

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ В ПРИСУТНОСТІ ЗАМІЩЕНИХ ЖИРНОАРОМАТИЧНИХ N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНІВ

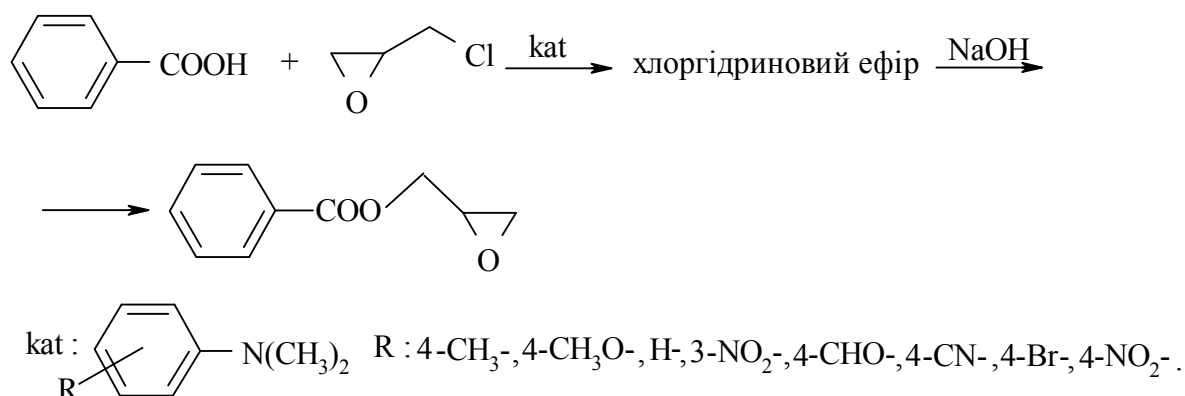
Касьяненко Л.С., Синельникова М.А., Швед О.М.

Донецький національний університет
organica@dongu.donetsk.ua

Гліцидилкарбонові ефіри є перспективними мономерами для отримання поліепоксидів з різноманітними властивостями та широким спектром використання. Мономери епоксидних смол отримують взаємодією карбонової кислоти з епіхлоргідрином (ЕХГ) з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового ефіру.

Реакція каталітичного ацидолізу ЕХГ є важливою не лише в практичному аспекті, але і для вивчення механізму розкриття оксиранового циклу під дією нуклеофільних реагентів. Відомі кількісні дані, що описують кінетику реакції α -окисей з карбоновими кислотами, є достатньо протирічними, крім того їх отримано в різних умовах.

Метою даної роботи є вивчення впливу будови і концентрації каталізатору на кінетичні характеристики реакції ЕХГ з бензойною кислотою.



В якості каталізатору вивчаємої реакції було обрано серію заміщених N,N-диметиланілінів, в яких при варіюванні замісників в бензольному ядрі, можна отримати широкий діапазон значень рK_a амінів (2-6).

Реакцію проводили в надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником при 60°C. Концентрація каталізатору варіювалась в межах 0,005-0,00125 моль/л. За ходом процесу слідували по зміні концентрації бензойної кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування.

На основі кінетичних досліджень реакції бензойної кислоти з ЕХГ визначено нульовий порядок за кислотою, причому для реакції в присутності диметиланіліну з рK_a менш ніж 3, нульовий порядок за кислотою встановлюється після 20%-го ступеню конверсії. Визначено, що порядок реакції за каталізатором близький до першого і знижується із зменшенням рK_a амінів. На основі отриманих даних для реакції запропоновано кінетичне рівняння швидкості. Встановлено, що реакція чутлива до зміни замісника в бензольному ядрі N,N-диметиланіліну: введення електродонорних замісників прискорює каталітичну реакцію бензойної кислоти з ЕХГ. Встановлено, що каталітичний ацидоліз має низьку чутливість до основності диметиланіліну.