

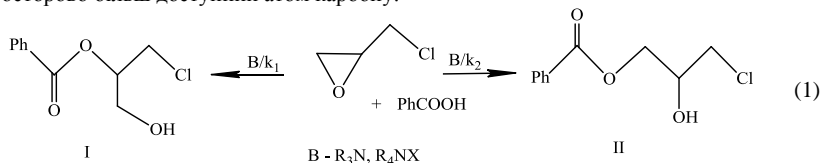
ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРУ НА СПІВВІДНОШЕННЯ ПРОДУКТІВ РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ ЕПІХЛОРИДРИНУ БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ

Бахалова Є. А.¹, Волос О. Я.¹, Міщенко А. О.¹, Ситник Н. С.¹, Швед О. М.¹, Діденко Н. О.²

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

²Вінницький національний медичний університет імені М. І. Пирогова, м. Вінниця, Україна
je.bahalova@donnu.edu.ua

Ацидоліз несиметричних оксиранив відноситься до паралельних реакцій, що перебігають з утворенням продуктів «аномального» (I) та «нормального» (II) розкриття циклу (реакція (1)). Продукт I утворюється в разі атаки протоновмісного нуклеофільного реагента / каталізатора нуклеофільної природи на більш стерично ускладнений вторинний атом карбону, а продукт II – результат атаки на первинний просторово більш доступний атом карбону.



Попередні дослідження, які проводились методами квантової хімії, дозволили отримати модель реакції розкриття оксиранового циклу в системі «хлорметил оксиран-бензойна кислота-бензоат тетраалкіламонію» та дали змогу встановити, що використання бензоат-аніону як нуклеофіла сприяє збільшенню внеска S_N2 механізму та забезпечує підвищення стерео- та регіоселективності реакції, тобто приводить до збільшення вихода продукту II. Крім стеричного фактора, на співвідношення продуктів, які утворюються в паралельних реакціях, впливає температура процесу у разі відмінних активаційних параметрів цих реакцій.

Метою роботи є дослідження впливу природи каталізатора на співвідношення продуктів розкриття циклу несиметричного оксирану. Для встановлення стеричних чинників та визначення активаційних параметрів реакції об'єктами дослідження обрано бензойну кислоту, хлорметил оксиран, каталізатор (B) – тетраетиламоній бромід та N,N-диметиланілін. Хлорметил оксиран, що одночасно виступає субстратом і розчинником, взято у надлишку. Концентрація бензойної кислоти дорівнює 0,3 моль/л, каталізатора – 0,00125–0,0050 моль/л. Кінетичні дослідження проводилися в температурному інтервалі 30–80 °С. Вихідні речовини очищали за опрацьованими методиками. Контроль за перебігом реакції здійснювали потенціометричним кислотно-основним титруванням. Обробка експериментальних даних проводилась із застосуванням методу кореляційного аналізу. Структуру продуктів I і II встановлювали методами ¹H ЯМР та ІЧ спектроскопії.

За результатами роботи встановлено, що в реакційних серіях за участю як тетраетиламоній броміда, так і N,N-диметиланіліна, спостережуваний порядок реакції за бензойною кислотою дорівнює нуль, за каталізатором – один, тобто обидва каталізатора діють за однаковим механізмом. Виходячи із встановленого кінетичного рівняння розраховані спостережувані та каталітичні константи швидкості реакції (1). Визначено, що тетраетиламоній бромід виявляє майже вдвічі більшу каталітичну активність, ніж третинний амін – N,N-диметиланілін. Дослідження впливу температури для обох серій дало змогу розрахувати активаційні параметри реакції. Встановлено, що в реакційній серії за участю N,N-диметиланіліна енергія, ентальпія та ентропія активації більш низькі. Порівняння кінетичних та термодинамічних характеристик реакції (1) з її селективністю показує, що більш високий вихід продукту II, тобто більш високу регіоселективність, забезпечує використання N,N-диметиланіліна, який має нижчу реакційну здатність та стерично більш ускладнену структуру. Одержані дані розширюють експериментальну і теоретичну базу для прогнозування реакційної здатності каталізаторів різної природи та вибору оптимальних умов реакції, що забезпечують необхідне співвідношення продуктів I і II.