

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ДІДУХ ОКСАНА МИХАЙЛІВНА

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

КАТАЛІЗ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРОГІДРИНА СОЛЯМИ
ТЕТРААЛКИЛАМОНІЮ: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ПРИРОДИ АНІОНА
СОЛІ

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 ЄKTS/за національною шкалою)

Голова ЕК: _____

(підпис)

Вінниця 2020

АНОТАЦІЯ

Дідух О. М. Каталіз ацидолізу епіхлоргідрин солями тетраалкіламонію: вплив температури та природи аніона солі. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. - 46 с.

Досліджено кінетичні закономірності ацидолізу епіхлоргідрин бензойною кислотою в присутності солей тетраетиламонію (нітрат, бромід, йодид) в інтервалі температур $30 \div 70$ °С. Реакція проводилась в умовах значного надлишку епіхлоргідрин, який одночасно є і розчинником, і субстратом. Встановлений нульовий порядок реакції за кислотним реагентом та перший порядок реакції за каталізатором. Показано, що каталітична реакція є реакцією псевдопершого порядку. Встановлено взаємозв'язок між каталітичною активністю тетраетиламонієвих солей та нуклеофільністю аніона солі. Визначено активаційні параметри реакції, які відповідають реакціям бімолекулярного нуклеофільного заміщення. Встановлено, що найбільш чутливим до природи аніона тетраетиламонієвої солі є ентропія активації.

Ключові слова: ацидоліз, каталізатор, епіхлоргідрин, бензойна кислота, солі тетраетиламонію, порядок реакції, активаційні параметри

Табл.14 Рис. 4. Бібліограф.: 42 найм.

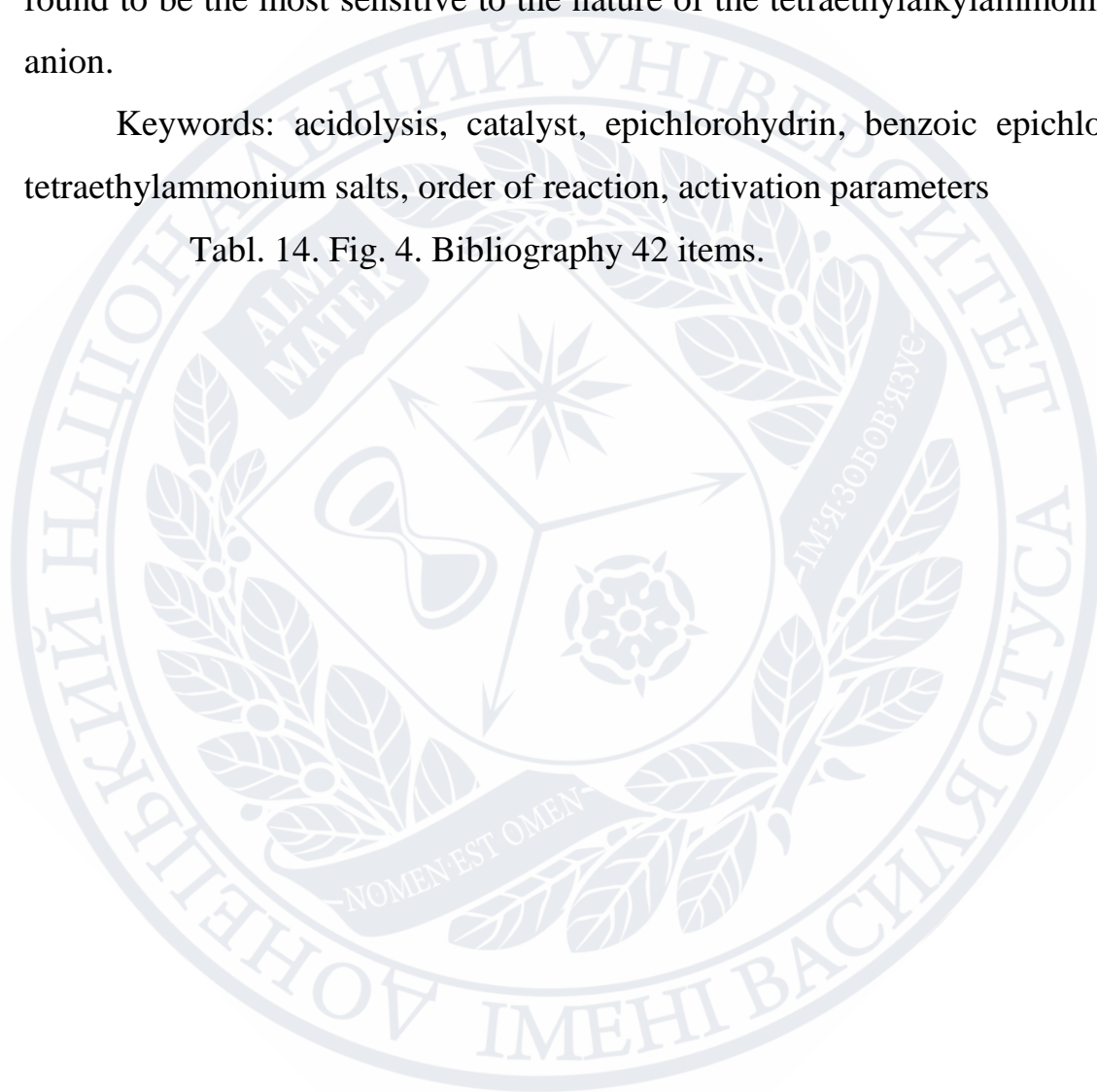
Didukh O.M. Catalysis of the epichlorohydrin acidolysis by tetraalkylammonium salts: effect of temperature and nature of anion of salt. Specialty 102 "Chemistry". Donetsk National University named after Vasyl` Stus, Vinnytsya, 2020. - 46 p.

The kinetic regularities of epichlorohydrin acidolysis by benzoic acid in the presence of tetraethylammonium salts (nitrate, bromide, iodide) in the temperature range of $30 \div 70$ ° C have been investigated. The reaction was carried out under conditions of significant excess of epichlorohydrin, which is both a solvent and a

substrate. The zero reaction order for the acid reagent and the first reaction order for the catalyst were established. It is shown that the catalytic reaction is a pseudo-first order reaction. The relationship between the catalytic activity of tetraethylammonium salts and the nucleophilicity of the salt anion was established. The activation parameters of the reaction corresponding to the reactions of the bimolecular nucleophilic substitution are determined. Activation entropy has been found to be the most sensitive to the nature of the tetraethylalkylammonium anion.

Keywords: acidolysis, catalyst, epichlorohydrin, benzoic epichlorohydrin, tetraethylammonium salts, order of reaction, activation parameters

Tabl. 14. Fig. 4. Bibliography 42 items.



ЗМІСТ

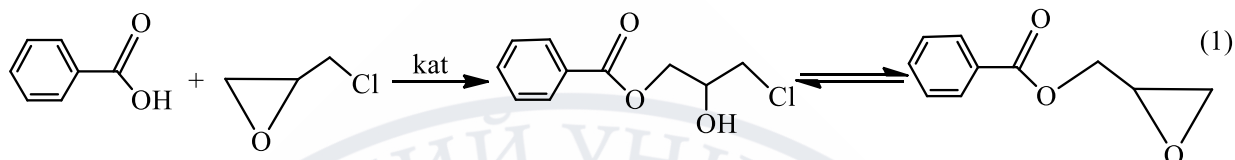
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Утворення хлоргідринових естерів карбонових кислот	9
1.2 Реакції оксиранів з карбоновими кислотами.....	13
1.3 Каталіз солями тетраалкіламонія.....	16
1.4 Каталіз третинними амінами	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	25
2.1 Синтез та очистка речовин.....	25
2.1.1 Бензойна кислота.....	25
2.1.2 Епіхлоргідрин.....	25
2.1.3 Тетраетиламоній йодид.....	25
2.1.4 Тетраетиламоній бромід.....	25
2.1.5 Тетраетиламоній нітрат.....	25
2.2 Методика кінетичних вимірювань.....	25
2.3 Математична обробка експериментальних даних.....	26
2.4 Техніка безпеки.....	33
2.4.1 Робота з епіхлоргідрином.....	33
2.4.2 Робота з бензойною кислотою	33
2.4.3 Робота з мінеральними кислотами та лугами.....	33
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	34
3.1 Визначення порядку реакції та кінетичного закону реакції.....	34
3.2 Вплив температури	38
ВИСНОВКИ.....	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ.....	45

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

pK_a	Константа дисоціації кислоти
k_k	Каталітична константа швидкості
$k_{сп.}$	Спостережувана константа швидкості
a	Концентрація кислоти
b	Концентрація основи
s	Концентрація субстрату
n	Параметр нуклеофільності
Et_4NI	Тетраетиламоній йодид
Et_4NBr	Тетраетиламоній бромід
Et_4NNO_3	Тетраетиламоній нітрат
EXG	Епіхлоргідрин
$PhCOOH$	Бензойна кислота
T	Температура
E_a	Енергія активації, кДж/моль
A	Предекспоненційний множник
ΔH^\ddagger	Ентальпія активації, кДж/моль
ΔS^\ddagger	Ентропія активації, кДж/моль·К ⁻¹
ΔG^\ddagger	Енергія Гіббса активації, кДж/моль

ВСТУП

Особливе значення в синтезі мономерів епоксидних смол має реакція епіхлоргідрину (хлорметилоксирана) з протонодонорними нуклеофілами – карбоновими кислотами, фенолами. [1,2,3,4]. Кінетична схема реакції доведена експериментально [5,6]:



Важливим фактом, що впливає на перебіг реакції є природа каталізатора, розчинника та температура [1-7]. Ефективними каталізаторами ацидолізу оксиранів є галогеніди тетраалкіламонію (R_4NX) [8,9,10,11,12,13,14]. Інформація щодо впливу природи аніона R_4NX на їх каталітичну активність у реакціях даного типу є достатньо суперечливою.

