

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

МІЩЕНКО АННА ОЛЕКСАНДРІВНА

Допускається до захисту:  
завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії,  
д-р хім. наук, професор  
\_\_\_\_\_ Г.М. Розанцев  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 р.

2-МЕТИЛБЕНЗОЙНА КИСЛОТА ЯК ПРОТОНВМІСНИЙ НУКЛЕОФІЛ В  
РЕАКЦІЯХ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ

Спеціальність 102 Хімія  
Магістерська робота

Науковий керівник:  
Швед О.М., професор кафедри  
неорганічної, органічної  
та аналітичної хімії  
д-р хім. наук, професор

Оцінка: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_  
(бали за шкалою ЄКТС/за національною шкалою)  
Голова ЕК: \_\_\_\_\_  
(підпис)

Вінниця 2022

## АНОТАЦІЯ

**Міщенко А.О.** 2-метилбензойна кислота як протонвмісний нуклеофіл в реакціях розкриття оксиранового циклу. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2022. – 39 с.

Досліджено кінетичні закономірності ацидолізу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду в температурному інтервалі  $40 \div 70$  °C. Встановлено перший порядок реакції за каталізатором та нульовий порядок реакції за кислотою. Встановлено кінетичний закон реакції. Знайдено константи швидкості некаталітичної та каталітичної стадій реакції. Доведено ефективність тетрабутиламоній йодиду як каталізатора реакції. Визначено активаційні параметри реакції, які відповідають реакціям бімолекулярного нуклеофільного заміщення.

**Ключові слова:** 2-метилбензойна кислота, епіхлоргідрин, тетрабутиламоній хлорид, кінетика, порядок реакції  
Табл. 8. Рис.6. Бібліограф. 25

## SUMMARY

**Mishchenko A.** 2-Methylbenzoic acid as a proton-containing nucleophile in the reaction oxirane ring-opening. Specialty 102 "Chemistry". Donetsk National University named after Vasyl` Stus, Vinnytsya, 2022. – 39 p.

The kinetic regularities of epichlorohydrin acidolysis with 2-methylbenzoic acid in the presence of catalysts: tetrabutylammonium iodide in the temperature range  $40 \div 70$ °C were studied. The first order of the reaction on the catalyst and the zero order of the reaction on the acid were determined. The kinetic law of reaction is established. The rate constants of the noncatalytic and catalytic stages of reaction were calculated. The effectiveness of tetrabutylammonium iodide as a reaction

catalyst has been proven. The activation parameters of the reaction corresponding to the reactions of bimolecular nucleophilic substitution were determined.

**Key words:** 2-methylbenzoic acid, epichlorohydrin, tetrabutylammonium chloride, kinetics, order of reactions

Tabl. 8. Fig.6 . Bibliography 25 items.

## ЗМІСТ

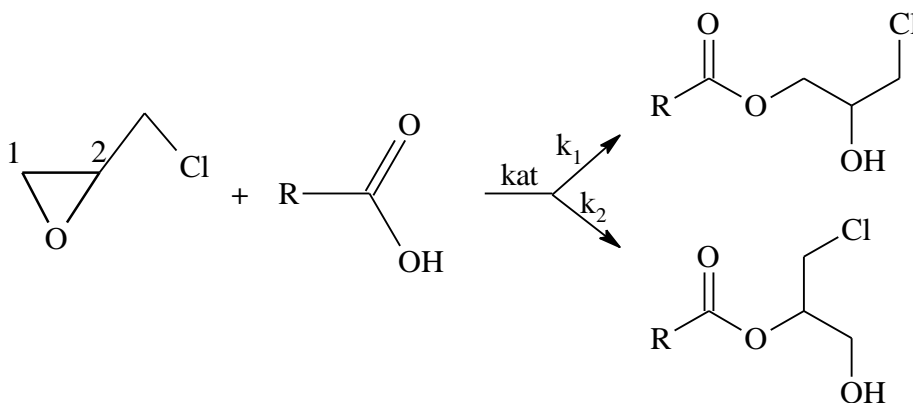
|  |     |
|--|-----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ<br>І ТЕРМІНІВ..... | 5   |
| ВСТУП .....  | 6   |
| РОЗДІЛ 1 .....   | 9   |
| ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....   | 9   |
| 1. Регіоселективність розкриття оксиранового циклу .....                   | 9   |
| 1.2 Четвертинні амонієві солі.....   | 11  |
| 1.2.1 Загальні відомості про четвертинні амонієві солі .....               | 11  |
| ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....   | 20  |
| 2.1. Очистка речовин .....   | 20  |
| 2.1.1. 2-метилбензойна (о-толуїлова) кислота .....                         | 20  |
| 2.2 Методика кінетичних вимірювань .....                                   | 20  |
| 2.3. Математична обробка результатів. ....                                 | 221 |
| 2.4. Техніка безпеки .....   | 26  |
| 2.3.1 Робота з епіхлоргідрином .....                                       | 26  |
| 2.3.2 Робота з орто-метилбензойною кислотою .....                          | 26  |
| 2.3.3 Робота з розчинами кислот та лугів .....                             | 26  |
| 2.4.4 Робота з тетрабутиламоній йодидом .....                              | 27  |
| 2.4.5 Робота з тетрагідрофураном .....                                     | 27  |
| РОЗДІЛ 3 .....   | 28  |
| ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ .....  | 28  |
| 3.1 Визначення порядку реакції за кислотним реагентом .....                | 28  |
| 3.2 Розрахунок констант швидкості .....                                    | 31  |
| 3.3 Розрахунок та аналіз активаційних параметрів .....                     | 33  |
| ВИСНОВКИ.....  | 36  |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ .....   | 37  |

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| $pK_a$             | показник кислотності кислоти |
| $k$                | константа швидкості реакції  |
| $b$                | концентрація каталізатора    |
| $s$                | концентрація субстрату       |
| $a$                | концентрація кислоти         |
| EXГ                | епіхлоргідрин                |
| ТГФ                | тетрагідрофуран              |
| Bu <sub>4</sub> NI | тетрабутиламоній йодид       |
| C                  | молярна концентрація         |
| T                  | температура                  |
| E <sub>a</sub>     | енергія активації            |
| A                  | передекспоненційний множник  |
| $\Delta H^\#$      | ентальпія активації          |
| $\Delta S^\#$      | ентропія активації           |
| $\Delta G^\#$      | енергія Гіббса активації     |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Реакції оксиранів (епоксидів) з протонівмісними нуклеофілами (карбонові кислоти, феноли, спирти), широко використовуються у синтезі епоксидних смол [1], композиційних матеріалів, пластифікаторів, фармацевтичних речовин [2,3,4]. Найбільший практичний інтерес мають асиметричні оксирани, які є синтонами у цілеспрямованому синтезі різноманітних продуктів. В практиці органічного синтезу широко використовується реакція епіхлоргідрину з карбовоними кислотами, зокрема ароматичними кислотами, які надають матеріалам на їх основі більш високу термо-, тепло-, хемостійкість.



**Метою дослідження** є вивчення кінетичних закономірностей реакції нуклеofilного розкриття циклу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою в умовах каталізу тетрабутиламоній йодидом у бінарному розчиннику ЕХГ-ТГФ.

**Завдання дослідження:**

- вивчити формальну кінетику реакції;
- визначити порядок реакції за кислотою та каталізатором у бінарному розчиннику ЕХГ-ТГФ;
- дослідити вплив температури на швидкість ацидолізу;
- визначити активаційні параметри реакції;
- встановити ефективність 2-метилбензойної кислоти як протонівмісного нуклеофіла;

- оцінити вплив полярності розчинника на швидкість реакції.

**Об'єктом дослідження** є протоновмісний нуклеофіл 2- метилбензойна кислота, каталізатор - тетрабутиламоній йодид, субстрат – епіхлоргідрин, який взято у значному надлишку. Дослідження проводилось в інтервалі температур  $40 \div 70$  °C у середовищі змішаного розчинника епіхлоргідрин : тетрагідрофуран у співвідношенні 1:1 (за об'ємом). Концентрація тетрабутиламоній йодиду варіювалася в діапазоні  $0,00125 \div 0,00500$  моль/л.

**Предметом дослідження** є каталітичний ацидоліз епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою у бінарному розчиннику ЕХГ-ТГФ.

