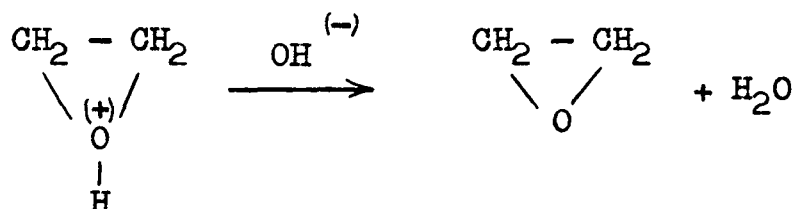
A geminális alkilcsoportok a mozgásban kevesebb gátlást jelentenek és nagyobb entrópiát képviselnek az epoxid-gyűrűhöz vezető átmeneti állapotban. Más szerzők is hasonló megállapításokra jutottak az alkil szubsztituensek hatására vonatkozóan /2, 10, 13-16/. Véleményük szerint az alkil szubsztituensek főképpen az átmeneti termék - klóralkoxidanion - epoxid gyűrűvé alakulásának sebességére hatnak, nem pedig a klóralkoxidanion képződésének sebességére. Érthető, hogy a folyamatban nemcsak a szterikus faktornak, hanem elektrosztatikus erőknak /a szubsztituensek induktív effektusának/ is szerepük van. A halogének sorában a gyűrűzáró képesség $RJ > RBr > RCl > RF$ sorrendben változik. Az 1,2-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének tanulmányozása terén elért eredményekkel - az említetteken kívül - több közlemény és monográfia is foglalkozik /17-22/.

Az etilén-klórhidrin alkálikus hidrolízise mechanizmusára vonatkozóan találhatók a fentieknek ellentmondó megállapítások is /18/. Egyes szerzők szerint az 1,2-klórhidrinek 1,2-epoxiddá való átalakulásának sebességét az intermedier keletkezésének sebessége határozza meg.

ZIMAKOV /23/ az etilén-klórhidrin alkálikus hidrolízisére vonatkozóan egy más mechanizmust ad meg: első lépésben az etilén-klórhidrin oxóniumsótípusú aktiv formává alakul át:



Az oxóniumsó lúgos közegben etilén-oxid képződése közben gyorsan leadja a protont:



Ez a mechanizmus az irodalomban nem talált egyetértésre.

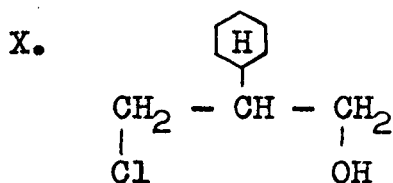
SWAIN és munkatársai az 1,4-butilén-klórhidrin alkálikus hidrolízisének mechanizmusára vonatkozóan igen értékes megállapításokat tettek a legmodernebb módszerek felhasználásával /24/.

Vizsgálataink megkezdése előtt az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének kinetikájával kapcsolatban csak egy közlemény volt található az irodalomban /2/, pedig az egyik legáltalánosabb módszer a négytagu gyűrűs éterek előállítására vonatkozóan a megfelelő 1,3-halohidrinek lugok hatására végbemenő reakciója. Mivel a gyűrűzárási reakcióval párhuzamosan több mellékreakció is lefuthat, a négytagu gyűrű képződésének sebessége oly módon növelhető, hogy a mellékreakciók sebességét β -helyzetű szubsztituensek beépítésével csökkentjük. Ezt a megállapítást a preparatív kísérleti adatokon kívül LINDEGREN és WINSTEIN /25/ néhány kísérleti adata is bizonyítja többek között. 2,2-Dimetil-3-bróm-1-propanolból az oxetán nagyobb sebességgel képződik, mint a 3-bróm-1-propanolból. Magyaránzként a vegyérték deflexiós hipotézist veszik alapul /12/.

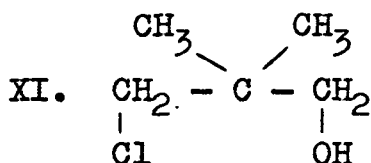
2. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESLÉSEK

2.1. A vizsgált vegyületek

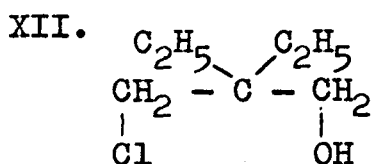
- | | |
|--|--|
| <p>I. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$
 <div style="margin-left: 100px;"> </div> <div style="margin-left: 100px;">Cl</div></p> | <p>VI. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> |
| <p>1-klór-bután</p> | <p>3-klór-2-metil-1-
-propanol</p> |
| <p>II. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$</p> | <p>$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \end{array}$</p> |
| <p>4-klór-2-butanol</p> | <p>VII. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> |
| <p>III. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$</p> | <p>3-klór-2-izopropil-1-
-propanol</p> |
| <p>2-klór-bután</p> | <p>VIII. $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> |
| <p>IV. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> | <p>3-klór-2-butil-1-
-propanol</p> |
| <p>3-klór-1-butanol</p> | <p>IX. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> |
| <p>V. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$</p> | <p>2-fenil-3-klór-1-pro-
panol</p> |
| <p>3-klór-1-propanol
trimetilén-klórhidrin</p> | |



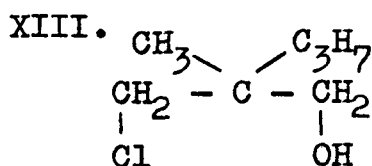
2-ciklohexil-3-klór-
-1-propanol



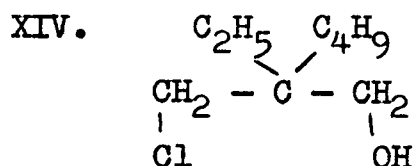
3-klór-2,2-dimetil-
-1-propanol



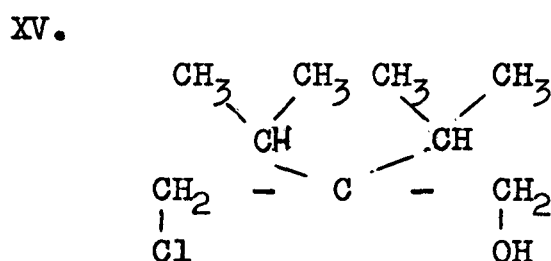
2,2-dietyl-3-klór-1-
-propanol



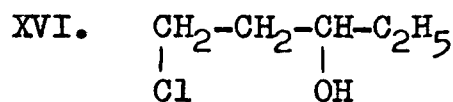
3-klór-2-metil-2-
-propil-1-propanol



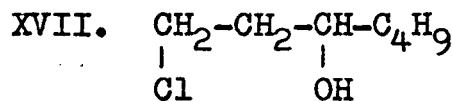
2-butyl-2-etil-3-klór-
-1-propanol



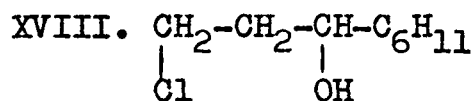
2,2-diizopropil-3-
-klór-1-propanol



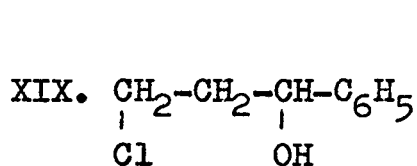
1-klór-3-pentanol



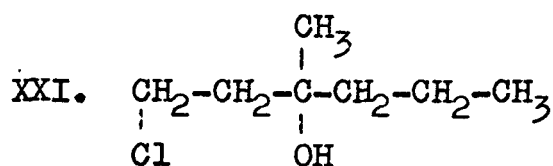
1-klór-3-heptanol



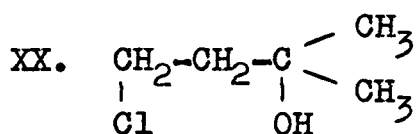
1-ciklohexil-3-klór-
-1-propanol



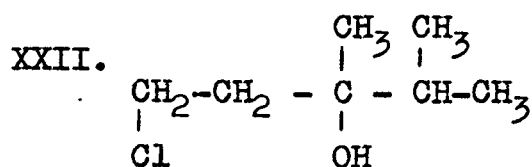
1-fenil-3-klór-1-
- propanol



1-klór-3-metil-3-
- hexanol



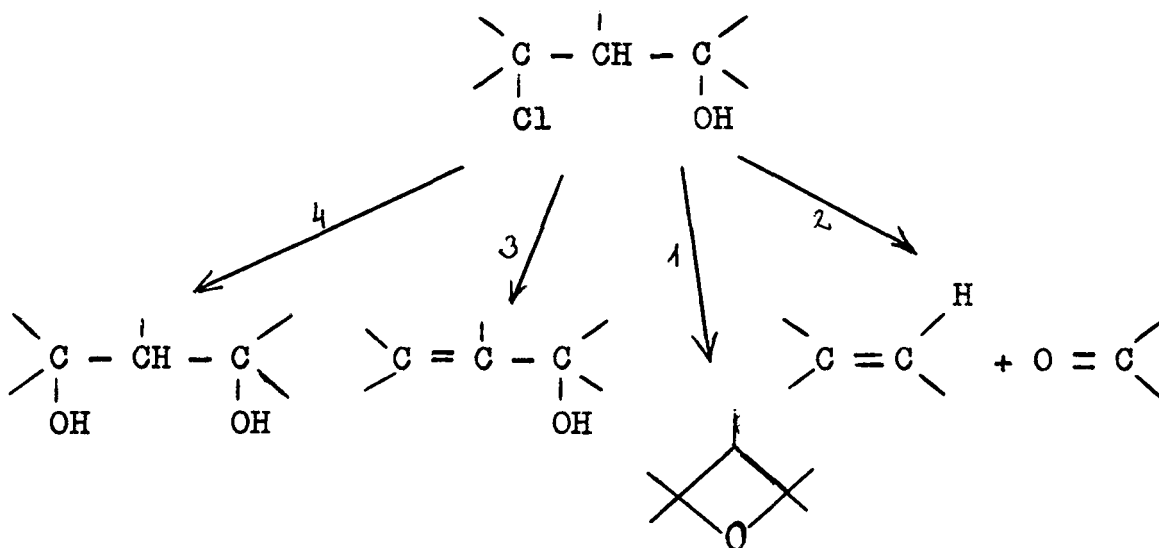
4-klór-2-metil-2-
- butanol



5-klór-2,3-dimetil-3-
- pentanol

2.2. A javasolt reakciómechanizmus

Az 1,3-klórhidrinek lugok hatására végbenő átalakulásánál az alábbi fő reakcióirányok figyelhetők meg:



1. Ciklizáció révén oxetánok keletkezése.
2. 1,4-Elimináció és az azt követő fragmentáció következtében olefinek és oxovegyületek keletkezése.
3. 1,2-Elimináció révén α, β - ill. β, γ -telítetlen alkoholok képződése.
4. Szubsztitúciós reakció következtében 1,3-diolok keletkezése.

Mint már említettük, ezen reakcióirányok - a kísérleti körülmények változtatása mellett - döntően a klórhidrin szerkezetétől függenek. Az e téren végzett vizsgálatok eredményei arra mutatnak, hogy az oxetánok képződése a klóratomot csak primer helyzetű szénatomot tartalmazó 1,3-klórhidrinek esetében figyelhető meg preparative hasznosítható mértékben. A szekunder helyzetű klóratomot tartalmazó vegyületek esetében a fő reakcióirány a fragmentáció és az 1,2-elimináció. A terciér klóratomot tartalmazó 1,3-klórhidrinek nagyon instabil vegyületek; előállításuk eddig nem sikerült, mert keletkezésük pillanatában továbbalakulnak.

A fentiekben leírtakból következik, hogy az 1,3-klórhidrinek lúgos reakcióinak vizsgálata több szempontból is lényeges. Nemcsak arról van szó, hogy lehetőség nyílik a lúggal történő reakció sebességének a

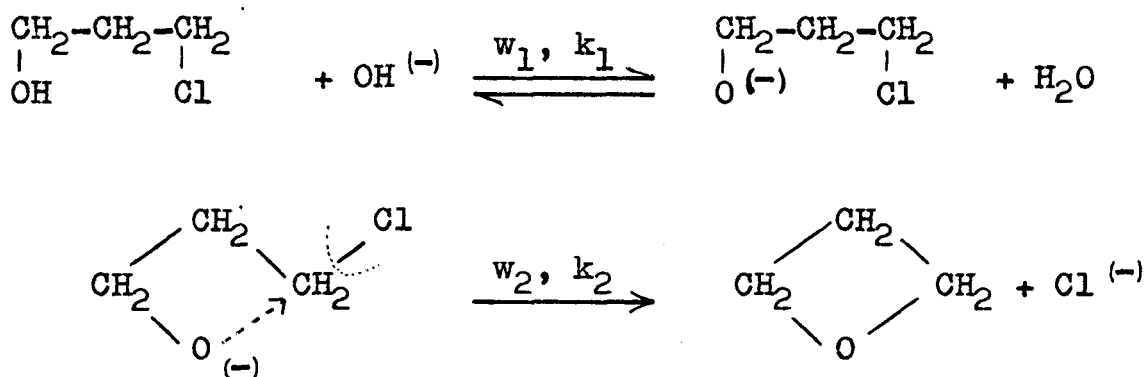
klórhidrin szerkezetétől függő vizsgálatára, hanem az említett különböző reakcióirányok sebességének és mechanizmusának vizsgálatára is.

Az 1,2-klórhidrinek lúgos reakciója mechanizmusának a reakciókinetika módszerével történő tanulmányozásával több kutatócsoport foglalkozott, s. ma már a kérdés megnyugtató módon tisztázódott. Az 1,3-klórhidrinek hasonló átalakulásának vizsgálatakor ebből a mechanizmusból célszerű kiindulni. Kérdés, mennyiben alkalmazható a fenti reakciómechanizmus jelen esetben, s mennyiben szorul az korrekcióra?

Említettük, hogy az 1,3-klórhidrinek lúgos reakciója kinetikájáról csak egy közlemény jelent meg az irodalomban /2/. Két monoalkil-szubsztituált trimetilén-klórhidrin típus vizsgált meg a szerző a mintegy 20 vegyület típus közül. Célszerűnek látszott - FORSBERG néhány kísérleti adatának reprodukálása után - ugyanazon kísérleti körülmények között tanulmányozni más vegyület típusokat is. Így a III. táblázatban a teljesség kedvéért a /2/-ben közölt adatok is megtalálhatók kísérleti eredményeink mellett, az általánosabb érvényű törvényszerűségek megállapítása céljából.

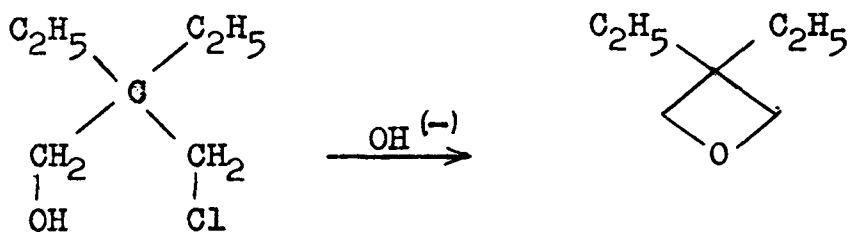
A primer helyzetű klóratomot tartalmazó 1,3-klórhidrinek oxetánok képződésével járó, lúgos körülmények

közötti reakciójának mechanizmusát - a nagyszámu preparatív kísérlet alapján /1/, elméleti megfontolások útján, valamint az 1,2-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének általánosan elfogadott mechanizmusát véve figyelembe - vázlatosan az alábbi módon lehet megadni:



Első lépésben a hidroxidionok protont szakítanak le a klórhidrin hidroxilcsoportjáról és átmeneti terméként γ -klóralkoxidanion képződik. Második lépésben a negative polározott alkoxidanion molekulánbelüli nukleofil támadása /S_Ni/ révén a klórt anion alakjában leszorítja a szénatomról, miközben oxetán keletkezik. Az 1,3-klórhidrinek gyűrűs éterek képződésével járó folyamata minimálisan két lépcsős, hiszen ha egyidőben történne a proton és a kloridanion eliminációja, akkor gyűrűs éter nem képződhetne.

