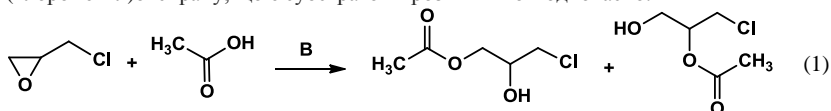


КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ У БІНАРНИХ РОЗЧИННИКАХ

Марценюк Н. С., Югілова К. С., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна
martseniuk.n@donnu.edu.ua

Епіхлоргідрин (2-(хлорометил)оксиран, ЕХГ) належить до числа важливих проміжних продуктів органічного синтезу, що широко використовується у виробництві епоксидних та епоксиполіамідних смол, каучуків, іонітів, синтетичного гліцерину, поліолів і гліцидиллових естерів. Мономерами епоксидних смол є гліцидилові естери, що отримують тільки з продуктів «нормального» розкриття оксиранового циклу 2-(хлорометил)оксирану. У промисловості реакцію (1) проводять у надлишку 2-(хлорометил)оксирану, що є субстратом і розчинником одночасно.



Метою даної роботи є встановлення закономірностей розкриття оксиранового циклу ЕХГ у реакції з оцтовою кислотою у присутності тетраетиламоній броміду у бінарних розчинниках епіхлоргідрин : тетрагідрофуран, епіхлоргідрин : нітробензол.

Об'єктами дослідження є оцтова кислота, ЕХГ, тетраетиламоній бромід $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$. Дослідження проводилось при температурі 60°C у двох бінарних розчинниках, що складаються з ЕХГ та тетрагідрофурану (ТГФ) і ЕХГ та нітробензолу (НБ) з об'ємним співвідношенням компонентів 1:1. Концентрація каталізатора варіювалася в діапазоні 0,00125–0,00500 моль/л. Дослідження проводили методами органічного синтезу, кислотно-основного рН-потенціометричного титрування, статистичними та кореляційними методами. Будову продуктів реакції підтверджували методами ^1H ЯМР-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії.

За результатами кінетичних досліджень реакції ацетолізу ЕХГ встановлено, що порядок реакції – нульовий за кислотним реагентом та перший – за каталізатором. Визначено, що природа розчинника має складний вплив на ацетолізу ЕХГ в присутності $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$: у розчинниках із середньою полярністю та низьким внеском специфічної сольватації швидкість реакції зростає при зниженні полярності розчинника, у розчинниках з високим внеском специфічної сольватації спостерігається сумісний вплив як полярності, так і донорного / акцепторного числа розчинника.

Методами органічного синтезу виділено продукти ацетолізу епіхлоргідрину в присутності каталізаторів йонної природи у розчинниках: ЕХГ, ЕХГ:ТГФ 1:1, ЕХГ:НБ 1:1. Показано, що продуктами розкриття циклу ЕХГ оцтовою кислотою є «нормальні» та «аномальні» продукти, вихід яких встановлено методом ^1H ЯМР-спектроскопії за співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів метинового СН-протона та сумарною інтенсивністю протонів CH_3 -групи. Належність отриманих спектрів до відповідних продуктів ацетолізу епіхлоргідрину підтверджена розрахунковими даними для хімічних зсувів у програмі ACD / ChemSketch та результатами досліджень методом ІЧ-спектроскопії. Досліджені каталізатори показують високий вихід «нормального» продукту та забезпечують високу регіоселективність реакції (1).