**Методи дослідження:** кінетичні дослідження та математичне моделювання. Контроль за ходом реакції здійснювався рН-потенціометричним кислотно-основним титруванням кислотного реагенту. Обробку експериментальних даних здійснювали методами кореляційного аналізу та математичної статистики

**Апробація результатів дослідження** здійснена на міжнародних конференціях:

1. Evgeniia Bakhalova, Elena Shved, **Anna Mishchenko**, Liliia Lisova Effect of structure of benzoic acids on catalytic acidolysis of 2-(chloromethyl) oxyrane. *Open readings: March 15-18 Vilnius Lithuania. Vilnius University, 2022, P7-5, P. 400*
2. Марчук Л. С., **Міщенко А. О.**, Бахалова Є. А., Швед О. М. Ацидоліз хлорметилоксирану 3-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021) : зб. тез. доп. IV Міжнар. (XIV Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 23-25 березня 2021 р. Вінниця, 2021. С. 84*

**Структура роботи:** Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 21 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 36 сторінок.





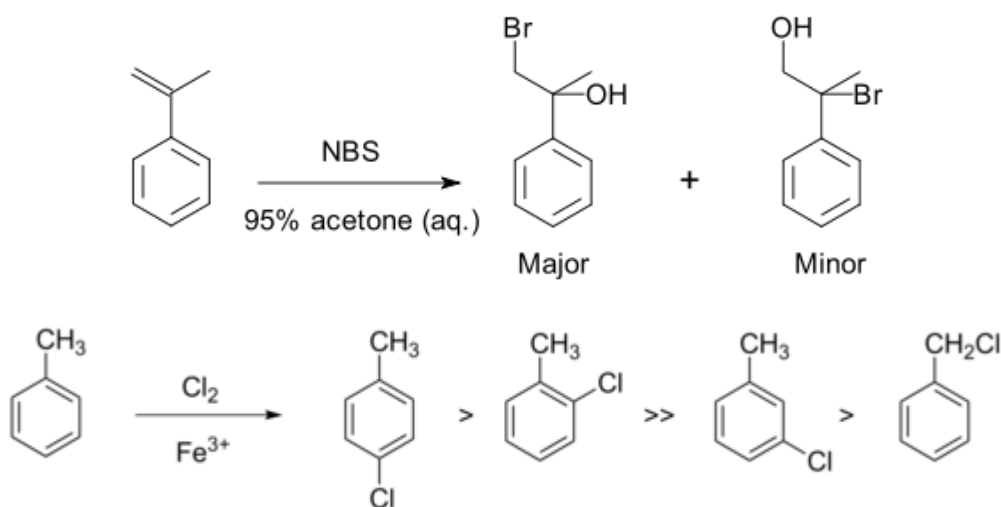
## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Регіоселективність розкриття оксиранового циклу

Регіоселективність — переважне (або вибіркове) утворення одного з кількох можливих продуктів у випадку, коли в реакції бере участь субстрат з кількома альтернативними реактивними центрами, та один напрямок утворення та розриву зв'язків переважає над іншими можливими напрямками.

Реакція є регіоселективною (100 %), якщо вона протікає вибірково тільки по одному положенню, і частково регіоселективною, якщо продукт реакції по одному положенню переважає над аналогом по іншому (мірою регіоселективності в цьому випадкові може бути співвідношення констант швидкостей обох хімічних потоків), наприклад:



Регіоселективна реакція веде до утворення переважно одного з можливих ізомерів поряд з меншими кількостями інших, наприклад, регіоселективне відщеплення за правилом Гофмана, переважне утворення одного з орто-, пара- чи мета-ізомерів у реакціях ароматичного заміщення (електрофільних, нуклеофільних, радикальних) [5].

Оксирани відіграють важливу роль в синтетичній хімії. Їх легка доступність і здатність реагувати з широким спектром нуклеофілів,

включаючи С-, N- та О-нуклеофіли, гідриди і галогеніди, робить оксирані цінними і універсальними субстратами в безлічі органічних перетворень.

Добре відомо, що умови реакції, які використовуються для розкриття циклу несиметричних оксиранів мають значний вплив на експериментально спостережувану регіоселективність (Схема 1). Проведення реакції в основному середовищі призведе до приєднання нуклеофіла до незаміщеного центра оксирану (схема 1;  $\beta$ -атака). І навпаки, в кислому середовищі, найбільш буде атакований найбільш заміщений центр оксирану (схема 1;  $\alpha$ -атака).

Простішими словами: в реакціях, що каталізуються основою, відбувається стерична взаємодія між нуклеофілом та оксираном в  $\beta$ -положення, тоді як регіоселективність у кислих умовах контролюється більш стабілізованим проміжним продуктом, подібним до карбкатиону в  $\alpha$ -положення.

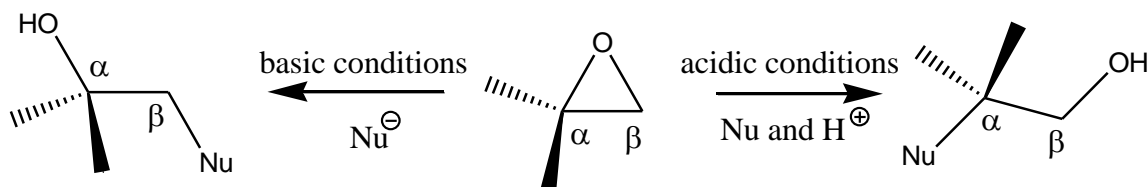


Схема 1. Регіоселективність реакцій розкриття оксиранового циклу при основних і кислих умовах.

Штам активації модель (ASM) у поєднанні з теорією молекулярних орбіталей Кона–Шема (KS-MO) та відповідний аналіз енергетичних розкладів (EDA) були використані для отримання кількісних даних розуміння факторів, що контролюють регіоселективність реакцій нуклеофільного заміщення. Цей методологічний підхід полегшує аналіз поверхні потенційної енергії і, що важливіше, бар'єр активації шляхом розкладання повної енергії системи на хімічно значущі і легко інтерпретовані

терміни, які виявляються цінними для розуміння реакційної здатності, в особливості, реакцій нуклеофільного заміщення.

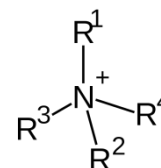
Аналіз штаму активації показав, що в основному середовищі регіоселективність справді викликана стеричними взаємодіями. Коли нуклеофіл атакує більш стерично обмежене  $\alpha$ -положення, то нуклеофіл зазнає значного стеричного відштовхування через метильні замісники оксирану. Це зменшує стабілізуючу енергію взаємодії і, отже, підвищує активацію бар'єру, тому приєднання відбувається в  $\beta$ -положення.

Зміни відбуваються в кислому середовищі. Наприклад, вода, яка виступає нуклеофілом, взаємодіє з оксираном набагато слабкіше, ніж гідроксид-аніон. Протонування оксирана послаблює обидва C–O зв'язки, але зв'язок C $\alpha$ –O завжди залишається слабший. Це означає, що в результаті отриманий карбокатион є більш заміщеним і, таким чином, більш стабілізований [6].

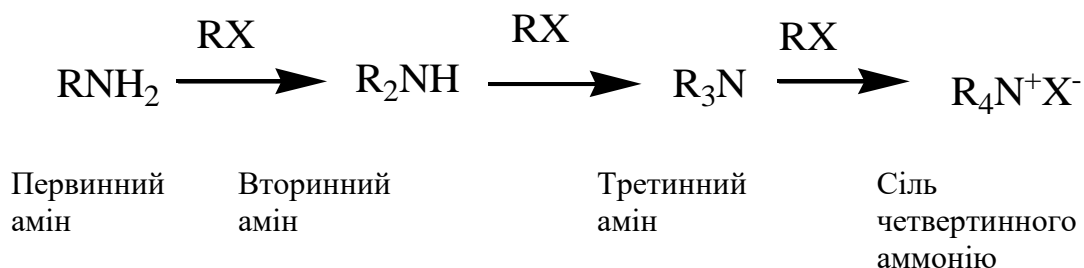
## 1.2 Четвертинні амонієві солі

### 1.2.1 Загальні відомості про четвертинні амонієві солі

Четвертинні солі амонію – похідні амонієвих сполук  $\text{NH}_4^+\text{Y}^-$ , в яких усі чотири атоми Н замінено вуглеводневими групами. Наприклад: тетраметиламоній бромід  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{Br}^-$ .