A felállított mechanizmus igazolására, azaz a problémakör tanulmányozására modellvegyületként a 2,2-dietil-3-klór-1-propanolt /XII./ választottuk. A nevezett vegyületből a reakciókinetikai mérésekkel közel azonos kísérleti körülmények mellett mintegy 80 %-os hozammal 3,3-dietiloxetán keletkezik:



XII.

Mivel várhatóan a második részfolyamat jelentősen lassabb, a gyűrűs éter képződésének sebességét a második részfolyamat szabja meg. Ebből egyértelműen következik, hogy a klórhidrin koncentrációjának változtatása feltétlenül befolyásolja az összefolyamat sebességét.

Első megközelítésben is érdekesebbnek tűnik azonban a hidroxidionok koncentrációjának a reakciósebségre gyakorolt hatásának megállapítása. Hiszen abból, hogy az oxetánok képződésének sebességét a leglassabb



részfolyamat - jelen esetben a γ -klóralkoxidanion átalakulása - határozza meg, az következik, hogy a reakciósebesség egyetlen komponens, a klórhidrin-alkoholát koncentrációjától függ, tehát a reakció mechanizmusa mono-molekulásnak tekinthető. Ez az állítás azonban csak abban az esetben felel meg a valóságnak, ha az első részfolyamat - az alkoholátanion keletkezése - pillanatszerűen, azaz a második részfolyamattal nem összemérhető mértékben megy végbe.

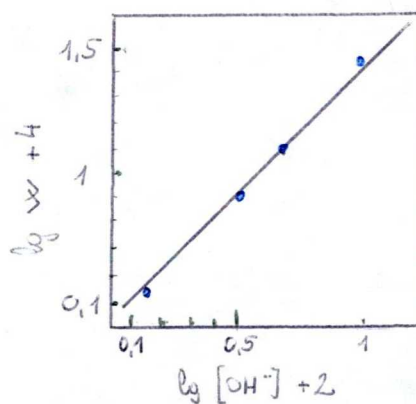
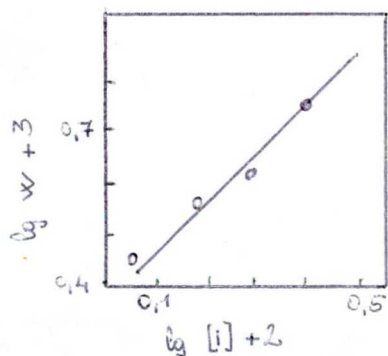
Kísérleti munkánk során a 2,2-dietyl-3-klór-1-propanol /XII./ átalakulásának sebességét különböző hőmérsékleteken, valamint különböző klórhidrin $[I]$ és $[OH^-]$ koncentrációknál vizsgáltuk. A mérési adatok a 3.3. pontban találhatók. A kísérleti adatokból nyert eredményeket a II. táblázatban foglaltuk össze.

A részrendek megállapítására a van't Hoff-féle differenciális módszert alkalmaztuk. A megfelelő kísérleti adatokat ábrázolva az 1. és a 2. ábrából következtetésként megállapítható, hogy a 2,2-dietyl-oxetán képződésének sebessége kinetikailag elsőrend szerint változik mind $[I]$, mind $[OH^-]$ függvényében.

II. Táblázat

A 2,2-dietil-3-klór-1-propanol átalakulása
vizsgálatának adatai

No.	C^0	$[I]$	$[OH^-]$	k /l.mól ⁻¹ .min ⁻¹ /
1.	80	0,01146	0,08177	0,074
2.	80	0,01544	0,08177	0,068
3.	80	0,01900	0,08177	0,062
4.	80	0,02479	0,08177	0,069
5.	80	0,00997	0,01400	0,050
6.	80	0,01004	0,03197	0,063
7.	80	0,01006	0,04590	0,063
8.	80	0,01001	0,09510	0,076
9.	85	0,01004	0,01623	0,115
10.	95	0,00988	0,01305	0,203
11.	95	0,01013	0,01305	0,214



1. és 2. ábra. A 2,2-dietil-3-klór-1-propanol /XII./
reakciósebességének változása $[I]$
és $[OH^-]$ függvényében.

Tehát, mivel a 2,2-dietil-oxetán képződésének sebessége az $[\text{OH}^-]$ -nak is függvénye, a reakciósémában vázolt első lépés nem pillanatszerű. Gyorsabb ugyan a második folyamatnál, azonban összemérhető azzal, tehát a gyűrűs éter keletkezésének sebessége nemcsak az átmeneti termék koncentrációjának függvénye. Nyilvánvaló, hogy az összetett folyamat sebességét - jelen esetben a gyűrűs éter képződésének sebességét - a leglassabb részfolyamat - jelen esetben az $\text{S}_{\text{N}}1$ - sebessége határozza meg. Az átmeneti termék továbbalakulásának sebességét azonban meghatározzák mindazok a tényezők - így a hidroxidion koncentráció is - amelyek az átmeneti termék mindenkor koncentrációját befolyásolják.

Ezen megfontolások után a reakciókinetikai mérési adatok kiértékelésére a másodrendű sebességi egyenlet alkalmazását határoztuk el, ámbár egy $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{D}$ összetett folyamat reakciókinetikai szempontból való értékelése, a reakciósebességi állandók minden követelményt kielégítő matematikai megoldása nem egyszerű. Ha azonban az első részfolyamatot egyensúlyi folyamatnak tekintjük - ami teljesen helytálló, hiszen víz is van jelen a folyamatban - akkor a megoldás nagymértékben leegyszerűsödik.

Írjuk fel e célból újból az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének javasolt mechanizmusát:



$$w_1 = k_1 \cdot a \cdot b$$

$$w_2 = k_2 \cdot c$$

mivel $K = \frac{c}{a \cdot b}$

$$c = K \cdot a \cdot b$$

akkor $w_2 = k_2 \cdot K \cdot a \cdot b$

bevezetve x -t, a t időpontig átalakult anyagmennyiséget, valamint a $k = k_2 \cdot K$ helyettesítést, majd az egyenletet megoldva:

$$k = \frac{2,303}{t/a-b} \cdot \lg \frac{a-x/b}{b-x/a}$$

$$\underline{a} = \text{Ba/OH/}_2 \text{ kezdeti koncentrációja /g.ekv.} \cdot \text{l}^{-1}/$$

$$\underline{b} = \text{a klórhidrin kezdeti koncentrációja /mól} \cdot \text{l}^{-1}/$$

Tehát a folyamat reakciókinetikailag a másodrendű reakcióegyenlettel magyarázható, amelynek sebességi állandója az első részfolyamat egyensúlyi állandójának és a második részfolyamat sebességi állandójának szorzata. Valójában a kísérleti adatok a másodrendű sebességi egyenlettel jól értékelhetők.

Táblázatokban összefoglalva közöljük a különböző klórhidrin-homológok másodrendű sebességi állandóit különböző hőfokokon, valamint az aktiválási energia értékeket E_A , az akciókonstansokat A és az aktiválási entrópia $\Delta S^\ddagger$ értékeket.

A sebességi konstansok kiszámításánál a víz jelenlétében lejátszódó spontán hidrolízist - annak nagyságrendekkel való kisebb sebessége miatt - nem vettük figyelembe. Az aktiválási energia kiszámítása Arrhenius tapasztalati képletének felhasználásával történt:

$$E_A = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} ; \quad T_2 > T_1$$

valamint grafikusán a sebességi állandó hőmérséklettel való változásából, mert a $\lg k - \frac{1}{T}$ egyenes hajlásszögének tangense $= - \frac{E_A}{2,303 \cdot R}$

Az akciókonstans értéke az alábbi összefüggésből számolható:

$$A = k \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\lg A = \lg k + \frac{E_A}{2,303 \cdot RT}$$

$$A = P \cdot Z$$

$$\Delta H^\ddagger = E_A - 2RT$$

Az aktiválási entrópia számítása pedig az alábbi egyenletből történt:

$$\Delta S^\ddagger = 2,303 \cdot R / \lg k + \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303 \cdot R \cdot T} - \lg \frac{k T}{h} /$$

k: Boltzmann-állandó

h: Planck-állandó

R: egyetemes gázállandó

T: abszolút hőmérséklet

$E_A^\ddagger$: aktiválási energia

$\Delta H^\ddagger$: aktiválási entalpia

$\Delta S^\ddagger$: aktiválási entrópia

A: akciókonstans

Z: 1 cm³-ben lévő másodpercenkénti ütközések száma

P: térbeli faktor, amely főképpen a molekula geometriájától függ

2.3. Alkil-kloridok és 1,3-klórhidrinek lúgos átalakulása sebességének összehasonlítása

A n-butil-klorid, valamint a szek-butil-klorid vonatkozó reakciójának sebességi konstansait határoztuk meg a megfelelő 1,3-klórhidrinekkel azonos kísérleti körülmények között. A kapott kísérleti adatokat - melyek

a 3.3. pontban találhatóak - FORSBERG-nek az 1,3-klór-hidrinekre vonatkozó adataival /2/ együtt a III. táblázatban foglaltuk össze.

III. Táblázat

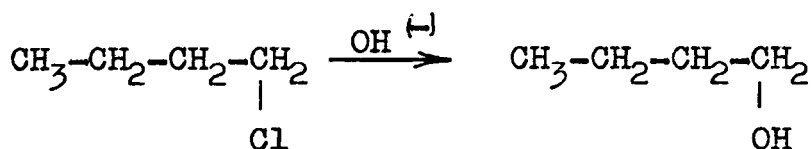
I - IV Vegyületek lúg hatására végbemenő reakciójának sebességi konstansai

No.	Vizsgált vegyület		k l . mol ⁻¹ . min ⁻¹
	képlete	száma	
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	I.	0,01 $k_2/k_1 \sim 5$
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	II.	0,049
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	III.	0,023 $k_4/k_3 \sim 19$
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	IV.	0,440

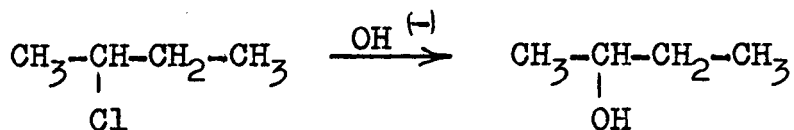
A táblázat megfelelő sebességi konstansainak összevetéséből jól látható, hogy az alkil-klorid molekulájába egy hidroxilcsoport bevitele a reakció sebességét jelentősen megnöveli.

A reakciósebességeket összehasonlítva, a primer klórt tartalmazó vegyületek esetében a mennyiségi változás ötszörös, a szekunder klóratomot tartalmazóak esetében pedig közel huszszoros a klórhidrinek javára.

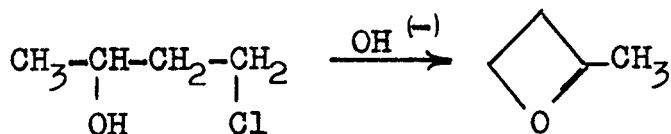
Az I. és III. alkil-kloridokból az alkalmazott kísérleti körülmények között főképpen 1-butanol és 2-butanol keletkezett. A 4-klór-2-butanolból /II/ 2-metil-oxetán, a 3-klór-1-butanolból /IV/ pedig döntően propilén és formaldehid keletkezik. A klórhidrinek alkális hidrolízisének 1,3-butándiol is képződik.



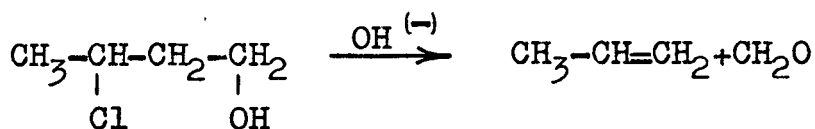
I.



III.



II.



IV.

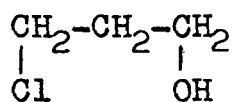
A γ -helyzetű hidroxilcsoport jelenléte a sebességekben mutatkozó mennyiségi változást tehát azáltal

idézte elő, hogy új reakcióutakat nyitott meg, azaz minőségi változásokat idézett elő.

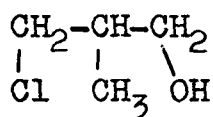
A terciér helyzetű klóratomot tartalmazó vegyületek pontos - számszerű - összehasonlítására nincs egyenlőre lehetőség, hiszen a megfelelő 1,3-klórhidrin - 3-klór-3-metil-1-butanol - előállítása eddig még nem sikerült. Bizonyos extrapolálásra azonban van lehetőség. Ugyanis a terc-butilklorid - mint fokozott reakciókészségű halogén vegyület - OH^- jelenléte nélküli, csupán víz hatására bekövetkező hidrolizise már 25°C -on nagyobb sebességgel megy végbe $k = 0,031/$, mint a szek-butil-klorid alkálikus hidrolizisének sebessége 80°C -on. Hozzávéve a γ -helyzetű hidroxilcsoport beépítésével járó mintegy két nagyságrendbeli sebességnövekedést, érthetővé válik a fent nevezett klórhidrinek labilitása.

2.4. 2-Alkil-3-klór-1-propanolok átalakulásának tanulmányozása

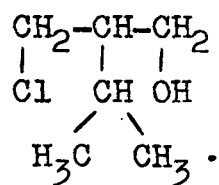
E vegyülettípuson belül az alábbi modellvegyületek alkálikus közegben végbemenő átalakulásának vizsgálatára, összehasonlítására nyílik lehetőség:



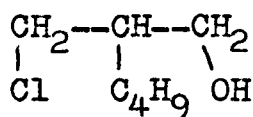
V.



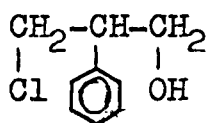
VI.



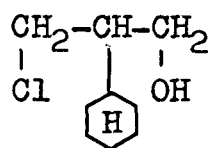
VII.



VIII.

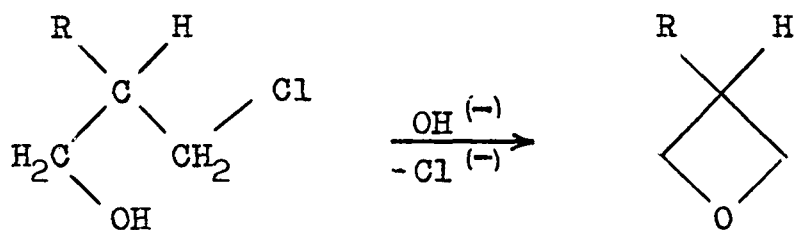


IX.



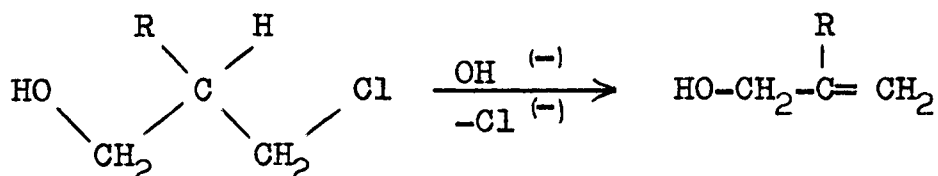
X.

