

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ВОЛОС ОКСАНА ЯРОСЛАВІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев
« ____ » _____ 2020 р.

ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРА НА КІНЕТИКУ І
РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЇ ЕПІХЛОРГІДРИНУ З БЕНЗОЙНОЮ
КИСЛОТОЮ

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 2020

АНОТАЦІЯ

Волос О. Я. Вплив природи каталізатора на кінетику і регіоселективність реакції епіхлоргідрину з бензойною кислотою. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020.- 50 с.

Вивчені кінетичні закономірності та регіоселективність каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами. Синтезовані продукти каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину бензойною та 3-нітробензойною кислотами – ізомерні хлоргідринові естери: «нормальний» та «аномальний». Визначений вміст ізомерів. Показано залежність виходу «аномального» продукту від рKa кислоти. Виявлено, що третинні аміни забезпечують більш високу регіоселективність реакції. Встановлені кінетичні закономірності ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами в температурному інтервалі 30÷60°C. Розраховані активаційні параметри реакції. Показано, що реакція розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину бензойними кислотами в присутності каталізаторів основної природи проходить переважно за S_N2 механізмом.

Ключові слова: регіоселективність, ацидоліз, епіхлоргідрин, бензойні кислоти, активаційні параметри.

Табл. 20. Рис. 5. Бібліограф.: 45 найм.

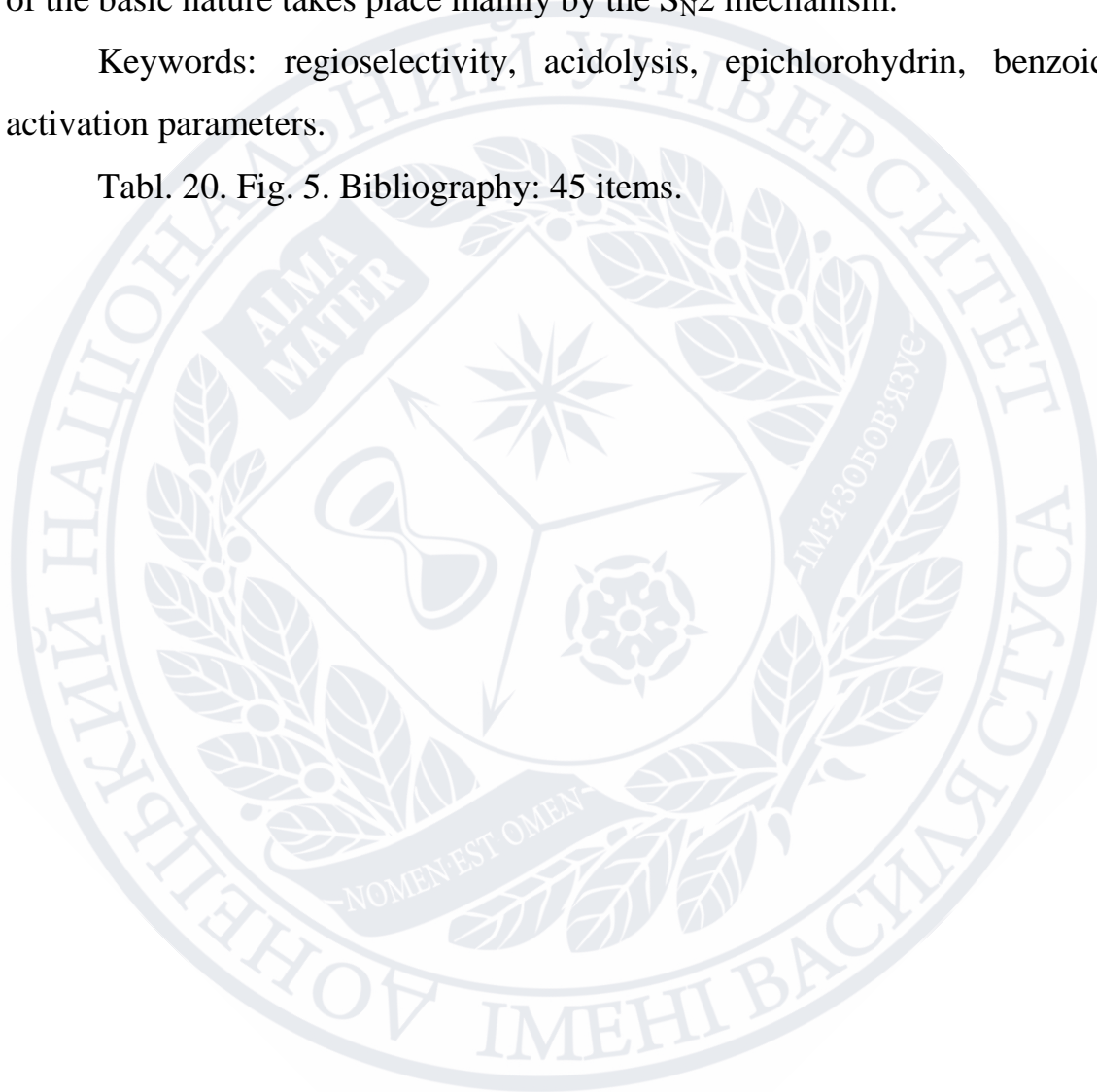
Volos O.Ya. The effect of catalyst nature on the kinetics and regioselectivity of the reaction of epichlorohydrin with benzoic acid. Specialty 102 "Chemistry". Donetsk National University named after Vasyl` Stus, Vinnytsya, 2020. - 50 p.

The kinetic regularities and the regioselectivity of the catalytic acidolysis of epichlorohydrin by benzoic acids were studied. Synthesized products of catalytic acidolysis of epichlorohydrin by benzoic and 3-nitrobenzoic acids are isomeric chlorhydrin esters: "normal" and "abnormal". The content of isomers is

determined. The dependence of the output of the "abnormal" product on pKa acid is shown. It was found that tertiary amines provide higher regioselectivity of the reaction. The kinetic regularities of epichlorohydrin acidolysis by benzoic acids in the temperature range of $30 \div 60$ ° C have been established. The activation parameters of the reaction are calculated. It is shown that the reaction of opening the oxirane cycle of epichlorohydrin with benzoic acids in the presence of catalysts of the basic nature takes place mainly by the S_N2 mechanism.

Keywords: regioselectivity, acidolysis, epichlorohydrin, benzoic acids, activation parameters.

Tabl. 20. Fig. 5. Bibliography: 45 items.



ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
1.1 Регіоселективність розкриття циклу несиметричних оксиранів ...	9
1.2 Каталізатори нуклеофільного розкриття циклу оксирану... ..	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	
2.1 Очистка та синтез речовин.....	24
2.1.1 Епіхлоргідрин	24
2.1.2 Бензойні кислоти.....	24
2.1.3 Каталізатори	24
2.2 Методика виділення продуктів	25
2.3. Методика кінетичних вимірювань	26
2.4. Математична обробка експериментальних даних	27
2.5 Техніка безпеки.....	36
2.5.1 Робота з епіхлоргідрином.....	36
2.5.2 Робота з карбоновими кислотами	36
2.5.3 Робота з кислотами та лугами.....	36
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	
3.1 Регіоселективність ацидолізу ЕХГ бензойними кислотами.....	37
3.3 Вплив температури на ацидоліз ЕХГ бензойними кислотами.....	40
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ.....	46

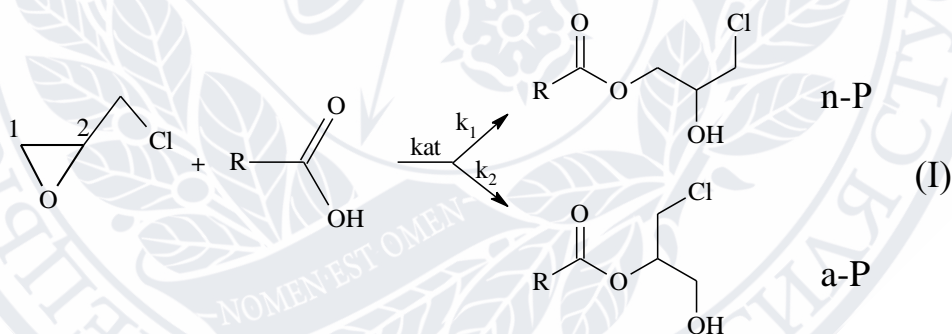
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

pK_a	Константа дисоціації кислоти
k	Константа швидкості реакції
b	Концентрація каталізатора
s	Концентрація субстрату
a	Концентрація кислоти
EXГ	Епіхлоргідрин
DMA	N,N-диметиланіліном
Et_4NBr	Тетраетиламоній бромід
$Et_4NOOCPH$	Тетраетиламоній бензоат
NuH	Протонвмісний нуклеофіл
C	Молярна концентрація
T	Температура
E_a	Енергія активації
T	Температура
E_a	Енергія активації
A	Предекспоненційний множник
ΔH^\ddagger	Ентальпія активації
ΔS^\ddagger	Ентропія активації

ВСТУП

Реакція оксиранів з гідроксилвмісними нуклеофільними реагентами в присутності основ є важливою не лише для розвитку теоретичних уявлень щодо реакційної здатності органічних сполук та механізмів реакцій, але й має широке практичне значення, зокрема, в хімії полімерів для добування епоксидних смол, модифікованих компонентів покриттів та клеїв, пластифікаторів; в синтезі речовин медичного призначення [1,2,3]. Дана реакція є модельною при вивченні процесу детоксикації оксиранових сполук в біологічних системах під дією ферментів епоксигідролаз [4]. Важливим фактором для дослідження процесів в біологічних системах, в тонкому органічному синтезі є контроль стерео- та регіоселективності реакції.