Аміни, подібно аміаку, можуть реагувати з алкілгалогенідами, при чому утворюються амін наступного, більш вищого класу. В цій реакції алкілгалогенід піддається реакції нуклеофільного заміщення, а амін, що має основні властивості, являється нуклеофільним реагентом (реакція Гофмана).



У даній реакції відбувається заміщення одного з атомів водню, що зв'язаний з азотом, на алкільну групу, тому така реакція часто називається алкілюванням амінів. Амін може бути аліфатичним або ароматичним, первинним, вторинним, третинним, зазвичай використовують алкілгалогеніди. Реакція не є селективною, тому важко зупинити її на якійсь стадії.

Солі четвертинного амонію утворюються на останній стадії реакції алкілювання по азоту. Вони мають формулу  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ . Чотири органічні групи ковалентно зв'язані з азотом, позитивний заряд іона урівноважений яким-небудь негативним іоном [7].

Четвертинні амонієві солі – кристали. Їх отримують головним чином алкелюванням (кватернізація) третинних амінів алкілгалогенідами. Швидкість реакції убуває в ряду: йодиди > броміди > хлориди і різко зростає при використанні біполярних апротонних розчинників, наприклад ДМСО, ДМФА. Алкелюючими агентами можуть бути також диалкілсульфати, ефіри арилсульфонових кислот та ін.

Для амінів характерна структурна ізомерія, а для амінів з різними радикалами існує оптична ізомерія.

При дослідженні четвертинних солей амонію часто використовують спектрофотометричний метод дослідження.

Поверхневоактивні четвертинні амонієві солі (ЧАС) поєднують в собі дезинфікуючі, змочуючі, піноутворюючі, антикорозійні властивості. Переваги четвертинних амонієвих солей перед існуючими дезинфікуючими препаратами (хлором, фенолом, гіпохлоритом натрію) полягають в тому, що

вони добре розчинні у воді, не мають запаху і навіть у великому розбавленні 1: 100000 проявляють антимікробну дію, будучи нешкідливим для організму людини. Розчини солей стійкі по відношенню до тепла, холоду, розчинів лугів і розбавлених кислот. Встановлено, що 10% водний розчин алкілдиметилбензиламоній хлориду за десять років зберігання не змінює своїх фізичних властивостей. Завдяки цим цінним фізико-хімічним і антимікробним властивостям, четвертинні амонієві сполуки широко використовуються в різних областях промисловості, сільського господарства і медицини. Їх застосовують на підприємствах харчової промисловості для стерилізації устаткування і тари, а також для стерилізації хірургічних інструментів, дезінфекції білизни в пральнях, дезінфекції водопровідної води, стерилізації посуду в їдальнях. У текстильній промисловості використовуються при отриманні волокна, обробці і фарбуванні тканин, в гірській промисловості. Дезінфікуючі очищуючі засоби на основі четвертинних амонієвих солей використовуються для знищення широкого спектру побутових мікроорганізмів. ЧАС, адсорбуючись на негативно зарядженій поверхні, виступають активним компонентом дезінфікуючого засобу і перешкоджають діяльності мікробів. Вони порушують проникність цитоплазматичної мембрани мікробних клітин, інгібують пов'язані з мембраною ферменти, безповоротно порушують функцію мікробної клітини. Поза сумнівом, існують як позитивні, так і негативні властивості цих сполук. До переваг катіонних ПАР необхідно віднести:

- високу субстантивність і здатність надавати м'якість штучним і синтетичним волокнам;
- здатність адсорбуватися не лише на негативно заряджених поверхнях, але і на будь-яких твердих поверхнях, навіть за наявності водних і газових бар'єрів;
- хорошу адгезію між поверхнею зразка і масляною фазою;

- більш високу здатність, що емульгує, по відношенню до мінеральних олій в порівнянні з аніонактивними речовинами з вуглецевим ланцюгом тієї ж довжини;
- порівняно висока антистатична дія.

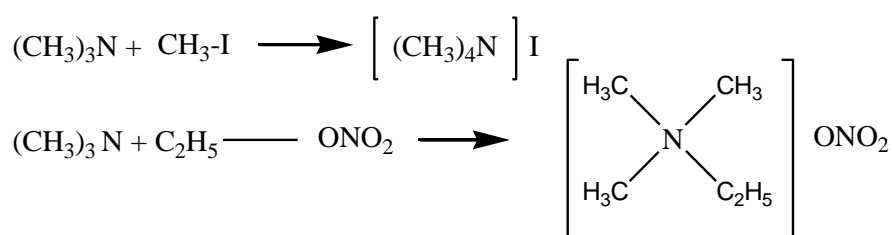
До негативних властивостей катіонних ПАР відносять:

- зміна кольору(пожовтіння) оброблюваного матеріалу;
- зниження світлостійкості і зміна відтінку барвника у оброблюваних волокон або тканин, що не спостерігається у аніонактивних речовин;
- несумісність з аніонактивними речовинами внаслідок утворення з'єднань, нерозчинних у воді (при надлишку одного із з'єднань осад розчиняється);
- Високу токсичність.

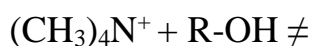
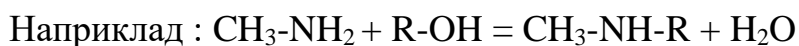
У медичній практиці застосовується 1 % водний розчин суміші алкілдиметилбензиламоній хлоридів (Rossal), який є четвертинною амонієвою сполукою, що має поверхневу активність. Чинить бактерицидну дію на грампозитивні і грамнегативні бактерії, у тому числі на стрептококи і стафілококи, стійкі до антибіотиків; діє також на деякі гриби роду *Candida* і віруси; неефективний відносно бактерійних спор і мікобактерій туберкульозу; має властивість, що дезодорує [8].

### 1.2.2. Хімічні властивості четвертинних амонієвих солей

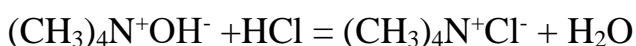
Третинні аміни приєднують галоїдні алкіли, найлегше йодистий, а також середні ефіри сильних мінеральних кислот, утворюючи з'єднання, що мають будову солей четвертинного амонію, наприклад:[9]



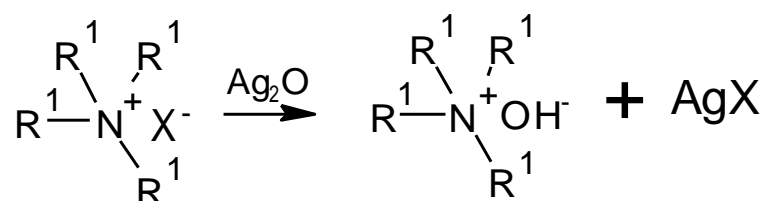
Якщо сіль первинного, вторинного або третинного аміна обробити гідроксил-іоном, то атом азота відщеплює протон і утворюється вільний амін. Іон четвертинного амонія не містить відщеплюючого протона і тому він не реагує з гідроксил іоном.



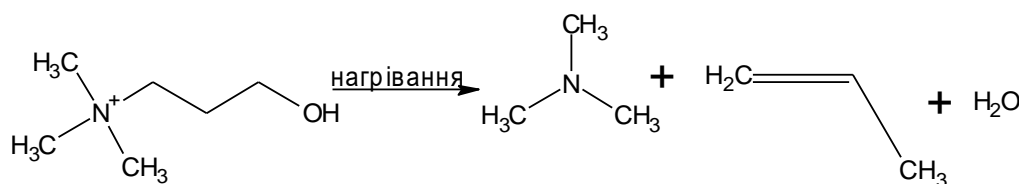
Четвертинні амонієві гідроксиди є такими ж сильними основами як і гідроксиди натрію і калію.



Коли розчин галогеніду четвертинного амонію обробляють оксидом срібла, то осідає осад галогеніду срібла.