Актуальність теми. Реакція карбонових кислот з епіхлоргідрином (ЕХГ) знаходиться в основі синтезу гліцидилкарбонових естерів, що є перспективними мономерами для добування полімерних композитів з різноманітними властивостями та широким спектром застосування [1,2,6,7,15]. Для оптимізації умов синтезу епоксидних мономерів актуальним є дослідження кінетичних закономірностей даного процесу, впливу природи каталізаторів йонної структури [8-14].

Метою дослідження є вивчення впливу природи каталізатора та температури на кінетичні закономірності каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину бензойною кислотою.

Завдання дослідження:

- встановлення порядку реакції за каталізатором — солями тетраалкіламонію;
- встановлення порядку реакції за бензойною кислотою;
- порівняння каталітичної активності солей тетраалкіламонію з різними аніонами;
- визначення активаційних параметрів реакції.

- встановлення кінетичних закономірностей ацидолізу епіхлоргідрину бензойною кислотою в присутності каталізаторів йонної природи.

Об'єктом дослідження є реагент – бензойна кислота, оксиран – епіхлоргідрин, каталізатор – Et_4NX , де X – Br, I, NO_3 .

Предметом дослідження є реакція каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину карбоновими кислотами.

Методи дослідження: Кінетичні дослідження з використанням методу рН-потенціометрії (контроль концентрації реагента – бензойна кислота) дали змогу встановити закономірності ацидолізу епіхлоргідрину. Ідентифікація та контроль чистоти речовин здійснено методом ІЧ-спектроскопії. Обробка результатів здійснена методами математичної статистики та кореляційного аналізу.

Теоретичне та практичне значення одержаних результатів. Добуті кінетичні закономірності реакції ацидолізу оксиранів кислотними реагентами в присутності солей тетраалкіламонію розширюють базу даних щодо впливу температури та структури каталізатора йонної природи на особливості нуклеофільного розкриття циклу оксирану та є основою для оптимізації умов синтезу мономерів епоксидних смол із заданими властивостями.

Апробація результатів дослідження здійснено на міжнародній конференції:

Солі тетраалкіламонія як каталізатори нуклеофільного розкриття циклу оксирану бензойною кислотою: вплив природи йонів / Марчук Л.С., Дідух О.М., Бахалова Є.А., Кулібаба І.І., Швед О.М. // Тези доп. III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems». – Vinnytsia, 2020. – С. 91.

Положення, що вносяться на захист результати вивчення реакційної здатності та кінетичних закономірностей реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину бензойною кислотою в присутності тетраетиламоній бромиду, йодиду, нітрату в інтервалі температур $30 \div 70^\circ\text{C}$.

Структура роботи «Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 42 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 46 сторінок»

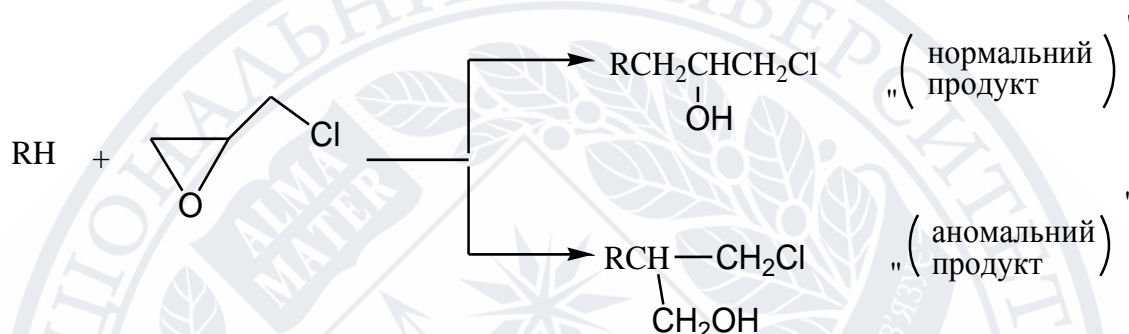


РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Утворення хлоргідринових естерів карбонових кислот

Асиметричні похідні етиленоксиду реагують зі сполуками, що містять рухливий протон, такими як карбонові кислоти, феноли, тіоли, спирти та ін., утворюючи при цьому два ізомерних продукти: продукт нормального приєднання та продукт аномального приєднання [5,6, 16]:



Регіоселективність приєднання сполук, що мають рухливий водень до α -оксидів залежить від типу субстратів, каталізаторів та температури перебігу процесу, а також від типу розчинника та співвідношення реагентів [17,18,19,20,21,22,23]. Некаталітична реакція карбонових кислот з асиметричними оксиранами протікає з низькою регіоселективністю, що спостерігається і у випадку кислотного каталізу [9,15,16]. Крім того, на утворення аномального продукту визначаючий вплив має кислотність реагуючої системи [15,17]. Присутність високополярного розчинника безпосередньо впливає на регіоселективність даного процесу, збільшуючи кислотний характер оксирану з несиметричною будовою

В присутності сильних кислот як Бренстеда, так і Льюїса, ймовірність утворення нормального та аномального ізомерів однакова. Так, для реакції між оцтовою кислотою та пропіленоксидом, яка протікає в присутності HClO_4 , BF_3 та *n*-толуолсульфонові кислоти, обидва ізомери, як нормальний, так і аномальний, утворюються приблизно в рівних кількостях [24]. З іншого боку, в присутності каталізаторів основної природи успішно утворюється

нормальний продукт; в реакціях, що каталізуються ацетатом натрію, кількість нормального продукту складає 74 мол. %. У випадку некаталітичного процесу кількість нормального продукту зменшується і складає 68,5 мол. %.

В реакції пропіленоксиду з карбоновими кислотами вміст аномального продукту помітно зростає зі збільшенням сили кислоти і тільки трохи з ростом температури [21,22]. Схоже співвідношення спостерігається і для реакцій з ЕХГ [24].

На будову ХГЕ, що утворюється в реакції приєднання карбонових кислот до ЕХГ, впливає тип каталізатору [11,17,18,19,25]. Наприклад, для реакції ЕХГ з бутановою кислотою кількість аномального продукту змінюється від 15,1 % для каталізатора Na_2HPO_4 до 21,9 % для каталізатора NaOH . Високу селективність мають реакції, що каталізуються сильно основними іонообмінними смолами з протиіонами OH^- , AcO^- або Cl^- [25]. Кількість аномального продукту не перевищувала кількох процентів.

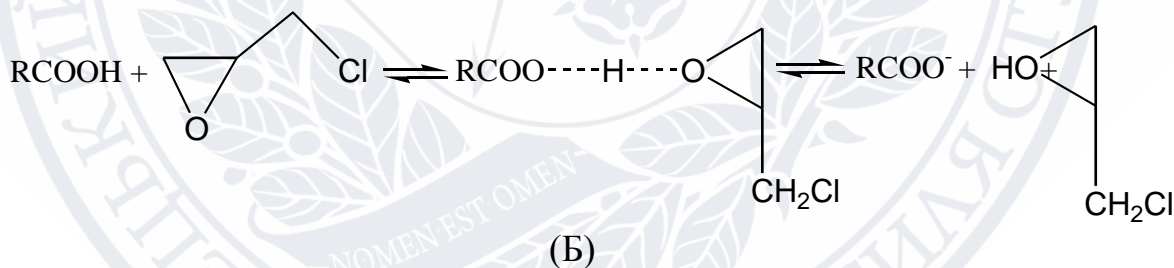
Спектр суміші нормального та аномального ізомерів хлоргідринового ефіра оцтової кислоти дозволив оцінити вміст ізомерів [17,18,26]. Відносний вміст аномального ізомеру визначали за співвідношенням інтегральних інтенсивностей метиленових протонів та ароматичних протонів кислоти, кількість яких за ходом реакції залишається постійною. Точність визначення знаходиться в межах $\pm 5\%$.

Дослідження [27] впливу умов проведення реакції на утворення аномального ізомеру хлоргідринового естеру на прикладі взаємодії ряду монокарбонових кислот з ЕХГ в середовищі останнього (таблиця 1.1) показали, що для некаталітичної реакції спостерігається збільшення вмісту аномального ізомеру з підвищенням сили кислоти. Так, найбільша кількість продукту аномального розкриття оксиранового циклу спостерігається у випадку 3,5-динітробензойної кислоти.

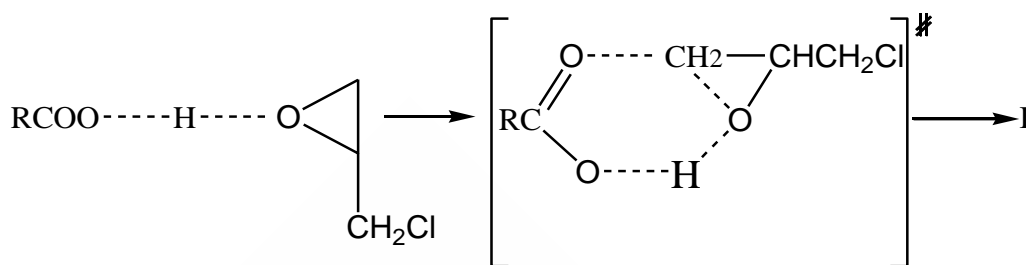
Таблиця 1.1 – Залежність кількості 1,3 – хлоргідринового ефіру (“аномальний” продукт) від умов проведення реакції ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{ЕХГ}}^{\circ} = 12,4$ моль/л) [27].

Кислота	C_i^0 , моль/л	Вміст хлоргідринового естеру аномальної будови, %	
		без каталізатора	з каталізатором R_4NX
анісова	0,401	8,8	17,8
бензойна	1,253	14,9	20,0
4–нітробензойна	0,247	20,9	25,3
3,5-динітробензойна	0,393	2,92	21,4

Згідно з механізмом, запропонованим для некаталітичної реакції [27], першою стадією є утворення комплексу кислоти з ЕХГ, який в залежності від полярності середовища, будови реагентів може існувати як в молекулярній, так і іонній формі:



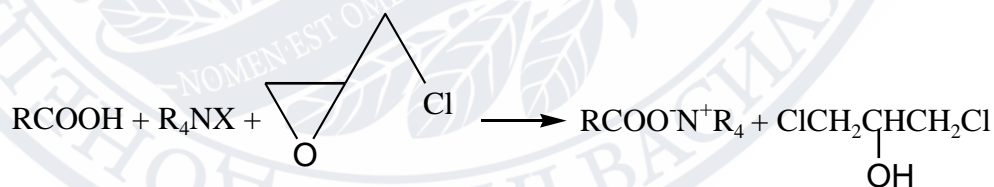
Для молекулярної форми комплексу (Б) перевага віддається нуклеофільній атаці карбонільного кисню на б - вуглецевий атом α - оксиду внаслідок, ймовірно, стеричних факторів з утворенням циклічного перехідного стану, що призведе до утворення нормального продукту приєднання:



В йонізованій формі комплексу (Б) частковий додатній заряд на α - та β -вуглецевих атомах ЕХГ розподілений приблизно однаково внаслідок компенсації додатного резонансного і від'ємного індуктивного ефектів атому хлору. Тому, очевидно, нуклеофільна атака карбоксилат – аніону здійснюється як на α - , так і на β -вуглецеві атоми ЕХГ, призводячи до утворення як нормального, так і аномального ізомерів хлоргідринного естеру.

При каталітичній реакції (R_4NX) заміщених оцтових кислот з ЕХГ кількість отриманого нормального ізомеру, як видно із табл. 1.1, в незначній мірі залежить від сили кислоти.

Згідно з механізмом, запропонованим для каталітичної реакції оцтової кислоти з ЕХГ, R_4NX реагує з кислотою, перетворюючись в карбоксилат (В) [21]:



(В)

Нуклеофільна атака [9] карбоксилата (В) у вигляді контактної іонної пари на молекулу ЕХГ, що незв'язана в комплекс з кислотою, може відбуватись як за α -, так і за β -вуглецевим атомом α -оксиду, призводячи до утворення як нормального, так і аномального продуктів приєднання, так само як і у випадку некаталітичної реакції. Але на відміну від некаталітичної реакції в цьому випадку, ймовірно, відсутня стадія електрофільної співдії, і

тому зміна сили кислоти не має суттєвого впливу на кількість аномального ізомеру, що утворюється. Збільшення сили кислоти призведе лише до зростання швидкості процесу внаслідок збільшення нуклеофільності карбоксилат – аніону в контактній іонній парі.

1.2 Реакції оксиранів з карбоновими кислотами

Вивчення кінетики реакції фенілгліцидилового ефіру (ФГЕ) та N,N-етилгліцидиланіліна (ЕГА) з оцтовою кислотою в хлорбензолі [22] дозволило встановити перший порядок реакції по кожному з реагентів. Сумарний порядок реакції – другий. Константи швидкості, що розраховані за кінетичним рівнянням другого порядку, зберігали сталість до 70 – 80%-ного ступеню перетворення, що підтверджує другий порядок реакції.

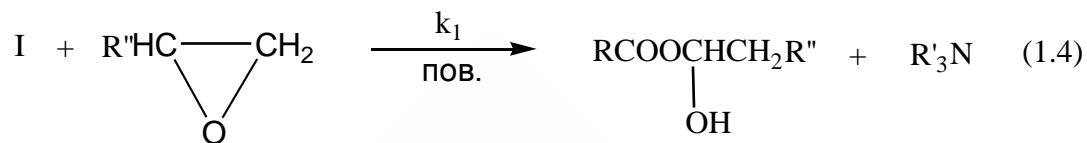
Співставлення отриманих даних (таблиця 1.2) показує, що реакційна здатність етилгліцидиланіліну (ЕГА) перевищує реакційну здатність фенілгліцидилового ефіру (ФГЕ) більш, ніж на два порядки

Таблиця 1.2 – Константи швидкості та параметри активації реакцій ФГЕ та ЕГА з БК. (хлорбензол, C_0 епоксида = C_0 кислоти = 0,5 моль/л) [26].

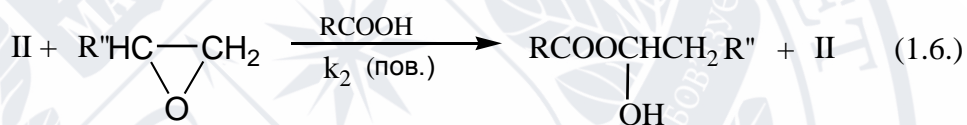
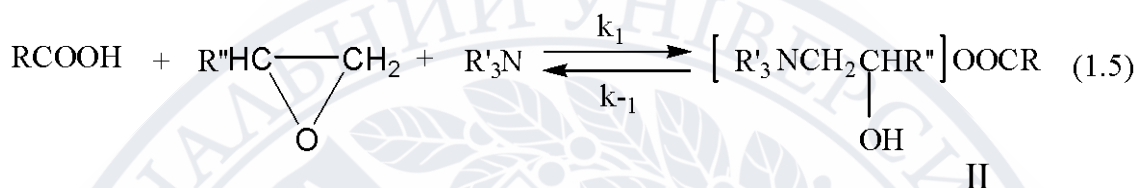
Реагент и	$k_{120} \cdot 10^{-5}$, л/моль·с	ln A	ΔH^\ddagger_{120} , кДж/моль	ΔS^\ddagger_{120} , Дж/моль· К
ФГЕ+Б К	0,58	5,56	54,4	-209,3
ЕГА+БК	67,6	19,5	84,3	-93,7

Це можна пояснити наявністю в молекулі ЕГА третинного атома азоту. Відомо, що третинні аміни є ефективними каталізаторами реакцій б-окисей з карбоновими кислотами. В залежності від природи аміну та умов реакції запропоновано два механізми каталізу: загальний основний та нуклеофільний.

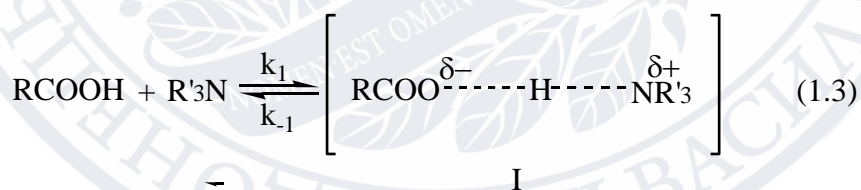
В першому випадку схему реакції можна представити наступним чином [28]:



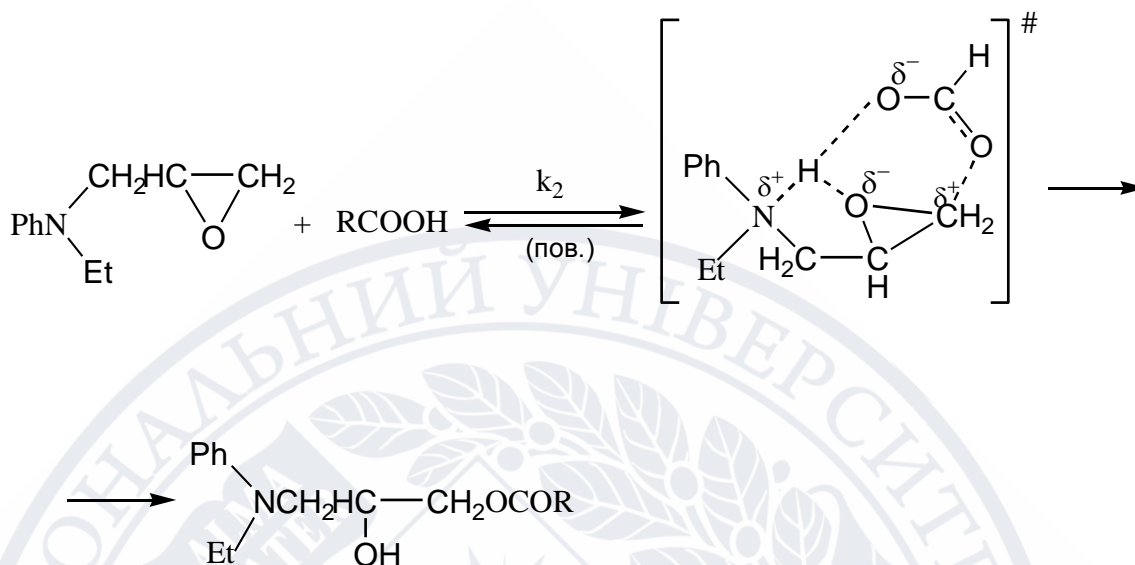
В другому [19]:



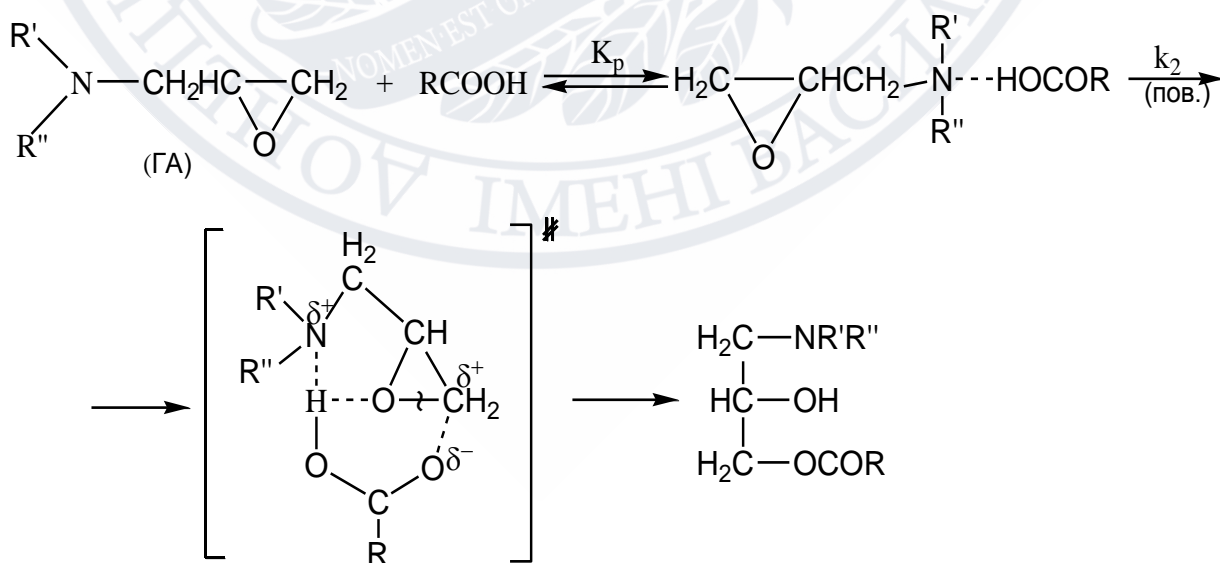
Враховуючи, що при реакції ЕГА функцію катализатора виконує сам епоксид, то отримані експериментальні дані можуть бути пояснені за схемою “внутрішньомолекулярного” каталізу [22]:



Запропонована схема процесу відповідає загальноосновному механізму каталізу, причому каталіз носить внутрішньомолекулярний характер.



Вивчення кінетики та термодинаміки реакцій ряду N-гліцидиламінів з карбоновими кислотами в апротонному розчиннику – хлорбензолі показало, що реакція N-гліцидиланіліна з оцтовою кислотою (БК) в апротонному розчиннику – хлорбензолі (ХБ) при стехіометричному співвідношенні реагентів має другий порядок і перший – по кожному з реагентів [22]. Схема процесу представлена як загальний основний внутрішньомолекулярний каталіз.



Підтвердженням правомірності запропонованого механізму загальноосновного внутрішньомолекулярного каталізу для реакцій гліцидиламінів з карбоновими кислотами є отримані експериментальні дані (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 – Спостерігаємі константи швидкості ($k_{сп.}$, л/моль·с) реакції гліцидиламінів з БК (хлорбензол, концентрація реагентів 0,5 моль/л) (ЕГА – N-етил-N-гліцидиланілін, МГА – N-метил-N-гліцидиланілін, МХГА – N-метил-N-гліцидил-4-хлоранілін) [28].

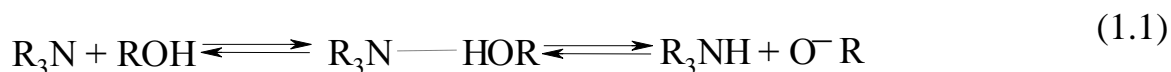
Т, К	$k_{сп.} \cdot 10^5$	$k_{сп.} \cdot 10^5$	$k_{сп.} \cdot 10^5$
	ЕГА	МГА	МХГА
353	$3,37 \pm 0,12$	$3,82 \pm 0,22$	-
363	$8,30 \pm 0,25$	$7,46 \pm 0,32$	$3,23 \pm 0,15$
373	$16,2 \pm 0,6$	$14,2 \pm 0,6$	$5,49 \pm 0,23$
378	$24,9 \pm 0,7$	-	-
383	-	-	$8,56 \pm 0,37$
393	$67,6 \pm 1,4$	$44,4 \pm 1,3$	$14,6 \pm 0,7$

1.3 Каталіз солями тетраалкіламонія

У якості каталізаторів реакції епоксидних сполук з органічними кислотами використовують луѓи, неорганічні та органічні солі, деякі мінеральні кислоти, третинні аміни [15].

Згідно літературних даних [4, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 18], каталітична дія аліфатичних амінів базується на принципі загальноосновного або нуклеофільного каталіза.

У випадку загальноосновного каталіза амін виступає основою та реагує з кислотними реагентами з утворенням солі або комплексу з водневим зв'язком:



В цьому випадку збільшується нуклеофільність аніона кислотного реагента, каталітична активність аміна зростає з підвищенням його основності.

Вивчення впливу структури тетраалкіламоній галогенідів на швидкість реакції сульфонамідів з ЕХГ [13] проведено в надлишку останнього. Дана реакція описується кінетичним рівнянням нульового порядку. Показано, що із збільшенням електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному ядрі, швидкість реакції знижується. Реакція більш чутлива до впливу замісника на атомі Нітрогена сульфонамідної групи. У запропонованому для даної реакції механізмі [13] лімітуючою стадією є взаємодія амід-аніона з оксирановм циклом (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4 – Константи швидкості реакції сульфонамідів з ЕХГ при каталізі солями тетраалкіламонія ($C = 1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [13]

RC ₆ SO ₂ NHC ₆ H ₄ R'		R в	Hal в	T,	k _н ·10 ³ , с ⁻¹	k _к ·10 ³ , л/моль·с	
R	R'	R ₄ NHal	R ₄ NHal	°C			
4-CH ₃	H	—	—	100	2,48	—	
				110	5,26	—	
				120	9,83	—	
	H	CH ₃	Cl	60	14,6	14,0	
				70	28,9	27,8	
				80	Br	55,4	53,3
						70,0	67,3
	4-OCH ₃	—	—	—	132	127,0	
					21,1	—	
					17,1	—	
H	H	CH ₃	Cl	60	13,3 5	—	
4-NO ₂	4-CH ₃	CH ₃	Cl	60	10,3	—	
4-CH ₃	3-NO ₂				8,47	—	

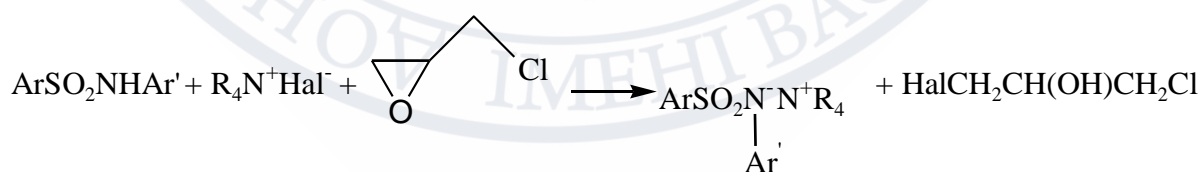
При зміні структури каталізатора $R_4N^+Hal^-$ швидкість реакції зростає із збільшенням об'єму катіона солі: $C_4H_9 > C_2H_5 > CH_3$ (див. табл. 1.4).

Аналогічна залежність спостерігається для реакції амідів карбонових кислот у схожих умовах. Але якщо для цієї реакційної серії спостерігається вплив аніона каталізатора ($I^- > Br^- > Cl^-$) – збільшення радіуса аніона та його нуклеофільності пришвидшує реакцію, то для серії сульфонамідів швидкість реакції не залежить від природи Hal^- [13].

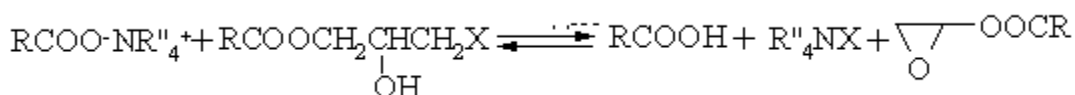
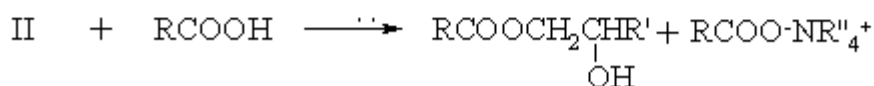
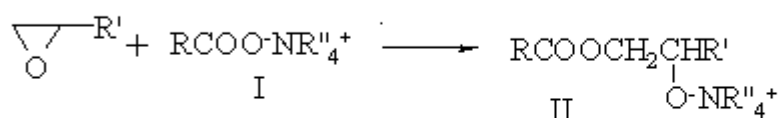
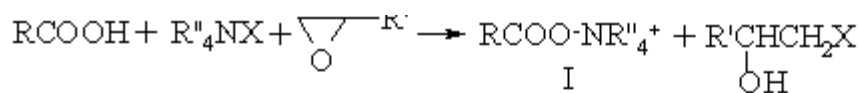
Показано, що в реакціях амідів карбонових кислот з ЕХГ при каталізі тетраалкіламонієвими солями швидко встановлюється певна концентрація $R_4N^+Hal^-$, що трохи відрізняється від вихідної та залишається сталою на протязі всієї реакції [10, 13]. Інша картина спостерігається для сульфонамідів: сіль тетраалкіламонія швидко (в порівнянні з реакцією, що каталізується $R_4N^+Hal^-$ ($ArSO_2NHA_r$ та ЕХГ)) перетворюється в амонієву сіль сульфонаміда:

Спостережувані зміни для $ArCONHA_r'$ і $ArSO_2NHA_r'$ викликані зменшенням нуклеофільності сульфонаміду - аніонів (яка обумовлюється відмінністю в кислотності амідів карбонових кислот), що збільшує селективність останньої реакції.

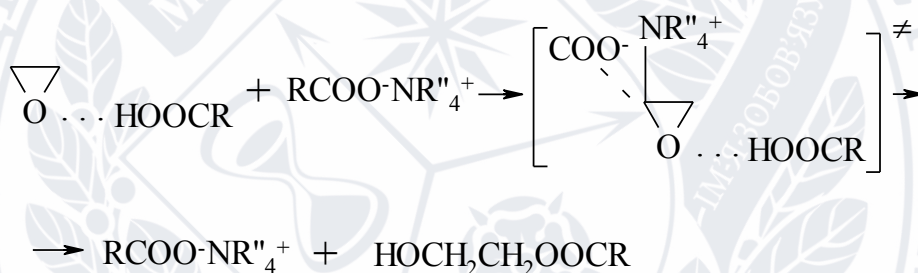
Дані, запропоновані в літературі щодо реакції α -оксидів з карбоновими кислотами в присутності каталізатора - четвертинних амонієвих солей, недостатні, а в деяких випадках суперечливі.



Згідно [15], галогенід тетраалкіламонію реагує з кислотою, перетворюючись в карбоксилат I. У присутності α -оксиду рівновагу цієї реакції зрушена вправо:



Таким чином, реакція карбонових кислот з α -оксидами включає в себе взаємодію карбоксилата I з α -оксидом. Передбачається, що далі реакція здійснюється в одну стадію через перехідний стан, в якому скоординовані три молекули [9, 17, 18]:



Реакція завершується регенерацією карбоксил ата тетраалкіламонія та утворенням відповідного естеру.

1.4 Каталіз третинними амінами

Дослідження реакції фенілгліциділового естеру (ФГЕ) з карбоновими кислотами в присутності N,N -диалкіланілінів (ДМА) в середовищі хлорбензолу показало, що константа швидкості першого порядку лінійно залежить від концентрації карбонової кислоти, тобто порядок реакції за кислотою перший. Це свідчить про перший порядок реакції за каталізатором – третинним аміном [20, 28].

Рівняння швидкості реакції ФГЕ з оцтовою і бензойною кислотами (RCOOH) в надлишку останніх має вигляд:

$$V = k [\text{ФГЭ}] [\text{RCOOH}] [\text{ДМА}]. \quad (1.2)$$

При проведенні реакції в надлишку α -оксиду кінетичні криві мають індукційний період. Після закінчення деякого часу реакція починає підкорятися закону першого порядку за кислотою.

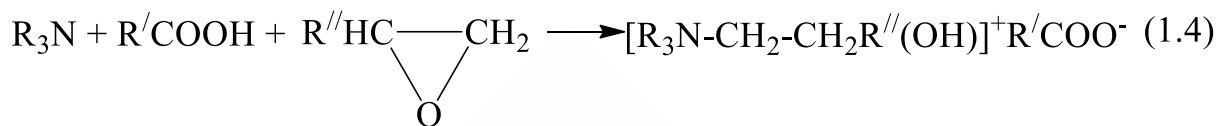
Для вивчення механізму реакції були досліджені продукти основного характеру, які були присутні в реакційній суміші ФГЕ - CH_3COOH - ДМА після закінчення реакції. З цією метою основи, що були присутні в суміші до отримання від 95 до 98% конверсії, були виділені у вигляді хлоридів. Елементний склад виділених солей наведено в таблиці 1.5. Порівняння даних елементного аналізу виділених сполук та сполук порівняння показує, що масові частки кожного з порівнюваних елементів співпадають у межах похибки експерименту.

Отримані дані показують, що для жирноароматичних третинних амінів, на відміну від аліфатичних, якщо кватернізація і здійснюється, то тільки в надлишку α -оксиду, але в незначній мірі.

Таблиця 1.5 – Елементний склад хлоридів, які виділені з реакційної суміші та речовини порівняння [11]

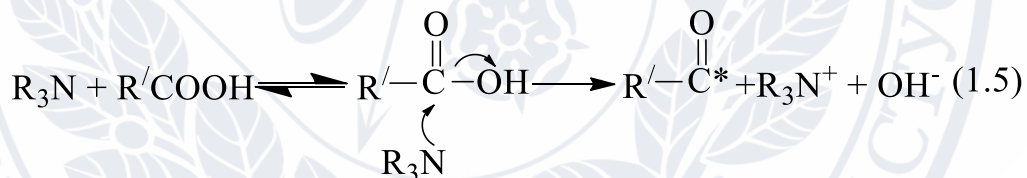
Склад добутої реакційної суміші, моль/л			Елементний склад продуктів, %			
ФГЕ	CH_3COOH	ДМА	С	Н	Н	Сl
3.0	2.0	0.7	63.0	6.93	5.92	15.4
0.8	4.5	0.12	59.9	7.45	6.79	18.7
Речовини порівняння (розраховано):						
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-}$ $\text{OC}_6\text{H}_5]\text{Cl}$			66.2	7.46	4.55	11.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$			60.7	7.69	8.85	22.4

Для пояснення прискорючої дії амінів запропоновані механізми загальноосновного (амін виступає основою) (реакція 1.3) і нуклеофільного каталізу (амін виступає нуклеофілом) (реакція (1.4):



Було встановлено, що каталітична активність жирноароматичних і аліфатичних третинних амінів приблизно однакова. Однак реалізація загальноосновного механізму каталізу жирноароматичними амінами неможлива через низьку здатності їх до протолітичної взаємодії з карбоновими кислотами. Малоімовірна і реакція нуклеофільного механізму каталізу через дезактивацію неподіленої пари електронів атома азоту рр-ко'югацією. Останнє підтверджується даними стосовно продуктів реакції (див. табл. 1.5).

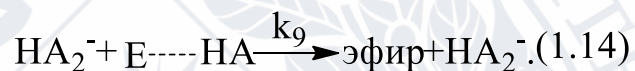
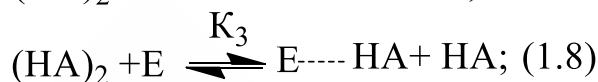
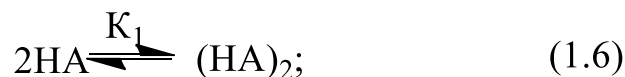
У той же час карбоксилат-аніони можуть утворюватися при взаємодії аміну і кислоти через отримання комплексу з переносом заряду (КПЗ), при розпаді якого утворюються радикали і іони (рівняння (1.5)):



Для підтвердження отримання радикальних сполук, які свідчать про появу КПЗ, в реакційну суміш ФГЕ — C_6H_5COOH —ДМА додали метилметакрилат.

