

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 8

SECTIO AA

1986

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Joanna BASAK, Kazimierz SYKUT

Kinetyka bromowania estru etylowego kwasu olejowego

Kinetics of Bromination of Oleic Acid Ethyl Ester

Кинетика бромирования этилового эфира олеиновой кислоты

W literaturze spotyka się najczęściej prace dotyczące anodowego bromowania związków aromatycznych, prawdopodobnie dlatego, że jon Br_3^- , który jest stabilizowany w większości rozpuszczalników organicznych może być czynnikiem elektrofilowym w aromatycznych podstawieniach. Publikacji o anodowym bromowaniu związków nienasyconych jest niewiele i są to najczęściej prace z lat 50-tych. Z nowszych prac poruszających zagadnienie przyłączenia bromu wytwarzanego elektrolitycznie do związków nienasyconych należy wymienić prace dotyczące bromowania:

- a) cis-, trans-, piperylenu i izoprenu [3],
- b) kwasu akrylowego i jego pochodnych [4],
- c) kwasu cynamonowego i jego pochodnych [2, 3 z 4],

d) cyklopropyloacetylenu [5].

Przyczyn tak małego zainteresowania tym tematem należy szukać w ograniczeniach jakie w tej metodzie występują. Są one następujące:

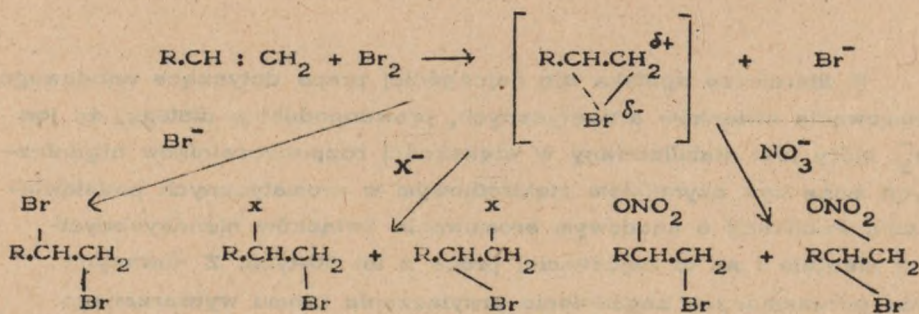
I. Przy anodowym bromowaniu olefin rozpuszczalnikiem musi być woda, alkohole lub kwas octowy, ponieważ:

a. w innych rozpuszczalnikach mocno stabilizowany jest jon Br_3^- , który nie może być czynnikiem elektrofilowym do atakowania wiązań podwójnych. Robertson i współpracownicy [6] zaproponowali mechanizm przyłączenia, w którym takie jony jak Br_3^- występują jako czynnik bromujący związki z wiązaniem etylenowym dzięki temu, że jest ono mocno deaktywowane przez podstawniki o dużej elektronegatywnej sile indukcyjnej,

b. ze względu na rozpuszczalność związków organicznych lepiej jest stosować rozpuszczalniki organiczne, gdy ich właściwości elektrochemiczne niewiele różnią się od właściwości wody,

c. aby prowadzić pomiary kinetyczne na elektrodzie dysk - pierścień reakcja elektrodowa winna być jednostopniowa i musi przebiegać ze 100%-ową wydajnością.

II. Roztwór nie może zawierać jonów Cl^- , NO_3^- lub innych nukleofilów, ponieważ mogą powstawać mieszane połączenia. Jako elektrolit podstawowy mogą być stosowane jedynie sole kwasu nadchlorowego.



Wartości stałych szybkości przyłączenia bromu do związków nienasyconych jakie spotkano w literaturze zebrane są w tabeli 1.

Metoda wirującej elektrody dysk - pierścień była wielokrotnie wykorzystywana do badania bromowania związków organicznych, a pomiary najczęściej prowadzono w środowisku wodnym.

Tab. 1. Stałe szybkości bromowania związków nienasyconych w środowisku wodnym wg. danych literaturowych

lp.	związek nienasycony	k l. mol ⁻¹ s ⁻¹	metoda pomiaru	literatura
1.	ester dimedonometylowy	1,5 x 10 ⁵	potencjometryczna	13
2.	kwas cynamonowy	2,63 x 10 ²	elektrometryczna	14
		3,5 x 10 ² (pH=2)	R R-DE	11
		5,0 x 10 ⁴ (pH=7,5)	R R-DE	11
3.	styren	3,0 x 10 ⁴	- " -	11
4.	kwas metylocynamonowy	2,9 x 10 ⁴ (pH=4,7)	- " -	11
5.	alkohol alilowy	2,7 x 10 ⁵	- " -	8

Rauwel i Thewenot [7] wykorzystali wirującą elektrodę dysk - pierścień do miareczkowania fenoli i do wyznaczenia stałych szybkości reakcji ich bromowania. Stwierdzili oni, że metodą tą można oznaczyć zawartość metakrezolu, rezorcyny, orcyny, fluoroglucyny, a także pirogallolu już przy stężeniu 10⁻⁷ mol l⁻¹. Wyznaczyli oni stałe szybkości bromowania fenolu, orto- i metakrezolu, które wynoszą odpowiednio 1,5 x 10⁴, 4,6 x 10⁴, 6,8 x 10⁴ l mol⁻¹ sec⁻¹ (dla [Br] = 0,5).