При нагріванні гідроксиду четвертинного амонію до 125 °С або вище-сполука розкладається, даючи воду, третинний амін та алкен. Солі амонію при нагріванні розкладаються за правилом Гофмана. Наприклад:

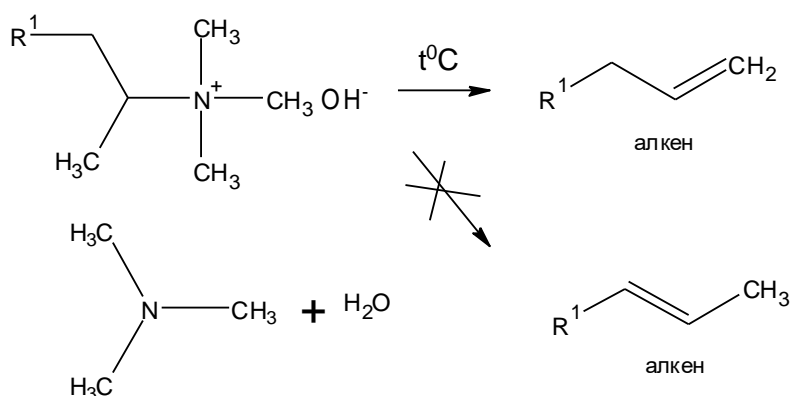


Ця реакція виявилася дуже корисною при дослідженні складних циклічних амінів, якими є, наприклад, багато природних алкалоїдів [10].

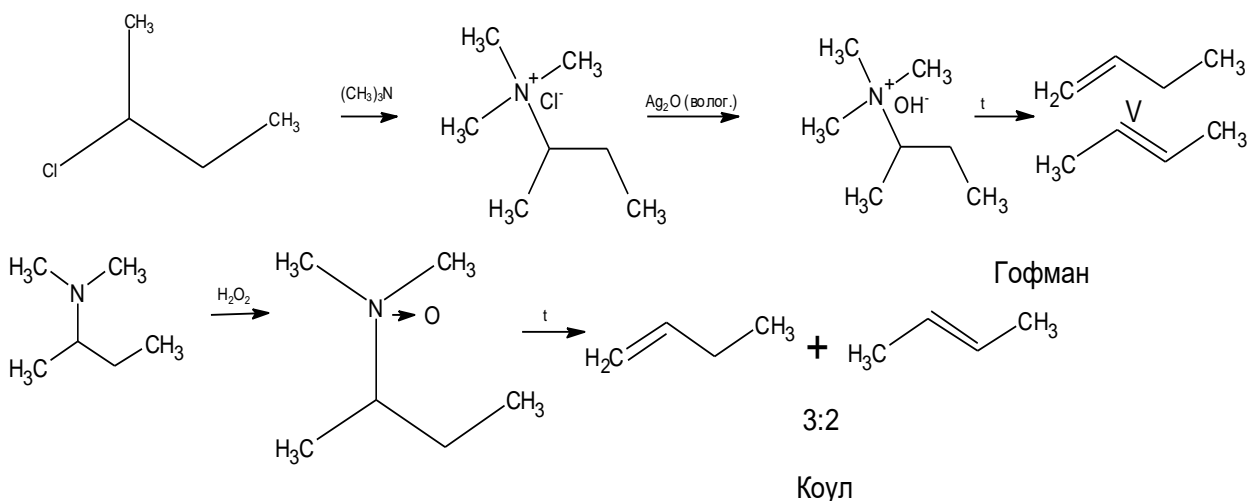
Аналогічному розпаду піддаються і солі амінів, що містять вищі і розгалужені алкільні радикали. Ця реакція відома як розщеплення по Гофману (1881г.). Реакція використовується для встановлення будови

природних азотистих основ – алкалоїдів. Розщеплення По Гофману є бімолекулярним нуклеофільним відщепленням ( $E_N2$ ).

Проте, на відміну від  $E_N2$  реакції алкілгалогенідів, які протікають згідно з правилом Зайцева з утворенням більш заміщених алкенів,  $E_N2$ -реакції четвертинних амонієвих основ протікають відповідно до правила Гофмана : якщо в реакції відщеплення можуть утворитися два алкена, то утворюється менш заміщений алкен.



Реакція перетворення амінів в алкени:

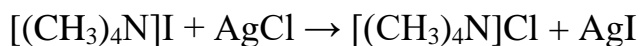


Утворення солей четвертинного амонію з подальшим елімінуванням за описаною схемою – дуже корисна реакція при визначенні структур деяких складних азотовмісних сполук. Елімінування здійснюється за радикалом, що утворює алкен з найменшою кількістю алкільних груп, при подвійному зв'язку [11].

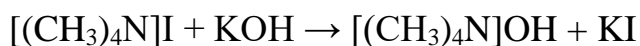


Всі солі амонію добре розчинні у воді, крім метаванадата амонію  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  і триметаванадата амонію  $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{O}_9$  і повністю дисоціюють у водному розчині. Солі амонію виявляють загальні властивості солей. При дії на них лугу виділяється газоподібний аміак. Всі солі амонію при нагріванні розкладаються.

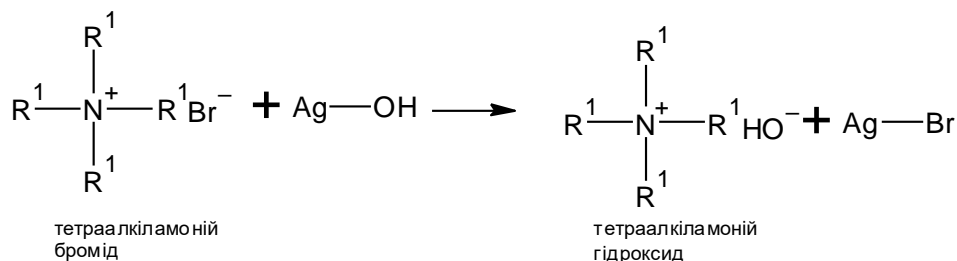
Ці солі розчинні у воді, на лакмус нейтральні, сильно дисоційовані електролітично у водних розчинах і легко вступають в реакції обмінного розкладання з іншими солями, наприклад:



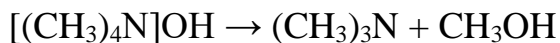
При нагріванні ці солі розпадаються на третинний амін і галоїдний алкіл (або ефір мінеральної кислоти). Додаванням до розчинів цих солей їдкого лугу не можна виділити відповідну основу внаслідок оборотної реакції:



Шляхом обміну бромідів і йодидів з  $\text{AgOH}$  і сульфатів з  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  можна отримати гідроксиди тетраалкіламонію - дуже сильні основи:



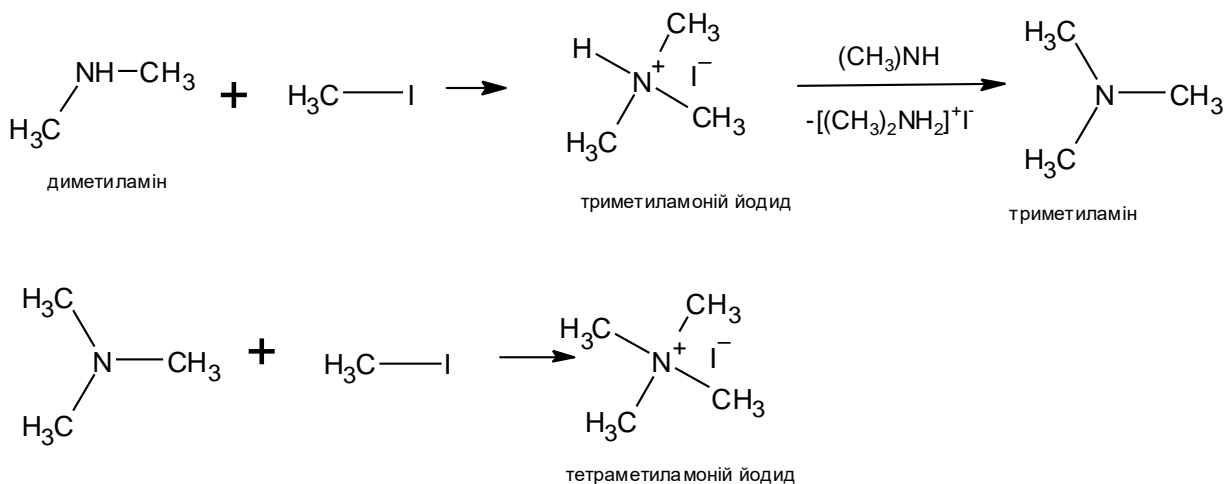
Навпаки, при дії водного окислу срібла на йодисту сіль осідає нерозчинне йодисте срібло, а у водному розчині залишається вільна чотиризаміщена амонієва основа. Гідроокис тетраметиламонію обережним випарюванням у вакуумі може бути отримана у вигляді білої твердої речовини, схожої на їдкі луги. Кристалогідрат  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  плавиться при  $62-63^\circ\text{C}$ . на Відміну від одно-, двох- і тризаміщених амонієвих основ, тетраалкіламонієві олі мають надзвичайно сильні основні властивості, наближаючись в цьому відношенні до їдких лугів. Ці основи нестійкі до нагрівання. Гідроокис тетраметиламонію при нагріванні розкладається на триметиламін і метиловий спирт :[12]



Аміни завдяки неподіленій електронній парі атома азоту є нуклеофілами. Тому вони здатні взаємодіяти з речовинами і реагентами, що мають електрофільні властивості, такими як катіони металів, що мають вакантні d-орбіталі, кислоти Люїса, а також з різними C-, O-, N -, галоген- і S-електрофілами.