Каталітична активність жирноароматичних третинних амінів в цій реакції не пов'язана з їх основністю, а залежить від ступеня стерического блокування атома Нітрогена, що свідчить на користь отримання КПЗ.

Отримані дані дозволили запропонувати схему протікання реакції α -оксиду з кислотою через стадію отримання КПЗ з урахуванням асоціативних взаємодій різного виду (НА-карбонова кислота, Е епоксидна сполука). Схему реакцій в надлишку α -оксиду можна описати рівняннями (1.6), (1.7), (1.9) - (1.11) і (1.13):



Катіон Kt^+ , можливо, є продуктом рекомбінації радикалів, які утворилися при розпаді КПЗ (реакція 1.10). За умови, що рівновага (1.11) повністю зміщена вправо, а ступінь димеризації кислоти близька до 100% і $[(\text{HA})_2] = 1/2 [\text{HA}]$, рівняння швидкості можна представити у вигляді:

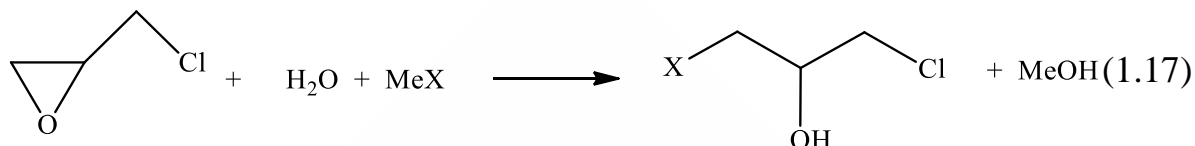
$$V = \frac{k_8}{\sqrt{2}} (K_1 K_2 K_3)^{1/2} [\text{E}] [\text{HA}] [\text{R}_3\text{N}]^{1/2} \quad (1.15)$$

В надлишку карбонової кислоти α -оксид буде повністю сольватованим (реакція (1.8)), а рівновага у реакціях отримання і розпаду КПЗ зміщена вправо (реакції (1.10) і (1.12)). Тоді схема процесу буде описуватися системою рівнянь (1.6), (1.8) - (1.10), (1.12) і (1.14), а швидкість отримання естеру – рівнянням (1.16):

$$V = K_1 K_3 k_9 [\text{E}] [\text{HA}] [\text{R}_3\text{N}] \quad (1.16)$$

Таким чином, рівняння швидкості реакції, що отримано на основі запропонованої схеми процесу, добре пояснює перший порядок реакції за реагентом, які отримані за експериментальними даними дослідження формальної кінетики [20, 28]

Використання в якості каталізаторів реакції (1.2) галогенідів лужних металів (MeX , де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є більш прийнятним, ніж лугів, тому, що солі не викликають побічних процесів [12, 21]. Однак інформація про кількісні характеристики цієї взаємодії в літературі вельми обмежена [12]:



Найвні пояснення механізму каталізу галогенідами металу не є задовільними. Наприклад, припущення про те, що у водних розчинах MeX істинним каталізатором реакції (1.2) є луг, не можна вважати обгрунтованим з огляду на те, що передбачуваний гідроліз MeX не може відбуватися, тому, що кислоти HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) - сильні кислоти.

Каталітична активність ацетатів лужних металів (крім ацетату хрому) залежить від радіуса катіона каталізатора [12] (значення k_k ростуть з в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < [(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ < [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ < [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) і істотно нижче, ніж солей тетраалкіламонію ((таблиця 1.6).

Таблиця 1.6 – Вплив розміру і природи катіона каталізатора на швидкість каталітичної реакції оксирану з оцтовою кислотою при 363 К [12]

Каталізатор	$k_k \cdot 10^4$, $\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$	Радіус катіона, Å	Радіус аніона, Å
ацетат літія	1,35	0,78	1,56
ацетат натрія	1,80	0,98	
ацетат калія	2,17	1,33	
ацетат тетраметиламонія	4,80	3,47	
ацетат тетраетиламонія	5,30	4,00	
ацетат тетрабутиламонія	6,52	4,94	
ацетат хрому (III)	67,9	0,64	

У присутності ацетату хрому реакція перебігає, ймовірно, не за класичним механізмом за участі кислотно-основних каталізаторів, а в координаційній сфері хрому [12, 29]. Імовірність такого каталізу підтверджують висока регіоселективність розкриття епоксидного циклу і більш низька енергія активації для реакції за участю $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$

Каталітична активність галогенідів тетраалкіламонію в одному випадку зростає при переході від Cl^- до I^- [29], в іншому випадку не залежать від природи аніону [21], в третьому зменшується [30]. Така суперечливість експериментальних даних не робить зрозумілим питання стосовно впливу структури галогенідів тетраалкіламонію на їх каталітичну активність в реакціях розкриття оксиранового циклу та потребує їх подальшого дослідження [17, 18, 31].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Синтез та очистка речовин

2.1.1 Бензойна кислота

Для очистки *бензойної кислоти* використовували метод сублімації.

$T_{\text{пл.}} = 122^{\circ}\text{C}$ (літ. 122.4°C) [32].

2.1.2 Епіхлоргідрин

Виготовлений промислово епіхлоргідрин кипить при $110 - 118^{\circ}\text{C}$ і має жовте забарвлення. Для очищення його перегоняли, після чого сушили над сульфатом натрію протягом доби. Отриманий безводний епіхлоргідрин перегнали при атмосферному тиску, збираючи фракцію з $T_{\text{кип.}} = 116-117^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4375$ (літ. $T_{\text{кип.}} = 116^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4380$) [32].

2.1.3 Тетраетиламоній йодид

Тетраетиламоній йодид $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NI})$ кристалізують із суміші бензол : етанол у співвідношенні 3:1 (на 1г речовини беруть 4 мл розчинника). Вихід 68,7%. $T_{\text{пл.}} > 300^{\circ}\text{C}$, плавиться з розкладанням (літ. $302 - 304^{\circ}\text{C}$) [33].

2.1.4 Тетраетиламоній бромід

Тетраетиламоній бромід $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ ("ч") кристалізують із суміші бензол : етанол у співвідношенні 3:2 (на 1 г речовини беруть 5 мл розчинника). $T_{\text{топл.}} = 298 - 299^{\circ}\text{C}$, плавиться з розкладанням (літ. $T_{\text{топл.}} = 299^{\circ}\text{C}$) [32].

2.1.5 Тетраетиламоній нітрат

Тетраетиламоній нітрат $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$ синтезують змішуванням 0,1 М розчинів AgNO_3 та тетраетиламоній броміда. Випадає осад жовтого кольора. Осад відфільтровують на фільтрі Шота. Вихід 75%. $T_{\text{пл.}} = 234-236^{\circ}\text{C}$ [34]

2.2 Методика кінетичних вимірювань

Розчини бензойної кислоти та солей тетраетиламонія готують за точною наважкою речовин. Точну концентрацію кислотного реагенту та

поточні концентрації кислоти встановлюють методом потенціометричного кислотно - основного титрування [8, 10].

В колбу Оствальда в один з відростків вносять 2 мл розчину бензойної кислоти в ЕХГ, а до другий – 1 мл розчину каталізатору в ЕХГ. Колбу термостатують протягом 10 хвилин, змішують розчини, вважаючи час змішування як час початку реакції. Через заданий інтервал часу реакцію зупиняють шляхом доливання до реакційної суміші 15 мл охолодженої суміші ізопропанолу та води (1 : 1) при швидкому змішуванні (метод охолодження та розведення).

Вміст колби кількісно переносять дистильованою водою у комірку для титрування. Титрування здійснюють розчином гідроксиду натрію, визначаючи поточну концентрацію кислоти.

Кількість кислоти, яка не прореагувала, розраховують за рівнянням:

$$c_k = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{V_{np}} \quad (2.1)$$

де : C_k - концентрація бензойної кислоти, моль/л; V_{NaOH} - об'єм розчину лугу, що пішов на титрування кислоти, мл; C_{NaOH} - концентрація розчину лугу, моль/л; V_{np} об'єм проби реакційної суміші, мл.

2.3 Математична обробка експериментальних даних

Реакцію проводили в умовах псевдопорядку за епіхлоргідрином. Тому спостережувані константи швидкості розраховано за рівнянням нульового та першого порядків за формулами [35]:

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

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

де a – вихідна концентрація бензойної кислоти, моль/л;

$(a-x)$ – поточна концентрація кбензойної кислоти, моль/л;

t – час реакції, с;

s – вихідна концентрація епіхлоргідрину, моль/л.

Статистична оцінка констант швидкості проведена за формулою [36]:

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

де $k_{сер}$ – середньоквадратична константа швидкості, с⁻¹;

\bar{k} – середньоарифметична константа швидкості, с⁻¹;

k_i – і-те значення константи швидкості, с⁻¹;

n – кількість вимірювань.

