

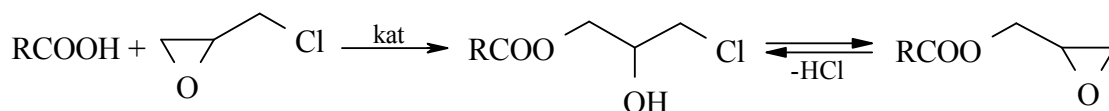
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЦИДОЛИЗА ЭПИХЛОРИДРИНА

Козорезова Е.И., Швед Е.Н., Усачев В.В.

Донецкий национальный университет
organica@dongu.donetsk.ua

Реакция раскрытия эпоксидного цикла алифатическими монокарбоновыми кислотами лежит в основе синтеза глицидиловых эфиров, которые являются важными промежуточными продуктами для получения сурфоктантов, антистатиков, охлаждающих, антикоррозионных покрытий и эпоксидных материалов с рядом ценных свойств. Кроме того, изучение закономерностей механизма и направления раскрытия оксиранового цикла нуклеофильными реагентами представляет собой актуальную задачу и является составной частью исследований реакций нуклеофильного замещения.

В качестве объекта исследования была выбрана реакция уксусной кислоты ($pK_a=4,75$), этоксиуксусной ($pK_a=3,55$) и триметилюксусной ($pK_a=5,03$) с эпихлоргидрином, который выступит и в качестве реагента, и в качестве растворителя в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромид в интервале температур $30 \div 60^\circ\text{C}$:



Целью данной работы является изучение влияния температуры и структуры кислоты на скорость ацидолиза эпихлоргидрина, а также установление порядков реакции по реагентам.

Исследования проводились для стадии образования хлоргидринового эфира, как лимитирующей, где расходуется карбоновая кислота. За ходом реакции следили по убыли концентрации кислотного реагента методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Для исключения процесса самоассоциации карбоновых кислот использовались их разбавленные растворы (0,200 М) в эпихлоргидрине.

Узловым моментом исследования является установление порядка как реакции в целом, так и по отдельным компонентам. С учетом избытка эпихлоргидрина представляется возможным оценить порядок по кислоте и по катализатору. Расчеты порядков реакции по реагентам и полученные экспериментальные данные указывают на нулевой порядок реакции по кислоте и первый - по катализатору.

Рассчитанные константы скорости для триметилюксусной кислоты ($\sigma^*=0,30$) значительно выше, чем для уксусной ($\sigma^*=0$) и этоксиуксусной ($\sigma^*=0,65$), таким образом, скорость исследуемой реакции повышается с уменьшением кислотных свойств ОН-реагента.

Экспериментальные данные показывают, что скорость ацидолиза эпихлоргидрина увеличивается с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Активационные параметры полученные при сопоставлении уравнения Аррениуса и Эйринга имеют значения, сопоставимые с таковыми для реакций, протекающих по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения.