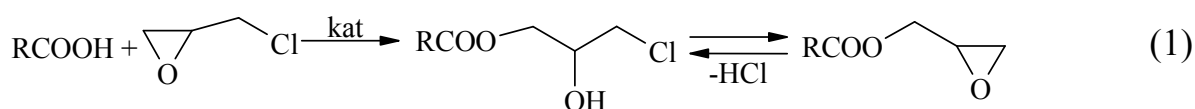


## КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕНИХ ОЦТОВИХ КИСЛОТ З ЕПІХЛОРГІДРИНОМ У ПРИСУТНОСТІ N, N-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ

*Козорезова О.І., Швед О.М., Усачов В.В., Пономарьов О.А.*

Донецький національний університет  
organica@dongu.donetsk.ua

Вже протягом декількох десятиліть не вгасає інтерес до реакції епіхлоргідрину з органічними кислотами з метою отримання оксіхлорпропільних похідних карбонових кислот, які є важливими проміжними продуктами для отримання поверхнево-активних речовин, антистатиків, охолоджувачів, антикорозійних покриттів та епоксидних матеріалів з рядом цінних властивостей. Окрім цього, вивчення закономірностей механізму та напрямку розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами уявляє собою актуальну задачу та є складовою частиною досліджень реакцій нуклеофільного заміщення:



Також виявляється важливим вивчити реакційну здатність різних карбонових кислот з метою встановлення впливу їхньої структури на швидкість (кінетику) і, можливо, механізм реакції.

У якості об'єкту дослідження була обрана реакція оцтової ( $pK_a=4,75$ ), триметилоцтової ( $pK_a=5,03$ ), ізомасляної ( $pK_a=4,85$ ), пропіонової ( $pK_a=4,87$ ), феноксіоцтової ( $pK_a=3,17$ ) та етоксіоцтової ( $pK_a=3,55$ ) кислот з епіхлоргідрином, який виступає і в якості реагенту, і в якості розчинника у присутності каталізатору N,N-диметиланіліну в інтервалі концентрацій 0,00125 - 0,005 М.

Метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей реакції оцтової кислоти та її похідних з епіхлоргідрином у середовищі останнього, встановлення впливу природи замісника в оцтовій кислоті та концентрації каталізатору на швидкість реакції (1). Вузловим моментом дослідження є встановлення порядку як реакції у цілому, так і за окремими компонентами.

Дослідження проводилися з використанням розведених розчинів карбонових кислот в епіхлоргідрині (0.200 М) для виключення процесу само асоціації при температурі 60<sup>0</sup>С. За протіканням реакції слідували за зменшенням кислотного реагенту методом кислотно-основного потенціометричного титрування.

З урахуванням надлишку епіхлоргідрину виявляється можливим оцінити порядок реакції за кислотою та за каталізатором. Розрахунки порядків реакції за реагентами та отримані експериментальні дані вказують на нульовий порядок реакції за кислотою та перший порядок за каталізатором.

Лінійна залежність у гаметовських координатах у випадку похідних оцтової кислоти з електроно-донорними замісниками показує, що із збільшенням кислотних властивостей –ОН реагенту швидкість реакції зменшується, а константа реакційної серії  $\rho_1^*$  при цьому має негативне значення.

У випадку електроно-акцепторних замісників в оцтовій кислоті також спостерігається лінійна залежність у координатах  $\lg k_{\text{сп}} - \sigma^*$ , а коефіцієнт  $\rho_2^*$  носить позитивний характер, який вказує на збільшення швидкості реакції із збільшенням кислотних властивостей карбонової кислоти.

Тобто, залежність Гамета для похідних оцтових кислот із вище зазначеними замісниками має V-подібний характер, що може вказувати на зміну швидкості визначаючої стадії при переході від електроно-донорної до електроно-акцепторної природи замісника в молекулі оцтової кислоти.