Енергія активації розрахована, виходячи з рівняння Арреніуса, за формулою:

$$E_a = \frac{R(T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2.5)$$

де E_a – енергія активації, Дж/моль;

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

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

Ентальпію та ентропію активації реакції розраховували за рівнянням Ейрінга:

$$\lg \left(\frac{k_{кам}}{T} \right) = A + B_T \cdot \frac{1000}{T} \quad (2.6)$$

де

$$A = \lg \left(\frac{k_E}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R} \quad (2.7)$$

$$B_T = -\frac{\Delta H^\ddagger}{2,3R} \quad (2.8)$$

Ентальпію активації розраховували за формулою:

$$\Delta H_T^\ddagger = E_a - nRT \quad (2.9)$$

Ентропію активації розраховували за формулою:

$$\Delta S_T^\ddagger = R \cdot \left(\ln A - \ln T - n \frac{k_b}{h} \right) \quad (2.10)$$

Константу некаталитического и каталитического потоков реакции рассчитаны по формуле:

$$k_{cn} = k_0 + k_k b \quad (2.11)$$

где k_0 – константа некаталитического потока реакции

k_k – константа каталитического потока реакции

b – концентрация катализатора, моль/л.

Результаты кінетичних вимірювань представлені в таблицях 2.1 – 2.4.

Таблиця 2.1 – Кінетичні дані реакції бензойної кислоти ($a = 0,297$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,3$ моль/л) в присутності катализатора тетраетиламоній броміда ($b = 0,005$ моль/л) при різних температурах

t, с	вихід, %	$k_0 \cdot 10^6, c^{-1}$	$k_1 \cdot 10^6, л/моль \cdot c$
1	2	3	4
T=30°C			
T=40°C			

Таблиця 2.3 – Кінетичні дані реакції бензойної кислоти ($a = 0,299$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,3$ моль/л) в присутності каталізатора тетраетиламоній нітрата ($b = 0,005$ моль/л) при різних температурах

t, с	вихід, %	$k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^6, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
T=40°C			
T=50°C			
T=60°C			
T=70°C			

Таблиця 2.4 – Кінетичні дані реакції бензойної кислоти ($a = 0,297$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,3$ моль/л) в присутності каталізатора тетраетиламоній нітрата (b , моль/л), $T=60^{\circ}\text{C}$

t, с	вихід, %	$k_0 \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^6, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
$b=0,005$ моль/л			
$b=0,00375$ моль/л			
$b=0,0025$ моль/л			
$b=0,00125$ моль/л			

2.4 Техніка безпеки

Оскільки хімічні речовини тим чи іншим чином вплив на організм людини, то важливою частиною експеримента є виконання правил техніки безпеки [37]

2.4.1 Робота за епіхлоргідрином

Епіхлоргідрин – високотоксична речовина з сильною подразнюючою дією на шкіру дихальні шляхи людини [37]. Всі роботи з ЕХГ проводили в гумових рукавичках під витяжною шафою. При попаданні епіхлоргідрина на шкіру слід його змивати теплою водою з милом та протерати етанолом.

2.4.2 Робота з бензойною кислотою

Бензойна кислота не має шкідливої дії на організм людини, якщо її концентрація низька [37]. В цілому карбонові кислоти подразнюють шкіру та слизові оболонки дихальних шляхів. Пари викликають кашель та нежить, запаморечення у голові, іноді тошноту та блювання. Роботу з карбоновими кислотами проводять під витяжною шафою.

2.4.3 Робота з мінеральними кислотами та лугами

При попаданні розчинів кислот чи лугів [37] на шкіру здійснюють промивання великої кількості води, роблять пов'язки, що змочені 2-3% розчином соди при попаданні кислот або борної кислоти при попаданні лугів. Робота з кислотами талугами проводяться під витяжною шафою в гумових рукавицях.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

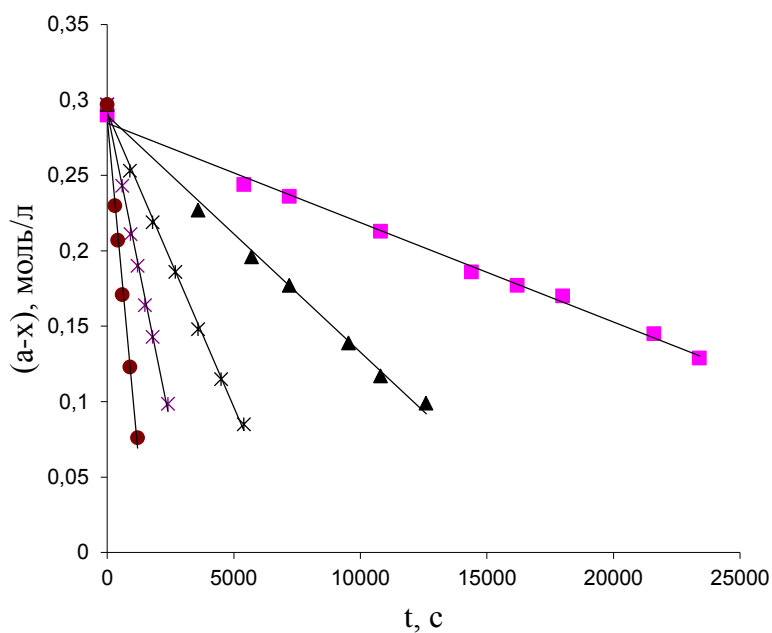
Дослідження кінетичних закономірностей каталітичного ацидолізу реакції епіхлоргідрину бензойною кислотою включало встановлення порядку реакції за реагентом – бензойною кислотою, каталізатором, визначення кінетичного закону реакції, встановлення її активаційних параметрів та визначення впливу природи аніона солі на каталітичну активність солей тетраетил амонію.

3.1. Визначення порядку реакції та кінетичного закону реакції

Ацидоліз епіхлоргідрину бензойною кислотою проводився в умовах значного надлишку ЕХГ, який одночасно виступав субстратом і розчинником. Використання розведених розчинів кислоти дозволяють уникнути само- та гетеро асоціації карбонової кислоти в реакційній суміші.

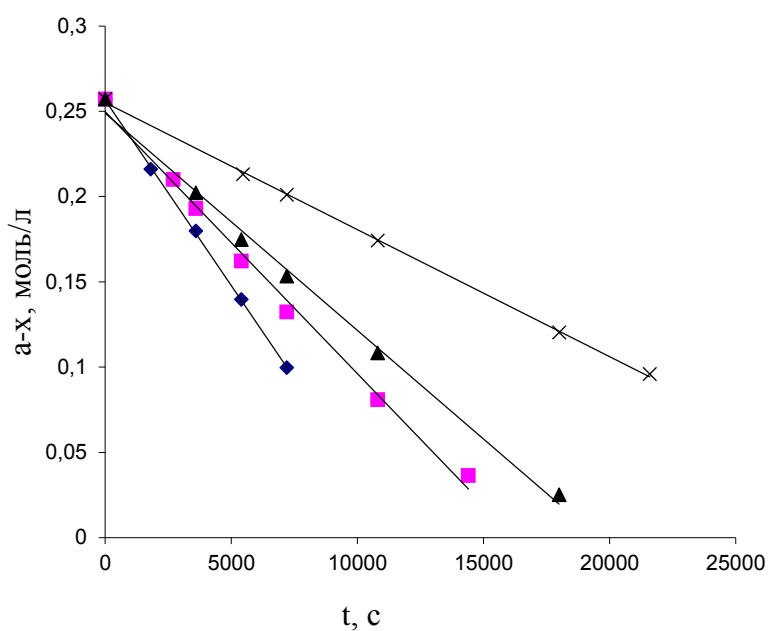
З літературних даних відомо, що реакція має перший порядок за субстратом – ЕХГ, а порядок реакції за кислотним реагентом залежить від умов проведення експерименту та природи реагентів [8, 10].

Для оцінки порядку реакції за кислотним реагентом проведені дослідження реакції ацидолиза ЕХГ бензойною кислотою в присутності солей тетраетіламонія при різних температурах (див. табл. 2.1–2.4). По даними таблиць 2.1–2.4 побудовані графічні залежності в координатах зміни концентрації бензойної кислоти від часу (рисунок 3.1, 3.2).



1- °C; 2- °C; 3- °C; 4- °C; 5- °C

Рисунок 3.1 – Залежність зміни концентрації бензойної кислоти ($a-x$, моль/л) в реакції з ЕХГ (s , моль/л) від часу



1- ; 2- ; 3- ; 4-

Рисунок 3.2 – Залежність зміни концентрації бензойної кислоти ($a-x$, моль/л) в реакції з ЕХГ (s , моль/л) від часу при $T=60^{\circ}\text{C}$

Отримані залежності мають пряmolінійний характер з задовільним коефіцієнтом кореляції ($r = 0,995-0,999$), що свідчить про нульовий порядок реакції за бензойною кислотою як при варіюванні концентрації каталізатора, так і температури. Визначення порядку реакції за кислотним реагентом проводилося також методом сталості констант. Слід зазначити, що спостережувані константи швидкості нульового порядку, що розраховані за рівнянням (2.1), стали за ходом процесу в межах помилки експерименту (до 70%), а константи швидкості другого порядку (перші порядки за кислотою і оксіраном), які розраховані за рівнянням (2.2), збільшуються в ході реакції. Таким чином, графічним методом і методом сталості констант визначено нульовий порядок реакції за бензойною кислотою.