Twórca metody miareczkowania w warstwie dyfuzyjnej na R R-DE, Alberty sprawdził swoją teorię na przykładzie bromowania alkoholu alilowego [8]. Uzyskane wartości stałych szybkości podano w tab. 1.

Metodę swoją wykorzystał Alberty także do określenia stężenia i identyfikacji protein, peptydów i aminokwasów [9, 10] stosując ich miareczkowanie Br₂ generowanym elektrochemicznie przy pH = 5 i OBr⁻ przy pH = 9,2.

Niekrasow i współpracownicy [11] badali kinetykę bromowania alkoholu alilowego, styrenu, kwasu cynamonowego i metylocynamonowego w roztworach wodnych i absolutnym etanolu. Do badań w roztworach wodnych stosowali platynową elektrodę dysk - pierścień, a do badań w absolutnym etanolu elektrodę wykonaną ze złota. W przypadku styrenu uzyskali krzywe zależności prądu pierścienia od prądu

dysku charakterystyczne dla kinetyki drugiego rzędu. W przypadku kwasów cynamonowych uzyskali liniowe zależności prądu pierścienia od prądu dysku (charakterystyczne dla kinetyki pierwszego rzędu), ale tylko w określonych warunkach. Odchylenie od liniowej zależności I_{dR} od I_D uzyskiwali przez zwiększenie prądu dysku, a więc zwiększenie stężenia bromu w warstwie przyelektrodowej, przez zmniejszenie stężenia substancji bromowanej i zmniejszenie szybkości obrotów elektrody dysk - pierścień oraz obniżenie pH roztworu, co powoduje wzrost szybkości procesu. Wyznaczone przez nich wartości stałych szybkości w roztworze wodnym podaje tab. 1.

Z przytoczonych danych literaturowych wynika, że prac opisujących ilościowo kinetykę bromowania związków nienasyconych jest niewiele.

APARATURA

Pomiary przeprowadzono za pomocą wirującej elektrody dysk - pierścień własnej konstrukcji. Elektrody wykonane były ze stopu platyny z irydem (Pt + 3 % Ir). Warstwę izolacyjną stanowiła żywica epoksydowa. Na zewnątrz elektroda pokryta była pierścieniem z teflonu. Kolejne promienie elektrody dysk - pierścień wynosiły: $r_1 = 2,99$ mm, $r_2 = 3,18$ mm; $r_3 = 4,20$ mm. Wartość teoretyczna efektywności zbierania takiej elektrody (obliczona za pomocą wzorów podanych przez Alberiego i współpracowników) wynosi 0,419.

Podstawowy układ pomiarowy stanowił układ sprzężonego amperostatu - potencjostatu własnej konstrukcji [15, 16] .

Jako elektrodę pomocniczą stosowano blaszkę platynową. Elektrodę odniesienia stanowiła elektroda Ag/AgCl w 0,2 M $(CH_3)_4NCl$ w etanolu. Elektroda ta była wkładana do kapilary Ługina, która podchodziła prostopadle do powierzchni elektrody dyskowej. Kapilara ta zabezpieczała również przed dyfuzją jonów chlorkowych do badanego roztworu.

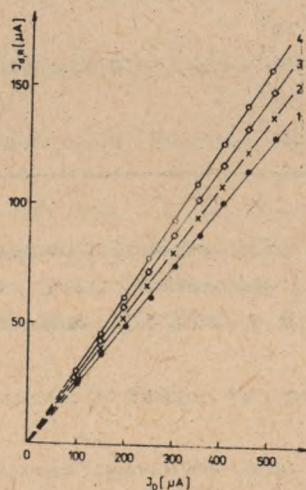
Kinetykę przyłączania bromu do estru etylowego kwasu olejowego badano w 96 % alkoholu etylowym. Do sporządzania roztworów używano kwasu olejowego, który w 96 % alkoholu etylowym ulega całkowitej estryfikacji (duży nadmiar alkoholu, małe stężenie wody).

WYNIKI I DYSKUSJA

Pomiary kinetyki bromowania estru etylowego kwasu olejowego przeprowadzono w 96 % alkoholu etylowym. Przyczyny wybrania tak rzadko stosowanego rozpuszczalnika organicznego opisano wyżej.

O poprawności stosowanego układu świadczy duża zgodność wyznaczonej doświadczalnie wartości efektywności zbierania elektrody dysk - pierścień z obliczoną teoretycznie. $N_{o \text{ dośw.}} = N_{o \text{ teoret}} = 0,419$.