Preparatív célokból végzett korábbi munkánk során bizonyítást nyert, hogy a fent nevezett vegyületek és azok acetátjai tömény lúgos közegben főképpen oxetánokká alakulnak át /1/. Ujabb vizsgálataink szerint 0,2 mólos vizes báriumhidroxid oldatban ugyancsak az oxetánok képződése a fő reakcióirány:



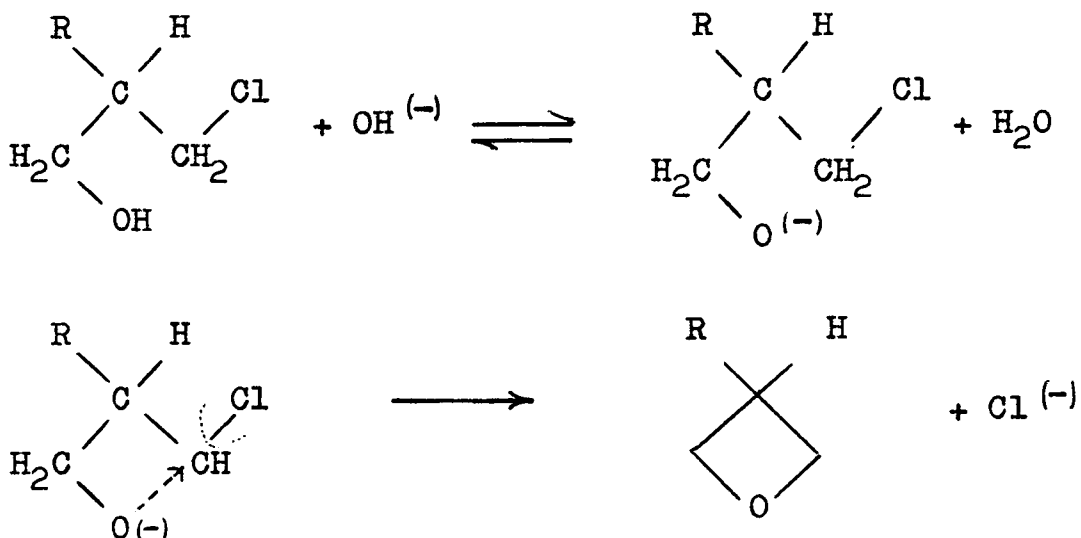
ahol R: metil, izopropil, butil és ciklohexil.

Az átalakulási irányokra vonatkozó fenti megállapítás alól kivételt jelent a 2-fenil-3-klór-1-propanol /IX/ és a trimetilén-klórhidrin /V/. Ugyanis az oxetán keletkezését nagymennyiségű allil-alkohol kíséri /30 %/, IX-ből pedig főleg 2-fenil-allil-alkohol képződik, kisebb mennyiségű /20-30 %/ 3-fenil-oxetán mellett. Ezen 1,2-eliminációs átalakulásokat - a részletesség igénye nélkül - az alábbi reakciósémán szemléltetjük:



ahol R: H és fenil.

A 2-monoszubsztituált oxetánok képződése a korábbiakban /16.oldalon/ felállított mechanizmus alapján - a következőképpen magyarázható:



A hat modellvegyület esetében a reakciókinetikai kísérleti adatokból nyert eredményeket a IV. táblázatban foglaltuk össze.

IV. Táblázat

2-Szubsztituált 1,3-klórhidrinek lúg hatására
végbemenő reakciójának kinetikai adatai

Vizsg. vegyü- let száma	t C°	Vizsgált vegyület konc. mól.l ⁻¹	[OH ⁻] g ekv.l ⁻¹	k l.mól ⁻¹ . min ⁻¹	E _A kcal. mól ⁻¹	A l.mól ⁻¹ . min ⁻¹	ΔS † cal. -mól ⁻¹ . fok ⁻¹
V.	80	0,00988	0,01814	0,024	20,2	5,6x10 ¹⁰	-5,20
	85	0,01005	0,01743	0,036			
	90	0,01009	0,01730	0,052			
	95	0,01144	0,01855	0,073			
VI.	80	0,01015	0,02063	0,013	21,1	1,8x10 ¹¹	-3,34
	95	0,00935	0,01257	0,051			
	125	0,00907	0,01302	0,405			
	125	0,00925	0,01257	0,454			
VII.	80	0,01054	0,02063	0,030	21,0	3,6x10 ¹¹	-1,79
	95	0,00938	0,01273	0,111			
	125	0,01002	0,01813	1,126			
	125	0,01002	0,01862	0,955			
VIII.	80	0,01412	0,01775	0,022	21,0	2,0x10 ¹¹	-3,09
	85	0,01009	0,01623	0,033			
	90	0,01010	0,01623	0,049			
	95	0,01003	0,01610	0,074			
IX.	85	0,01004	0,01623	0,090	23,5	1,9x10 ¹³	5,99
	90	0,01002	0,01623	0,127			
	90	0,01015	0,01806	0,136			
	95	0,01008	0,01806	0,219			
	100	0,01008	0,01834	0,345			
X.	80	0,01001	0,01814	0,030	20,2	9,4x10 ¹⁰	-4,58
	85	0,01003	0,01743	0,040			
	90	0,00997	0,01743	0,065			
	95	0,01002	0,01855	0,097			

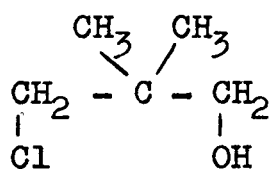
A táblázatban, ill. a kísérleti részben szereplő kísérleti adatokat a másodrendű sebességi egyenlettel jól lehetett értékelni, ami ezen klórhidrintípusok esetén is a felállított reakciómechanizmus /16. old./ érvényességét támasztja alá. A felvázolt reakciómechanizmust bizonyítják a reakciókinetikai kísérleti adatok alapján számolt E_A és $\Delta S^\ddagger$ értékek is.

Az előzőekben felállított reakciómechanizmus alapján várható volt, hogy a reakcióban közvetlenül részt nem vevő szénatomon /jelen esetben a 2-es szénatomon/ lévő szubsztituenseknek a reakciókinetikai jellemzőkre gyakorolt hatása nem lesz jelentős. A vizsgált sorozaton belül csupán a fenilcsoport jelenléte mutat jelentősebb változást az alapvegyületekhez viszonyítva, ami a sorozat többi tagjától eltérő reakcióiránnyal magyarázható. A többi vegyület esetében /l.: IV. táblázat/ - pl. a 95 C°-on lévő adatokat nézve - a reakciókinetikai jellemzők a következő szűk intervallumban változtak:

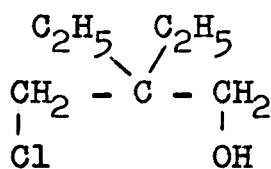
$$\begin{aligned} k: & \quad 0,05 - 0,11 \text{ l.mól}^{-1}.\text{min}^{-1} \\ \Delta H^\ddagger: & \quad 20 - 21 \text{ kcal.mól}^{-1} \\ A: & \quad 6.10^{10} - 4.10^{11} \text{ l.mól}^{-1}.\text{min}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger: & \quad -2 \text{ és } -5 \text{ cal.mól}^{-1}.\text{fok}^{-1} \end{aligned}$$

2.5. 2,2-Dialkil-3-klór-1-propanolok átalakulásának tanulmányozása

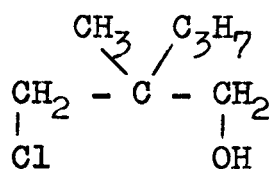
A 2,2-diszubsztituált 1,3-klórhidrinek közül az alábbi modellvegyületek alkálikus közegben végbemenő átalakulását vizsgáltuk:



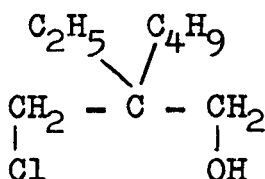
XI.



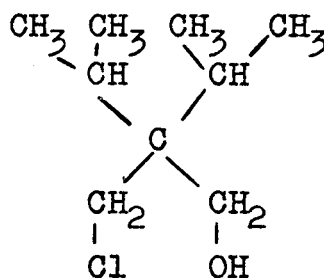
XII.



XIII.

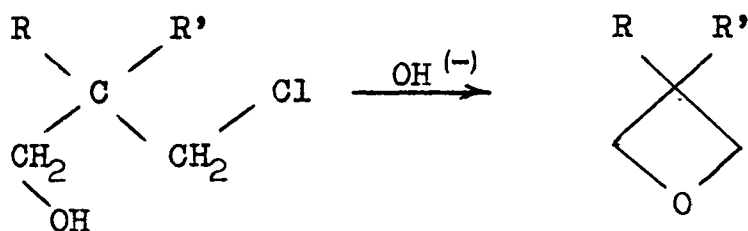


XIV.



XV.

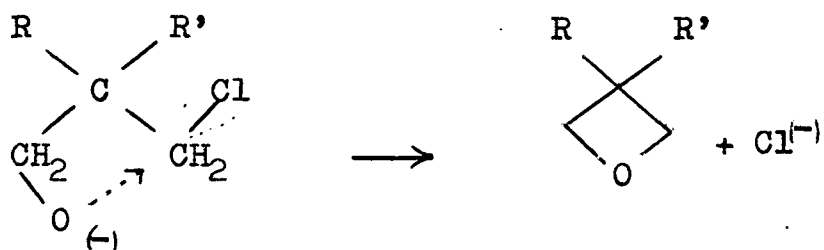
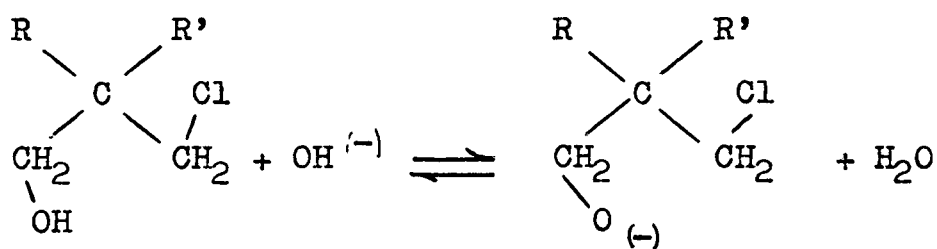
Preparatív célokból végzett kísérleti munkánk során bizonyítást nyert, hogy a fent nevezett vegyületek és azok acetátjai lúgos közegben főképpen a megfelelő oxetánokká alakulnak át /1/.



ahol R - R': metil-metil, etil-etil, metil-propil,
etil-butyl, izopropil-izopropil

Az oxetánok képződését kisebb mértékű fragmen-
táció is kíséri /13.old./. Újabb vizsgálataink szerint
0,2 mólos vizes bárium/II/-hidroxidban ugyancsak az
oxetánok képződése a fő reakcióirány.

A 2,2-diszubsztituált oxetánok képződése - az
általunk korábban felállított mechanizmus alapján - a
következésképpen magyarázható:



A reakciókinetikai kísérleti adatokból nyert eredményeket az V. táblázatban foglaltuk össze.

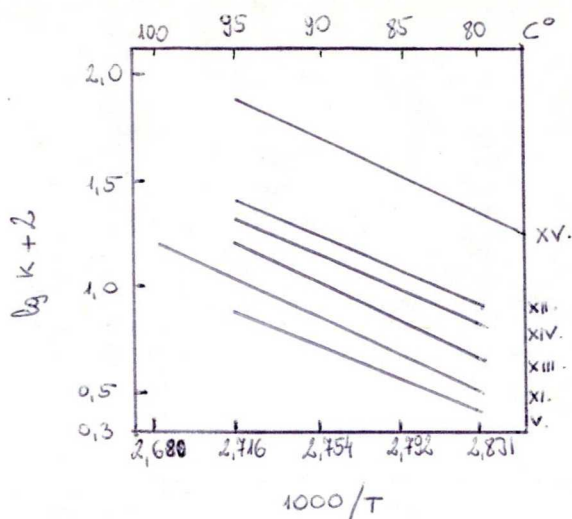
V. táblázat

2,2-Diszubsztituált 1,3-klórhidrinek lúg hatására
végbemenő reakciójának kinetikai adatai

Vizsg. vegyü- let száma	t C°	Vizsgált vegyület konc. mól/l	[OH ⁻] g ekv/l	k l.mól ⁻¹ . . min ⁻¹	E _A kcal. .mól ⁻¹	A l.mól ⁻¹ . . min ⁻¹	ΔS [‡] cal. .mól ⁻¹ . .fok ⁻¹
XI.	80	0,01005	0,01806	0,023	23,6	1,2x10 ¹³	5,12
	85	0,01011	0,01610	0,043			
	90	0,01005	0,01623	0,065			
	90	0,01005	0,01480	0,076			
	95	0,01003	0,01610	0,105			
	95	0,01006	0,01480	0,115			
	100	0,01011	0,01480	0,195			
	100	0,01003	0,01834	0,200			
XII.	80	0,01001	0,09510	0,076	21,9	2,4x10 ¹²	1,95
	80	0,01003	0,01571	0,071			
	85	0,01004	0,01623	0,115			
	90	0,01005	0,01630	0,175			
	95	0,01001	0,01687	0,254			
	95	0,01003	0,01571	0,235			
XIII.	80	0,01012	0,01687	0,044	23,1	8,6x10 ¹²	4,43
	85	0,01001	0,01610	0,069			
	90	0,01005	0,01623	0,109			
	95	0,01014	0,01610	0,167			
XIV.	80	0,01005	0,01687	0,060	22,0	2,3x10 ¹²	1,78
	85	0,01005	0,01610	0,098			
	90	0,01001	0,01623	0,145			
	95	0,01010	0,01610	0,213			
XV.	75	0,01007	0,01687	0,162	22,0	9,1x10 ¹²	4,39
	80	0,01007	0,01687	0,234			
	80	0,01004	0,01554	0,216			
	80	0,00993	0,01554	0,224			
	80	0,01005	0,01939	0,245			
	85	0,01007	0,01918	0,382			
	90	0,01007	0,01918	0,571			
	95	0,01001	0,01554	0,747			
	95	0,01003	0,02087	0,716			
	95	0,01007	0,01918	0,802			

A táblázatban, ill. a kísérleti részben szereplő adatokat a másodrendű sebességi egyenlettel jól lehetett értékelni, ami ezen klórhidrin-típus esetén is a felállított reakciómechanizmus érvényességét bizonyítja. A különböző hőmérsékleten mért sebességi konstansok az Arrhenius-féle összefüggés alapján jól ábrázolhatók /3. ábra/. A felvázolt reakciómechanizmust támasztják alá a reakciókinetikai kísérleti adatokból számolt E_A és $\Delta S^\ddagger$ értékek is. A táblázatban szereplő sebességi konstansokat összehasonlítva az alapvegyület - a trimetilen-klórhidrin/V/ - azonos kísérleti körülmények melletti sebességi konstansával /l.: IV. táblázat/ - pl. 80 C°-on 0,024 l.mól⁻¹.min⁻¹ - látható, hogy a két alkilcsoport jelenléte a reakció sebességét számottevően megnövelte, annak ellenére, hogy a szubsztituensek nem a reakcióban közvetlenül résztvevő szénatomokon foglalnak helyet.

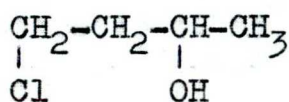
A sebességi konstansok növekedésének legvalószínűbb oka az S_Ni-folyamat végbemeneteléhez szükséges kedvező konformáció létrejöttében keresendő. A két szubsztituens 2-es helyzetű szénatomon való egyidejű jelenléte a molekulát mintegy kényszeríti a fentiekben említett kedvező konformációba.



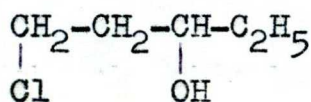
3. ábra. A trimetilén-klórhidrin/V/ és 2,2-diszubsztituált homológjai /XI-XV/ reakciósebességének változása a hőmérséklet függvényében.

2.6. 1-Alkil-3-klór-1-propanolok átalakulásának tanulmányozása

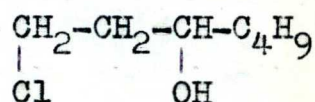
E vegyülettípuson belül az alábbi modellvegyületek alkálikus közegben végbeműő átalakulását vizsgáltuk:



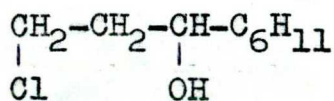
II.



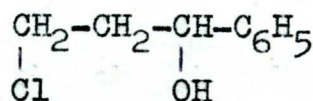
XVI.



XVII.



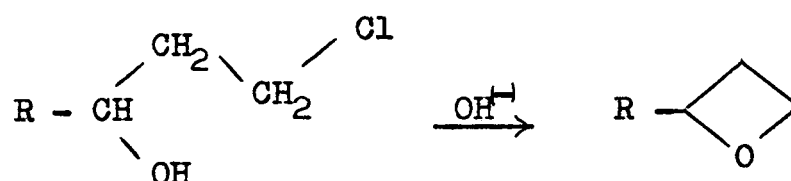
XVIII.



XIX.

E vegyületek vizsgálata a szekunder hidroxilcsoportot tartalmazó 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének reakciókinetikai módon történő tanulmányozását tette lehetővé.

