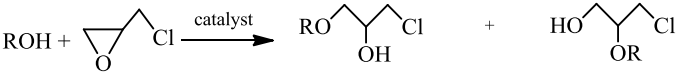
АЦЕТОЛІЗ ЕПІХЛОРГІДРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ТРИЕТИЛАМІНУ ТА ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ У РОЗЧИННИКУ ЕПІХЛОРГІДРИН:ТЕТРАГІДРОФУРАН

Марценюк Н. С., Ютілова К. С., Швед О. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса
martseniuk.n@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (2-(хлорметил)оксиран, ЕХГ) належить до числа важливих проміжних продуктів органічного синтезу, що широко використовується у виробництві епоксидних смол, каучуків, епоксіполіамідних смол, іонітів, синтетичного гліцерину, поліолів і гліцидилових ефірів. Під дією протоновмісних реагентів в ЕХГ легко розривається зв'язок С–О (1), що вказує на його високу реакційну здатність.



(1)

За правилом Красуського, розкриття циклу ЕХГ відбувається переважно з розривом зв'язку С–О у найменш заміщеного атома Карбону. Тільки «нормальний» продукт реакції (1) може зазнавати подальших перетворень, за якими утворюються мономери епоксидних смол. Ефективними каталізаторами процесу (1) є четвертинні амонієві солі та третинні аміни, останні з яких не лише прискорюють реакцію, але й сприяють підвищенню її регіоселективності.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину в реакції з оцтовою кислотою у присутності триетиламіну та тетраетиламоній броміду у бінарному розчиннику епіхлоргідрин:тетрагідрофуран.

Об'єктами дослідження є оцтова кислота, ЕХГ, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_3N$. Дослідження проводилось при температурах 40, 60 та 80 ^oC у бінарному розчиннику, що складається з ЕХГ та тетрагідрофурану (ТГФ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1:1. Концентрація каталізатора варіювалася в діапазоні 0,00125 ÷ 0,00500 моль/л. Контроль за перебігом реакції здійснювався методом кислотно-основного pH-потенціометричного титрування.

За отриманими експериментальними даними встановлено нульовий порядок реакції за кислотою та перший за каталізатором, розраховано спостережувані та каталітичні константи швидкості при різних температурах. Співставлення одержаних констант швидкості як спостережуваних, так і каталітичних показує, що $(C_2H_5)_4NBr$ є більш ефективним каталізатором в порівнянні з $(C_2H_5)_3N$. Отже, при однаковій довжині алкільних радикалів біля атому Нітрогену четвертинні амонієві солі виявляють більш високу каталітичну активність, ніж третинні аміни.

Дослідження впливу температури на ацетоліз ЕХГ в присутності триетиламіну та тетраетиламоній броміду показало, що швидкість реакції (1) збільшується із зростанням температури. Розраховані за експериментальними даними активаційні параметри процесу відповідають типовим значенням цієї величини для реакцій, що перебігають за S_N2-механізмом. Порівняння кінетичних параметрів взаємодії ЕХГ з оцтовою кислотою у розчиннику ЕХГ:ТГФ з даними аналогічних досліджень в ЕХГ показує, що введення менш полярного розчинника (ТГФ) призводить до зниження швидкості реакції, тобто пригнічує каталіз. Отримані дані надають змогу для деталізації механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу протоновмісними реагентами та для прогнозування каталітичної активності амінів та четвертинних амонієвих солей у бінарному розчиннику при варіюванні полярності середовища.