W celu wyznaczenia wartości stałej szybkości przytęczenia bromu do estru kwasu olejowego badano krzywe zależności $I_{d, R}$ od I_D (ryc. 1).



Ryc. 1. Krzywe zależności $I_{d, R}$ od I_D w roztworze o składzie:

$$[\text{ester kwasu olejowego}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ w } 0,5 \text{ M HClO}_4$$

Szybkości wirowania elektrody wynoszą: 1 - 873 obr/min.,

2 - 1132 obr/min., 3 - 1462 obr/min., 4 - 1860 obr/min.

Z prostoliniowego przebiegu tej zależności należy wnioskować, że reakcja przebiega zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Obliczeń stałej szybkości dla badanej reakcji dokonywano za pomocą wzorów podanych przez Albery'ego i współpracowników [12].

Obliczona z uzyskanych krzywych wartość stałej szybkości przyłączania bromu do estru kwasu olejowego wynosi $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$ l mol⁻¹ s⁻¹ (tab. 2).

Tab. 2. Stałe szybkości bromowania estru etylowego kwasu olejowego w roztworze: $[Br^-] = 0,1$ mol l⁻¹ 0,5 M NaClO₄ w alkoholu etylowym

Nr pomiaru	Stężenie estru mol l ⁻¹	Wyznaczona wartość stałej szybkości l mol ⁻¹	Wartość średnia	Odchylenia standartowe
1	3×10^{-3}	$1,8 \times 10^3$		
2	3×10^{-3}	$2,1 \times 10^3$		
3	3×10^{-3}	$2,2 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$	$0,2 \times 10^3$
4	4×10^{-3}	$1,7 \times 10^3$		
5	4×10^{-3}	$2,2 \times 10^3$		

Przy obliczaniu wartości tej stałej szybkości uwzględniono wytwarzanie się w roztworze jonu Br₃⁻. Za wartość stałej równowagi reakcji $Br_2 + Br^- \rightarrow Br_3^-$ przyjęto $K = 200$ [1], która była wyznaczana w alkoholu metylowym.

Wartości stałej równowagi tej reakcji w alkoholu etylowym nie znaleziono w literaturze.

Przyłączanie bromu do estru etylowego kwasu olejowego w alkoholu etylowym jest reakcją szybką. Stała szybkości tej reakcji porównywalna jest ze stałymi szybkościami przyłączania bromu do innych związków nienasyconych (tab. 1).

LITERATURA

1. Bard A.J.: Encyklopedia of Electrochemistry of the Elements Marcel Dekker Inc. New York 1973, vol. 1, rozdz. 2.
2. Iwamoto R.T.: Anal. Chem., 31, 955 (1959).
3. Hoasley V.L., Hoasley G.E., Taylor S.K., Fryc Ch.L.: J. Org. Chem. 35, 9,
4. Subramainian R.M., Ganesan R.: J. Org. Chem., 45, 1162, (1980).
5. Shellhamer D.F., Oabes M.L.: J. Org. Chem., 43,7,1316 (1978).
6. De La Marc P.B.D., Bolton R.: Elektrophilic additions to unsaturated Systems, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966, rozdz.7.
7. Rauwel F., Thewenot D.: J. Appl. Electrochem, 6, 119 (1976).
8. Albery W.J., Mitchman M.L., Ulstrup J.; Trans. Faraday Soc., 65, 4, 1101 (1969).
9. Albery W.J., Scanberg L.R., Wood P.: J. Electroanal. Chem., 162, 29 (1984).
10. Albery W.J., Scanberg L.R., Wood P.: J. Electroanal. Chem, 162, 45 (1984).
11. Korotkov A.P., Niekrasov L.N., Milman W.M.: Elektrokhimija , 15, 9, 1407 (1979).
12. Albery W.J., Hitchman M.L.: Ring-disc Electrodes, Claredon Press, Oxford 1971.
13. Marshal D.R., Roberts T.R.: J.Chem. Soc. (B), 797 (1971).
14. Yadawa R.R., Yadawa K.L.: Indian J. Chem., 12, 1175, (1974).
15. Sykut K., Gęca T., Basak J.: Annales UMCS, 35, 7, 81 (1980).
16. Sykut K., Gęca T.: Patent P 202661, 2.12.1977.

S U M M A R Y

The kinetics of the electrochemical bromination of the ethyl oleate were investigated by using a rotating ring-disc electrode. The rate constant for the bromination of this ester is $(2,0 \pm 0,2) \times 10^3$ l mol⁻¹ s⁻¹. The reaction was carried out in 96 % ethyl alcohol.

Р Е З Ю М Е

Исследовано кинетику электрохимического бромирования этилового эфира олеиновой кислоты, используя вращающийся дисковый электрод с кольцом.

Константа скорости бромирования этого эфира равняется $2,0 \pm 0,2 \times 10^3$ л. мол.⁻¹ сек.⁻¹. Реакция происходила в 96% этаноле.

Złożono w Redakcji 1986.12.23.