

АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЙНОЇ СИСТЕМИ «ОЦТОВА КИСЛОТА – ЕПІХЛОРГІДРИН – R_3N » У РОЗЧИННИКУ ЕХГ:НБ

Тарасенко В. В.¹, Ютілова К. С.¹, Швед О. М.², Розанцев Г. М.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

v.tarasenko@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (ЕХГ, 2-(хлорметил)оксиран) завдяки унікальній будові є поширеним синтоном у органічному синтезі: фармацевтичні препарати, виробництві епоксидних смол, синтетичного гліцерину, іонообмінних смол тощо. Реакція ЕХГ з протонівмісними нуклеофілами надає змогу добування різноманітних багатofункціональних речовин. Дослідження закономірностей реакції розкриття циклу оксирану протонівмісними нуклеофілами сприяє створенню теорії керованого органічного синтезу. Важливим аспектом даного процесу є вивчення термодинамічних характеристик реакції.

Метою роботи є вивчення впливу температури на ацетоліз епіхлоргідрину в бінарному розчиннику ЕХГ – нітробензол (НБ) при каталізі третинними амінами та встановлення активаційних параметрів реакції.

Вплив температури на швидкість ацетолізу хлорметил оксирану у бінарному розчиннику ЕХГ : НБ (1:1 об.) досліджено в інтервалі температур 313÷353 К. Швидкість реакції оцінювалась по витрачання оцтової кислоти у ході реакції з ЕХГ при заданій концентрації каталізатора. Вихідна і поточна концентрації кислотного реагента встановлювались методом потенціометричного кислотнo-основного титрування. Співставлення даних «поточна концентрація реагента – час реакції» дало змогу встановити нульовий порядок реакції за оцтовою кислотою і обчислити спостережувані константи швидкості. Порівняння спостережуваних констант швидкості з відповідними концентраціями каталізатора дало змогу встановити перший порядок реакції за каталізатором і обчислити каталітичні константи швидкості для кожної з досліджених температур. Каталітичні константи швидкості показують, що швидкість реакції збільшується з підвищенням температури (рис. 1) у відповідності до рівнянь Арреніуса і Ейрінга. Спостережувані температурні залежності в координатах Арреніуса мають вид прямих, що свідчить про незмінність механізму реакції ацетолізу хлорметил оксирану у досліджуваному інтервалі температур.

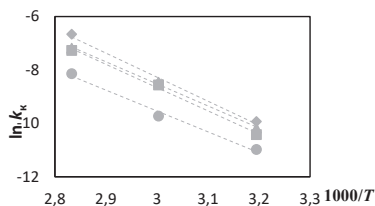


Рис. 1. Залежність каталітичних констант швидкості ($\ln k_k$) реакції оцтової кислоти ($a = 0,2$ М) з ЕХГ ($s = 6,36$ М) у присутності R_3N ($b = 0,005$ М) від температури ($1000/T$, $T = 313 \div 353$ К) у бінарному розчиннику ЕХГ : НБ (1:1 об.): $\triangle$ – Et_3N ; $\blacksquare$ – Bu_3N ; $\blacklozenge$ – $MeOct_2N$; $\bullet$ – Oct_3N

Обробка залежності рис.1 дала змогу розрахувати активаційні параметри реакції, які відповідають реакціям, що перебігають за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 . Це свідчить, що розкриття оксиранового циклу здійснюється як нуклеофільне заміщення. Між параметрами ентальпії і ентропії активації при зміні каталізатора у бінарному розчиннику спостерігається прямолінійна залежність (ентальпійно-ентропійний компенсаційний ефект), що вказує на єдиний механізм каталізу ацетолізу хлорметил оксирану та дає змогу визначити ізокінетичну температуру реакції, яка дорівнює (290 ± 20) К та є експериментально досяжною.