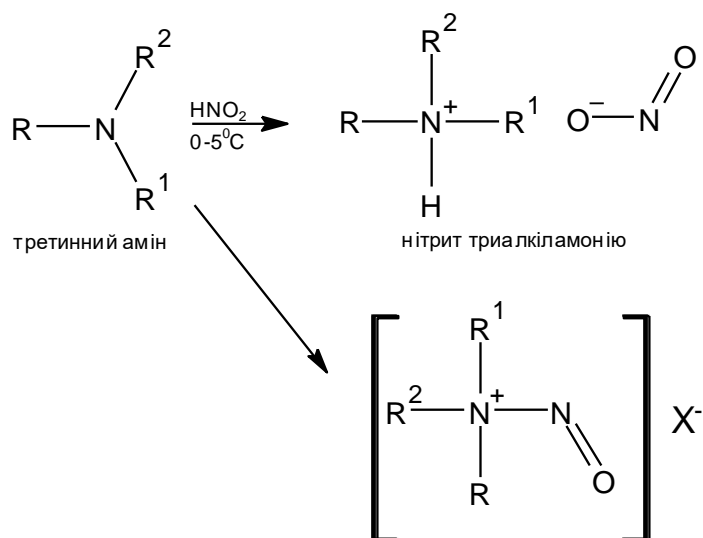
Взаємодія амінів з C-електрофілами:

1) Реакція алкелювання



Взаємодія амінів з N-електрофілами з утворенням ЧАС

1) Взаємодія третинних амінів з азотистою кислотою:



Гідроксиди тетраалкіламонію розчинні як у воді так і в органічних розчинниках. Це дозволяє використати їх в якості основ в реакціях, що

протікають в неводних середовищах і у воді (замість NaOH, KOH та ін.). Вони також використовуються як каталізatori і аналітичні реагенти. Четвертинні амонійні солі, що містять довгі алкільні радикали мають здатність розчинятися в органічних розчинниках. При цьому вони захоплюють з водної фази аніон (нуклеофіл). Тому їх використовують як каталізatori міжфазного перенесення нуклеофілів (з води в органіку). Цей метод знайшов широке препаративне застосування для проведення реакцій нуклеофільного заміщення [13].

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1. Очистка речовин

##### 2.1.1. 2-метилбензойна (о-толуїлова) кислота

Кислота має формулу  $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ . У чистому вигляді являє собою білі стружкоподібні кристали, які добре розчиняються в органічних розчинниках.

Очищують о-метилбензойну кислоту шляхом перекристалізації з води з активованим вугіллям. На 1 г речовини беруть 5 мл води. Температура плавлення  $T_{\text{пл}}=104\text{-}105^\circ\text{C}$  (літ.  $111,7^\circ\text{C}$ ) [14, 15].

##### 1.1.1. Тетрабутиламоній йодид

Тетрабутиламоній йодид добре розчинюється в бутанолі, воді, метанолі, етанолі, є малорозчинним в хлороформі. Очистку проводять перекристалізацією з бензолу (на 1 г речовини беруть 1 мл розчинника), промивають двічі диетиловим ефіром і сушать на повітрі.  $T_{\text{пл}}=147^\circ\text{C}$  (літ.  $147^\circ\text{C}$ ) [16, 17].

##### 1.1.2. Епіхлоргідрин

Технічний ЕХГ кипить в інтервалі  $112\text{-}118^\circ\text{C}$ , має жовте забарвлення. Для очистки технічний ЕХГ висушують над сульфатом натрію протягом 20 годин. Потім ЕХГ переганяють, відбираючи фракцію з  $T_{\text{кип}}=116,5\text{-}117^\circ\text{C}$  (літ.  $117^\circ\text{C}$ ). Вихід – 70%. [18].

#### 2.2 Методика кінетичних вимірювань

Розчини 2-метилбензойної кислоти та тетрабутиламоній йодиду готують за точно розрахованою наважкою. У якості розчинника використовують бінарний розчинник ЕХГ:ТГФ (1:1 за об'ємом). Точну концентрацію кислоти

встановлюють методом потенціометричного кислотно-основного титрування 0,1 М розчином NaOH.

В один з відростків пробірки Оствальда поміщують 2 мл розчину о-метилбензойної кислоти в бінарному розчиннику ЕХГ і ТГФ (1:1), в інший – 1 мл розчину каталізатору певної концентрації в тому ж розчиннику. Колбу поміщають у термостат при зазначеній температурі на 5-10 хв, після чого розчини швидко перемішують і знову поміщають колбу в термостат. За початковий момент реакції приймають час перемішування розчинів.

Через заданий час реакцію припиняють, додаючи в реакційну колбу 10 мл суміші ізопропіловий спирт : вода (об'ємне співвідношення 1:1), яка попередньо охолоджується до температури  $0 \div 5$  °С, при швидкому перемішуванні (такий метод називається «метод розведення і охолодження»). Вміст реакційної колби невеликими порціями дистильованої води кількісно переносять в комірку для титрування, яке здійснюють 0,1 М розчином гідроксиду натрію потенціометричним методом. За результатами титрування встановлюють кількість карбонової кислоти, що не вступила реакцію. Поточну концентрацію карбонової кислоти обчислюють за формулою:

$$\alpha = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{V_{проби}} \quad (2.1)$$

де  $V_{NaOH}$  – кількість лугу, що витрачена на титрування проби, мл;

$C_{NaOH}$  – концентрація розчину лугу, моль/л;

$V_{проби}$  – об'єм проби (3 мл).

З отриманих даних обчислюють ступінь проходження реакції, константу швидкості реакції.

### 2.3. Математична обробка результатів.

Розрахунок спостережуваних констант швидкості проводили за формулами [19] з урахуванням значного надлишку ЕХГ:

$$k_0 = \frac{x}{st} \quad (2.2)$$

$$k_1 = \frac{1}{st} \cdot \ln \frac{a}{a-x}, \quad (2.3)$$

де  $k_0$  – константа швидкості реакції першого порядку,  $\text{с}^{-1}$ ;

$k_1$  – константа швидкості реакції другого порядку,  $\text{л/моль} \cdot \text{с}$ ;

$a$  – вихідна концентрація кислот,  $\text{моль/л}$ ;

$x$  – концентрація кислоти, що прореагувала,  $\text{моль/л}$ ;

$s$  – вихідна концентрація ЕХГ,  $\text{моль/л}$ ;

$t$  – час перебігу реакції,  $\text{с}$ .

$$k_{\text{сп}} = k_{\text{н}} + k_{\text{к}}b \quad (2.4)$$

$k_{\text{сп}}$  – спостережувана константа швидкості реакції (1);

$k_{\text{н}}$  – некаталітична константа швидкості;

$k_{\text{к}}$  – каталітична константа швидкості;

$b$  – концентрація  $\text{Bu}_4\text{NI}$ ,  $\text{моль/л}$ ;

Для обчислення похибок використовували формулу:

$$\Delta k = (k_{\text{сер}} - k_i) \quad (2.5)$$

Для статистичної оцінки констант швидкості реакції:

$$k = k_{\text{сер}} \pm \sqrt{\frac{\sum (k_{\text{сер}} - k_i)^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (2.6)$$

де  $k_{\text{сер}}$  – середня константа швидкості,

$k_i$  –  $i$ -те значення константи,

$n$  – кількість дослідів.

