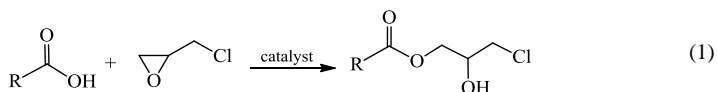


## ВПЛИВ БУДОВИ ТРЕТИННИХ АМІНІВ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ

*Ткач А. Р., Югілова К. С., Швед О. М.*

Донецький національний університет імені Василя Стуса  
tkach.an@donnu.edu.ua

Реакція карбонових кислот з епіхлоргідрином (2-(хлорметил)оксиран, ЕХГ) лежить в основі синтезу гліцидилкарбонових ефірів, які є перспективними мономерами для полімерних композицій з різноманітними властивостями та широким спектром використання. Для прогнозування властивостей матеріалів актуальним є вивчення механізму реакції оксиранів з нуклеофільними реагентами на прикладі модельної реакції (1). Ефективними каталізаторами нуклеофільного розкриття оксиранового циклу ЕХГ карбоновими кислотами є органічні нітрогеновмісні основи – амонієві солі, аміни.



Метою роботи є вивчення кінетичних закономірностей реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою в присутності каталізаторів – третинних амінів різної будови.

Об'єктами дослідження обрано серію третинних амінів із варіюваним стеричним фактором: триетиламін, трибутиламін, триоктиламін та метилдіоктиламін.

Реакцію проводили в бінарному розчиннику – епіхлоргідрин : тетрагідрофуран (ЕХГ : ТГФ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1 : 1 за температури 50; 60; 70 °С. Введення в систему тетрагідрофурану зменшує полярність розчинника та надає змогу оцінити вплив ступеню дисоційованості реагуючих частинок на закономірності перебігу реакції. Концентрацію каталізаторів варіювали в межах 0,00125 ÷ 0,00500 моль/л. Контроль за ходом процесу здійснювали методом потенціометричного кислотно-основного титрування.

Отримані експериментальні дані дали змогу встановити кінетичний закон, якому підпорядковується реакція (1). Встановлено нульовий порядок реакції за оцтовою кислотою. Розраховано спостережувані константи швидкості для чотирьох концентрацій каталізаторів, а також каталітичні константи швидкості реакції (1). Показано, що швидкість реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу зворотно залежить від об'єму молекули каталізатора: реакція перебігає тим швидше, чим вища нуклеофільність амінів, тобто чим менше стеричних перешкод біля атома Нітрогену. Встановлено кореляційну залежність між каталітичними константами швидкості реакції ацетолізу ЕХГ та індукційними параметрами замісників в амінах. Розраховано активаційні параметри, які дозволяють деталізувати механізм процесу. Реакція (1) є ендотермічною, негативне значення ентропії активації вказує на те, що перехідний стан на шляху реакції є більш термодинамічно стабільним, ніж вихідні сполуки. Таким чином, третинні аміни є ефективними каталізаторами реакції ацетолізу ЕХГ, каталітична активність яких збільшується зі зростанням об'єму алкільних груп.