ВСТАНОВЛЕННЯ КІНЕТИЧНОГО ЗАКОНУ КАТАЛІТИЧНОЇ РЕАКЦІЇ ЕПІХЛОРГІДРИНУ З ФЕНОЛАМИ РІЗНОЇ КИСЛОТНОСТІ

Доманський С. В.[1], Швед О. М.[2], Ютілова К. С.[3], Розанцев Г. М.[1], Лесишина Ю. О.[1]
[1]Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
[2]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна
[3]Інститут органічної хімії НАН України, Київ
s.domanskyi@donnu.edu.ua

Реакції за участю епіхлоргідрину (ЕХГ) з кислотними реагентами широко застосовуються у синтезі епоксидів, функціональних полімерів, які використовуються у виробництві адгезивів, покриттів, композиційних матеріалів. Дослідження ацидолізу оксиранів має не лише практичне значення, але й надає широкі можливості для розвитку синтетичної органічної хімії, теорії реакційної здатності та механізмів реакцій. Важливим аспектом синтезу є селективність процесів. Реакція ЕХГ з фенолами – регіоспецифічна (схема), що робить її значущою як у цілеспрямованому синтезі, так і у дослідженні чинників, які визначають селективність процесу:

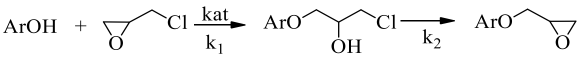

Схема розкриття оксиранового циклу фенолами

Каталізаторами цієї реакції виступають органічні основи, зокрема солі тетраалкіламонію. Попередні дослідження показали, що швидкість розкриття циклу фенолами залежить не лише від складу реакційної суміші, співвідношення компонентів, але й від кислотних властивостей фенолів. Встановлено, що в умовах значного надлишку оксирану порядок реакції за фенолами визначається їх кислотністю: при $pK_a > 8$ – перший, при $pK_a < 8$ – нульовий. Це дозволяє варіюванням кислотності реагенту досліджувати окремі стадії механізму каталітичного процесу, що представлений на схемі.

Мета роботи – дослідження реакційної системи «епіхлоргідрин – 4-нітрофенол – тетрабутиламоній йодид». Як протонодонорний нуклеофіл використано 4-нітрофенол ($pK_a = 7{,}15$), що відповідає граничному значенню переходу від першого до нульового порядку реакції. Каталізатором обрано тетрабутиламоній йодид, який забезпечує формування іонної пари та активацію нуклеофільної частинки.

Кінетичні дослідження проводили при 353 K в умовах надлишку ЕХГ, який одночасно виконував функції субстрату та розчинника, а також у його бінарній суміші з тетрагідрофураном для оцінки впливу полярності середовища. Для встановлення кінетичного закону реакції визначено порядки реакції за реагентом і каталазітором. Контроль за ходом реакції здійснювався по витрачанню кислотного реагенту методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Структура і склад продукту реакції підтверджено методами ^{1}H ЯМР спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії. Встановлено, що при різних концентраціях каталізатора у розчинниках різної полярності порядок реакції за 4-нітрофенолом нульовий, порядок реакції за каталізатором перший.

Аналогічний кінетичний закон описує реакцію ЕХГ з карбоновими кислотами у співставних умовах. Але ацидоліз ЕХГ відноситься до регіоселективних процесів, що супроводжується утворенням на першій стадії двох продуктів, з яких лише один перетворюється у епоксид. Саме тому дослідження кінетичних аспектів реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу кислотними реагентами та чинників, що впливають на закономірності процесу, доцільним здійснювати для регіоспецифічного процесу – фенолізу ЕХГ при каталізі органічними основами.