

**СОЛІ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЯ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ НУКЛЕОФІЛЬНОГО
РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНУ БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ:
ВПЛИВ ПРИРОДИ ЙОНІВ**

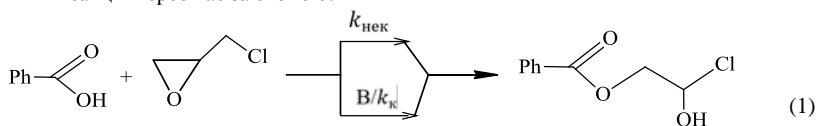
Марчук Л. С., Дідух О. М., Бахалова Є. А., Кулібаба І. І., Швед О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна
marchuk.l@donnu.edu.ua

Реакція карбонових кислот з заміщеними оксиранами, такими як епіхлоргідрин (ЕХГ) лежить в основі синтезу гліцидилкарбонових естерів, які є перспективними мономерами для отримання полімерних композицій з різноманітними властивостями та широким спектром використання у авіа-, суднобудуванні, електроніці, комунальному господарстві. Важливим фактом, що впливає на перебіг реакції є природа каталізатора, розчинника та температура. Ефективними каталізатора ацидололізу оксиранів є галогеніди тетраалкіламонію (R_4NX). Інформація щодо впливу природи катіона та аніона R_4NX на їх каталітичну активність у реакціях даного типу є достатньо суперечливою.

Метою роботи є дослідження впливу природи катіону та аніону солей тетраалкіламонію на їх каталітичну активність в реакції бензойної кислоти з ЕХГ (хлорметилоксираном).

Реакція перебігає за схемою:



$B - Bu_4NI, Et_4NX, X - Br, I, NO_3$

$$k_{cat} = k_{cat0} + k_{cat} C_B$$

Об'єктами дослідження обрано бензойну кислоту, епіхлоргідрин, який взято у надлишку, н-тетрабутиламоній йодид, тетраетиламоній бромід, тетраетиламоній йодид та тетраетиламоній нітрат. Концентрація бензойної кислоти становить 0,3 моль/л, четвертинних амонієвих солей – варіювалась в межах 0,00125–0,0050 моль/л. Кінетичні дослідження проводились в температурному інтервалі 40–60 °С. У якості розчинника обрано ЕХГ та його суміш з тетрагідрофураном (ТГФ) у об'ємному співвідношенні 3:7. Вихідні речовини очищали за опрацьованими методиками. Контроль за перебігом реакції здійснювали потенціометричним кислотно-основним титруванням. Обробка експериментальних даних проводилась із застосуванням методу кореляційного аналізу.

За одержаними результатами встановлено нульовий порядок реакції за бензойною кислотою та перший за каталізатором, диференційне рівняння швидкості реакції, що є основою для подальшого аналізу механізму реакції. Знайдено спостережувані константи (k_{cat}) швидкості реакції (1), співставлення яких з концентрацією каталізатора дозволило розрахувати константи швидкості некаталітичної (k_{cat0}) та каталітичної (k_{cat}) стадій процесу. Проаналізовано вплив природи катіону та аніону на швидкість розкриття оксиранового циклу. Зі збільшенням нуклеофільних властивостей аніонів значення спостережуваних і каталітичних констант швидкості зростає. Показано, що збільшення радіусу катіона сприяє підвищенню швидкості реакції. Дослідження реакційних серій (1) при різних температурах дозволив встановити активаційні параметри реакції. Варіювання полярності розчинника здійснено шляхом додавання до ЕХГ менш полярного ТГФ. Встановлено, що зниження полярності розчинника сприяє зростанню швидкості реакції. Встановлені закономірності щодо впливу природи іонів солі, полярності розчинника, зміни активаційних параметрів дають змогу стверджувати, що розкриття оксиранового циклу у досліджуваній системі відбувається за S_N2 механізмом, що надає широкі перспективи до прогнозування та оптимізації умов проведення реакції, моделювання нових систем.