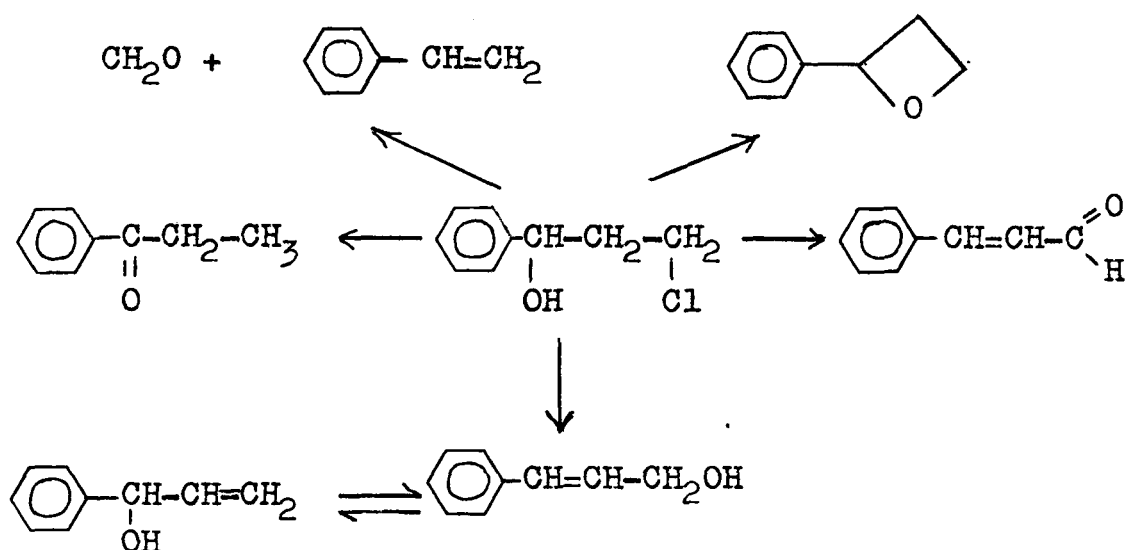
Preparatív célokból végzett korábbi munkánk során /1/ - valamint más irodalmi adatok alapján is /pl. 2/ - bizonyítást nyert, hogy a fent nevezett vegyületek és azok acetátjai lúgos közegben oxetánokká alakulnak át:



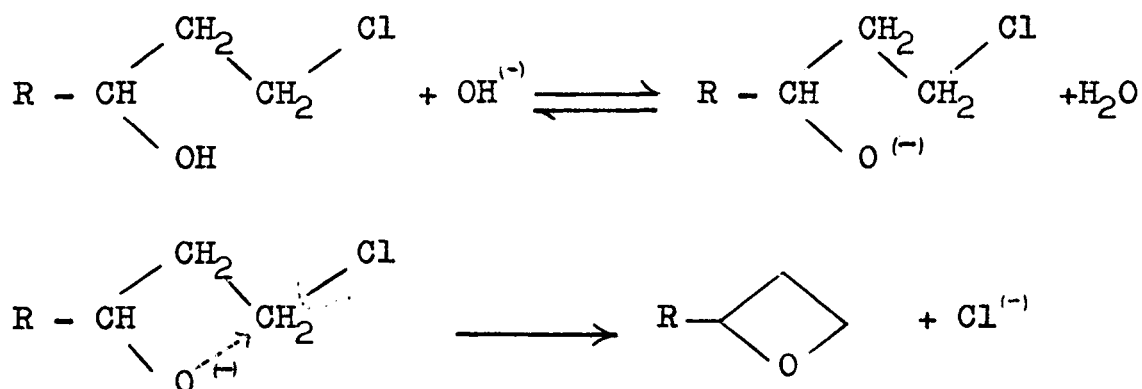
ahol R: metil, etil, propil, izopropil, n-butyl,
ciklohexil, fenil

Ujabb vizsgálataink szerint 0,2 mólos bárium/II/-hidroxid jelenlétében ugyancsak az oxetánok képződése a fő reakcióirány. 1-Fenil-3-klór-1-propanol/XIX/ esetében - a 2-fenil-3-klór-1-propanol/IX/ alkálikus hidrolízisének tapasztalt kétirányú átalakulás miatt /lásd: 28.oldal/ - a reakciókinetikai mérésekkel közel azonos kísérleti körülmények mellett preparatív vizsgálatokat végeztünk a fenti átalakulási irány bizonyítása céljából. A kísér-

leti eredmények GLC-vel, valamint infravörös spektroszkópia útján történő kiértékelésével megállapítottuk, hogy a 2-fenil-oxetán képződését /20 %/ jelentős számú más termék kíséri. Fő átalakulási iránynak a sztirol képződésével járó fragmentáció tekinthető, ugyanakkor megfigyelhetők 1,2-eliminációs és izomerizációs folyamatok is. Mivel eddigi kísérleti munkánk során csupán az 1,3-klórhidrinek oxetánok keletkezését eredményező átalakulásának mechanizmusával foglalkoztunk, az 1-fenil-3-klór-1-propanol/XIX/ esetében észlelt különböző reakcióirányokat - a részletesség igénye nélkül - az alábbi reakciósémán szemléltetjük:



A 2-monoszubsztituált oxetánok képződése - a felállított mechanizmus alapján - a következőképpen magyarázható:



Az öt vegyület vizsgálata során a reakciókinetikai kísérleti adatokból nyert eredményeket a VI. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatban szereplő kísérleti adatokat - mint ahogyan az a kísérleti részben részletesen ismertetett mérési eredményekből is látható - a másodrendű sebességi egyenlettel jól lehetett értékelni. A különböző hőmérsékleteken kapott sebességi konstansok logaritmusai $1/T$ függvényében ábrázolva egy egyenes mentén helyezkednek el /4. ábra/. Ez az eredmény - Arrhenius-féle összefüggés alapján - a folyamat aktiválási energiájának kiszámítását teszi lehetővé, ugyanakkor a mérési technika, valamint a kísérleti adatok helyességét is bizonyítja.

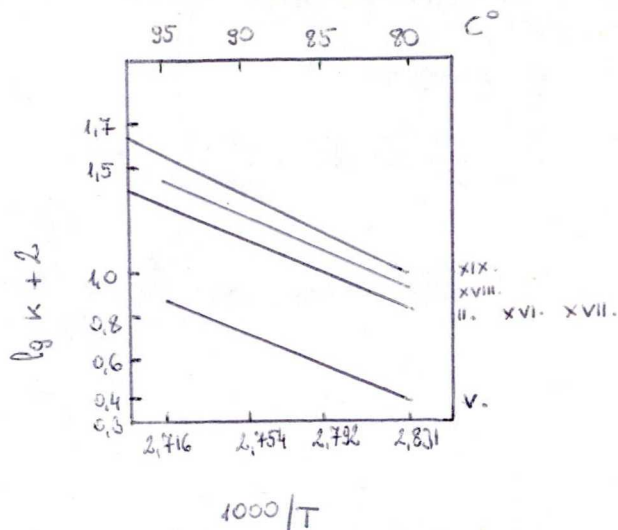
A VI. táblázatban szereplő reakciókinetikai paraméterek az 1,3-klórhidrinek ciklizációjára felállított reakciómechanizmus érvényességét támasztják alá ezen klórhidrin-típus esetén is.



VI. Táblázat

1-Monoszubsztituált 3-klór-1-propanolok lúg hatására
végbemenő reakciójának kinetikai adatai

Vizsg. vegyü- let száma	t C°	Vizsgált vegyület konc. mól/l	[OH ⁻] g ekv/l	k 1.mól ⁻¹ . min ⁻¹	E _A kcal. -mól ⁻¹	A 1.mól ⁻¹ . min ⁻¹	ΔS [‡] cal. mól ⁻¹ . fok ⁻¹
II.	80	0,0101	0,0147	0,051	21,5	2,3x10 ¹¹	0,49
	85	0,0101	0,0147	0,082			
	90	0,0101	0,0147	0,137			
	95	0,0101	0,0147	0,209			
	100	0,0101	0,0186	0,328			
	125	0,0101	0,0181	1,630			
XVI.	80	0,0101	0,0143	0,063	20,8	2,4x10 ¹¹	-1,16
	85	0,0101	0,0143	0,102			
	90	0,0101	0,0143	0,149			
	95	0,0101	0,0143	0,221			
	100	0,0101	0,0186	0,369			
	125	0,0101	0,0186	1,811			
XVII.	80	0,0101	0,0181	0,067	19,8	2,5x10 ¹¹	-3,98
	85	0,0101	0,0148	0,121			
	90	0,0101	0,0162	0,172			
	95	0,0139	0,0177	0,225			
	100	0,0101	0,0186	0,367			
	125	0,0101	0,0186	1,614			
XVIII.	80	0,0101	0,0147	0,085	21,2	1,1x10 ¹²	-5,26
	85	0,0101	0,0147	0,127			
	90	0,0101	0,0147	0,194			
	95	0,0101	0,0147	0,289			
XIX.	80	0,0100	0,0206	0,091	23,4	2,9x10 ¹²	6,29
	80	0,0100	0,0154	0,107			
	85	0,0100	0,0160	0,151			
	85	0,0100	0,0154	0,152			
	90	0,0100	0,0180	0,242			
	90	0,0100	0,0154	0,243			
	95	0,0100	0,0154	0,362			
	100	0,0100	0,0183	0,568			



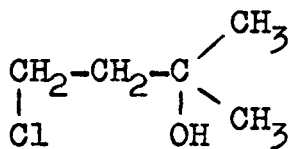
4. Ábra. A 3-klór-1-propanol/V/ és 1-monoszubsztituált homológjai /II, XVI-XIX/ reakciósebességének változása a hőmérséklet függvényében.

Mint ahogyan a kísérleti adatok alapján készült 4. ábrán is látható, az alkil-, ill. aril-csoportok bevittele a trimetilén-klórhidrin molekulájában, a reakció sebességét jelentősen megnövelte. Véleményünk szerint a szubsztituensek +I hatása mellett - amely érthetően az alkoxidanion elektronsűrűségének növelése folytán elősegíti az S_N1 lejátszódását - azok térbeli hatása az a döntő tényező, amely a trimetilén-klórhidrinhez viszonyítva ilyen jelentős növekedést okozott a hidroxil-csoportot hordozó szénatomon elektronküldő szubsztituenseket tartalmazó származékainak reakciósebességében. Az alkilcsoportok ugyanis azáltal növelik a második rész-

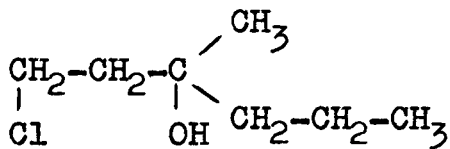
folyamat sebességét, hogy elősegítik az átmeneti termék - γ -klóralkoxidanion - S_N1 folyamat lejátszódása szempontjából kedvező konformációjának kialakulását. Tehát a szubsztituensek hatása a gyűrűzárási folyamatban nyilvánul meg, döntően azok térbeli hatása révén. Leggyorsabb az -1-fenil-3-klór-1-propanol /XIX/ átalakulása, ami a többi négy vegyülettől eltérő reakcióirányokkal magyarázható. Az eltérő reakcióirányok pedig a molekula azon szerkezeti sajátosságából következnek, amelyet az aromás gyűrű C-O kötéssel való konjugációja okoz. Ti. a fenilcsoport -I effektusa és a mezomer hatás fellépte olyan eltérő szerkezetű átmeneti állapotot eredményez, amely az eliminációs és fragmentációs folyamatok lejátszódásának kedvez.

2.7. 1,1-Dialkil-3-klór-1-propanolok átalakulásának tanulmányozása

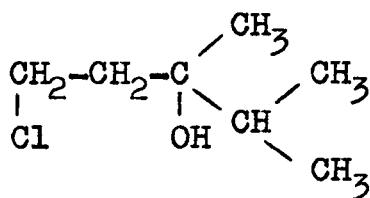
A következőkben néhány primer helyzetű klóratomot és tercier hidroxilcsoportot tartalmazó 1,3-klórhidrin átalakulásának kísérleti eredményeit, ill. reakciókinetikai jellemzőit ismertetjük. Modellvegyületként a következő 1,3-klórhidrineket választottuk:



XX.



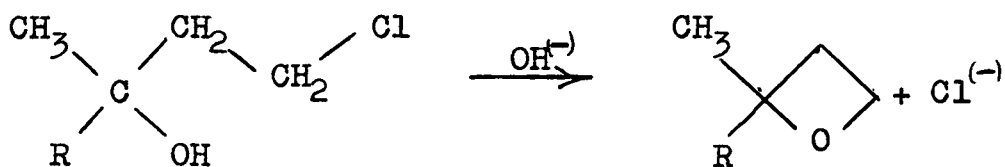
XXI.



XXII.

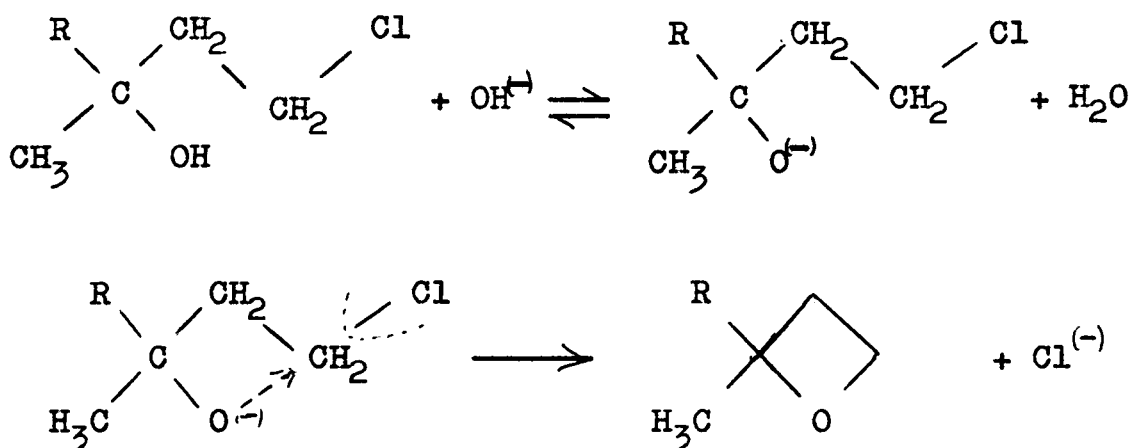
Több kísérletet végeztünk a 3-klór-1,1-diizopropil-1-propanol β -klórpropionsavetilészterből Grignard-reakcióval történő előállítására is. Ezek a próbálkozások azonban eredménytelennek bizonyultak.