Енергію активації було розраховано за рівнянням Арреніуса та Ейрінга

$$E_a = \frac{R(T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2.7)$$

де  $E_a$  – енергія активації, Дж/моль;

$k_1$  та  $k_2$  – константи швидкості при температурах  $T_1$  та  $T_2$ ;

$R$  – універсальна газова стала, Дж/моль·К.

$$\lg \left( \frac{k_{\text{кат}}}{T} \right) = A + B_T \cdot \frac{1000}{T} \quad (2.8)$$

де

$$A = \lg \left( \frac{k_b}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R} \quad (2.9)$$

$$B_T = -\frac{\Delta H^\ddagger}{2,3R} \quad (2.10)$$

Ентальпію активації розраховують за формулою

$$\Delta H_T^\ddagger = E_a - nRT \quad (2.11)$$

Розрахунок ентропії активації проводять за формулою

$$\Delta S_T^\ddagger = R \cdot \left( \ln A - \ln T - n \frac{k_b}{h} \right) \quad (2.12)$$

Математичні розрахунки проводились за допомогою комп'ютерних програм Excel та OriginPro 8.

Результати кінетичних досліджень реакції 2-метилбензойної кислоти з хлорметилоксираном в присутності тетрабутиламоній йодиду при різних вихідних концентраціях каталізатора наведені в таблицях 2.1-2.3.

Таблиця 2.1 – Кінетика реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a = 0,03$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6.39$  моль/л) у розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b = 0,00125 \div 0,00500$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$

| $t, \text{хв}$   | $B_{\text{ухід}}, \%$ | $k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $k_I \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$ | $t, \text{хв}$   | $B_{\text{ухід}}, \%$ | $k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $k_I \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$ |
|------------------|-----------------------|---------------------------------|--|------------------|-----------------------|---------------------------------|--|
| <b>0,00500</b>   |                       |                                 |  | <b>0,00375</b>   |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
| $k_{\text{сер}}$ |                       |                                 |  | $k_{\text{сер}}$ |                       |                                 |  |
| <b>0,00250</b>   |                       |                                 |  | <b>0,00125</b>   |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
|                  |                       |                                 |  |                  |                       |                                 |  |
| $k_{\text{сер}}$ |                       |                                 |  | $k_{\text{сер}}$ |                       |                                 |  |



Таблиця 2.2 – Кінетика реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a = 0,03$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6.39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b = 0,00500$  моль/л)

| $t, \text{хв}$   | $\text{Вихід, \%}$ | $k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $k_I \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$ | $t, \text{хв}$   | $\text{Вихід, \%}$ | $k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $k_I \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$ |
|------------------|--------------------|---------------------------------|--|------------------|--------------------|---------------------------------|--|
| <b>T=40°C</b>    |                    |                                 |  | <b>T=50°C</b>    |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |                  |                    |                                 |  |
| $k_{\text{сер}}$ |                    |                                 |  | $k_{\text{сер}}$ |                    |                                 |  |

Таблиця 2.3 – Кінетика реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a = 0,03$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6.39$  моль/л) у розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b = 0,00500$  моль/л) при 70°C

| $t, \text{хв}$   | $\text{Вихід, \%}$ | $k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $k_I \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$ |
|------------------|--------------------|---------------------------------|--|
|                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |
|                  |                    |                                 |  |
| $k_{\text{сер}}$ |                    |                                 |  |

## **2.4. Техніка безпеки**

Деякі речовини небезпечно впливають на організм людини при неправильному використанні. Тому важливою частиною роботи з цими реактивами в лабораторії є виконання правил техніки безпеки.

### **2.3.1 Робота з епіхлоргідрином**

Володіє дратівливою і алергічних дією. У дослідях на тваринах вибірково вражає нирки. Проникає через шкіру. Епіхлоргідрин є високотоксичним і вогнебезпечних з'єднанням. Пари епіхлоргідріна при вдиханні навіть невеликих концентрацій викликають нудоту, запаморочення і слезотечу, а при тривалому впливі призводять до більш тяжких наслідків (нерідко виникають сильні набряки легенів). Епіхлоргідрин при попаданні на шкіру і тривалому контакті викликає дерматити, аж до поверхневих некрозів. Всі роботи з епіхлоргідрином необхідно проводити в гумових рукавичках, гумовому фартусі під витяжною шафою, а при сильній загазованості його парами - в протигазі марки А. При попаданні рідкого епіхлоргідрину на шкіру його слід негайно змити теплою водою з милом [20,21].

### **2.3.2 Робота з орто-метилбензойною кислотою**

Пари слабкої концентрації (до 5 мг/кг) не є небезпечними, в більшій концентрації токсично діє на нирки і печінку. Робота з даною речовиною проводиться у витяжній шафі, в гумових рукавицях.

### **2.3.3 Робота з розчинами кислот та лугів**

При попаданні розчину кислоти чи лугу на шкіру уражену ділянку шкіри промивають водою, потім – розчином соди у випадку попадання кислот чи борної кислоти у випадку лугів. Роботи проводяться у гумових рукавичках [22].

#### **2.4.4 Робота з тетрабутиламоній йодидом**

Незважаючи на те, що такі речовини не токсичні, вони здатна викликати алергію і подразнення. З цієї причини персоналу, який виконує роботу з даними хімічним реактивом, слід надягати захисний одяг, маску, окуляри і рукавички. Якщо такі солі потрапляють на слизові, необхідно відразу ж промити їх великим обсягом проточної води.

#### **2.4.5 Робота з тетрагідрофураном**

Тетрагідрофуран має подразнює слизові оболонки та викликає ураження печінки та нирок. Здатен проникати крізь шкіру. Роботи з ТГФ проводяться у витяжній шафі в гумових рукавичках [23].

## РОЗДІЛ 3

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

## 3.1 Визначення порядку реакції за кислотним реагентом

В ході експерименту були отриманні дані дослідження реакційних систем «2-метилбензойна кислота – ЕХГ-ТГФ – тетрабутиламоній йодид» які представлені в таблицях 2.1-2.3.

З літературних джерел відомо, що досліджувана реакція має перший порядок за епіхлоргідрином. Порядок за кислотним реагентом залежить від багатьох факторів, зокрема від природи речовин, які вступають в реакцію.

На основі експериментальних досліджень побудовані графічні залежності в координатах: ступінь конверсії бензойних кислот ( $a-x$ , М) від часу ( $t$ , хв), які мають прямолінійний характер (рис.3.1-3.2), що вказує на



Рис 3.1 Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ( $s = 6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b$ ,  $\blacklozenge$  -  $0,005$  моль/л,  $\Delta$  -  $0,0025$  моль/л,  $\blacksquare$  -  $0,00125$  моль/л,  $\bullet$  -  $0,00375$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$  в координатах ( $a - x$ ) від часу  $t$ .

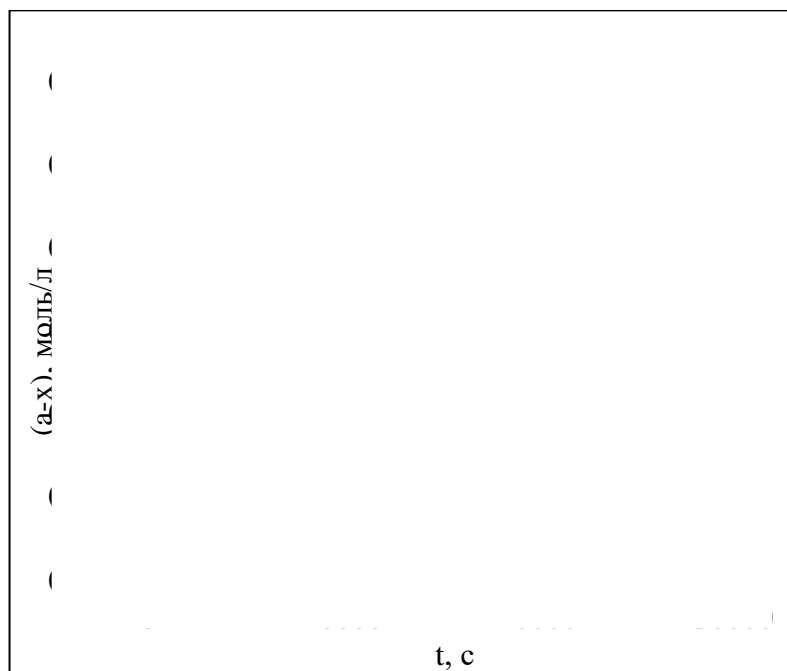


Рис 3.2. Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ( $s = 6.39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b = 0,00500$  моль/л) при  $\blacklozenge$  - 40,  $\Delta$  - 50,  $\blacksquare$  - 60,  $\times$  - 70°C в координатах ( $a - x$ ) від часу  $t$ .