Розкриття циклу несиметричних оксиранів під дією карбонових кислот в присутності основ може здійснюватись за двома паралельними напрямками з утворенням ізомерних продуктів[5,6]: «нормального» (**n-P**) і «аномального» (**a-P**):



На співвідношення кількості ізомерів **n-P** і **a-P** впливає, в першу чергу, природа кислотного реагента та каталізатора [5,7]. Ефективними каталізаторами реакції (1) є органічні основи – третинні аміни та галогеніди тетраалкіламонію [6,7,8]. Для пояснення їх каталітичної дії було запропоновано загальноосновний [6,9], нуклеофільний механізм [9] та механізм переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою [10]. Спільним у вказаних механізмах є утворення в ході реакції вихідними

основами інтермедіатів – карбоксилатів триалкіламонію (R'_3HN^+OOCR у випадку третинних амінів) чи тетраалкіламонію (R'_4N^+OOCR у випадку галогенідів тетраалкіламонію).

Актуальність теми. Співвідношення кількості ізомерів **n-P** і **a-P** є ключовим моментом у цілеспрямованому синтезі різноманітних сполук, зокрема мономерів епоксидних смол. Для забезпечення регіоселективності реакції (1) важливим моментом є дослідження кінетичних закономірностей перебігу реакції, чинників, що впливають кінетичні та термодинамічні параметри процесу.

Метою дослідження є вивчення впливу природи каталізатора на регіоселективність розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою.

Завдання дослідження:

- встановлення порядку реакції за кислотним реагентом та каталізатором: тетраетиламоній бромідом і N,N-диметиланіліном;
- встановлення кінетичного закону реакції;
- визначення регіоселективності реакції в залежності від природи каталізатора..

Об'єктом дослідження. обрано 1-хлор-2,3 епоксипропан (ЕХГ), що є одночасно і субстратом, і розчинником; кислотний реагент – ароматичні карбонові кислоти (бензойна, 2-нітробензойна та 3-нітробензойна кислоти). В якості каталізатора використані N,N-диметиланілін та тетраетиламоній бромід.

Предметом дослідження є реакція ацидолізу епіхлоргідрину карбоновими кислотами в присутності каталізаторів різної природи.

Методи дослідження Ідентифікація та контроль чистоти вихідних речовин здійснено методом ІЧ-спектроскопії. Кінетичні дослідження проводили в температурному інтервалі 30-60⁰С. Контроль за ходом процесу здійснювався рН-потенціометричним кислотно-основним титруванням кислотного реагента. Відносний вміст «нормального» і «аномального»

продуктів визначали за даними ^1H -ЯМР спектрів для сигналів протонів CH і CH_2Cl груп. Експериментальні спектри були зіставлені з розрахунковими, які отримані за допомогою програми ChemBioDraw Ultra 12.0. Обробка результатів проведена методами математичної статистики та кореляційного аналізу.

Теоретичне та практичне значення одержаних результатів. Добуті результати є основою для прогнозування продуктів реакції нуклеофільного розкриття оксирану в залежності від природи каталізатора. Це дає змогу надати практичні рекомендації для добору оптимальних умов синтезу продуктів реакції (1).

Апробація результатів дослідження здійснено на міжнародній конференції:

Вплив природи каталізатора на співвідношення продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою / Бахалова Є. А., Волос О. Я., Міщенко А. О., Ситник Н. С., Швед О. М.1, Діденко Н. О // Тези доп. III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems». – Vinnytsia, 2020. – С. 75.

Положення, що вносяться на захист результати вивчення реакційної здатності та кінетичних закономірностей реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину карбоновими кислотами різної структури.

Структура роботи «Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 45 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 50 сторінок»

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Регіоселективність розкриття циклу несиметричних оксиранів

Заміщені α -оксиди мають два конкуруючих реакційних центру (C^1 і C^2) (схема 1.1), тому реакції з протонвмісними нуклеофільними реагентами (NuH) можуть протікати за двома напрямками: з розкриттям циклу по зв'язку C^1 -O (α -розрив) згідно з правилом Красуського і по зв'язку C^2 -O (β -розрив) [11]. При цьому утворюються ізомерні продукти - 1,2-хлоргідріновий естер («нормальний» продукт) і 1,3-хлоргідріновий естер («аномальний» продукт):

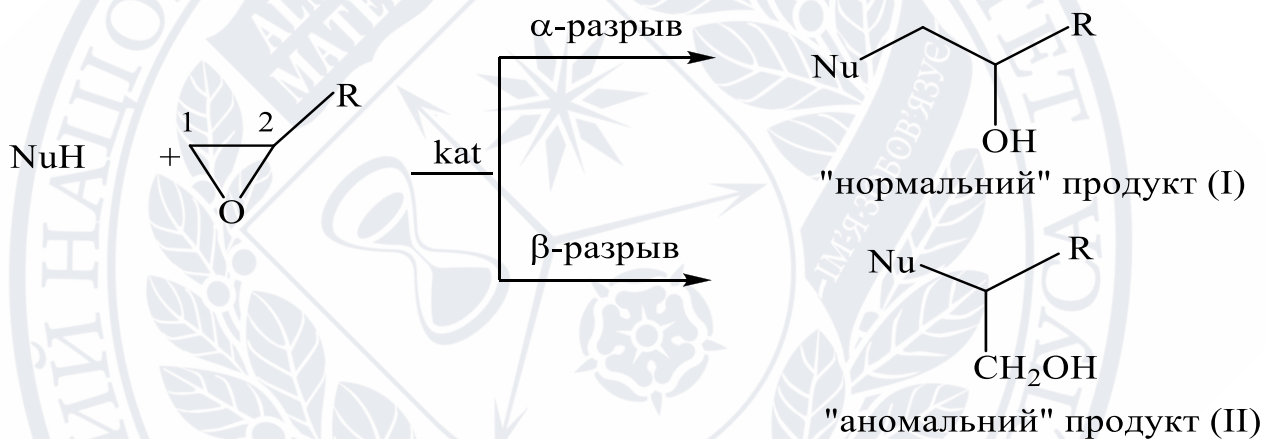


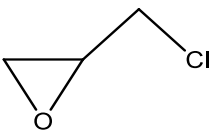
Схема 1.1— Регіоселективне розкриття циклу несиметричного оксирану протонвмісними нуклеофілами з утворенням «нормального» продукту (**n-P**) і «аномального» продукту (**a-P**)

Регіоселективність приєднання сполук, що мають рухливий водень до α - оксидів залежить від типу субстратів, каталізаторів та температури перебігу процесу, від типу розчинника та співвідношення реагентів [12, 13,14,15,16,17]. Так, для реакції метилоксирана з карбоновими кислотами (оцтова, ди-, трихлороцтова, акрилова та метакрилова) показано, що кількість «аномального» продукту становить $20 \div 50$ % і залежить від природи кислоти, наявності каталізатора і його природи, температури [12, 13]. У разі

каталітичного фенолізу оксиранів незалежно від умов проведення реакції утворюється виключно «нормальний» продукт [14, 15]. При цьому спостерігається значний вплив структури оксиранової сполуки на співвідношення продуктів I і II. При взаємодії гліцидилбензоата з бензойною кислотою утворюється в основному продукт II, який після завершення реакції ізомеризується в продукт I [16]. Домінуюче утворення «аномального» ізомеру спостерігається при взаємодії фенілоксирану з ароматичними кислотами [17]. У разі фенілгліциділового ефіру в аналогічних умовах переважно утворюється продукт «нормального» розкриття оксиранового циклу [16]. Таким чином, на регіоселективність реакції (1) впливає структура субстрату, природа нуклеофільного реагенту, каталізатора, розчинника, температура.

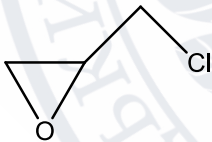

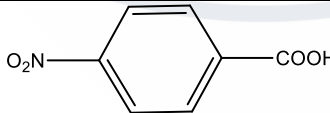
В роботах [18,19] досліджено залежність співвідношення нормального та аномального продуктів при використанні різних каталізаторів. Використовувались в якості субстрату ЕХГ, а реагенту – оцтова кислота. Реакція проводилась в середовищі ЕХГ. В використання різних каталізаторів має незначний вплив на співвідношення нормального та аномального продуктів (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Залежність співвідношення «нормального» (**n-P**) та «аномального» (**a-P**) продукту при варіюванні каталізатора [18,19].

Оксиран	Реагент	Каталізатор	Вихід	
			n-P	a-P
	CH ₃ COOH	Li (2.2 mol %)	85.1	14.9
		Na (2.2 mol %)	84.4	15.6
		K (2.2 mol %)	85.2	14.8
		Cr(III) (0.11 mol %)	91.7	8.3
		Cr ³⁺ ацетат	86,6	13,4
		salenCo(III)OAc	93.6	6.4

Залежність співвідношення «нормального» та «аномального» продуктів при використанні різних нуклеофільних реагентів [19,20] досліджена в реакції, де в якості субстрата використовувався ЕХГ, а каталізатора – ацетат хрому та тетраметиламоній хлорид. Реакція проводилась в середовищі ЕХГ. Використання різних нуклеофільних реагентів впливає на вихід «нормального» та «аномального» продуктів, але в незначній мірі (таблиця 1.2).


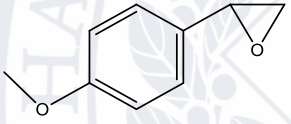
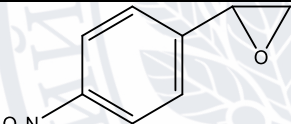
Таблиця 1.2 – Залежність співвідношення «нормального» (**n-P**) та «аномального» (**a-P**) продуктів при варіюванні структури реагента [19, 20].

Оксиран	Реагент	Каталізатор	Вихід		
			n-P	a-P	
	CH ₃ COOH	Cr ³⁺ ацетат	92,1	7,9	
	CH ₃ CH ₂ COOH		82,9	17,1	
	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ COOH		88,8	11,2	
	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ COOH		93,6	6,4	
	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ COOH		93,3	6,7	
	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ COOH		95,6	4,4	
	CH ₂ =CH-COOH		93,3	6,7	
	CH ₂ =CH(CH ₃)-COOH		86,6	13,4	
			[(CH ₃) ₄ N ⁺] Cl ⁻	82,2	17,8
	Ph-COOH			80,0	20,0
	74,7	25,3			

Варіювання природи субстрата [21] проведено для реакційної серії, де нуклеофільним реагентом виступав малонат-аніон (таблиця 1.3). Реакція проводилась в середовищі відповідного субстрату. З результатів, що наведені

в таблиці 1.3 видно, що природа субстратів дуже сильно впливає на вихід «нормального» та «аномального» продуктів. У випадку, коли замісник має яскраво виражені електродонорні властивості, утворюється значна кількість «аномального» продукту. Якщо замісник має яскраво виражені електроакцепторні властивості – утворюється значна кількість «нормального» продукту.

