

ВПЛИВ СТОРОННЬОГО ІОНУ В ТРАНСФАЗНО-КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ ГІДРОЛІЗУ АКТИВОВАНИХ ЕСТЕРІВ N-ЗАХИЩЕНИХ АМІНОКИСЛОТ

В.Дорошкевич, О.Баранова, О.Шендрик

Донецький національний університет

v.doroshkevich@donnu.edu.ua

В роботі досліджено кінетику реакції лужного гідролізу активованих N-захисених естерів амінокислот у двофазній системі хлороформ/боратний буферний розчин (рН = 10.0) при варіюванні вмісту протиіону каталізатору, який приймає участь в каталітичному циклі.

Фосфонійові солі проявили себе як ефективні каталізатори у трансфазно-каталітичних реакціях ацильного переносу у двофазних системах рідина/рідина¹. З метою вивчення впливу стороннього іону на ефективність каталізу була досліджена кінетика реакції лужного гідролізу активованих естерів амінокислот у присутності хлориду тетрафенілфосфонію в умовах додатково введеного у двофазне середовище хлорид-іону. За кінетикою реакції слідували спектрофотометричним методом за накопиченням продукту реакції – 4-нітрофенолят-аніона. Розподіл хлорид-іону між водною та органічною фазами визначали іонометричним методом з використанням іонселективного електроду.

Кінетичні криві конверсії естеру в області концентрацій тетрафенілфосфоній хлориду порядку 10^{-3} – 10^{-2} моль/л мають вигляд кривих, що складаються з двох частин. Тобто спостерігається спочатку ділянка, де реакція прискорюється, а потім суттєво не змінюється до повної витрати естеру. Швидкість реакції описується рівнянням виду:

$$-d[RX]/dt = \kappa_2^{of} [QY]_{of} [RX]_{of},$$

де $[RX]$ – концентрація естера, κ_2^{of} - константа другого порядку двофазної системи, $[QY]_{of}$ – вміст гідроксид-іону, який був транспортований у органічну фазу. У випадку з додаванням в систему надлишку хлорид-іону $[Cl^-] \gg [QY]$ відбувається зміна кінетичного профілю реакції. Спостерігається пряма лінія, яка характерна для реакції першого порядку. Додавання стороннього протиіону каталізатору (Cl^-) в реакційну суміш приводить до отруєння каталізатора, що пов'язано з «вимиканням» в каталітичному циклі шляху транспортування нуклеофілу $[QY]$ в органічну фазу, з подальшим гальмуванням реакції.

[1] Takuya Hashimoto, Keiji Maruoka. Asymmetric Phase Transfer Catalysis. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008, P. 214.