Preparatív célokból végzett korábbi munkánk során /1/ megállapítást nyert, hogy a fent nevezett vegyületek tömény lúgos közegben ige jó termeléssel a megfelelő oxetánokká alakulnak át:



ahol R: metil, propil, izopropil

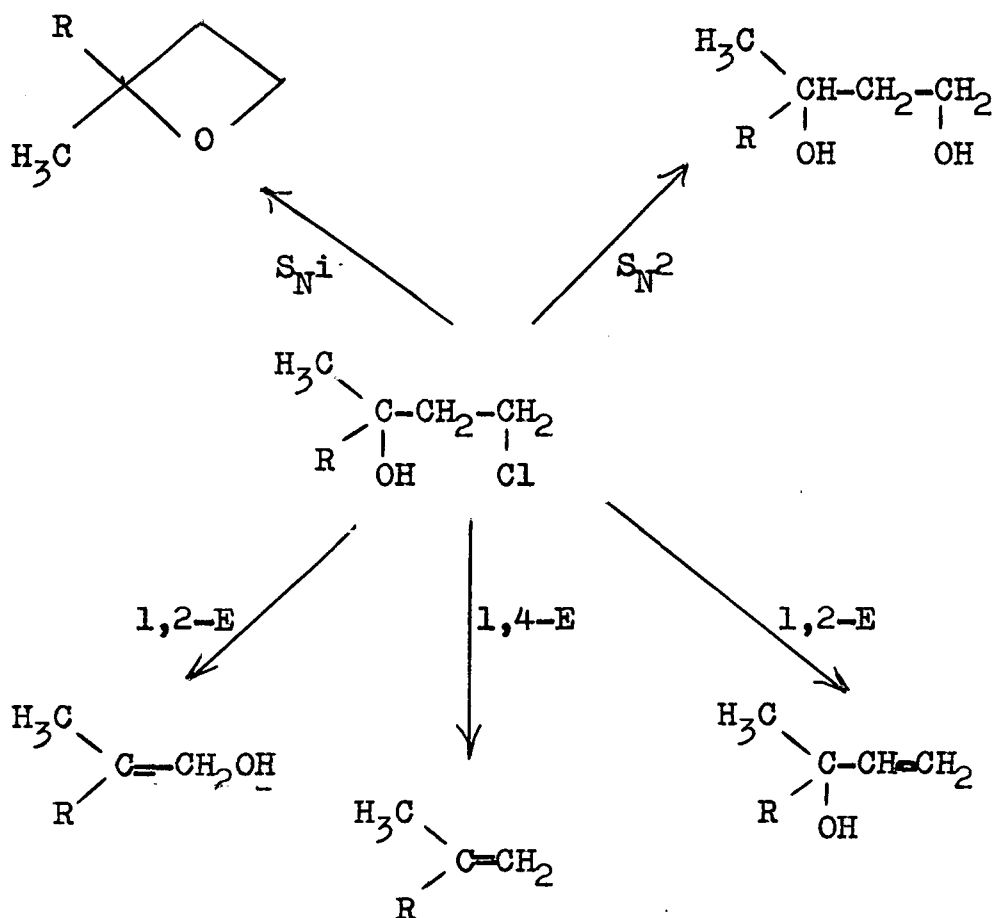
Munkánk kezdetén /16.old./ felállított reakciómechanizmus alapján a 2,2-diszubsztituált oxetánok képződése a következőképpen magyarázható:



A kinetikai vizsgálatokat azonban nem tömény lúgos oldatban, hanem - az átalakulás sebességének időben történő pontos követése érdekében - hig oldatban / $[\text{OH}^-] \approx 0,02 \text{ g ekv/l}$ / végeztük. Ilyen körülmények között is relative nagy sebességi konstansokat kaptunk. A négytagu gyűrűs éterek képződésének magyarázatára felvázolt reakciómechanizmus alapján várható, hogy a víz jelenléte és ezzel egyértelműen a hidroxidionok koncentrációja az egyensúlyi folyamatra, azaz az előző részfolyamatra igen nagy hatással van. A tercier hidroxilcsoport jelenléte folytán várhatóan ez a hatás sokszorozódik, függetlenül attól a korábbiakban bizonyított kísérleti ténytől, mely szerint ezen típusu vegyületek esetében a legnagyobb a gyűrűs éter hozam. A fentiek alapján tehát

nem lehetett eltekinteni a tercier hidroxilcsoportot tartalmazó klórhidrinek reakciókinetikai körülmények közötti átalakulásaik reakcióirányának vizsgálatától. Nem lehetett eltekinteni annak ellenére sem, hogy a többi klórhidrin típus esetén már bebizonyosodott a reakciókinetikai körülmények közötti lúgos reakció fő irányaként a gyűrűs éter képződése.

A 3-klór-1-propanol 1,1-diszubsztituált származéka - azaz tercier hidroxilcsoportot tartalmazó 1,3-klórhidrinek - alkálikus közegben történő átalakulásának reakcióirányait vizsgáltuk kis hidroxidion koncentrációnál. A kísérleti munka során megállapítást nyert, hogy ezen 1,3-klórhidrinek átalakulása nem szelektív. A reakciótermékek gáz-folyadék kromatográfia segítségével történt analízise a lejátszódó folyamatok összetettségére utalnak. Szimultán lejátszódó és konszekutív átalakulások egyaránt megfigyelhetők. Mivel az eddigi kísérleti munkánk során csupán az oxetánok keletkezését eredményező átalakulások mechanizmusával foglalkoztunk, a tercier hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek esetében észlelt különböző reakcióirányokat - a részletesség igénye nélkül - az alábbi reakciósémán szemléltetjük:



Tehát az oxetánok képződését eredményező $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanizmus szerint lejátszódó átalakulást telítetlen alkoholok keletkezésével járó 1,2-eliminációs reakciók, olefinek képződését eredményező 1,4-elimináció, valamint a megfelelő diolok keletkezésével járó szubsztitúciós folyamatok kísérik. Előkísérleteink szerint a $[\text{OH}^-]$ -től és a bázis minőségétől függően az előzőekben felvázolt reakcióirányok mértéke befolyásolható.

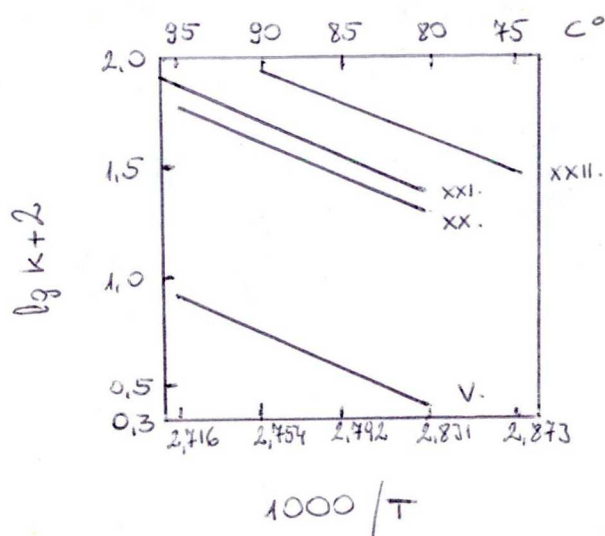
A tercier hidroxilcsoportot tartalmazó 1,3-klórhidrinek esetén megfigyelt reakcióirányok nemcsak a mechanizmus további részleteinek vizsgálatára hívják fel a figyelmet, hanem eme kísérleti eredmények az oxetánok képződésének kétlépcsős mechanizmusának bizonyításához is újabb adatokat szolgáltatnak.

A három vegyület esetében a reakciókinetikai kísérleti adatokból nyert eredményeket a VII. táblázatban foglaltuk össze. Az 5. ábrán pedig a reakciósebségi konstansok hőmérséklettől függő változását ábrázoltuk.

A 3-klór-1,1-dialkil-1-propanolok reakciókinetikai adatait összehasonlítva az eddig vizsgált többi 1,3-klórhidrin-típussal, egyértelműen megállapítható, hogy a sebességi konstansok ezen vegyülettípusnál a legnagyobbak, az aktiválási energia értékek pedig a legalacsonyabbak. Az alapvázhoz, valamint a többi vegyülettípushoz viszonyított nagymértékű sebességnövekedés az eltérő reakcióirányokkal magyarázható.

A sorozaton belüli sebességnövekedés a kísérleti adatok alapján számolt reakciókinetikai jellemzőkben mutatkozó minimális eltérésekkel nem magyarázható kielégítő módon. E kísérleti tényeken alapuló eltérések az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének finomabb

mechanizmusában mutatkozó különbségekre hívják fel a figyelmet, amelyek tanulmányozása további vizsgálatok tárgyát fogja képezni.



5. Ábra. A 3-klór-1-propanol/V/ és 1,1-diszubsztituált homológjai /XX-XXII/ reakciósebességének változása.

VII. Táblázat

1,1-Diszubsztituált 3-klór-1-propanolok lúg hatására
végbemenő reakciójának kinetikai adatai

Vizsg. vegyü- let száma	t C°	Vizsgált vegyület konc. mól/l	[OH ⁻] g ekv/l	k ⁻¹ l.mól ⁻¹ · min ⁻¹	E _A kcal. mól ⁻¹	A l.mól ⁻¹ · min ⁻¹	ΔS [‡] cal. mól ⁻¹ · fok ⁻¹
XX.	80	0,01006	0,01687	0,201	19,0	1,2x10 ¹¹	-4,20
	85	0,01008	0,01630	0,275			
	85	0,01000	0,01432	0,293			
	90	0,01008	0,01630	0,407			
	95	0,01005	0,01432	0,602			
XXI.	80	0,01001	0,01687	0,248	19,7	4,2x10 ¹¹	-1,71
	85	0,01013	0,01598	0,366			
	85	0,01005	0,01630	0,369			
	90	0,01005	0,01630	0,525			
	95	0,01010	0,01610	0,810			
	101,5	0,01092	0,02244	1,207			
	101,5	0,00960	0,02244	1,209			
XXII.	75	0,01011	0,01687	0,310	18,4	1,1x10 ¹¹	-5,00
	80	0,01011	0,01687	0,454			
	85	0,01005	0,01630	0,659			
	90	0,01005	0,01630	0,903			

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1. 1,3-Klórhidrin-homológok előállítása

A butil-klorid-izoméreket a kereskedelmi forgalomból vettük. Felhasználás előtt tisztítottuk, desztilláltuk. Gáz-folyadék kromatográfiás /GLC/ tisztaságu anyagokat használtunk fel.

A kinetikai vizsgálatok alapjául szolgáló 1,3-klórhidrin-homológok előállítását /1 / a megfelelő klór-acetátok metanol jelenlétében történő dezacetilezésével végeztük. Termelés 80 % körüli. Az előállított klórhidrin-homológok tisztaságát - fizikai állandók megállapítása mellett - mikroanalízis útján és gáz-folyadék kromatográfiával ellenőriztük. A VIII. táblázatban összefoglalóan közöljük a vizsgált anyagok főbb fizikai állandóit és mikroanalízisük eredményeit.

3.2. A reakciókinetikai mérési módszer leírása

Mivel az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolízisének sebessége jelentősen kisebb az etilén-klórhidrin-homológokénál, a kinetikai mérésekhez magasabb hőmérsékletre van szükség. Az irodalmi adatokból látható,

hogy az 1,2-klórhidrinek alkálikus hidrolizisének sebessége már 20 C°-on is jelentős. Az elővizsgálatok során megállapítást nyert, hogy a kiértékelésre felhasználható kísérleti adatok nyéréséhez általában 80 C° fölötti hőmérsékletre van szükség. A méréseket 0,01 C°-os pontossággal ultratermosztátban végeztük /100 C° feletti méréseknél glicerinnel töltve/.

A végbemenő kémiai folyamatok sebességét az átalakulás során - a klórhidrinekből képződő - klorid-anionok koncentrációjának Volhard módszerrel történő meghatározásával végeztük el. A lúgos hidrolizis kivitelezése bárium/II/-hidroxiddal történt. Oldószerként viz-dioxán /3:7/ elegyet használtunk.

Egy kísérletsorozat kivitelezése a következő módon történt. Célszerű a mérési sorozat megkezdése előtt egy héttel a megfelelő töménységű bárium/II/-hidroxid vizes-dioxános oldatát elkészíteni. Ezen idő alatt a vizsgálatokat zavaró szén-dioxid és karbonátionok bárium-karbonát formájában kiválnak. /A méréseknél általános szempont, hogy minden műveletet szén-dioxid-mentes inert gáz - célszerűen nitrogén - átáramoltatása mellett végezzük./ A bárium/II/-hidroxid koncentrációját minden mérési sorozat előtt 0,01 N sósav-mérőoldattal ellenőriz-

tük. 50 ml-es, nitrogénnel öblített mérőlombikba bemérjük a megfelelő mennyiségű klórhidrint és jelig töltjük a mért titerű dioxános bárium/II/-hidroxid-oldattal. Ebből a törzsoldatból rövid kifolyási idejű pipettával 6-6 ml-t bemérünk nitrogénnel öblített ampullákba. Az ampullákat leforrasztás után a megfelelő hőmérsékletre beállított termosztátba tesszük. A reakció sebességétől függő időközökben 1-1 ampullát kivesszünk és a reakció befagyasztása céljából jeges vízbe, majd szobahőmérsékletű vízbe tesszük. A megfelelő hőfoku elegyből 5,00 ml-t kivéve salétromsavval való savanyítás és fölös mennyiségű 0,01 N AgNO_3 -oldat hozzáadása után 0,01 N ammónium-rodanid-oldattal az AgNO_3 feleslegét visszamérve, meghatározható a kloridion koncentráció /Volhard módszer/. Egy kísérletsorozat alatt általában 8 mintavétel történt s a mintavételek időpontja úgy volt megválasztva, hogy az utolsó mintavételig a reakció 40 %-a ment végbe.

3.3. Mérési adatok ismertetése

Az alábbiakban a mérési adatokat vegyülettípusonként közöljük. A mérési adatok kiértékelését, valamint a kiértékelés módszerét az elméleti részben ismer-

tettük. A kísérleti adatok ismertetésénél az alábbi jelölések szerepelnek:

t: idő /perc/

a: hidroxidionok kezdeti koncentrációja
/ Ba/OH/₂ g ekv /liter /

b: klórhidrin kezdeti koncentráció /mól/liter/

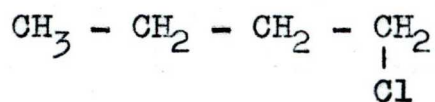
x: a t idő alatt átalakult klórhidrin mennyisége
/mól/liter/

k: másodrendű sebességi konstans
/liter.mól⁻¹.min⁻¹/

VIII. Táblázat

A vizsgált vegyületek néhány jellemző adata

No	F o r r á s p o n t		20 n_D	Cl %	
	t /C°/	mmHg		számított	talált
I.	78,5	760	1,4015	38,29	-
II.	64	15	1,4430	32,65	32,67
III.	68	761	1,3969	38,29	-
IV.	80-82	28	1,4428	32,65	32,28
V.	65	18	1,4467	37,60	37,18
VI.	60	15	1,4460	32,66	32,27
VII.	110	30-40	1,4540	25,96	25,34
VIII.	125	30-40	1,4520	23,54	22,96
IX.	122	8	1,5431	20,75	20,38
X.	130	8	1,4902	20,00	19,77
XI.	93	40	1,4440	28,92	28,51
XII.	117	40	1,4596	23,54	23,50
XIII.	117	40	1,4532	23,54	22,87
XIV.	143	40	1,4600	19,77	19,36
XV.	115	20	1,4642	19,77	19,22
XVI.	78	17,5	1,4482	28,91	28,78
XVII.	100	3	1,4533	23,45	23,20
XVIII.	138-140	10	1,4890	20,00	19,82
XIX.	125	6	1,5402	20,75	20,74
XX.	92-4	28	1,4430	28,91	28,60
XXI.	105-6	28	1,4520	23,45	23,25
XXII.	102	28	1,4570	23,45	22,88



I.

80 °C

a = 0,01413

b = 0,01080

112 °C

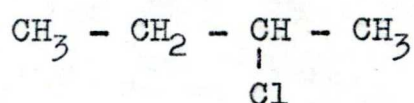
a = 0,1413

b = 0,01007

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00009	0,049	1	60	0,00068	0,084
2	75	0,00014	0,014	2	120	0,00122	0,080
3	150	0,00021	0,010	3	180	0,00167	0,076
4	195	0,00028	0,010	4	243	0,00222	0,079
5	255	0,00035	0,010	5	300	0,00272	0,083
6	315	0,00039	0,009	6	364	0,00279	0,071
7	375	0,00046	0,009	7	420	0,00327	0,076
8	430	0,00051	0,008	8	480	0,00340	0,070

$k_{2-8} = 0,010$

$k_{2-8} = 0,077$



III.

80 C°

a = 0,014125

b = 0,010675

112 C°

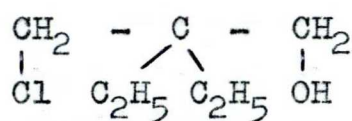
a = 0,014125

b = 0,011106

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00005	0,020	1	60	0,00274	0,374
2	75	0,00025	0,021	2	105	0,00392	0,349
3	150	0,00048	0,022	3	135	0,00464	0,350
4	195	0,00062	0,022	4	167	0,00555	0,384
5	255	0,00085	0,024	5	210	0,00612	0,367
6	315	0,00104	0,024	6	243	0,00656	0,367
7	375	0,00124	0,024	7	270	0,00682	0,366
8	430	0,00145	0,025	8	300	0,00711	0,356

$k_{1-8} = 0,023$

$k_{1-8} = 0,364$



XII.