Таблиця 1.3 – Залежність співвідношення «нормального» (**n-P**) та «аномального» (**a-P**) продуктів при варіюванні субстрату реакції [21].

Оксиран	Реагент	Т, °С	Час, год	Конверсія, %	Вихід	
					n-P	a-P
				70	40	60
	СН(СООС ₂ Н ₅) ₂	84-85	2	66	0	100
				60	100	0

Звертає на себе увагу той факт, що зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала і підвищенням pK_a аліфатичних кислот кількість продукту «аномального» розкриття епоксидного циклу зменшується. Для реакції спиртів з оксидом пропілену, яка каталізується відповідними алкоголятами, також спостерігається зменшення виходу продукту **a-P** із зменшенням pK_a реагенту (таблиця 1.4). Винятком з представленого ряду є фенол, який дає тільки один ізомер, що може бути пояснено стеричними перешкодами при атаці великого за розміром фенолят-іона атома C^2 в оксирані.

Таблиця 1.4 – Вихід «аномального» продукту в реакції ЕХГ з карбоновими кислотами (I) у присутності ацетатів [23] та оксиду пропілену зі спиртами (II) у присутності алкоголятів [15].

Кислота	pK _a [24]	E _s [24]	Каталізатор	Вихід продукту a-P, %
I				
оцтова	4,75	0	CH ₃ COOLi	14,9
			CH ₃ COONa	15,6
			CH ₃ COOK	14,8
			Ацетат Cr ³⁺	8,1
пропіонова	4,87	-0,07	Ацетат Cr ³⁺	12,7
гексанова	4,86	-0,40	Ацетат Cr ³⁺	6,3
гептанова	4,86		Ацетат Cr ³⁺	4,0
нонанова	4,89		Ацетат Cr ³⁺	1,4
акрилова	3,26		Ацетат Cr ³⁺	7,1
метакрилова	4,43		Ацетат Cr ³⁺	3,9
II				
CH ₃ OH	15,09		CH ₃ ONa	4,5
C ₂ H ₅ OH	15,93	-0,07	C ₂ H ₅ ONa	2,9
n-BuOH	16,1	-0,39	n-BuONa	2,2
i-PrOH	17,1	-0,47	i-PrONa	2,6
PhOH	9,97	-1,24	PhONa	0

Вихід «аномального» продукту в разі ацетатів лужних металів не залежить від типу катіона. Заміна катіона солі на хром (III) значно збільшує регіоселективність реакції. Відомо, що в молекулах комплексів Cr³⁺ найбільш лабільна координаційна вода, яка може бути замінена на органічний розчинник із збереженням структури комплексу [7]. Це призводить до зміщення каталітичного центру солі до координаційній сфері хрому, що і збільшує регіоселективність процесу.

Введення хлорметильної групи не вносить суттєвих змін в характер реакційної здатності оксиранового циклу [25]. Так, якщо в якості α -окисів виступає епіхлоргідрин, для бутанової і триметилоцтової кислот при каталізі тетраетиламоній йодидом [26] отримано 18,1 і 18,0% «аномального» продукту **a-P**, відповідно. Не зважаючи на те, що вихід продукту **a-P** (таблиця 1.5) в реакції 2,2-диметилпропанової та бутанової кислот з ЕХГ

Таблиця 1.5 – Вихід «аномального» продукту (**a-P**) при взаємодії епіхлоргідрину (2 моль/л) з карбоновими кислотами (1 моль/л) в присутності каталізаторів основної природи(0,05 моль/л) [26]

Каталізатор	Нуклеофільність аніона (<i>n</i>) [28]	Т, К	Кислота	Вихід продукту a-P %
NaOH	4,20	353	бутанова	21,9
(C ₂ H ₅) ₄ NI	5,04	"	"	18,1
(C ₂ H ₅) ₃ N	–	"	"	17,1
Na ₂ HPO ₄	3,80	"	"	15,1
NaCl	3,04	"	"	14,1
NaOH	4,20	353	2,2-диметил-пропанова	15,3
"	–	363	"	17,5
"	–	373	"	18,3
(C ₂ H ₅) ₄ NI	5,04	353	"	18,0
"	–	363	"	17,8
"	–	373	"	18,0
"	–	383	"	18,0

мало залежить від природи каталізатора (третинний амін чи галогенід тетраалкіламонія), від природи кислоти, температури [26, 27], слід зазначити, що при переході від гідроксиду натрію до гідрофосфату натрію, а потім до хлориду натрію спостерігається тенденція до зниження виходу

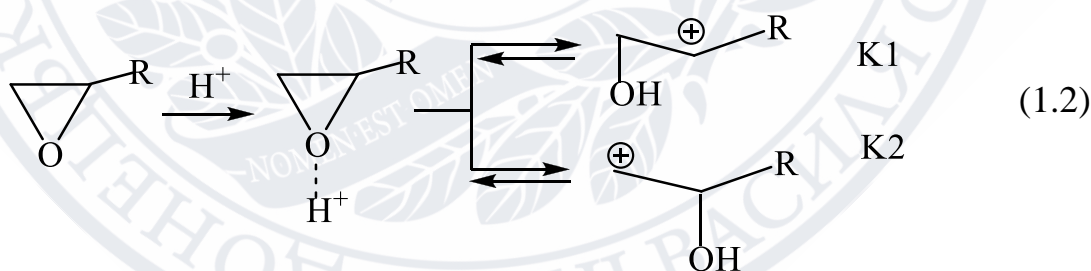
«аномального» продукту при зменшенні нуклеофільності аніону каталізатора. Зростання температури у випадку каталізу гідроксидом натрію призводить до збільшення виходу продукту **a-P**.

Аналіз наведених експериментальних даних [11-21] показує, що регіоселективність реакції розкриття оксиранового центру гідроксилвмісними нуклеофілами контролюється як стеричними факторами, так і кислотними властивостями реагенту (або каталізатора):



Розкриття оксиранового циклу залежно від умов проведення реакції може протікати по S_N1 або S_N2 механізмам, де реакційними центрами можуть виступати C_1 або C_2 атоми заміщеного оксирану.

Для реакцій типу (1.1), які каталізуються кислотою, раніше широко обговорювався S_N1 механізм, коли за рахунок приєднання протона до атома кисню оксирану відбувається розпушення зв'язку C-O і утворюється карбкатіон (K_1 або K_2). Найбільш стійким є карбкатіон K_1 , коли позитивний заряд виникає на вторинному атомі C_2 (1.2).



У нейтральних і основних середовищах реалізуються переважно механізм S_N2 з можливістю атаки як на первинний (C_1), так і на вторинний (C_2) атоми вуглецю з урахуванням стеричного фактора, чутливість до якого вище у разі S_N2 механізму [7,22]. Таким чином, утворення переважно продукту «нормального» приєднання з атакою на первинний (C_1) атом вуглецю є наслідком протікання реакції по S_N2 механізму.

1.2 Каталізатори нуклеофільного розкриття циклу оксирану

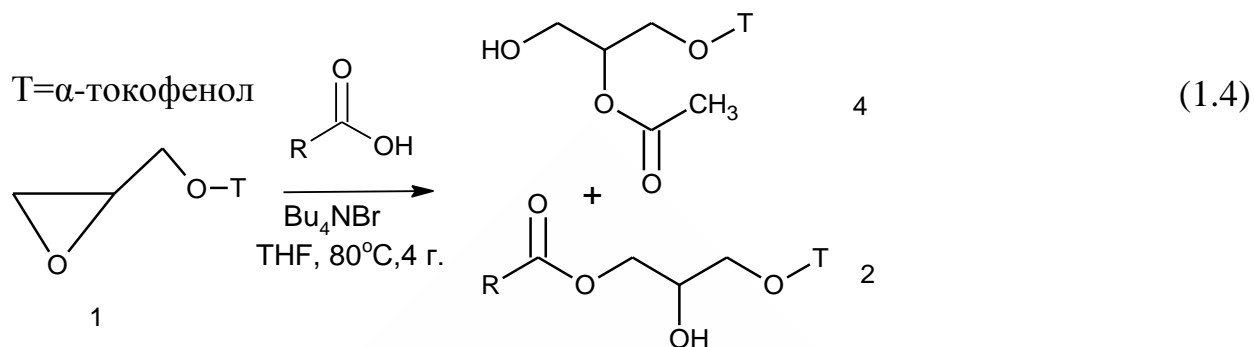
Третинні аміни [22,29,30,31] та солі як металів [7,15,18,19,23], так і тетраалкіламонію [20,25,26,29] є активними каталізаторами розкриття оксиранового циклу гідроксилвмісними реагентами. Важливою умовою їх використання є показник регіо- та стерео селективності їх дії.

При ацидолізі бензойними кислотами ЕХГ в присутності солей тетраалкіламонію кількість «аномального» ізомеру практично не залежить від кислотності реагенту (таблиця 1.6) і структури каталізатора (природа аніона, довжина вуглеводневого радикала).

Таблиця 1.6 – Кількість "аномального" продукту (**a-P**) при взаємодії епіхлоргідрину з бензойними кислотами (*a*, моль/л) в присутності тетраметиламонію хлориду при 80 °С [20]

R в $RC_6H_{4(3)}COOH$	pK_a	<i>a</i> , моль/л	Вихід продукту a-P , %
4-CH ₃ O	4,49	0,401	17,8
H	4,18	1,25	20,0
4-NO ₂	3,44	0,247	25,3
3,5-NO ₂	2,85	0,393	21,4

Збільшення стеричного фактора у структурі карбонових кислот та каталізаторів сприяє підвищенню регіоселективності розкриття циклу оксирана. Дослідження реакції гліцидилового естера α -токофенола карбоновими кислотами в присутності тетрабутиламоній броміду [32] (реакція 1.4) при 80 °С показало, що найнижчу регіоселективність має пентанова кислота, а найвищу – бензойна (таблиця 1.7).



Таблиця 1.7 – Регіоселективність реакції гліцидилового естера α -токофенола з карбоновими кислотами (RCOOH) в присутності тетрабутиламоній броміду [32], при 80°C

RCOOH	R	Вихід n-P (2) (%)	Вихід a-P (4) (%)
валеріанова кислота	C_4H_9	54	11
стеаринова кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	72	9
бензойна кислота	C_6H_5	88	4
<i>транс</i> -корична кислота	C_8H_7	76	-
ретинолова кислота	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}$	75	-

Дослідження кінетики реакції оцтової кислоти з епіхлоргідрином в присутності ацетату хрому (III) в бутанол-1 при $80,5^\circ\text{C}$ [33] показало, що процес є бімолекулярним і призводить до утворення двох регіоізомерів (таблиця 1.8).

Таблиця 1.8 – Константи швидкості реакції оцтової кислоти з епіхлоргідрином в присутності ацетату хрому (III) в бутанол-1 при 80,05 °С при варіюванні концентрації бутанол-1 [33]

$C(\text{AcOH})_0, \text{ M}$	$C(\text{ECH})_0, \text{ M}$	$C(\text{BuOH})_0, \text{ M}$	$k 10^2, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,997	1,000	8,62	1,51
2,037	1,994	7,03	1,28
3,002	2,998	5,54	1,20
4,000	4,002	3,67	1,01
5,011	4,997	2,69	0,99
5,997	5,999	1,38	1,23
Без розчинника			1,52

Результати дослідження [33] підтвердили, що швидкість реакції ацетолізу ЕХГ залежить від полярності розчинника. Реакція має перший порядок за каталізатором та оксираном і нульовий порядок за кислотою. Константа швидкості, параметри активації та регіоселективність реакції залежить як від мольного співвідношення реагентів, так і від ступеня розведення системи.

Дослідження впливу температури на ацидоліз епіхлоргідрину оцтовою кислотою в присутності ацетатів металів (Li, Na, K або Cr (III)) [23] показав (таблиця 1.9), що збільшення радіуса катіона металу є сприятливим фактором для підвищення регіоселективності реакції, проте селективність розкриття оксиранового циклу не залежить від температури.

Аналіз даних таблиці 1.9 показує, що тип каталізатора має істотний вплив на регіоселективність реакції. Найвища регіоселективність спостерігалася в присутності ацетат хрому (III).

Таблиця 1.9 – Перетворення епіхлоргідрину в хлоргідринові естери в реакції з оцтовою кислотою в присутності ацетатів металів [23]

Me ⁺ в каталізаторі AcOMe	Температура (°C)	Концентрація каталізатора (моль %)	Співвідношення n-P: a-P
Li	80	2,2	85,1 : 14,9
Na	80	2,2	84,4 : 15,6
K	80	2,2	85,2 : 14,8
Cr (III)	60	0,07	91,3 : 8,7
	70	0,07	91,3 : 8,2
	80	0,07	91,3 : 8,2
	90	0,07	91,5 : 8,5
	80	0,02	92,0 : 8,0
	80	0,06	91,8 : 8,2
	80	0,10	91,9 : 8,1
	80	0,11	91,7 : 8,3

Вплив природи катіону солі та його радіуса на каталітичний ацидоліз оксирану підтверджують результати ацетолізу останнього в присутності ацетатів металів та тетраалкіламонію [38] (таблиця 1.10). Між зміною каталітичних констант швидкості реакції та радіусом катіона каталізатора існує пряmolінійна залежність ($r = 0,999$).

Звертає на себе увагу поведінка ацетату хрому: ефективність каталізу ацетатом хрому (~ 325) більше, ніж в 3 рази вище за таку для ацетатів літію, натрію, калію, тетраалкіламонію (~ 10 - 100) [38]. Ймовірно, це пов'язано з тим, що реакція в присутності ацетату хрому протікає не за класичним механізмом за участі кислотно - основних каталізаторів, а в координаційній сфері хрому. При цьому ацетат - іон атакує епоксидне кільце, яке активоване

Таблиця 1.10 – Вплив радіуса і природи катіона каталізатора на швидкість каталітичного ацетолізу оксирана, 90 °С [38]

Каталізатор	$k_k \cdot 10^4$, л ² /моль ² ·с	Радіус катіона, Å	Радіус аніона, Å
Ацетат літію	1,35	0,78	1,56
Ацетат натрію	1,80	0,98	
Ацетат калію	2,17	1,33	
Ацетат тетраметиламонію	4,80	3,47	
Ацетат тетраетиламонію	5,30	4,00	
Ацетат тетрабутиламонію	6,52	4,94	
Ацетат хрому (III)	67,9	0,64	

за рахунок координаційних властивостей іону Cr^{3+} . Імовірність такого каталізу підтверджує висока регіоселективність розкриття епоксидного циклу і більш низька енергія активації для реакції за участі $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ [38]].

Дослідження каталітичної дії бентоніту активованого соляною кислотою [34] проведено для реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою при 29,85 °С. Каталізатори – бентоніти активовані кислотою (0,1-0,3 М HCl) були випробувані на активність по відношенню до ЕХГ з використанням 0,1 г каталізатора при 29,85 °С (рисунок 1.1).

Бентоніт без кислотної активації показав незначну каталітичну активність. Проте обробка бентоніту розведеною кислотою (0,1 М HCl) значно збільшує його каталітичну активність, що вказує на важливу роль наявності протонного реагента в реакційній суміші. Детальне кінетичне дослідження [34] показало, що реакція ацетоліза ЕХГ підпорядковується кінетиці першого порядку за каталізатором і відповідає механізму Ленгмюра-

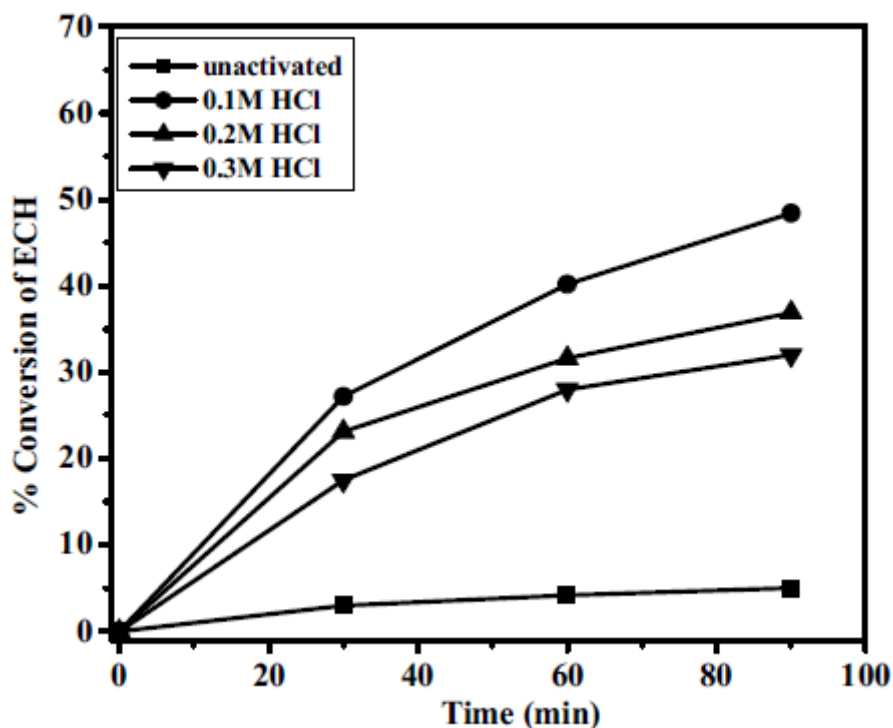


Рисунок 1.1.— Вплив кислотної активації бентоніту на ацетоліз епіхлоргідрину при 29,85 °С, мольне співвідношення ЕХГ : оцтової кислота дорівнює 1:13,5) [34].

Хіншельвуда. Єдиним продуктом, був 1-ацетоксі-3-хлор-2-пропанол і не спостерігалось полімерного побічного продукту.

Співвідношення регіоізомерів в реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою [35] вивчалась при 92,85 °С в присутності аніона Purolite A-520E. Аналіз методом хромато-мас-спектрометрія кінцевої реакційної суміші підтверджує, що він містить оцтову кислоту, яка не прореагувала ($t_r=2.65-2.68$), епіхлоргідрин, який не прореагував ($t_r=3.54-3.55$), 3-хлор-2-гідроксипропілацетат ($t_r=8.45-8.52$), 2-хлор-1-(гідроксиметил)етилацетат ($t_r=8.66-8.71$), гліцидиловий ацетат ($t_r=6.58-6.59$) та невелика кількість (менш 1%) з 1-хлор-3-[2-хлор-1-(хлорметил)етокси]пропан-2-ол ($t_r=9.7-9.72$), 3-хлор-2-(3-хлор-2-гідроксипропокси)пропілацетат ($t_r=12.93-12.95$), та 2-хлор-1-[(3-хлор-2-гідроксипропокси) метил] етилацетат ($t_r=10.004-10.34$) (t_r являє собою час утримування продуктів реакції (min)). Співвідношення між двома ізомерами 84 : 16.

Інші результати для цієї реакції були отримані з використанням AV17 аніонообмінної смоли в якості каталізатора [36]. Співвідношення між двома ізомерними естерами складає 98 : 2 для хлоридної форми смоли і 95 : 5 для ацетатної та гідроксидної форм.

Вивчення умов синтезу 3-хлор-2-гідроксипропіл-пальмітату [37] дало змогу дослідити можливості використання макропористою сильноосновної смоли в якості каталізатора в процесі естерифікації епіхлоргідрину пальмітиною кислотою для створення кінетичної моделі цієї реакції. З експериментальних даних, що стосуються зміни концентрації пальмітинової кислоти і епіхлоргідрину з часом (рисунок 1.2), ніяких істотних відмінностей між концентраціями помічено не було (різниця між цими двома концентраціями не перевищує 3-4% після чотирьох годин реакції). Це було підтверджено хроматографічним аналізом і дозволило стверджувати, що реакція, яка каталізується смолою Purolite A-500, є селективною.

