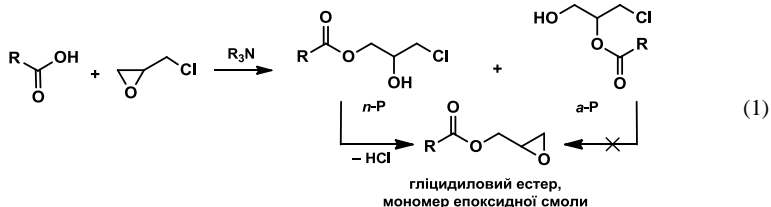


ЕФЕКТ СТРУКТУРИ ТРЕТИННОГО АМІНУ У РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ У БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ

Тарасенко В. В., Ютілова К. С., Швед О. М.

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

Епіхлоргідрин (ЕХГ, 2-(хлорметил)оксиран) – асиметричний оксиран, який є зручним синтоном в органічному синтезі. Реакція ЕХГ з гідроксилвмісними нуклеофільними реагентами (1) моделює процес метаболічної детоксикації продуктів екзогенного характеру в живих організмах, лежить в основі добування епоксидів та продуктів їх трансформації. Розкриття циклу оксирану за реакцією (1) приводить до утворення двох продуктів – «нормального» (*n-P*) та «аномального» (*a-P*) розкриття. Дослідження регіоселективності реакції (1) є актуальною задачею, адже лише продукт *n-P* здатний перетворюватись на гліцидилові естери, що є мономерами для синтезу епоксидних смол з різним комплексом властивостей. Одними з ефективних та селективних каталізаторів нуклеофільного розкриття оксиранового циклу ЕХГ карбоновими кислотами є третинні аміни (R_3N). Каталітична активність R_3N залежить від низки чинників, зокрема, їх структури, нуклеофільно-основних властивостей.



Метою роботи є дослідження впливу електронної та просторової структури третинних амінів на їх каталітичну активність в реакції ацетолізу епіхлоргідрину та регіоселективність процесу в бінарному розчиннику нітробензол : епіхлоргідрин.

Об'єктами дослідження є гідроксилвмісний нуклеофільний реагент – оцтова кислота, оксиран – епіхлоргідрин, третинні аміни – триетиламін, три-*n*-бутиламін, три-*n*-октиламін, метилди-*n*-октиламін. Дослідження проводилось за температур (40,0±0,1; 60,0±0,1; 80,0±0,1) °С у бінарному розчиннику, що складається з епіхлоргідрину та нітробензолу (НБ, 50 об.%). Концентрація третинних амінів варіювалася в діапазоні 0,00125–0,00500 моль/л при початковій концентрації оцтової кислоти 0,184 моль/л. Склад суміші продуктів реакції (1) визначено методом 1H ЯМР-спектроскопії.

За результатами експерименту встановлено, що порядок реакції за оцтовою кислотою не залежить від полярності середовища та дорівнює нулю. Визначено, що реакція має перший порядок за третинними амінами різної просторової будови. Виявлено, що збільшення полярності реакційного середовища шляхом додавання частки НБ збільшує швидкість реакції (1) у присутності третинних амінів у порівнянні з розчинником ЕХГ. Показано, що каталітична активність третинних амінів залежить від природи замісників і зменшується зі збільшенням стеричних перешкод біля атома Нітрогену. Знайдено активаційні параметри реакції (1) в інтервалі температур 40–60 °С: енергія, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса активації. Показано, що третинні аміни є регіоселективними каталізаторами реакції ацидолізу ЕХГ. Регіоселективність процесу (1) у бінарному розчиннику ЕХГ:НБ знижується зі збільшенням довжини радикалу та є співставною з аналогічними результатами, що одержані у розчиннику ЕХГ. Отримані результати досліджень дають змогу доповнити уявлення щодо механізму реакції для здійснення керованого синтезу мономерів епоксидних смол у промисловості.