85 C°

a = 0,01623

b = 0,01004

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00044	0,091	5	220	0,00309	0,114
2	75	0,00121	0,109	6	270	0,00361	0,116
3	120	0,00193	0,116	7	315	0,00399	0,115
4	170	0,00251	0,090	8	360	0,00444	0,118

$k_{2,5-8} = 0,115$



95 C°

a = 0,01305

b = 0,00988

95 C°

a = 0,01305

b = 0,01013

No	t	x	k	t	x	k
1.	103	0,00234	0,222	43	0,00121	0,221
2.	188	0,00364	0,222	90	0,00203	0,208
3.	242	0,00407	0,200	134	0,00286	0,216
4.	304	0,00476	0,212	179	0,00351	0,214
5.	422	0,00510	0,178	219	0,00402	0,215
6.	533	0,00603	0,191	273	0,00463	0,217
7.	626	0,00654	0,196	310	0,00485	0,206

$k_{1-7} = 0,203$

$k_{2-7} = 0,214$

Reakciósebességi mérések a részrendek van't Hoff
egyenlet alapján történő meghatározásához

$$\lg w = \lg \left(- \frac{\Delta c}{\Delta t} \right)$$

Δc = Δt idő alatt átalakult anyagmennyiség /mól/l/

w = reakciósebesség /mól/l.min/

/I/ = vizsgált klórhidrin

/OH⁻/ = konstans = 0,08177 /mól/l/

80 C°

/XII./ = 0,01146 /mól/l/

/XII./ = 0,01544 /mól/l/

No.	t	Δc	lgw+3	No	t	Δc	lgw+3
1.	15	0,000880	0,54668	1.	15	0,001162	0,66725
2.	40	0,002465	0,56787	2.	40	0,002782	0,62040
3.	70	0,003908	0,51889	3.	70	0,004683	0,59742
4.	100	0,005035	0,48017	4.	100	0,006303	0,57767
5.	130	0,006162	0,45393	5.	130	0,007887	0,56114
6.	160	0,006796	0,40627	6.	160	0,008873	0,52211
7.	190	0,007605	0,38053	7.	190	0,009824	0,49168
8.	220	0,008196	0,34790	8.	220	0,010423	0,45370

k = 0,074

k = 0,068

/XII/ = 0,01900 /mól/l/

/XII/ = 0,02479 /mól/l/

No.	t	Δc	lgw+3	No	t	Δc	lgw+3
1.	15	0,000916	0,56371	1.	15	0,00232	0,96828
2.	40	0,003275	0,69125	2.	40	0,00468	0,84662
3.	70	0,005704	0,68309	3.	70	0,00771	0,81401
4.	100	0,007254	0,63870	4.	100	0,01014	0,78422
5.	130	0,008908	0,61401	5.	130	0,01222	0,75122
6.	160	0,010035	0,57555	6.	160	0,01405	0,72168
7.	190	0,011126	0,54577	7.	190	0,01542	0,68755
8.	220	0,012113	0,51897	8.	220	0,01638	0,64986

k = 0,062

k = 0,069

1. ábra adatai

/XII/	lg/XII/+3	lgw+3
0,01146	1,06	0,45
0,01544	1,19	0,56
0,01900	1,28	0,61
0,02479	1,39	0,75

80 C° ; /XII/ = konst. = 0,0100 /mól/l/
 /OH⁻/ = 0,01400 /mól/l/ /OH⁻/ = 0,03197 /mól/l/

No.	t	c	lgw+4	No.	t	c	lgw+4
1.	60	0,000285	0,45426	1.	60	0,001205	1,08104
2.	120	0,000846	0,62642	2.	120	0,002128	1,02699
3.	180	0,001215	0,60392	3.	180	0,002282	0,88121
4.	240	0,001334	0,52288	4.	240	0,003513	0,94360
5.	300	0,001795	0,55507	5.	300	0,004307	0,93528
6.	360	0,002050	0,53534	6.	360	0,004923	0,91409
7.	420	0,002333	0,52288	7.	420	0,005308	0,87981
8.	480	0,002641	0,51869	8.	480	0,006000	0,87507

k = 0,050

k = 0,063

$/\text{OH}^-/ = 0,04590 \text{ /mól/l/}$

$/\text{OH}^-/ = 0,09510 \text{ /mól/l/}$

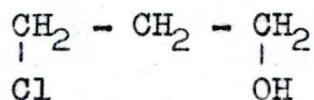
No.	t	Δc	$\lg w+4$	No.	t	Δc	$\lg w+4$
1.	40	0,001051	1,19781	1.	20	0,001308	1,59363
2.	80	0,002282	1,23339	2.	40	0,002590	1,58935
3.	120	0,003180	1,20133	3.	60	0,003513	1,54566
4.	160	0,003641	1,13526	4.	80	0,004282	1,50672
5.	200	0,004180	1,09825	5.	120	0,005898	1,46963
6.	240	0,004897	1,08791	6.	140	0,006231	1,42657
7.	280	0,005283	1,05380	7.	160	0,006257	1,37036
8.	320	0,005872	1,04177				

$k = 0,063$

$k = 0,076$

2. ábra adatai

$/\text{OH}^-/$	$\lg/\text{OH}^-/+2$	$\lg w+4$
0,01400	0,15	0,52
0,03197	0,50	0,94
0,04590	0,66	1,11
0,09510	0,98	1,47



V.

80 C°

a = 0,01814

b = 0,00988

85 C°

a = 0,01743

b = 0,01005

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	10	0,00011	0,064	1.	30	0,00038	0,074
2.	35	0,00030	0,048	2.	60	0,00050	0,049
3.	120	0,00049	0,024	3.	125	0,00076	0,038
4.	155	0,00063	0,024	4.	180	0,00104	0,036
5.	235	0,00093	0,024	5.	240	0,00142	0,038
6.	305	0,00119	0,024	6.	300	0,00166	0,036
7.	395	0,00147	0,023	7.	360	0,00190	0,034
				8.	380	0,00201	0,036

$k_{3-7} = 0,024$

$k_{3-8} = 0,036$

90 C°

a = 0,01730

b = 0,01009

95 C°

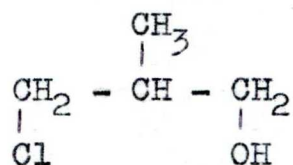
a = 0,01855

b = 0,01144

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	30	0,00035	0,068	1.	30	0,00055	0,091
2.	65	0,00059	0,054	2.	70	0,00114	0,084
3.	120	0,00106	0,055	3.	120	0,00177	0,079
4.	170	0,00138	0,052	4.	170	0,00231	0,077
5.	220	0,00179	0,052	5.	220	0,00284	0,076
6.	270	0,00207	0,052	6.	250	0,00314	0,076
7.	320	0,00237	0,052	7.	280	0,00336	0,074
8.	365	0,00261	0,051	8.	300	0,00364	0,077

$k_{2-8} = 0,052$

$k_{3-8} = 0,077$



VI.

80 C°

a = 0,02063

b = 0,01015

95 C°

a = 0,01257

b = 0,00935

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	40	0,00014	0,017	1.	64	0,00049	0,056
2.	110	0,00029	0,013	2.	183	0,00116	0,050
3.	180	0,00042	0,011	3.	245	0,00151	0,051
4.	240	0,00064	0,013	4.	303	0,00183	0,051
5.	300	0,00074	0,012	5.	490	0,00276	0,054
6.	360	0,00088	0,012	6.	605	0,00294	0,015
7.	420	0,00098	0,012				
8.	480	0,00113	0,012				

$k_{1-8} = 0,013$

$k_{2-4} = 0,051$

125 C°

a = 0,01301

b = 0,00907

125 C°

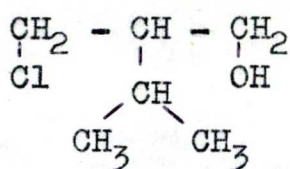
a = 0,01257

b = 0,00925

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	43	0,00169	0,40	1.	20	0,00051	0,23
2.	82	0,00291	0,41	2.	46	0,00182	0,41
3.	114	0,00377	0,43	3.	69	0,00282	0,48
4.	144	0,00411	0,40	4.	94	0,00337	0,45
5.	178	0,00460	0,39	5.	119	0,00407	0,48
				6.	150	0,00488	0,52

$k_{1-5} = 0,41$

$k_{2-5} = 0,45$



VII.

80 C°

a = 0,02063

b = 0,01054

95 C°

a = 0,01273

b = 0,09386

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	45	0,00037	0,038	1.	77	0,00094	0,111
2.	105	0,00071	0,033	2.	124	0,00143	0,120
3.	170	0,00106	0,031	3.	183	0,00196	0,109
4.	230	0,00128	0,028	4.	243	0,00249	0,111
5.	290	0,00167	0,030	5.	306	0,00298	0,113
6.	350	0,00199	0,030	6.	352	0,00321	0,106
7.	410	0,00229	0,031				
8.	470	0,00251	0,030				

$k_{2-8} = 0,030$

$k_{1-6} = 0,111$

125 C°

a = 0,01862

b = 0,01002

125 C°

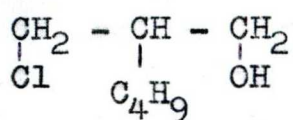
a = 0,01813

b = 0,01002

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	4	0,00039	0,524	1.	4	0,00060	0,853
2.	8	0,00100	0,713	2.	8	0,00130	0,985
3.	12	0,00162	0,825	3.	12	0,00199	1,078
4.	16	0,00223	0,900	4.	16	0,00278	1,221
5.	20	0,00277	0,941	5.	22	0,00343	1,171
6.	24	0,00328	0,979	6.	25	0,00369	1,142
7.	28	0,00384	1,042	7.	28	0,00405	1,166
8.	32	0,00420	1,043				

$k_{3-8} = 0,955$

$k_{2-7} = 1,126$



VIII.

80 °C

a = 0,01775

b = 0,01412

85 °C

a = 0,01623

b = 0,01009

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	60	0,00041	0,025	1.	30	0,00014	0,027
2.	120	0,00079	0,026	2.	75	0,00035	0,030
3.	180	0,00096	0,021	3.	120	0,00063	0,034
4.	240	0,00124	0,021	4.	200	0,00099	0,032
5.	420	0,00218	0,024	5.	280	0,00135	0,033
6.	625	0,00271	0,021	6.	360	0,00168	0,032
7.	1420	0,00428	0,016	7.	457	0,00207	0,033
8.	1445	0,00432	0,016	8.	563	0,00234	0,031

$k_{1-8} = 0,022$

$k_{3-8} = 0,033$

90 °C

a = 0,01623

b = 0,01010

95 °C

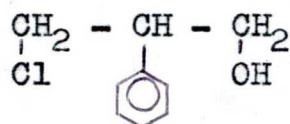
a = 0,01610

b = 0,01003

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	65	0,00051	0,047	1.	70	0,00085	0,078
2.	143	0,00106	0,049	2.	140	0,00148	0,074
3.	220	0,00156	0,049	3.	210	0,00214	0,075
4.	300	0,00197	0,048	4.	240	0,00229	0,072
5.	360	0,00229	0,048	5.	280	0,00265	0,074
6.	420	0,00261	0,048	6.	330	0,00299	0,074
7.	480	0,00289	0,048	7.	390	0,00333	0,072
8.	545	0,00326	0,050	8.	450	0,00364	0,071

$k_{1-8} = 0,049$

$k_{1-8} = 0,074$



IX.

85 °C

a = 0,01623

b = 0,01004

No	t	x	k
1.	30	0,00039	0,059
2.	75	0,00105	0,095
3.	120	0,00154	0,091
4.	170	0,00201	0,087
5.	220	0,00253	0,089
6.	270	0,00298	0,089
7.	315	0,00336	0,090
8.	360	0,00369	0,090

$k_{2-8} = 0,090$

90 °C

a = 0,01623

b = 0,01002

90 °C

a = 0,01806

b = 0,01015

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	40	0,00092	0,154	1.	30	0,00066	0,126
2.	92	0,00172	0,134	2.	65	0,00143	0,134
3.	112	0,00201	0,132	3.	95	0,00199	0,135
4.	145	0,00242	0,128	4.	121	0,00247	0,137
5.	178	0,00278	0,124	5.	155	0,00306	0,141
6.	210	0,00322	0,125	6.	190	0,00350	0,137
7.	240	0,00351	0,126	7.	225	0,00388	0,134
				8.	260	0,00444	0,142

$k_{2-7} = 0,128$

$k_{1-8} = 0,137$

95 °C

a = 0,01806

b = 0,01008

100 °C

a = 0,01834

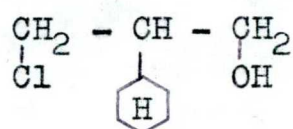
b = 0,01008

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	25	0,00095	0,221	1.	22	0,00135	0,379
2.	50	0,00173	0,219	2.	43	0,00299	0,349
3.	70	0,00225	0,214	3.	62	0,00306	0,349
4.	90	0,00281	0,219	4.	83	0,00378	0,348
5.	110	0,00331	0,222	5.	101	0,00422	0,337
6.	130	0,00370	0,210	6.	122	0,00483	0,343
7.	160	0,00431	0,222				
8.	180	0,00453	0,217				

$k_{1-8} = 0,219$

$k_{2-6} = 0,345$





X.

80 C°

a = 0,01814

b = 0,01001

85 C°

a = 0,01743

b = 0,01003

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	10	0,00009	0,045	1.	30	0,00024	0,046
2.	35	0,00023	0,035	2.	60	0,00040	0,040
3.	95	0,00047	0,028	3.	120	0,00081	0,041
4.	155	0,00089	0,033	4.	180	0,00119	0,041
5.	215	0,00107	0,030	5.	240	0,00135	0,036
6.	275	0,00138	0,031	6.	300	0,00185	0,041
7.	335	0,00159	0,030	7.	360	0,00206	0,039
8.	395	0,00179	0,029	8.	380	0,00218	0,040

$k_{2-8} = 0,030$

$k_{1-8} = 0,040$

90 C°

a = 0,01743

b = 0,00997

95 C°

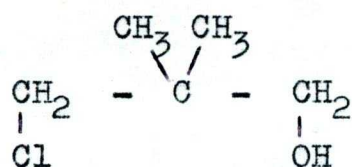
a = 0,01855

b = 0,01002

No	t	x	k	No	t	x	k
1.	40	0,00052	0,077	1.	30	0,00050	0,092
2.	75	0,00075	0,061	2.	70	0,00118	0,099
3.	130	0,00129	0,063	3.	120	0,00196	0,102
4.	180	0,00167	0,062	4.	170	0,00250	0,102
5.	230	0,00218	0,066	5.	220	0,00305	0,097
6.	280	0,00254	0,065	6.	250	0,00334	0,097
7.	330	0,00286	0,065	7.	280	0,00357	0,095
8.	375	0,00319	0,065	8.	300	0,00373	0,094

$k_{2-8} = 0,065$

$k_{1-8} = 0,097$



XI.

80 C°

a = 0,01806

b = 0,01005

85 C°

a = 0,01610

b = 0,01011

No	t	x	k	No	t	x	k
1	150	0,00066	0,025	1	60	0,00044	0,046
2	215	0,00097	0,027	2	120	0,00081	0,044
3	275	0,00133	0,029	3	180	0,00110	0,041
4	335	0,00156	0,029	4	230	0,00142	0,042
5	395	0,00181	0,029	5	280	0,00162	0,041
6	455	0,00204	0,029	6	300	0,00181	0,043
7	510	0,00227	0,030	7	320	0,00189	0,042
				8	340	0,00199	0,042

$k_{1-7} = 0,029$

$k_{1-8} = 0,043$

90 C°

a = 0,01623

b = 0,01005

90 C°

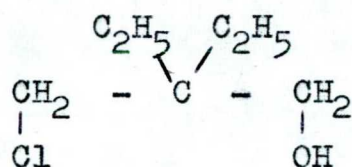
a = 0,01480

b = 0,01005

No	t	x	k	No	t	x	k
1	55	0,00055	0,065	1	50	0,00062	0,086
2	78	0,00076	0,063	2	102	0,00104	0,075
3	130	0,00126	0,066	3	150	0,00157	0,081
4	170	0,00158	0,066	4	200	0,00192	0,076
5	220	0,00195	0,065	5	250	0,00226	0,075
6	280	0,00241	0,066	6	300	0,00270	0,077
7	340	0,00278	0,064	7	350	0,00293	0,076
8	400	0,00310	0,063	8	400	0,00323	0,075

$k_{1-8} = 0,065$

$k_{2;4-8} = 0,076$



XII.