Експериментальні результати [37], отримані для естерифікації епіхлоргідрину пальмітиною кислотою в присутності аніонообмінної смоли Purolite A-500, що має властивості сильної основи, є доказом того, що цей тип іонообмінних смол може бути успішно використаний для реакцій між органічними кислотами і епоксидними сполуками. Температура, завантаження каталізатора і молярне співвідношення реагентів помітно

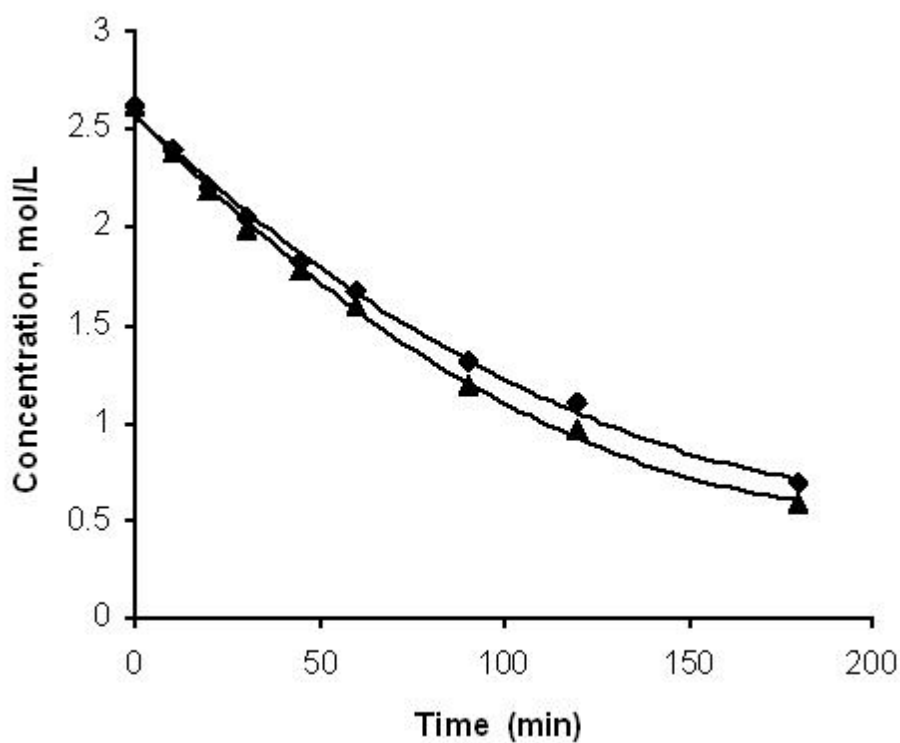


Рисунок 1.2. – Зміна концентрації пальмітинової кислоти і епіхлоргідрину з часом [37].

впливають на швидкість реакції. Для представлення експериментальних даних була використана псевдо-однорідна модель. Порядки за реагентами реакції дорівнюють нулю по відношенню до пальмітинової кислоти і два по відношенню до епіхлоргідрину. Невелике значення енергії активації свідчить про те, що реакція протікає досить швидко, і може керуватися при більш високих завантаженнях каталізатора [37].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Очистка та синтез речовин

2.1.1. Епіхлоргідрин

Технічний епіхлоргідрин кипить в інтервалі 112-118⁰С, має жовте забарвлення. Очищення проводять таким чином: технічний ЕХГ висушують над сульфатом натрію протягом двадцяти годин [39]. Потім ЕХГ переганяють, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип}}=116,5-117^{\circ}\text{C}$ (літ. 117⁰С [40]). Вихід – 70%.

2.1.2. Карбонові кислоти

Бензойна кислота

Для очистки бензойної кислоти використовують метод сублимації. $T_{\text{топл.}}=122^{\circ}\text{C}$ (літ. 122.4⁰С) [41].

3-нітробензойна кислота.

3-Нітробензойну кислоту перекристалізують з води з активованим вугіллям (на 1 г речовини 10 г розчинника). Проводять гаряче фільтрування, розчин охолоджують, осад відфільтровують. Вихід 70%. $T_{\text{топл.}}=140-141^{\circ}\text{C}$ (літ. 140-141 ⁰С [41]).

2-нітробензойна кислота.

Для очистки 2-нітробензойної кислоти використовують метод перекристалізації з води (на 1 г речовини беруть 100 мл води). $T_{\text{топл.}}=129-130^{\circ}\text{C}$ (літ. 129-130 ⁰С [41]).

2.1.3 Каталізатори

Тетраетиламоній бромід

Тетраетиламоній бромід $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ перекристалізують із суміші бензол – етанол в співвідношенні 3:2 (на 1г речовини беруть 5 мл розчинника). Вихід 59,7%. $T_{\text{топл.}}>290^{\circ}\text{C}$ (літ.297,5 – 298,5⁰С) [41], плавиться з розкладом).

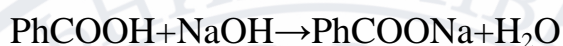
N,N-диметиланілін

N,N-диметиланілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, що випускається у промисловості, кип'ятять з оцтовим ангідридом (на 100 мл диметиланіліна беруть 20 мл

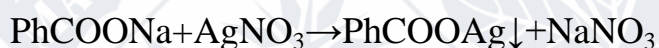
оцтового ангідриду) протягом 3 годин і переганяють. Сушать протягом доби над NaOH (на 100 мл аміну беруть 10 мл гранульованого гідроксида натрію) і переганяють, збираючи з $T_{\text{кип.}} = 192^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,5578$ (літ. $193\text{-}194^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,5581$ [21]).

Тетраетиламоній бензоат

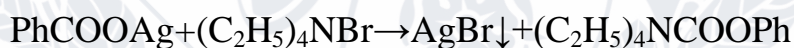
Синтез тетраетиламоній бензоата проводять реакціями обміну. Спочатку проводять реакцію нейтралізації бензойної кислоти з лугом NaOH. Середовище після реакції повинне бути нейтральним.



Далі до бензоату натрію додають нітрат срібла, в результаті чого випадає осад бензоата срібла. Осад відфільтровують на воронці Бюхнера і промивають великою кількістю води.



До бензоату срібла (осаду білого кольора) додають тетраетиламоній бромід, в результаті чого осад білого кольору зникає, а випадає осад жовтого кольору.



Осад відфільтровують, а у фільтраті залишається бензоат тетраетиламонію. Далі випаровують воду на водяній бані, поки сіль не випаде в осад. Тетраетиламоній бензоат кристалізують із бензолу (на 1г речовини беруть 5 мл розчинника). Вихід 70,4%.

$T_{\text{топл}} > 290^{\circ}\text{C}$ (літ. $297,5 - 298,5^{\circ}\text{C}$ [21]). Плавиться з розкладом.

2.2. Методика виділення продуктів

У колбу на 200 мл вміщують 100 мл 0,300 М розчину відповідної бензойної кислоти в епіхлоргідрині і 100 мл 0,005 М розчину тетраетиламоній броміду в епіхлоргідрині [7,10], перемішують і поміщають у термостат при $60 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Через необхідний проміжок часу реакцію зупиняють, поміщаючи колбу в воду з температурою $\sim 0^{\circ}\text{C}$, вміст промивають три рази дистильованою водою по 100 мл. Після цього при

зниженому тиску відганяють ЕХГ і воду при температурі не більше 50-60 ° С. До залишилася масі доливають 20 мл ізопропілового спирту, який потім відганяють при тих же умовах. Отриману речовину використовують для спектральних досліджень .

Спектри ПМР зроблені на приборі ЯМР-спектрометр Bruker Avance II, робоча частота 400 МГц, з внутрішнім стандартом тетраметилсиланом при 25°C, розчинник d₆-ДМСО.

Відносний вміст «нормального» і «аномального» продуктів визначали за даними ¹Н-ЯМР спектрів для сигналів протонів СН і СН₂Сl груп. Експериментальні спектри були зіставлені з розрахунковими, які отримані за допомогою програми ChemBioDraw Ultra 12.0. Знайдені значення хімічних зсувів протонів СН і СН₂Сl груп порівняти з розрахунковими.

3-хлор-2-гідроксипропілбензоат. Вихід 89%, світло-жовта масляна речовина. Спектр ¹Н-ЯМР, δ, м.д.: 3,6 (d, 2Н, СН₂Сl), 4,1 (m, 1Н, СН), 4,5 (d, 2Н, СН₂).

(3-хлор-2-гідроксипропіл)-3-нітробензоат. Вихід 92 % світло-жовта масляна речовина. Спектр ¹Н-ЯМР, δ, м.д.: 3,62 (d, 2Н, СН₂Сl), 4,05 (m, 1Н, СН), 4,38 (d, 2Н, СН₂).

2.3. Методика кінетичних вимірювань

Необхідні речовини (розчини реагентів) готують за точною наважкою речовин [7,29]. Точну концентрацію бензойної кислоти встановлюють методом кислотно – основного титрування. В колбу з двома відростками в один із відростків, вміщують 1 мл каталізатору в розчині ЕХГ, в другий – 2 мл розчину бензойної кислоти в ЕХГ. Колбу термостатують при необхідній температурі протягом 10 хв., після цього розчини швидко перемішують та колбу знов вміщують в термостат. Початковий момент перемішування розчинів приймають за вихідну точку відліку часу. Через необхідний проміжок часу реакцію припиняють шляхом додавання до реакційної суміші розчину ізопропанолу в воді (1:1) при швидкому змішуванні (метод

розведення і охолодження). Суміш з колби кількісно переносять в комірку для титрування.

Кількість отриманого продукту визначають методом потенціометричного кислотного-основного титрування розчином лугу.

Поточну концентрацію бензойної кислоти обчислюють за формулою:

$$a = \frac{V \cdot C_{OH}}{3}, \quad (2.1)$$

де V – кількість лугу, що витрачена на титрування проби, мл;

C_{OH} – концентрація розчину лугу, моль/л.

