

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЯВУ ЕНТАЛЬПІЙНО-ЕНТРОПІЙНОГО КОМПЕНСАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ У СИСТЕМІ «БЕНЗОЙНА КИСЛОТА–ЕПІХЛОРИДРИН– Bu_4NCl »

*Казаків О. А.*¹, Бахалова С. А.², Швед О. М.³, Діденко Н. О.⁴, Розанцев Г. М.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Приватне акціонерне товариство «Інфузія», Вінниця, Україна

³Інститут фізико-органічної хімії і вуглекислоти ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

⁴Вінницький медичний університет імені М. І. Пирогова, Вінниця, Україна
kazakov.o@donnu.edu.ua

Взаємодія оксиранів з протонодонорними нуклеофілами, зокрема карбоновими кислотами, є основою у синтезі низки лікарських засобів, біологічно активних сполук. Реакція є модельною для дослідження шляхів метаболічної детоксикації речовин екзогенного характеру під дією ферментів епоксигідролаз. Дослідження закономірностей нуклеофільного розкриття оксиранового циклу є важливим для прогнозування поведінки компонентів та споріднених сполук, оптимізації умов синтезу речовин. Високу каталітичну активність у цій реакції виявляють солі тетраалкіламонію.

Метою роботи є вивчення сумісного впливу температури і полярності розчинника на реакцію бензойної кислоти з хлорметилоксираном (епіхлоргідрином, ЕХГ) у значному надлишку останнього, що знижує перебіг бічних реакцій, процесів самоасоціації карбонових кислот. Каталізатором обрано сполуку іонної будови – тетрабутиламоній хлорид, реакційна здатність якого має залежати від полярності середовища у разі процесів, що відбуваються за механізмом $\text{S}_{\text{N}}2$.

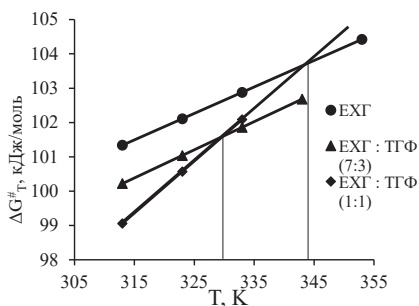
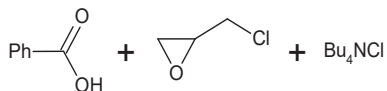


Рис. Залежність енергії Гіббса активації ($\Delta G_{\text{T}}^{\ddagger}$, кДж/моль) від температури T (К) для реакції бензойної кислоти з ЕХГ при каталізі Bu_4NCl у розчинниках ЕХГ та ЕХГ-ТГФ:



Кінетичні і термодинамічні закономірності встановлено дослідженнями швидкості реакції при варіюванні концентрації каталізатора, полярності розчинника, температури (313–353 К). Розчинник (діелектрична проникність): ЕХГ (22,6), ЕХГ-ТГФ (тетрагідрофуран) у співвідношеннях 7:3 об. (18,01) і 1:1 об. (15,01). Перебіг реакції контролювали за зміною концентрації кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Експериментальні дані обробляли за відомими кінетичними формулами із застосування методів статистичної математики та кореляційного аналізу. Встановлено, що зниження полярності розчинника сприяє зростанню швидкості реакції, що відповідає $\text{S}_{\text{N}}2$ процесам для заряджених нуклеофілів. Співставлення термодинамічних характеристик реакції показало (рис.), що у досліджуваній системі спостерігається ентальпійно-ентропійний компенсаційний ефект, кількісні характеристики якого залежить від полярності розчинника. Добуті результати дають змогу для створення прогностичної моделі реакції нуклеофільного розкриття циклу оксирану, що є основою оптимізації умов цілеспрямованого синтезу.