95 °C

a = 0,01610

b = 0,01003

95 °C

a = 0,01480

b = 0,01006

No	t	x	k	No	t	x	k
1	45	0,00075	0,108	1	44	0,00067	0,109
2	85	0,00138	0,113	2	83	0,00125	0,112
3	125	0,00186	0,109	3	120	0,00176	0,115
4	165	0,00226	0,104	4	155	0,00222	0,118
5	205	0,00271	0,105	5	195	0,00263	0,116
6	245	0,00309	0,104	6	235	0,00307	0,118
7	285	0,00341	0,102	7	280	0,00349	0,118
8	325	0,00372	0,097	8	320	0,00372	0,113

$k_{1-8} = 0,105$

$k_{1-8} = 0,115$

100 °C

a = 0,01480

b = 0,01011

100 °C

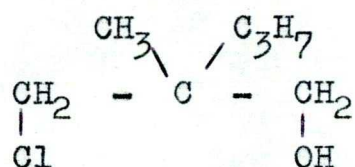
a = 0,01834

b = 0,01003

No	t	x	k	No	t	x	k
1	20	0,00052	0,179	1	21	0,00067	0,188
2	40	0,00105	0,191	2	42	0,00135	0,196
3	60	0,00152	0,193	3	61	0,00198	0,208
4	80	0,00195	0,195	4	82	0,00252	0,207
5	100	0,00243	0,203	5	100	0,00288	0,201
6	120	0,00291	0,213	6	121	0,00333	0,201
				7	140	0,00369	0,200

$k_{1-6} = 0,195$

$k_{1-7} = 0,200$



XIII.

80 C°

a = 0,01687

b = 0,01012

85 C°

a = 0,01610

b = 0,01001

No	t	x	k	No	t	x	k
1	68	0,00057	0,050	1	60	0,00066	0,072
2	120	0,00092	0,048	2	120	0,00120	0,068
3	180	0,00127	0,047	3	180	0,00172	0,068
4	240	0,00160	0,044	4	230	0,00208	0,068
5	300	0,00189	0,041	5	280	0,00250	0,069
6	360	0,00226	0,045	6	300	0,00260	0,068
7	420	0,00248	0,043	7	320	0,00277	0,069
8	480	0,00278	0,043	8	340	0,00292	0,070

$k_{2-8} = 0,044$

$k_{1-8} = 0,069$

90 C°

a = 0,01623

b = 0,01005

95 C°

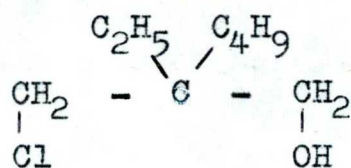
a = 0,01610

b = 0,01014

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00053	0,113	1	20	0,00053	0,169
2	65	0,00111	0,115	2	40	0,00104	0,173
3	102	0,00184	0,130	3	60	0,00154	0,179
4	135	0,00200	0,107	4	80	0,00186	0,167
5	168	0,00235	0,106	5	100	0,00218	0,162
6	200	0,00271	0,107	6	120	0,00261	0,168
7	230	0,00308	0,109	7	140	0,00287	0,164
8	260	0,00334	0,108	8	160	0,00319	0,180

$k_{1-2;4-8} = 0,109$

$k_{1-8} = 0,170$



XIV.

80 C°

a = 0,01687

b = 0,01005

85 C°

a = 0,01610

b = 0,01005

No	t	x	k	No	t	x	k
1	68	0,00072	0,066	1	60	0,00083	0,091
2	120	0,00112	0,060	2	120	0,00211	0,130
3	180	0,00175	0,066	3	180	0,00226	0,095
4	240	0,00203	0,059	4	230	0,00294	0,104
5	300	0,00249	0,060	5	280	0,00328	0,099
6	360	0,00278	0,058	6	300	0,00341	0,099
7	420	0,00316	0,059	7	320	0,00363	0,099
8	480	0,00349	0,059	8	340	0,00377	0,099

$k_{1-8} = 0,060$

$k_{3-8} = 0,098$

90 C°

a = 0,01623

b = 0,01001

95 C°

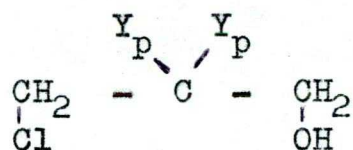
a = 0,01610

b = 0,01010

No	t	x	k	No	t	x	k
1	23	0,00053	0,144	1	20	0,00058	0,186
2	58	0,00124	0,144	2	40	0,00130	0,219
3	95	0,00194	0,148	3	60	0,00178	0,211
4	128	0,00242	0,145	4	80	0,00229	0,214
5	161	0,00286	0,142	5	100	0,00274	0,215
6	193	0,00334	0,146	6	120	0,00306	0,207
7	223	0,00368	0,144	7	140	0,00325	0,192
8	253	0,00397	0,143	8	160	0,00346	0,184

$k_{1-8} = 0,145$

$k_{2-6} = 0,213$



XV.

75 °C

a = 0,01687

b = 0,01007

80 °C

a = 0,01687

b = 0,01007

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00043	0,173	1	10	0,00038	0,226
2	30	0,00077	0,157	2	20	0,00065	0,198
3	45	0,00112	0,159	3	30	0,00103	0,219
4	60	0,00122	0,132	4	40	0,00146	0,243
5	78	0,00179	0,157	5	52	0,00165	0,215
6	90	0,00213	0,167	6	60	0,00206	0,241
7	105	0,00239	0,164	7	70	0,00234	0,242
8	120	0,00258	0,160	8	80	0,00268	0,251

$k_{1-3;5-8} = 0,162$

$k_{1;3-8} = 0,234$

80 °C

a = 0,01554

b = 0,009927

80 °C

a = 0,01939

b = 0,01005

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00103	0,244	1	15	0,00076	0,277
2	60	0,00185	0,236	2	45	0,00196	0,262
3	90	0,00246	0,222	3	75	0,00291	0,255
4	120	0,00320	0,236	4	105	0,00364	0,246
5	180	0,00414	0,227	5	130	0,00418	0,243
6	210	0,00443	0,216	6	140	0,00429	0,235
7	240	0,00473	0,211	7			

$k_{2-7} = 0,224$

$k_{3-6} = 0,245$

80 C°

a = 0,01554

b = 0,01004

85 C°

a = 0,01918

b = 0,01007

XV.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	10	0,00039	0,256	1	10	0,00059	0,319
2	60	0,00182	0,228	2	20	0,00136	0,397
3	125	0,00325	0,228	3	30	0,00187	0,376
4	180	0,00411	0,221	4	40	0,00235	0,370
5	240	0,00468	0,204	5	50	0,00296	0,397
6	300	0,00485	0,173	6	60	0,00335	0,390
7	360	0,00581	0,200	7	70	0,00369	0,380
				8	80	0,00399	0,369

$$k_{2-5;7} = 0,216$$

$$k_{2-8} = 0,383$$

90 C°

a = 0,01918

b = 0,01007

95 C°

a = 0,01554

b = 0,010005

No	t	x	k	No	t	x	k
1	8	0,00073	0,499	1	20	0,00205	0,795
2	17	0,00165	0,575	2	40	0,00346	0,781
3	25	0,00224	0,558	3	65	0,00452	0,715
4	32	0,00279	0,574	4	80	0,00512	0,699
5	39	0,00327	0,579	5	120	0,00595	0,633
6	47	0,00377	0,585	6	160	0,00654	0,567
7	57	0,00425	0,572				
8	67	0,00461	0,552				

$$k_{2-8} = 0,571$$

$$k_{1-4} = 0,747$$

95 C°

a = 0,02087

b = 0,01003

95 C°

a = 0,01918

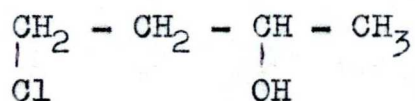
b = 0,010073

XV.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	10	0,00129	0,721	1	5	0,00059	0,640
2	20	0,00234	0,695	2	15	0,00191	0,770
3	30	0,00349	0,764	3	20	0,00255	0,816
4	40	0,00410	0,716	4	25	0,00296	0,788
5	50	0,00461	0,682	5	30	0,00341	0,795
6	60	0,00502	0,651	6	35	0,00381	0,797
7	70	0,00563	0,677	7	40	0,00421	0,802
8	80	0,00598	0,660	8	45	0,00459	0,816

$k_{1-5} = 0,716$

$k_{2-8} = 0,802$



II.

80 C°

a = 0,01469

b = 0,01014

85 C°

a = 0,01469

b = 0,01014

No	t	x	k	No	t	x	k
1	56	0,00043	0,052	1	35	0,00044	0,087
2	117	0,00083	0,051	2	111	0,00129	0,087
3	180	0,00123	0,051	3	155	0,00158	0,079
4	245	0,00158	0,050	4	200	0,00200	0,080
5	305	0,00193	0,050	5	245	0,00243	0,084
6	365	0,00229	0,052	6	290	0,00273	0,082
7	425	0,00260	0,052	7	335	0,00303	0,081

$k_{1-7} = 0,051$

$k_{1-8} = 0,082$

90 C°

a = 0,01469

b = 0,01008

95 C°

a = 0,01469

b = 0,01008

II.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00055	0,127	1	20	0,00053	0,186
2	60	0,00111	0,136	2	40	0,00113	0,208
3	90	0,00162	0,139	3	60	0,00159	0,206
4	120	0,00205	0,139	4	80	0,00210	0,214
5	150	0,00248	0,140	5	101	0,00248	0,208
6	180	0,00284	0,139	6	120	0,00287	0,212
7	210	0,00318	0,139	7	142	0,00323	0,210
				8	161	0,00349	0,207

$k_{2-7} = 0,137$

$k_{2-8} = 0,209$

100 C°

a = 0,0186

b = 0,0101

125 C°

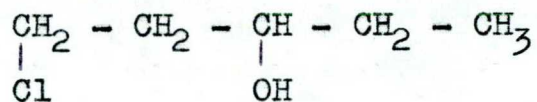
a = 0,0181

b = 0,0101

No	t	x	k	No	t	x	k
1	11	0,00058	0,289	1	3	0,00062	1,161
2	20	0,00114	0,328	2	6	0,00151	1,551
3	30	0,00168	0,335	3	9	0,00223	1,632
4	40	0,00209	0,326	4	12	0,00281	1,627
5	50	0,00252	0,328	5	15	0,00329	1,605
6	60	0,00282	0,315	6	18	0,00384	1,658
7	70,5	0,00328	0,336	7	21	0,00434	1,707
8	80	0,00369	0,336				

$k_{2-8} = 0,328$

$k_{2-7} = 1,63$



XVI.

80 C°

a = 0,01435

b = 0,010085

85 C°

a = 0,01435

b = 0,010085

No	t	x	k	No	t	x	k
1	35	0,00031	0,064	1	39	0,00063	0,116
2	80	0,00070	0,064	2	60	0,00078	0,107
3	121	0,00113	0,072	3	115	0,00154	0,106
4	173	0,00137	0,062	4	158	0,00200	0,105
5	230	0,00178	0,063	5	195	0,00231	0,102
6	280	0,00202	0,060	6	235	0,00257	0,097
7	335	0,00248	0,065	7	275	0,00301	0,101
8	390	0,00272	0,063	8	335	0,00337	0,097

$$k_{1-2;4-8} = 0,063$$

$$k_{2-8} = 0,102$$

90 C°

a = 0,01435

b = 0,010034

95 C°

a = 0,01435

b = 0,010034

No	t	x	k	No	t	x	k
1	31	0,00070	0,167	1	20	0,00063	0,229
2	60	0,00087	0,109	2	40	0,00123	0,239
3	90	0,00166	0,152	3	60	0,00171	0,233
4	120	0,00217	0,154	4	80	0,00202	0,213
5	165	0,00279	0,147	5	136	0,00308	0,213
6	190	0,00306	0,151	6	158	0,00342	0,213
7	215	0,00325	0,145	7	180	0,00374	0,211
8	240	0,00347	0,143				

$$k_{2-8} = 0,149$$

$$k_{1-7} = 0,222$$

100 C°

a = 0,0186

b = 0,0101

125 C°

a = 0,0186

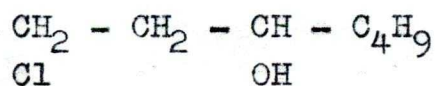
b = 0,0101

XVI.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	10	0,00065	0,362	1	2,5	0,00053	1,117
2	20	0,00136	0,402	2	5,0	0,00121	1,410
3	30	0,00175	0,357	3	7,5	0,00211	1,779
4	45	0,00245	0,357	4	10,0	0,00245	1,608
5	65	0,00335	0,369	5	12,5	0,00325	1,842
				6	15,0	0,00354	1,727
				7	17,5	0,00413	1,831
				8	20,0	0,00456	1,876

$k_{1-5} = 0,369$

$k_{2-8} = 1,811$



XVII.

80 C°

a = 0,0181

b = 0,0101

85 C°

a = 0,0148

b = 0,0101

No	t	x	k	No	t	x	k
1	46	0,00070	0,083	1	40	0,00086	0,153
2	97	0,00122	0,074	2	80	0,00150	0,143
3	138	0,00154	0,068	3	120	0,00191	0,125
4	204	0,00209	0,065	4	160	0,00231	0,119
5	225	0,00233	0,068	5	200	0,00274	0,118
6	270	0,00276	0,070	6	240	0,00310	0,115
7	315	0,00302	0,068	7	280	0,00338	0,112
8	360	0,00326	0,066	8	320	0,00367	0,110

$k_{3-8} = 0,067$

$k_{2-8} = 0,121$



90 °C

a = 0,0162

b = 0,0101

95 °C

a = 0,0177

b = 0,0139

No	t	x	k	No	t	x	k
1	34	0,00126	0,253	1	45	0,00235	0,245
2	71	0,00199	0,204	2	78	0,00340	0,223
3	104	0,00242	0,178	3	122	0,00445	0,205
4	137	0,00291	0,170	4	160	0,00519	0,196
5	169	0,00329	0,173	5	210	0,00601	0,188
6	199	0,00348	0,150	6	270	0,00681	0,181
7	229	0,00397	0,157	7	315	0,00735	0,179
				8	360	0,00773	0,173

$k_{2-7} = 0,172$

$k_{1-3} = 0,225$

100 °C

a = 0,0186

b = 0,0101

125 °C

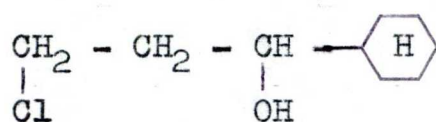
a = 0,0186

b = 0,0101

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00085	0,395	1	3	0,00068	1,631
2	30	0,00177	0,402	2	6	0,00141	1,582
3	45	0,00235	0,364	3	9	0,00202	1,531
4	60	0,00294	0,356	4	12	0,00262	1,547
5	75	0,00337	0,339	5	15	0,00318	1,573
6	90	0,00396	0,350	6	18	0,00386	1,692
				7	21	0,00427	1,677
				8	24	0,00469	1,683

$k_{1-6} = 0,367$

$k_{1-8} = 1,614$



XVIII.

