

ВПЛИВ ПОЛЯРНOSTІ РОЗЧИННИКА НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *N,N*-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ ПРИ АЦЕТОЛІЗІ 2-ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ

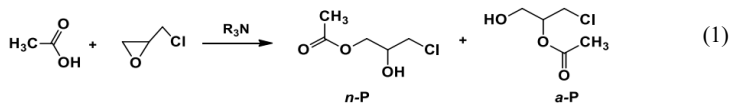
*Тарасенко В. В.*¹, Швед О. М.², Ютілова К. С.³, Розанцев Г. М.¹, Жильцова С. В.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

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

³Інститут органічної хімії НАНУ, Київ, Україна
v.tarasenko@donnu.edu.ua

Реакції оксиранів з протоновмісними нуклеофілами, зокрема карбоновими кислотами, відносяться до фундаментальних реакцій органічної хімії, оскільки надають широкі можливості для модифікації вихідних сполук у різноманітні поліфункціональні похідні для синтезу речовин медичного призначення, лікарських препаратів, епоксидів. Одним із практично значущих оксиранів є 2-(хлорметил)оксиран (епіхлоргідрин, ЕХГ), який виступає синтоном у синтезі мономерів епоксидних смол, подальша модифікація яких дає змогу одержувати різноманітні композиційні матеріали. Ефективно прискорюють ацидоліз ЕХГ такі органічні основи як третинні аміни, каталітична активність яких визначається їх нуклеофільними властивостями. Для вивчення кінетичних закономірностей реакції, її механізму, оптимізації умов синтезу хлоргідринових естерів (*n-P* і *a-P*) проведено дослідження реакції (1) при температурі 60,0±0,1 °С.



Метою роботи є дослідження кінетичних аспектів ацетолізу 2-хлорметилоксирану при каталізі третинним аміном – *N,N*-диметиланіліном (PhNMe₂), вплив полярності розчинника на каталітичні властивості PhNMe₂. Розчинниками обрані ЕХГ та бінарні суміші ЕХГ:ТГФ (1:1, 7:3, об.). У всіх досліджених реакційних серіях зберігався значний надлишок оксирану. Перебіг реакції контролювався по витрощанню концентрації отцової кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Оскільки в реакції (1) паралельно утворюються два естера (*n-P* і *a-P*), то регіоселективність процесу оцінювалась за даними спектроскопії ¹H ЯМР та хромато-маспектрометрії.

Вивчення кінетики реакції проведено для різних концентрацій каталізатора, що дало змогу встановити нульовий порядок реакції за отцовою кислотою і перший за каталізатором незалежно від складу розчинника. За встановленим кінетичним рівнянням обчислені спостережувані, каталітичні і некаталітичні константи швидкості. З'ясовано, що у всіх серіях каталітична реакція перебігає набагато швидше, ніж некаталітична. Зниження полярності середовища при додаванні ТГФ призводить до зменшення швидкості ацетолізу, що узгоджується з механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 у випадку незарядженого нуклеофіла. Отримані дані свідчать, що лімітуючою стадією процесу є взаємодія аміна з оксираном, а каталітична активність PhNMe₂ корелюється з його нуклеофільними властивостями та здатністю стабілізувати перехідний стан.

Таким чином, полярність розчинника є ключовим фактором, що дозволяє керувати швидкістю ацетолізу 2-хлорметилоксирану при каталізі амінами. Отримані результати є внеском у дослідження механізму каталізу нуклеофілами реакції розкриття оксиранового циклу протонодорними реагентами, що має практичне значення для розробки нових підходів до регулювання селективності процесів та оптимізації умов синтезу.