2.4 Математична обробка експериментальних даних

Реакцію проводили в умовах псевдо порядку за епіхлоргідрином, що дозволяє знехтувати зміною концентрації останнього. Константи швидкості, які ми спостерігаємо, були розраховані за рівнянням псевдонульового порядку, виходячи з припущення, що реакція має нульовий порядок за кислотою, за формулою [42]:

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

де k_0 – константа швидкості реакції першого порядку, s^{-1} ;

x – концентрація бензойної кислоти, що прореагувала, моль/л;

s – вихідна концентрація ЕХГ, моль/л;

t – час перебігу реакції, с.

Для обчислення похибок використовували формулу [43]:

$$\Delta k = (k_{сеп} - k_i) \quad (2.3)$$

Для статистичної оцінки констант швидкості реакції:

$$k = k_{сеп} \pm \sqrt{\frac{\sum(k_{сеп} - k_i)^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (2.4)$$

де $k_{сеп}$ – середня константа швидкості,

k_i – i -те значення константи,

n – кількість дослідів.

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

Енергію активації було розраховано за рівнянням Арреніуса [42]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.5)$$

де E_a – енергія активації, Дж/моль;

k – константи швидкості при температурах T ;

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

Ентальпію активації розраховують за формулою [42]]:

$$\Delta H_T^\ddagger = E_a - nRT \quad (2.6)$$

Розрахунок ентропії активації проводять за формулою [42]

$$\Delta S_T^\ddagger = R \cdot \left(\ln A - \ln T - n \frac{k_b}{h} \right) \quad (2.7)$$

Результати кінетичних досліджень наведені в таблицях 2.1-2.7

2.5 Техніка безпеки

Багато з органічних та неорганічних речовин, що використовуються в роботі, здійснюють шкідливий вплив на організм людини. Для безпечного використання роботи треба додержуватись правил техніки безпеки [44].

2.5.1 Робота з епіхлоргідрином

Епіхлоргідрин [44] – високотоксична речовина, яка має сильну подразнюючу дію. Проникаючи крізь дихальні шляхи та шкіру, викликає шкіряні захворювання. Всі роботи з епіхлоргідрином слід проводити в гумових рукавичках, у витяжній шафі.

При попаданні епіхлоргідрин на шкіру слід змити теплою водою з милом та протерти спиртом.

2.5.2 Робота з карбоновими кислотами

Карбонові кислоти [44], які використовувались у роботі подразнюють шкіру, а також слизові оболонки дихальних шляхів. Пари викликають кашель та нежить, запаморечення у голові, іноді тошноту та блювання. Роботу з кислотами проводять у витяжній шафі.

2.5.3 Робота з кислотами та лугами

При попаданні кислот або лугів [44] на шкіру необхідно промивання водою, пов'язки з 2-3% розчином соди у випадку попадання кислот або борної кислоти у випадку лугів.

Робота з даними речовинами проводиться у витяжній шафі, в гумових рукавицях, бо можливо пошкодження шкіри і виникнення дерматитів.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Регіоселективність ацидолізу ЕХГ бензойними кислотами

Важливе значення у практичному використанні епоксидних сполук має їх регіоселективна чистота, яка визначається, в першу чергу, регіоселективністю реакції. Як відмічалось у розділі 1 заміщені α -оксиди мають два конкуруючих реакційних центру (C^1 і C^2) (див. схема 1.1), тому реакції з протонвмісними нуклеофільними реагентами (NuH) можуть перебігати за двома напрямками: за зв'язком C^1 -O (α -розрив) згідно з правилом Красуського і за зв'язком C^2 -O (β -розрив) [11]. Практичне застосування має переважно 1,2-хлоргідринний естер (**n-P**), а 1,3-хлоргідринний естер (**a-P**) є мінорним продуктом.

Вміст «аномального» продукту **a-P** для реакції ацидолізу ЕХГ бензойними кислотами в каталітичних і некаталітичних процесах наведено в таблиці 3.1.

У разі некаталітичної реакції спостерігається пряmlinійна залежність виходу (η , %) продукту **a-P** від кислотних властивостей реагенту - із збільшенням pK_a кислоти зростає вклад «аномального» продукту:

Таблиця 3.1 - Кількість (**a-P**) продукту "аномального" приєднання в реакції ЕХГ з бензойними кислотами (а, моль/л).

R в RC ₆ H ₄₍₃₎ COOH	pKa	T, °C	а, моль/л	Каталізатор	Вихід продукту a-P , %	
					Каталітична	Некаталітична*
4-CH ₃ O	4,49	80	0,401	(CH ₃) ₄ NCl	17,8 ^a	8,8 ^a
H	4,18	80	1,25	(CH ₃) ₄ NCl	20,0 ^a	14,9 ^a
		60	0,300	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	24,8 ^a	-
		60	0,295	PhN(CH ₃) ₂	2 ^a	-
3-NO ₂	3,49	60	0,297	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	26,2 ^a	-
		60	0,297	PhN(CH ₃) ₂	19,4 ^a	-
4-NO ₂	3,44	80	0,247	(CH ₃) ₄ NCl	25,3 ^a	20,9 ^a
3,5-NO ₂	2,85	80	0,393	(CH ₃) ₄ NCl	21,4 ^a	29,2 ^a
2-NO ₂	2,17	60	0,300	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	24,4 ^a	-
		60	0,300	PhN(CH ₃) ₂	18,0 ^a	-

^a – з роботи [7].

У разі некаталітичної реакції спостерігається пряmlinійна залежність виходу (η , %) продукту **a-P** від кислотних властивостей реагенту - із збільшенням pK_a кислоти зростає вклад «аномального» продукту:

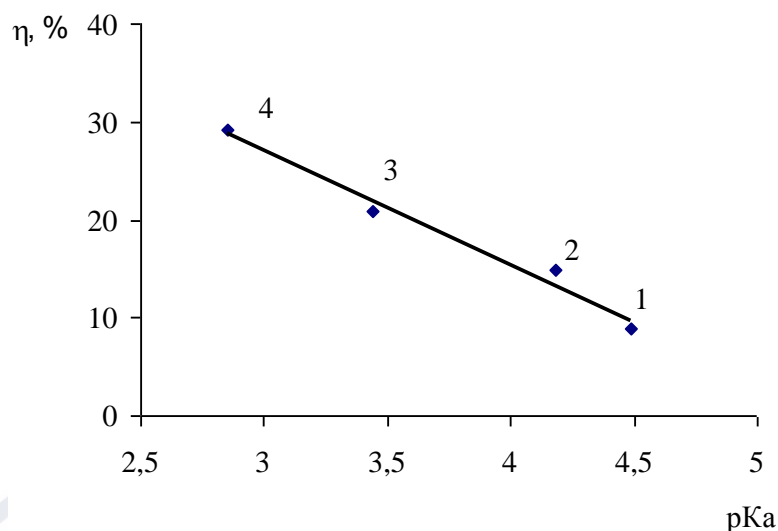


Рис. 4.1 – Залежність виходу продукту **a-P** (%) від pK_a бензойних кислот $R-C_6H_4COOH$ (1 – 4-OCH₃, 2 – H, 3 – 4-NO₂, 4 – 3,5-NO₂) для реакції ацидолізу ЕХГ, 80 °С [7].

$$\eta_{II} = (62 \pm 4) + (-11 \pm 1) pK_a, r = 0,984$$

При ацидолізі бензойними кислотами ЕХГ в присутності солей тетраалкіламонію кількість утвореного «аномального» ізомеру практично не залежить від кислотності реагенту (див. табл.3.1) і структури каталізатору (природа аніона, довжина вуглеводневого радикалу). Варіювання природи кислотного реагенту в ряду аліфатичних карбонових кислот також не приводить до істотної зміни регіоселективності процесу. Так, для оцтової (каталізатор тетраетіламоній бромід) [29], бутанової і триметилоцтової кислот (каталізатор тетраетіламоній йодид) [26] отримано 24,0, 18,1 і 18,0% ізомерного продукту (**a-P**), відповідно. Таким чином, вихід «аномального» продукту практично не залежить від pK_a карбонових кислот у присутності галогенідів тетраалкіламонію. У присутності третинних амінів взаємодія бензойних кислот з ЕХГ в порівнянні з солями тетраалкіламонію проходить більш регіоселективно (див. табл. 3.1).

3.2. Вплив температури на ацидоліз ЕХГ бензойними кислотами

Вельми чутливі до механізму реакції є активаційні параметри. Так, реакції, що йдуть за механізмом S_N1 , характеризуються більш високими значеннями енергії ($E_a > 100$ кДж/моль) і ентропії ($\Delta S^\ddagger > -100$ Дж/моль·К) активації в порівнянні з S_N2 механізмом ($E_a < 100$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger < -100$ Дж/моль·К) [25].

Для оцінки активаційних параметрів реакції бензойних кислоти з ЕХГ в присутності органічних основ проведені кінетичні дослідження [45] в інтервалі температур 30–60 °С (таблиця 3.2.)