80 C°

a = 0,01469

b = 0,01007

85 C°

a = 0,01469

b = 0,01007

No	t	x	k	No	t	x	k
1	72	0,00089	0,089	1	68	0,00119	0,130
2	145	0,00158	0,085	2	155	0,00243	0,133
3	185	0,00197	0,086	3	179	0,00257	0,123
4	205	0,00211	0,085	4	195	0,00280	0,127
5	237	0,00236	0,083	5	210	0,00300	0,129
6	275	0,00262	0,082	6	231	0,00319	0,128
7	315	0,00296	0,084	7	251	0,00339	0,127
8	365	0,00328	0,084	8	278	0,00353	0,121

$k_{1-8} = 0,085$

$k_{1-8} = 0,127$

90 C°

a = 0,01469

b = 0,01004

95 C°

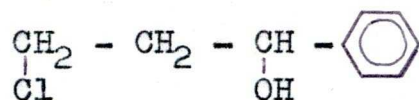
a = 0,01469

b = 0,01004

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00084	0,199	1	20	0,00080	0,281
2	60	0,00157	0,201	2	40	0,00149	0,285
3	90	0,00219	0,200	3	60	0,00214	0,292
4	120	0,00263	0,189	4	80	0,00263	0,284
5	150	0,00316	0,183	5	101	0,00325	0,298
6	180	0,00359	0,193	6	120	0,00360	0,291
7	210	0,00388	0,190				
8	240	0,00439	0,195				

$k_{1-8} = 0,194$

$k_{1-6} = 0,289$



XIX.

80 C°

a = 0,01806

b = 0,01010

80 C°

a = 0,02063

b = 0,01035

No	t	x	k	No	t	x	k
1	30	0,00077	0,149	1	25	0,00061	0,118
2	60	0,00122	0,123	2	55	0,00103	0,094
3	90	0,00156	0,108	3	85	0,00138	0,084
4	125,5	0,00199	0,103	4	120	0,00184	0,083
5	175	0,00260	0,102	5	180	0,00248	0,079
6	221	0,00301	0,098	6	240	0,00292	0,072
7	255	0,00326	0,094	7	300	0,00324	0,066
8	300	0,00372	0,096	8	360	0,00349	0,061

$k_{2-8} = 0,103$

$k_{1-5} = 0,092$

85 C°

a = 0,01598

b = 0,01002

90 C°

a = 0,01806

b = 0,01001

No	t	x	k	No	t	x	k
1	40	0,00107	0,181	1	20	0,00097	0,289
2	80	0,00173	0,156	2	45	0,00181	0,260
3	120	0,00244	0,158	3	71	0,00253	0,244
4	160	0,00297	0,153	4	95	0,00316	0,244
5	200	0,00340	0,147	5	121	0,00367	0,235
6	220	0,00360	0,145	6	150,5	0,00416	0,231
7	250	0,00396	0,146	7	175	0,00464	0,231
				8	200	0,00480	0,213

$k_{2-7} = 0,151$

$k_{1-8} = 0,243$

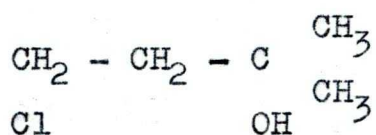
100 C°
a = 0,01834
b = 0,01001

95 C° XIX,
a = 0,0154
b = 0,0100

No	t	x	k	No	t	x	k
1	9	0,00101	0,659	1	10	0,00063	0,413
2	20	0,00189	0,560	2	20	0,00103	0,359
3	30	0,00261	0,593	3	33	0,00164	0,366
4	40	0,00315	0,567	4	40	0,00194	0,368
5	49	0,00373	0,584	5	50	0,00232	0,366
6	60	0,00420	0,567	6	60	0,00262	0,357
7	69	0,00458	0,564	7	70	0,00295	0,358
				8	80	0,00328	0,361

$$k_{2;4-7} = 0,569$$

$$k_{2-8} = 0,362$$



XX.

80 C°
a = 0,01687
b = 0,01006

85 C°
a = 0,01630
b = 0,01008

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00048	0,200	1	10	0,00048	0,306
2	30	0,00096	0,206	2	20	0,00081	0,269
3	45	0,00131	0,231	3	30	0,00121	0,271
4	60	0,00172	0,198	4	40	0,00157	0,273
5	75	0,00211	0,199	5	50	0,00188	0,271
6	90	0,00244	0,199	6	60	0,00217	0,265
7	105	0,00261	0,185	7	70	0,00246	0,272
8	120	0,00292	0,187	8	80	0,00277	0,272

$$k_{1-8} = 0,201$$

$$k_{1-8} = 0,275$$

85 C°

a = 0,01432

b = 0,010005

90 C°

a = 0,01630

b = 0,01008

XX.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	10	0,00039	0,297	1	7	0,00044	0,394
2	19	0,00073	0,290	2	14	0,00094	0,441
3	30	0,00113	0,293	3	21	0,00126	0,415
4	40	0,00144	0,291	4	28	0,00169	0,427
5	50	0,00178	0,296	5	35	0,00198	0,412
6	60	0,00207	0,294	6	42	0,00220	0,388
7	70	0,00233	0,292	7	49	0,00263	0,415
8	80	0,00257	0,288	8	56	0,00283	0,399

$k_{1-8} = 0,293$

$k_{1;3-8} = 0,407$

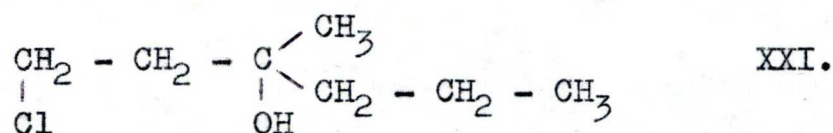
95 C°

a = 0,01432

b = 0,010005

No	t	x	k
1	5	0,00037	0,549
2	10	0,00086	0,658
3	15	0,00120	0,628
4	20	0,00149	0,598
5	30	0,00212	0,607
6	35	0,00236	0,590
7	40	0,00249	0,585

$k_{2-7} = 0,602$



80 C°

a = 0,01687

b = 0,01001

85 C°

a = 0,01598

b = 0,01013

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00059	0,244	1	10	0,00051	0,320
2	30	0,00104	0,223	2	20	0,00102	0,337
3	45	0,00160	0,241	3	30	0,00152	0,356
4	60	0,00208	0,252	4	40	0,00203	0,374
5	75	0,00254	0,252	5	50	0,00254	0,393
6	90	0,00292	0,251	6	61	0,00289	0,381
7	105	0,00321	0,243	7	70	0,00325	0,389
8	120	0,00368	0,258	8	80	0,00350	0,381

$k_{1;3-8} = 0,248$

$k_{1-8} = 0,366$

85 C°

a = 0,01630

b = 0,010045

90 C°

a = 0,01630

b = 0,010045

95 C°

a = 0,01610

b = 0,01010

No	t	x	k	No	t	x	k	No	t	x	k
1	10	0,00065	0,414	1	7	0,00051	0,458	1	6	0,00064	0,688
2	20	0,00108	0,363	2	14	0,00097	0,455	2	12	0,00150	0,877
3	30	0,00159	0,370	3	21	0,00159	0,495	3	17	0,00184	0,776
4	40	0,00198	0,360	4	28	0,00198	0,514	4	22	0,00239	0,827
5	50	0,00246	0,376	5	35	0,00246	0,535	5	27	0,00279	0,821
6	60	0,00285	0,377	6	42	0,00283	0,531	6	32	0,00319	0,827
7	70	0,00316	0,371	7	49	0,00324	0,546	7	37	0,00359	0,842
8	80	0,00345	0,366	8	56	0,00350	0,531	8	42	0,00385	0,817

$k_{2-8} = 0,369$

$k_{3-8} = 0,525$

$k_{1-8} = 0,810$

101,5 C°

a = 0,022447

b = 0,01092

101,5 C°

XXI.

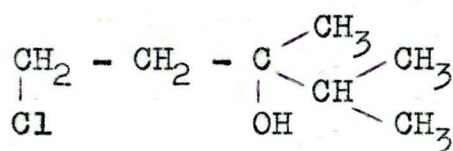
a = 0,022447

b = 0,00960

No	t	x	k	No	t	x	k
1	20	0,00457	1,363	1	20	0,00437	1,517
2	40	0,00655	1,237	2	40	0,00608	1,334
3	60	0,00777	1,180	3	60	0,00709	1,245
4	80	0,00851	1,172	4	80	0,00770	1,168
5	100	0,00906	1,086	5	100	0,00821	1,153
				6	120	0,00840	1,046
				7	140	0,00863	1,004

k₁₋₅ = 1,207

k₁₋₇ = 1,209



XXII.

75 C°

a = 0,01687

b = 0,01011

80 C°

a = 0,01687

b = 0,01011

No	t	x	k	No	t	x	k
1	15	0,00081	0,336	1	10	0,00089	0,554
2	30	0,00144	0,315	2	20	0,00148	0,490
3	45	0,00206	0,320	3	30	0,00208	0,485
4	60	0,00256	0,314	4	40	0,00256	0,471
5	78	0,00311	0,310	5	52	0,00304	0,451
6	90	0,00340	0,303	6	60	0,00337	0,449
7	105	0,00368	0,291	7	70	0,00368	0,436
8	120	0,00401	0,289	8	80	0,00400	0,424

k₁₋₈ = 0,310

k₃₋₈ = 0,454

85 °C

a = 0,01630

b = 0,010045

90 °C

a = 0,01630

b = 0,010045

XXII.

No	t	x	k	No	t	x	k
1	7	0,00072	0,664	1	5	0,00060	0,766
2	14	0,00133	0,649	2	10	0,00130	0,884
3	21	0,00196	0,675	3	15	0,00188	0,900
4	28	0,00254	0,694	4	20	0,00244	0,928
5	36	0,00307	0,711	5	25	0,00292	0,931
6	42	0,00329	0,649	6	30	0,00326	0,902
7	49	0,00372	0,664	7	35	0,00358	0,876
8	56	0,00403	0,652	8	40	0,00399	0,899

$$k_{1-3;6-8} = 0,659$$

$$k_{2-8} = 0,903$$



4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kísérleti munka során 20 1,3-klórhidrin-homológ alkálikus hidrolízisének sebességét vizsgáltuk meg különböző hőmérsékleteken. Az eddigi kísérleti adatok az 1,2-klórhidrinek hasonló típusu átalakulásának általánosan elfogadott mechanizmusát támasztják alá. A reakciókinetikai vizsgálatokhoz szükséges kísérleti körülmények között döntően ciklizálódás figyelhet meg. Az 1,3-klórhidrinek oxetánok képződésével járó alkálikus hidrolízisének mechanizmusa kétlépcsős folyamat. Első lépésben - amely egyensulyra vezet - a hidroxid-ionok hatására γ -klór-alkoxid képződik átmeneti terméként, amelyből S_N1 folyamat révén keletkezik az oxetán. Az oxetánok keletkezésének sebességét a második részfolyamat sebessége határozza meg, amelynek mértéke azonban függ mindkét reaktáns koncentrációjától, az első részfolyamat egyensulyra vezető jellege folytán. Ezért a reakciókinetikai kísérleti adatok jól értékelhetők a másodrendű sebességi egyenlettel, amelynek sebességi állandója az első részfolyamat egyensulyi állandójának és a második részfolyamat sebességi állandójának szorzata.

Az eddig tanulmányozott 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolizisének tapasztalt főbb törvényszerűségeket az alábbiakban foglaljuk össze:

a./ Az 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolizisének sebessége jelentősen nagyobb a megfelelő alkil-kloridok alkálikus hidrolizisének sebességénél.

b./ A γ -helyzetű hidroxilcsoport jelenléte által idézte elő a sebességben mutatókozó mennyiségi változást, hogy új reakcióutat nyitott meg.

c./ Az alkil-, illetve az arilcsoportok jelenléte az alapvázhoz -trimetilén-klórhidrinhez - viszonyítva sebességnövekedést okozott mind a négy klórhidrintípus esetében.

d./ A primer klóratomot tartalmazó 1,3-klórhidrinek alkálikus hidrolizisének iránya a megfelelő oxetánok képződése.

e./ A szekunder klóratomot tartalmazó 1,3-klórhidrinek lúgok hatására végbemenő kémiai átalakulásának fő iránya a fragmentáció /a megfelelő telitetlen szénhidrogének és oxo-vegyületek keletkezése/. A fragmentáció sebessége kb. egy nagyságrenddel nagyobb a gyűrűzárás sebességénél.

f./ Az oxetánok képződésének sebessége a hidroxilcsoportot tartalmazó szénatom rendűségének növelésével nő.

g./ A két szubsztituenst tartalmazó klórhidrinek alkálikus hidrolízisének sebessége nagyobb, mint az egy szubsztituenst tartalmazóaké.

h./ A szubsztituenseknek a folyamat sebességére gyakorolt hatása a második részfolyamatban nyilvánul meg - +I hatásuk mellett - főképpen azok szterikus hatása révén.

i./ Egy klórhidrin típuson belül a szubsztituensek +I effektusának növelésével eleinte nőnek a sebességi konstansok, majd a szubsztituensek térigényének növelésével járó térárnyékoló hatásuk folytán csökkennek.

Tehát kísérleti munkánk eredményeképpen adatokat szolgáltatunk az 1,3-klórhidrinek lúgos reakcióinak mechanizmusához és lehetőség nyílt a különböző reakcióirányok /fragmentáció és gyűrűzárás/ sebességének megállapítására is. A kinetikai vizsgálatok során összefüggést találtunk az 1,3-klórhidrinek lúgok hatására lejátszódó reakcióinak sebessége és szerkezete között. A kísérleti adatok alapján meghatároztuk az egyes folyamatok aktiválási energiáit és az akciókonstansokat.

8. I R O D A L O M

1. M. Bartók, B. Kozma, N.I. Shuikin, J. Apjok, A. Gilde, Acta Phys. et Chem. Szeged, 8, 133 /1962/; 9, 25 /1963/; Izv. A. N. USSR. Ser. Khim., 878, 1241 /1966/; 153 /1967/; Acta Chim. Acad.Sci. Hung., 55, 365 /1968/.
2. G. Forsberg, Acta Chem. Scand., 8, 135 /1954/.
3. S. Winstein, H.J. Lucas, J.Am. Chem. Soc. 61, 1576 /1939/.
4. C.G. Swain, A.D. Ketley, R.F.W. Bader, J. Am. Chem. Soc. 81, 2353 /1959/.
5. P. Ballinger, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc. 81, 2347 /1959/.
6. H. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organischchemischen Reaktionen, Berlin, 1964, p. 204.
7. H. Bodat, J. Jullien, M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 1097.

8. G. H. Alt, D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. 4284, /1954/.
9. A. Streitwieser, Jr., Solvolytic displacement Reactions, New York, 1962, p. 111.
10. H. Nilson, L. Smith, Z. Phys. Chem. 166, /A/, 136 /1933/.
11. A. G. Ogston, E. R. Holiday, J. S. L. Philpot, L. A. Stocken, Trans. Farad. Soc. 44, 45 /1948/.
12. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 305 /1921/.
13. S. Winstein, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc. 70, 828 /1948/.
14. A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim., 11, 713 /1941/.
15. A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim., 15, 931 /1946/.
16. G. Forsberg, Nagra alifatiska klorhydriner och deras alkaliska hydrolys, Lund, 1954.
17. G. Stefanovics, J. S. Csirics, Bull. Soc. Chim. Beograd, 23-24, 463 /1959/.
18. R. C. Elderfield, Heterocyclic compounds, Vol. 1, New York, 1954, p. 8.

19. M. Sz. Malinovszkij, *Okisi olefinov i ikh proizvodnye*, G. Kh. I., Moscow, 1961. p. 93.
20. E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, New York, 1962, p. 230.
21. B. Tchoubar, *Les mechanizmes reactionnels en chimie organique*, Paris, 1960, p. 88.
22. B. Capon, *Quant. Rev.*, 18, 56 /1964/.
23. P. V. Zimakov, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 496 /1955/.
24. C. G. Swain, D. A. Kuhn, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1553 /1965/.
25. C. R. Lindegren, S. Winstein, *Abstracts of Papers Presented before the Division of Organic Chemistry at the 123rd Meeting of The American Chemical Society, Los Angeles, California, 1953*, p. 30M.
26. D. C. Dittmer, W. R. Hertler, H. Winicow, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4431 /1957/.
27. M. Bartók, *Kandidátusi értekezés*, Moszkva, 1965.

Ezúton mondok köszönetet Dr. Lakos Antalné
Dr. Láng Kornélia egyetemi docensnek a kémiai tudomán-
nyok kandidátusának munkám elkészítéséhez nyújtott
értékes segítségéért, valamint mindazon munkatársaimnak
kik rendelkezésemre bocsátották a vizsgálatokhoz szük-
séges anyagokat.