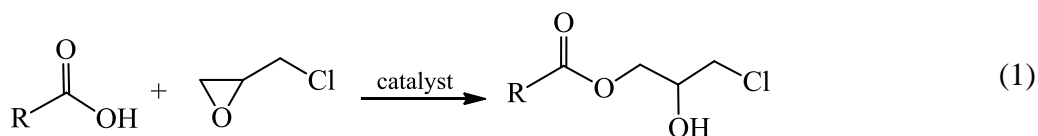


КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ТРЕТИННИХ АМІНІВ У БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ

Ткач А. Р., Ютілова К. С., Швед О. М.

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

Реакція карбонових кислот з епіхлоргідрином (хлорметилоксиран, 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 нітрогенвмісні основи – амонієві солі, аміни.



Метою роботи є вивчення кінетичних закономірностей реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою в присутності каталізаторів – третинних амінів та дослідження впливу полярності бінарного розчинника на ефективність каталізу реакції (1).

Об'єктами дослідження обрано серію третинних амінів із варійованим стеричним фактором: триетиламін, трибутиламін, триоктиламін. Реакцію проводили в бінарному розчиннику: епіхлоргідрин : тетрагідрофуран (ЕХГ : ТГФ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1 : 1 за температури $(60,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Введення в систему тетрагідрофурана зменшує полярність розчинника та дає змогу оцінити вплив ступеню іонності реагуючих частинок на шляху реакції. Концентрацію каталізатора варіювали в межах $0,00125 \div 0,00500$ моль/л. Контроль за ходом процесу здійснювався 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.

Проаналізовано вплив зміни полярності розчинника на каталітичну активність третинних амінів. Порівняння літературних та експериментальних даних дало змогу встановити, що каталіз ацетолізу ЕХГ третинними амінами в умовах реакції (1) в середовищі ЕХГ є більш ефективним, ніж у бінарному розчиннику (ЕХГ : ТГФ). Показано, що зниження полярності розчинника пригнічує каталіз третинними амінами реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу.

Таким чином, встановлено, що підвищення нуклеофільності третинних амінів та збільшення полярності розчинника сприяють перебігу реакції (1). Отримані дані дозволяють деталізувати механізм реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами в присутності третинних амінів та зробити висновок щодо поведінки амінів на початковій стадії реакції.