Таблиця 3.2 – Константи швидкості реакції ацидолізу ЕХГ бензойними кислотами $R-C_6H_4COOH$ при різних температурах

Каталізатор	Т°С	$k \cdot 10^6, c^{-1}$		
		R=	R=	R=

Для розрахунку активаційних параметрів реакції (1) за даними таблиць 2.1–2.7 побудовані графічні залежності в координатах Арреніуса (рисунки. 3.1 - 3.3)

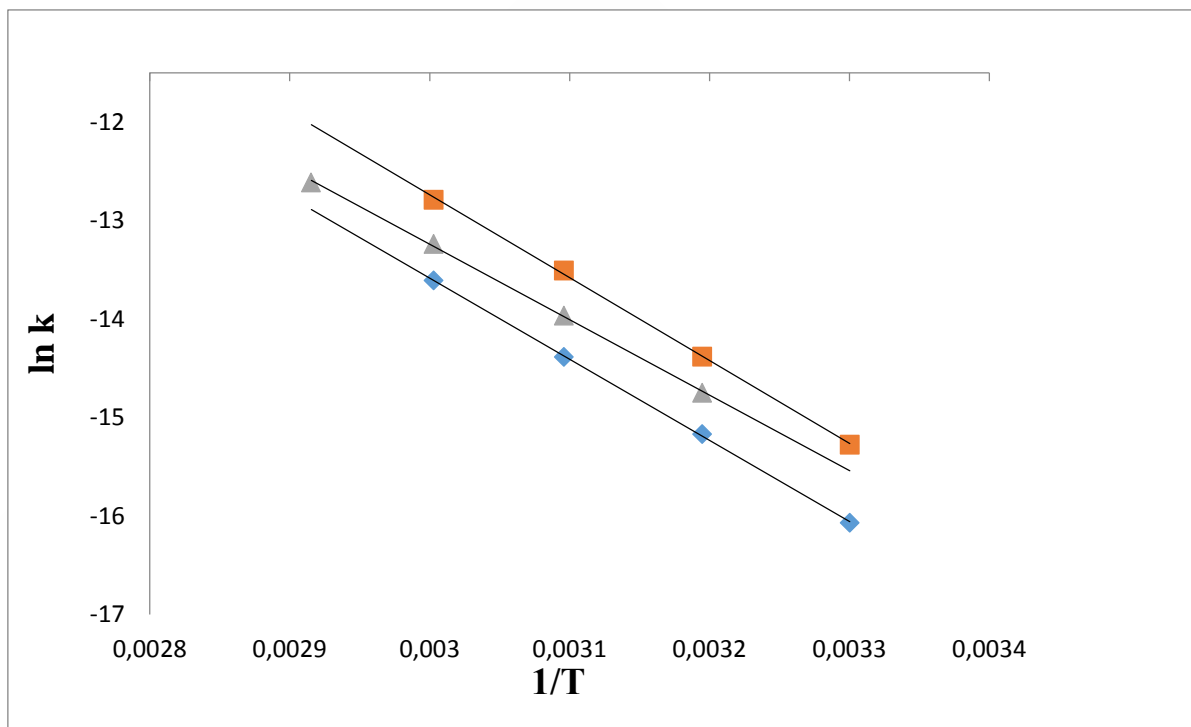


Рисунок 3.1 – Залежність $\ln k$ від $1/T$ у випадку каталізу N,N-диметиланіліном.

Графічні залежності в координатах $\ln k$ від $1/T$ мають прямолінійний характер із задовільними коефіцієнтами кореляції, що свідчить про незмінність механізму реакції в даному температурному інтервалі.

Розраховані активаційні параметри реакції (1) наведені в таблиці 3.3.

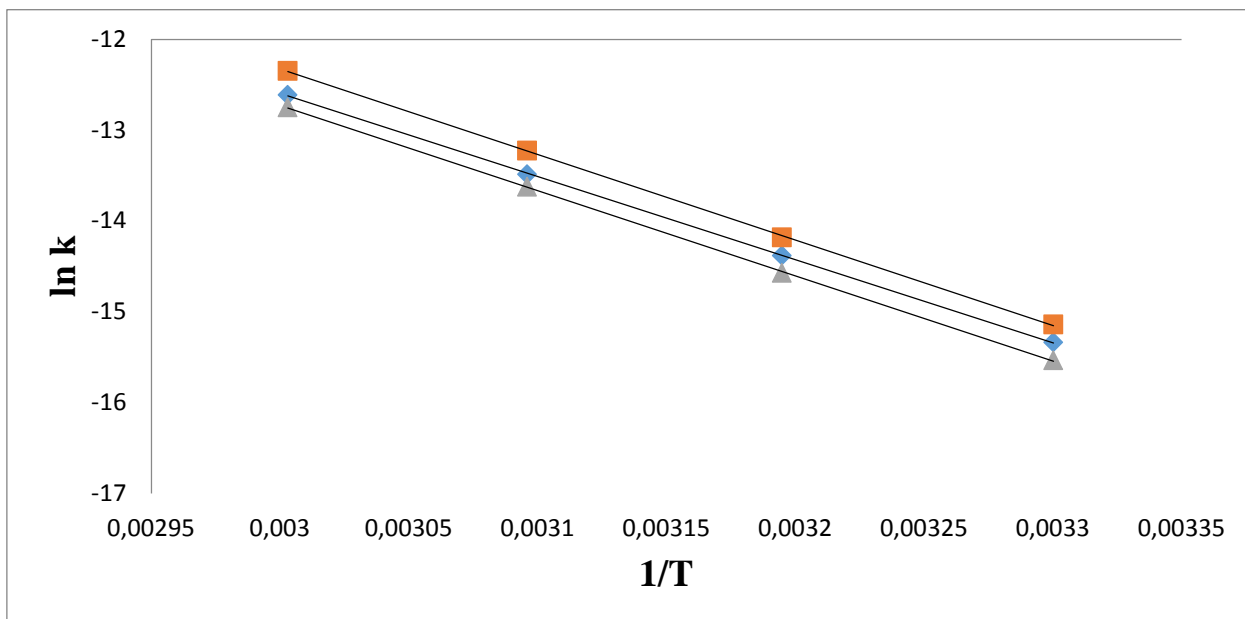


Рисунок 3.2 – Залежність $\ln k$ від $1/T$ у випадку каталізу тетраетиламоній бромідом

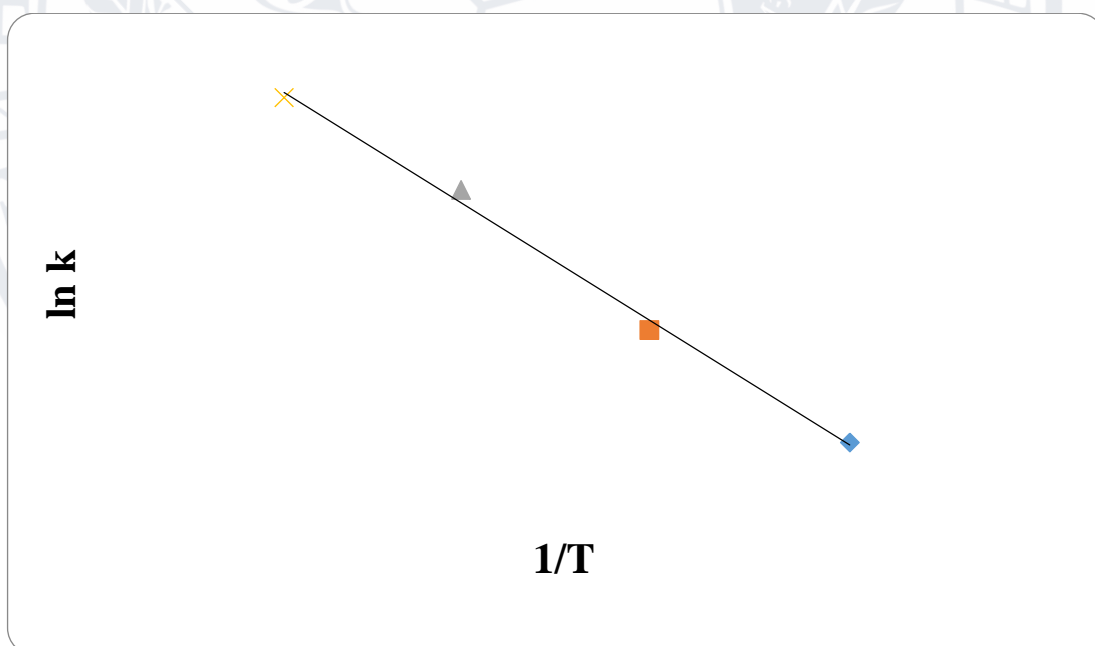


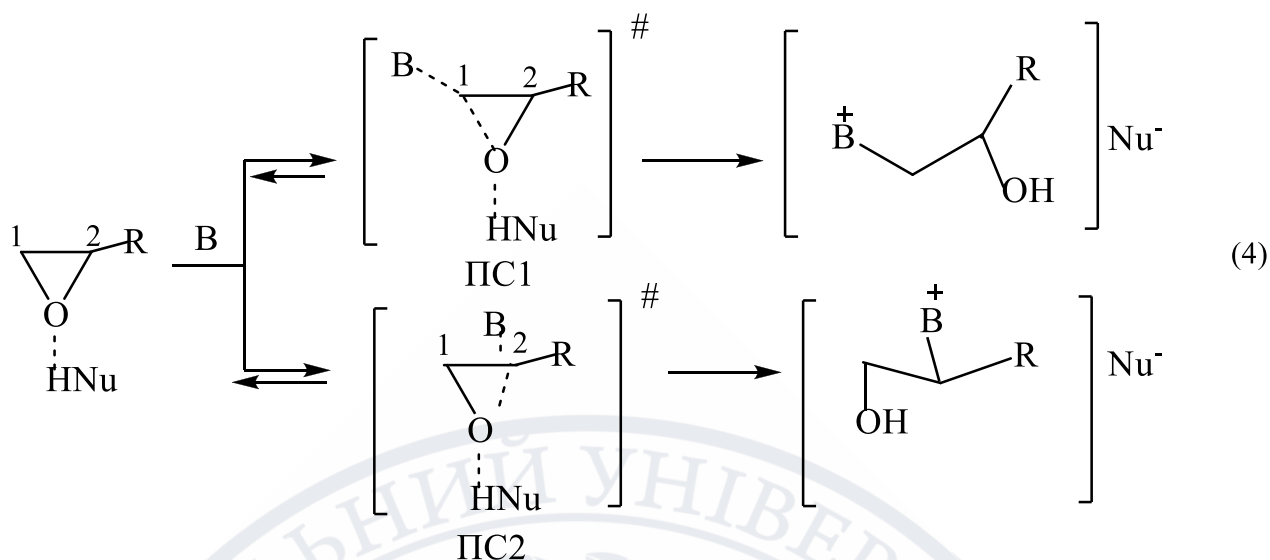
Рисунок 3.3. Залежність $\ln k$ від $1/T$ у випадку каталізу тетраетиламоній бензоатом.

Таблиця 3.3 – Активаційні параметри реакції бензойних кислот ($a=0,300$ моль/л) з ЕХГ ($s=12,2$ моль/л) в присутності каталізатору основної природи ($b=0,005$ моль/л).