нульовий порядок реакції за кислотою. Це дало змогу розрахувати спостережувані константи швидкості ( $k_{\text{сп,експ}}$ ). Середні значення спостережуваних констант швидкості реакції при різних концентраціях каталізатору, різних температурах та значення похибок у розрахунку констант наведені в табл. 3.1.-3.2.

За допомогою програми KINET методом математичного моделювання порядку реакції побудовано графік (рис.3.3) та оцінено розраховані константи швидкості реакції ( $k_{\text{сп,опт}}$ ), які відповідають першому порядку реакції і нульовому порядку реакції за кислотою (див. табл. 3.1-3.2). Різниця між оптимізованими та спостережуваними константами швидкості знаходиться в межах похибки.

Таблиця 3.1 – Спостережувані (експериментальні та оптимізовані) константи швидкості реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b$ , моль/л),  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

| $b$ , моль/л | $k_{\text{сп,експ}} \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{сп,опт}} \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$ |
|--------------|---|--|
|              |   |  |
|              |   |  |
|              |   |  |
|              |   |  |

Таблиця 3.2 – Спостережувані (експериментальні та оптимізовані) константи швидкості реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b= 0,005$  моль/л), при різних температурах ( $T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ )

| $T$ , $^{\circ}\text{C}$ | $k_{\text{сп,експ}} \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$ | $k_{\text{сп,опт}} \cdot 10^6, \text{ c}^{-1}$ |
|--------------------------|---|--|
|                          |   |  |
|                          |   |  |
|                          |   |  |

### 3.2 Розрахунок констант швидкості реакції

Виходячи з того, що реакція має нульовий порядок за кислотним реагентом, були розраховані спостережувані константи реакції та побудовано графічна залежність спостережуваних констант реакції від концентрації каталізатора (рис. 3.3). Отримана лінійна залежність, яка відповідає першому порядку реакції за каталізатором.

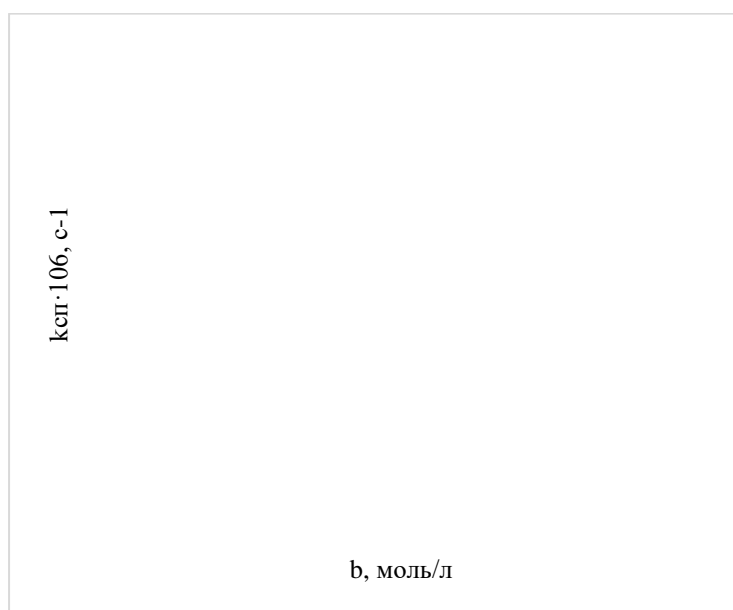


Рис. 3.3 Залежність спостережуваних констант швидкості ( $k_{сп}, c^{-1}$ ) реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1 об.) від концентрації каталізатору тетрабутиламоній йодиду ( $b$ , моль/л),  $60^{\circ}\text{C}$ .

Виходячи із встановлених порядків реакції – нульовий за кислотним реагентом і перший за каталізатором, за формулою (2.4) були розраховані константи швидкості каталітичної і некаталітичної стадій реакції (табл.3.3). Некаталітичні константи ( $k_{некат} \approx 10^{-7}$ ) на 3 порядки менші, ніж каталітичні, це дозволяє сказати що тетрабутиламоній йодид є ефективним каталізатором процесу розкриття оксиранового циклу під дією протонвмісного реагента.

Таблиця 3.3 – Спостережувані ( $k_{cn.}$ ), каталітичні ( $k_k$ ) та некаталітичні ( $k_n$ ) константи швидкості реакції бензойних кислот ( $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s = 6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b$ , моль/л), 60 °С.

| R в R-<br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH | $b$ ,<br>моль/л | pKa | $\sigma$ | $k_{cn} \cdot 10^6, c^{-1}$ | $k_k \cdot 10^4$ ,<br>л/моль·с | $k_n \cdot 10^7, c^{-1}$ | r |
|--|-----------------|-----|----------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------|---|
| 2-CH <sub>3</sub>                            |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
| 3-CH <sub>3</sub><br>[24]                    |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
| H<br>[25]                                    |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |
|  |                 |     |          |                             |                                |                          |   |

Порівняльна оцінка реакційної здатності бензойних кислот з епіхлоргідрином в присутності тетрабутиламоній йодиду проведена за рівнянням Бренстеда (3.1), виходячи з кислотних властивостей (pKa) реагента та за рівнянням Гаммета (3.2), виходячи з впливу замісника ( $\sigma$ ).

$$\lg k_{cat} = (2,9 \pm 0,7) + (-0,5 \pm 0,5)pKa \quad (3.1)$$

$$(r=0,947; N=3)$$

$$\lg k_{cat} = \lg k_o + \rho \sigma \quad \text{одержана незадовільна кореляція (3.2)}$$

Співставлення одержаних даних та результатів попередніх досліджень дало змогу довести, що найбільшу реакційну здатність мають бензойні кислоти з найвищим стеричним фактором, хоча реакція має досить низьку чутливість до структури кислоти. Збільшення кислотних властивостей реагента є сприятливим чинником для перебігу реакції.



### 3.3 Розрахунок та аналіз активаційних параметрів

Для встановлення активаційних параметрів реакції, які надають певну інформацію стосовно механізму реакції, було досліджено вплив температури на перебіг реакції. Показано, що підвищення температури прискорює реакцію (див.табл. 2.1-2.3). Співставлення  $\ln k_{кат}$  чи  $\lg(k_{кат}/T)$  від зворотної температури за рівняннями Арреніуса (рис. 3.4) і Ейринга (рис. 3.5),

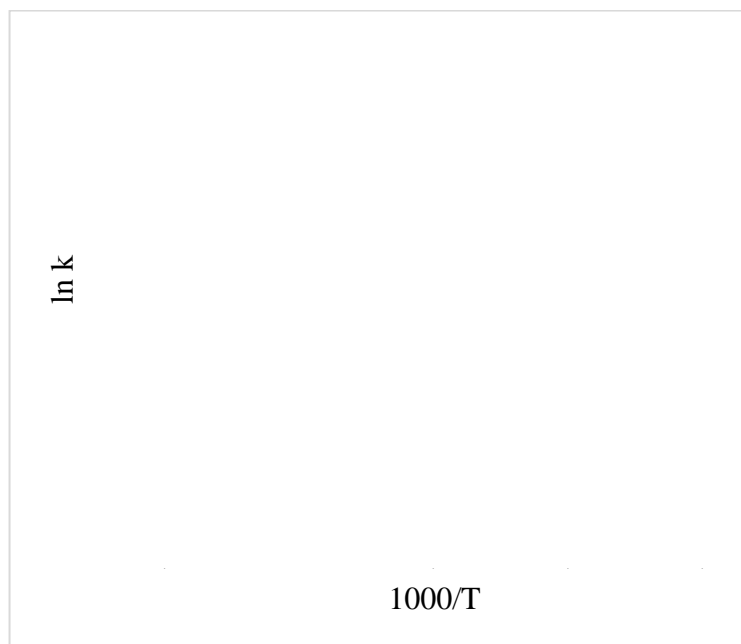


Рис 3.4 – Залежність логарифму каталітичних констант ( $\ln k_{кат}$ ) від зворотної температури ( $1000/T$ ) в реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) в бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1 об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b$ , моль/л).