R в RC_6H_4COOH	Каталізатор	$\ln A$	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger_{333} , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger_{333}$, Дж/моль·К

Активаційні параметри реакції епіхлоргідрину з бензойними кислотами в присутності солей тетраетиламмонію і N, N-діметиланіліну відповідають S_N2 характеру реакції. Зменшення кислотних властивостей, та збільшення стеричного фактору реагенту призводить до зниження активаційних параметрів, тобто сприяє протіканню реакції за S_N2 механізмом.

В обговорюваній у даній роботі реакції (1) в системі присутні як кислота (гідроксилвмісний реагент), так і основа (аміни та їх солі). З урахуванням можливих моделей реалізації нуклеофільного заміщення в оксирановому циклі епіхлоргідрину і результатів регіоселективності реакції найбільш відповідає досліджуваній взаємодії за S_N2 механізмом (схема 4).



Зниження кислотних властивостей реагенту і збільшення стеричного фактора призводить до помітного переважання продукту «нормального» приєднання, коли реакція йде через ПС1, тобто до переважання механізму S_N2 . Аналіз даних таблиці 3.3 показує, що використання такого каталізатора реакції (див. схему 1.1) *N,N*-диметиланіліна дозволяє знизити вихід «аномального» продукту та збільшити кількість «нормального» продукту майже до 100 %, що робить реакцію практично регіоспецифічною.

ВИСНОВКИ

Дослідження каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами в присутності тетраетиламоній броміду і бензоату та N,N-диметиланіліну дало змогу:

1. Отримано та досліджено продукти ацидолізу ЕХГ бензойною та 3-нітробензойною кислотами в присутності тетраетиламоній бензоату.
2. Показано, що при каталізі тетраалкіламонієвими солями, вихід «аномального» продукту практично не залежить від pK_A кислоти. У присутності третинних амінів регіоселективність ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами суттєво збільшується.
3. На основі вивчення впливу температури на швидкість реакції розраховані її активаційні параметри, . Показано, що найбільш чутливою до зміни природи кислотного реагенту та каталізатору є ентропія активації.. Зменшення кислотних властивостей, та збільшення стеричного фактору реагенту призводить до зниження активаційних параметрів
4. Показано, що реакція ацидолізу ЕХГ бензойними кислотами при каталізі органічними основами проходить за S_N2 механізмом. Збільшення вкладу S_N2 механізму спостерігається при зменшенні кислотних властивостей реагенту та збільшенні стеричних перешкод в основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hydroxy functionalized porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers / Bukowski A., Bukowski W., Kleczynska S. et al. *Polimery*. 2016. Vol. 61, N 9. P. 616–624.
2. Бобылев В. А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. N 5. С. 8–11.
3. De Epihalohydrin in Organic Synthesis / Singh G. S., Mollet K, D'hooghe M. et al. *Chemical Revies*. 2013. Vol. 113, N 3. P. 1447–1498
4. Lau E. Y., Newby Z. E., Bruice Th. C. A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reactiong of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolase. *Journal of American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, N 14. P. 3350–3375
5. Касьян Л. И., Касьян А. О., Оковитый С. И. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003, 516 с.
6. Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г. Изучение реакции α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. I. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом в присутствии третичных аминов. *Журнал органической химии*. 1966. Т. 2, № 8. С. 1463–1468.
7. Sinel'nikova M. A., Shved E. N. Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2014. Vol. 50, N 3. P. 332–336
8. Швец В. Ф., Лебедев Н. Н., Тюкова О. А. Кинетика и стереохимия реакции α -окисей с уксусной кислотой при катализе третичными аминами. *Журнал органической химии*. 1971. №9. С. 1847–1850
9. Pal N., Srivastava A., Agrawal S., Rai J. S. P. Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies. *Matirials and Manufacturing Processes*. 2005. Vol.20. P. 317–327.

10. Bakhtin S., Shved E., Bepal'ko Y. Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2017. Vol. 30. No 6. P. 3717–3725.
11. Химическая энциклопедия/ ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т.2. 673с.
12. Сорокин М. Ф., Шоде М. Г., Кузьмин А. И. Химические методы получения глицидиловых эфиров карбоновых кислот. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*. 1982. №4. С.4.
13. Шологон И. М., Клебанов М. С., Алдошин В. А., Карпов О. Н. Исследование реакции образования хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот. *Кинетика и катализ*, 1985. № 5. С. 1059 – 1061.
14. Перепічка І. В. Феноліз епіхлоргідрину в умовах каталізу органічними основами: автореф. дис... канд. хім. наук: Донецьк, 2001. 18с.
15. Лебедев Н. Н., Соколова Е. Б., Тюкова О. А., Швец В. Ф. Региоселективное раскрытие пропиленоксида. *Журнал органической химии*. 1965. Т.5, №4. С. 608–612.
16. Клебанов М. С., Кирьязов Ф. Ю, Червинский А. Ю. Механизм реакций глицидиловых эфиров с карбоновыми кислотами. *Журнал органической химии*. 1984. №11. С. 2407–2411.
17. Шпанько, И. В., Садовая И. В., Китайгородский А. М. Кинетика и механизм реакций фенилоксирана с бензойными кислотами в ацетонитриле в некаталитических и каталитических условиях. *Украинский химический журнал*. 2003. Т.69, № 6. С. 111–115..
18. Bukowska A., Bukowski W.. Catalytic activity of salenCo(III)OAc complex in the reaction of addition of carboxylic acids to terminal epoxides. *Organic Processes Research and Development*. 2004. V.11 P 6–10.
19. Bukowska A., Bukowski W. Synthesis of glycidyl esters. *Organic Processes Research and Development*. 1999. V.6. P 1145–1148.
20. Шологон И. М., Клебанов М. С., Алдошин В. А., Карпов О. Н. Кинетика и механизм реакций замещенных б-окисей с карбоновыми

кислотами. *Украинский научно-исследовательский журнал пластических масс*. 1984. С. 1059–1062.

21. Kayser M. M., Morand P. An analysis of the factors contributing to the regioselectivity in the opening of oxiranes. University of Ottawa, KIN9B4. 1979. P. 302–306.

22. Швед Е. Н., Беспалько Ю. Н., Синельникова М. А. Нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла в присутствии органических оснований. Реакционная способность: [монография] 2-е издание. Винница: ДонНУ, 2015. 129 с.

23. Bukowska A., Bukowski W. A Highly Regioselective Catalyst of Epichlorohydrin Acidolysis. *Journal of Chemical Technol. Biotechnol.* 1998. V. 73. P 341–344.

24. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

25. Мулдахметов З. М., Щелкунов А. В., Аяпбергенов К. А., Май И. И. Электронное распределение и реакционная способность в ряду некоторых α -эпоксидов. *Теоретическая и эксперим. химия*. 1971. №3. С.19–21

26. Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г., Кузьмин А. И., Новиков Н. А. Направление раскрытия α -окисного кольца в реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами при основном катализе. *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*. 1984. № 6. С. 658–661

27. Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г., Кузьмин А. И. Получение хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1983. №4. С. 4–7

28. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / Изд. 2-е, пер. и доп. Л.: Химия, 1977. 360 с.

29. Швед Е. Н., Усачов В. В., Козорезова Е. И. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраалкиламмоний галогенидов. *Украинский химический журнал*. 2007. Т. 73, № 12. С. 113–117

30. Bakhtin S., Shved E., Bepal'ko Y., Stepanova Y. Behaviour modeling of organic bases in the oxyalkylation reaction of proton-containing nucleophiles. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 2018. Vol. 43, No. 15. P. 121–135
31. Bepalko Y., Shved E. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine-catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. Vol. 126, No. 2. P. 903–919
32. Choi B., Choi J., Baket S. Regioselective Synthesis of 1,3- and 1,2-Tocopheryl Glyceride Ethers of Carboxylic Acids. *European journal of organic chemistry*. 2015. Vol.3. P. 514–524.
33. Bukowski W. The solvent effects in the reactions of carboxylic acids with oxiranes. 1. Kinetics of the reaction of acetic acid with epichlorohydrin in butan-1-ol. *International journal of chemical kinetics*. 2000. Vol.32, No.6. P. 378–387
34. Selvin R., Hsu H., Her T. Kinetics of regioselective acetolysis of epichlorohydrin. *Reaction kinetics and catalysis letters*. 2009. Vol.96, No.1. P. 75–82.
35. Muresan E. I., Oprea S., Huleaet V. Kinetic studies for the esterification of acetic acid with epichlorohydrin over an anion exchange resin catalyst. *Central European journal of chemistry*. 2008. Vol.6, No.3. P. 419–428.
36. Belov P. S., Baraj N. S., Korenev C. D. Study of the reaction of carboxylic acid with epichlorohydrin in the presence of the anion exchanger AV-17 as a catalyst. *Izvestia VUZ-ov, KhimiaiKhim. Technol.* 1983. Vol.26, No.3. P. 668–672.
37. Muresan E., Oprea S., Malutan T., Vata M. Esterification of palmitic acid with epichlorohydrin on anion exchange resin catalyst. *Central European journal of chemistry*. 2007. Vol.5, No.3. P. 715–726.
38. Гуськов А. К., Юй С., Макаров М. Г. Механизм и кинетика основного катализа реакции уксусной кислоты с эпоксидами. *Кинетика и катализ*. 1994. №6. .873–877
39. Получение оптически прозрачной хлорсодержащей эпоксидной смолы / Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Соломойченко Т. Н. и др. Деп. в УкрНИИНТИ, № 638. Ук-84. 1984. № 8 (154). 9 с.

40. Справочник химика: под ред. Б. П. Никольского и др. Москва-Ленинград: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
41. Свойства органических соединений. Справочник : Под ред. А. А. Потехина. Ленинград: Химия, 1984. 520 с.
42. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Москва: Высшая школа, 1969. 431 с.
43. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Москва: Физ. Мат. Изд., 1961. С. 304-343.
44. Вредные вещества в промышленности: под ред. Н. В. Лазарева. Ленинград: Госхимиздат, 1954. Т. 1 810 с.
45. Вплив природи каталізатора на співвідношення продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою / Бахалова Є. А., Волос О. Я., Міщенко А. О., Ситник Н. С., Швед О. М., Діденко Н. О. // Тези доп. III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems». – Vinnytsia, 2020. – С. 75.