відповідно показує прямолінійну залежність та дозволяє розраховувати активаційні параметри реакції за формулами (2.6-2.11).

Обробка графічної залежності логарифм у каталітичних констант ( $\ln k_{кат}$ ) від зворотної температури ( $1000/T$ ) дозволила розраховувати експериментальну енергію активації реакції ( $E_a$ ). Залежність  $\lg(k_{кат}/T)$  від зворотної температури ( $1000/T$ ) дало змогу отримати значення параметрів А та  $B_T$  та за формулами (2.8-2.9) розраховувати ентальпію та ентропію активації реакції.

Розраховані значення активаційних параметрів реакції (табл.3.4)

- $\epsilon$   
lgk/T

- $\eta$

- $\xi$

1000/T

Рисунок 3.6 – Залежність  $\lg(k_{\text{кат}}/T)$  від зворотної температури (1000/T) в реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) в бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1 об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b$ , моль/л).

відповідають процесам, що здійснюються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N2$ .

Таблиця 3.4. – Активаційні параметри реакції 2-метилбензойної кислоти ( $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s=6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b=0,005$  моль/л).

| $T$ ,<br>$^{\circ}\text{C}$ | $k_{\text{к}} \cdot 10^4$ ,<br>л/моль·с | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $A$ | $B_T$ | $\Delta H^{\#}_T$ ,<br>кДж/моль | $-S^{\#}_T$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G^{\#}_T$ ,<br>кДж/моль |
|-----------------------------|---|---------------------|-----|-------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 40                          |   |                     |     |       |                                 |                            |                                 |
| 50                          |   |                     |     |       |                                 |                            |                                 |
| 60                          |   |                     |     |       |                                 |                            |                                 |
| 70                          |   |                     |     |       |                                 |                            |                                 |

Активаційні параметри реакції епіхлоргідрину з 2-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1 за об.) є співставними з аналогічними параметрами реакції ацидолізу ЕХГ такими ароматичними кислотами, як бензойна і 3-метилбензойна (табл.. 3.5).

Таблиця 3.5. – Активаційні параметри реакції бензойних кислот ( $R-C_6H_4COOH$ ,  $a=0,300$  моль/л) з ЕХГ ( $s=6,39$  моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в співвідношенні 1:1 (об.) в присутності тетрабутиламоній йодиду ( $b=0,005$  моль/л).

| R в R-<br>$C_6H_4COOH$ | pKa | $\sigma$ | $E_a$ ,<br>кДж/моль | $\Delta H^\#_T$ ,<br>кДж/моль | $-S^\#_T$ ,<br>Дж/моль·К |
|------------------------|-----|----------|---------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 2-CH <sub>3</sub>      |     |          |                     |                               |                          |
| H [25]                 |     |          |                     |                               |                          |
| 3-CH <sub>3</sub> [24] |     |          |                     |                               |                          |

Порівняння даних табл.. 3.5 показує, що кислотні властивості та стеричні фактори реагенту не суттєво впливають на активаційні параметри реакції.

## ВИСНОВКИ

За результатами дослідження каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ встановлені кінетичні закономірності перебігу реакції, оцінена ефективність 2-метилбензойної кислоти як протонівмісного реагента:

1. Встановлено нульовий порядок реакції за 2-метилбензойною кислотою, перший порядок реакції за тетрабутиламоній йодидом та кінетичний закон реакції у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ.
2. Визначено, що тетрабутиламоній йодиду є ефективним каталізатором реакції.
3. Показано, що збільшення температури пришвидшує реакцію. Розраховано активаційні параметри реакції (енергію активації, ентропію та ентальпію активації), які відповідають процесам, що здійснюються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення  $S_N2$ .
4. Доведено, що 2-метилбензойна кислота виявляє високу реакційну здатність як протонівмісний реагент у реакції розкриття циклу оксирану.
5. Визначено, що у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ, полярність якого нижча, ніж ЕХГ, ацидоліз епіхлоргідрину при каталізі солями тетраалкіламонію відбувається швидше, що відповідає закономірностям  $S_N2$  процесів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Sprenger S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles. *Polymer*, 2013. V. 54. N 18. P. 4790 – 4797.
2. Herzberger J., Niederer K., Pohlitz H., et al. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation. *Chemical Reviews*. 2016. Vol.116, No 4. P.2170-2243.
- 3 Bagheri R, Marouf BT, Pearson RA. *J Macromol Sci Part C Polym Rev* 2009;49: 201e25
- 4 Fraile, J. M.; Garcia, N.; Herrerias, C. I.; Mayoral, J. A. *Catalysis Today*, 2011, 173, 15.
5. Глосарій термінів з хімії. уклад. Й. Опейда, О. Швайка ; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк: Вебер, 2008. 738 с. ISBN 978-966-335-206-0.
6. Thomas Hansen, Pascal Vermeeren, Anissa Haim, Maarten J. H. van Dorp, Jeroen D. C. Codée F. Matthias Bickelhaupt, and Trevor A. Hamlin. Regioselectivity of Epoxide Ring-Openings via SN2 Reactions Under Basic and Acidic Conditions. *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 3822–3828
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 541 с.
8. Егорова И. Ю. Получение алкильных ароматических производных четвертичного аммония. *Вестник ТвГУ. Серия "Химия"*. Тверь, 2012. Вып. 13. С. 71-75.
9. Грандберг И.И. *Органическая химия*. Дрофа, 2003 С. 215-226.
10. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс Химической кинетики (гомогенные реакции). Москва: Высшая школа, 1969 с. 420.
11. Рубцов М. В., Байчиков А. Г., Синтетические химико-фармацевтические препараты. Москва: Медицина, 1971. с. 290.
12. Глинка Н. Л. Общая химия. 30-е изд. Москва: Интеграл-Пресс, 2003, 727 с.

- 
13. Кульский Л. А. Катионоактивные вещества Аммониевые четвертичные основания. Киев: Наукова думка, 1980. 165 с.
  14. Практикум з органічної хімії: навчальний посібник, уклад. О. М. Швед, Н. С. Ситник, Є. А. Бахалова. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. 64 с.
  15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского и др. М.–Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
  16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 541с.
  17. Вольский К.П., Хвостов И.В. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в полярографии. М.: НИИТЭхим, 1975. 8 с.
  18. Гольдберг М.М. Ермолаева Т.А., Лившиц М.Л., Лубман А.М., Рассудова Н.С., Сергеева З.И., Фартунин В.И. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов / Под ред. М.М.Гольдберга.. — М.: Химия, 1978. 512 с.
  19. Е.Н. Еремин. Основы химической кинетики. Москва: Высшая школа. 1976. 375 с.
  20. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей : в 3 т. под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Львов: Химия, 1976. Т. 1 : Органические вещества. 592 с.
  21. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: учебное пособие для техникумов: 3-е изд., перераб. и доп. Львов: Химия, 1982. 328 с.
  22. Вредные вещества в промышленности, под ред. Л.В. Лазарева. Ленинград: Госхимиздат, 1954. 810 с.
  23. Справочник химика, под ред. Б.П. Никольского и др. Москва: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.

- 
24. Бахалова Є.А., Швед О.М., Марчук Л. С., Опанасюк Л.Ф. Вплив полярності розчинника на реакційну здатність епіхлоргідрину в реакції з бензойними кислотами. Всеукраїнська конференція наукових дослідників. Секція "Всеукраїнський симпозиум з органічної та медичної хімії, присвячений 80-річчю проф. В.Д.Орлова". Вересень 19-25. 2021, м. Львів, С.54.
25. K.S. Yutilova, E.A. Bakhalova, E.N. Shved, N.S. Martseniuk, L.S. Marchuk, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, No. 2, pp. 148-154