Розраховані середні значення спостережуваних констант швидкості реакції (1) представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Спостережувані константи швидкості ($k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$) реакції бензойної кислоти ($a=0,300$ моль/л) з ЕХГ ($s=2,3$ моль/л) в присутності солей тетраетиламонія (b , моль/л) при 60°C

X в (C_2H_5) ₄ NX	b, моль/л			
	0,005	0,00375	0,0025	0,00125

Анализ даних таблиці 3.1 показує, що при каталіза тетраетиламоній бромідом та йодидом спостережувані константи швидкості є співставними, а у випадку тетраетиламоній нітрата спостережувані константи швидкості майже вдвічі зменшуються.

На підставі встановлених порядків реакції за реагентом і каталізатором кінетичне рівняння ацидолізу епіхлоргідріна бензойною кислотою при каталізі солями тетраетіламонія записується рівнянням:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = (k_n + k_k \cdot b) \cdot (a-x)^0 \cdot s \quad (3.1)$$

Виходячи з даних таблиці 3.1 за рівнянням (2.11) були розраховані константи швидкості каталітичного потоку реакції бензойної кислоти з ЕХГта співставлені з параметрами нуклеофільності Свена-Скотта аніонів тетраетил амонієвих солей (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Спостережувані ($k_{сп.}$) і каталітичні (k_k) константи швидкості реакції бензойної кислоти ($a=0,300$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,3$ моль/л) в присутності солей тетраетіламонію при 60°C та параметри нуклеофільності аніонів солей R_4NX .

Х в R_4NX	$k_{сп} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_k \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{c}^{-1}$	$n_{СНЗІ}[1]$

Аналіз даних таблиці 3.2 показує, що каталітичні константи швидкості реакції на три порядки вище, ніж некаталітичні константи, що свідчить про ефективність каталізу солями тетраетіламонія. Слід зазначити, що каталітичні константи швидкості (k_k) реакції зменшуються при зміні природи аніону солі каталізатора із зниженням нуклеофільности аніону в ряду: Γ , Br^- , NO_3^- . Оцінка чутливості реакції до зміни природи аніону солі каталізатора оцінена за рівняннями:

$$\lg k_k = G + \delta \cdot n \quad (3.2)$$

За даними таблиці 3.3 побудовані графічні залежності в координатах Арреніуса (рисунок 3.4). Отримані залежності мають є прямолінійними із задовільним коефіцієнтом кореляції, що свідчить про незмінність механізму реакції в даному температурному інтервалі.

Активаційні параметри реакції розраховані за формулами (2.5 - 2.10) і представлені в таблиці 3.4.

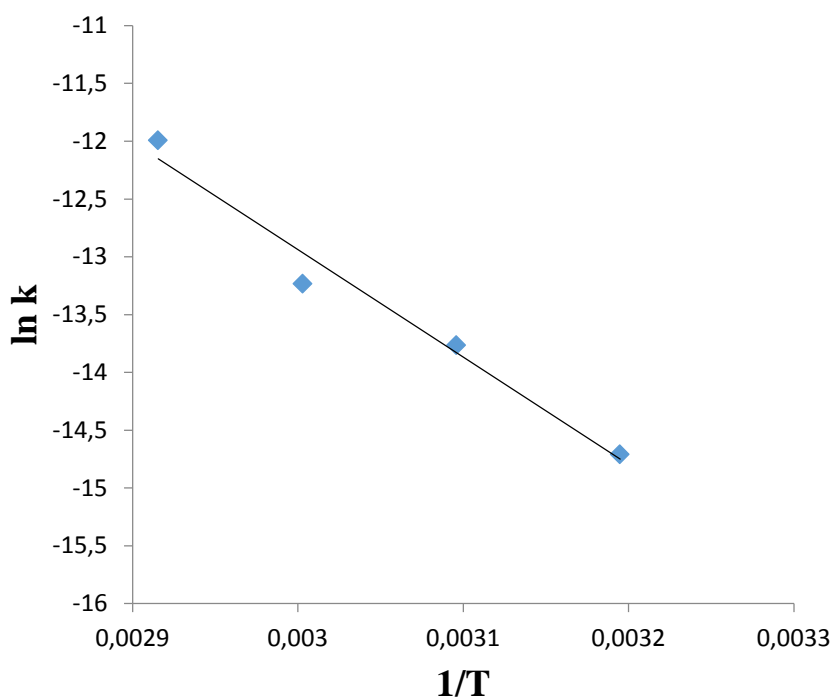


Рисунок 3.4 – Залежність $\ln k_{\text{набл}}$ від $1/T$ для реакції бензойної кислоти ($a=0,300$ моль/л) з ЕХГ ($s=12,3$ моль/л)

Таблиця 3.4 – Активаційні параметри реакції бензойної кислоти ($a = 0,3$ моль/л) з епіхлоргидрином ($s = 12,3$ моль/л) в присутності солей тетраетиламонія ($b = 0,005$ моль/л)

X в R_4NX	E_a , кДж/моль	$\ln A$	$\Delta H^{\#}_{333}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\#}_{333}$, Дж/моль·К

Отримані значення енергії активації реакції, що каталізує солями тетраетіламонія, є співставними в межах помилки експерименту. Величини ентальпії та ентропії активації відповідають реакціям, що відбувається за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення. Найбільш чутливою до зміни природи аніону каталізатора є ентропія.

Добуті активаційні параметри реакції, встановлений вплив нуклеофільності аніону солей тетраетіламонію узгоджується з механізмом ацидолізу оксирану – механізму переносу аніона нуклеофільного реагента йонною парою [17, 18,38,39,40,41,42], представленого на наступній схемі:

(3.4)

(3.5)

(3.6)

(3.7)

(3.8)

Бензойна кислота, як видно з рівнянь (3.4)-(3.8), витрачається у швидкій стадії, а в повільній стадії – швидкість визначаючій - реагує лише іонна пара ІІІ. Це пояснює нульовий порядок реакції за реагентом - бензойною кислотою. В стадії І зв'язується галогенід-аніон каталізатору.

ВИСНОВКИ

Дослідження каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину бензойною кислотою у присутності солей тетраетиламонія дало змогу встановити:

1. Реакція має нульовий порядок за кбензойною кислотою та перший за солями тетраетиламонія.
2. Солі тетраетиламонія є ефективними каталізаторами ацидолізу ЕХГ, каталітична активність яких залежить від нуклеофільності аніона солі та зменшується в ряду: .
3. Вперше досліджено нітрат тетраетиламонія як каталізатор ацидолізу оксирану.
4. Реакція підкоряється рівнянню Арреніуса. Розраховані активаційні параметри реакції відповідають таким для реакцій бімолекулярного нуклеофільного заміщення.
5. Добуті кінетичні закономірності нуклеофільного розкриття оксирану узгоджуються з механізмом переносу аніона нуклеофільного реагента йонною парою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

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. De Epihalohydrin in Organic Synthesis / Singh G. S., Mollet K, D'hooghe M. et al. *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113, N 3. P. 1447–1498
3. Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies / Pal N., Srivastava A., Agrawal S. et al. *Materials and Manufacturing Processes*. 2005. Vol.20. P. 317–327.
4. Lau E. Y., Newby Z. E., Bruce Th. C. A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction 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. 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. No 6. P. 378–387.
6. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Ленинград: Госхимиздат, 1962. 964 с.
7. Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н., Олейник Н. М. Комплексы аминов с трифторидом бора как катализаторы «холодного» ангидридного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 10. С. 1709–1712.
8. Беспалько Ю. Н., Швед Е. Н., Олейник Н. М. Влияние строения карбоновых кислот на активационные параметры каталитического ацидолиза эпихлоргидрина. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2010. Т. 46, № 3. С. 190–196
9. 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.

10. 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
11. Швец, В. Ф., Ромашкин А. В., Юдина В. В. Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислотой при катализе галогенидами тетраалкиламмония. *Кинетика и катализ*. 1973. Т. 14, № 4. С. 928–932.
12. 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
13. Карат, Л. Д., Стрельцов В. И., Карпов О. Н. Кинетика реакции сульфонамидов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, катализируемая галогенидами тетраалкиламмония. *Журнал органической химии* 1992. Т. 28, № 12. С.2459 – 2463.
14. 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.
15. Касьян Л. И., Касьян А. О., Оковитый С. И. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003, 516 с.
16. Синельникова М. А., Швед Е. Н. Региоселективность ацидолиза хлорметилоксирана ароматическими кислотами в присутствии органических оснований. *Журнал органической химии*. 2014. Т. 50, № 3. С. 343–348.
17. 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
- 18.. 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

19. 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.
20. 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.
21. Шологон И. М., Клебанов М. С., Алдошин В. А. Исследование реакции образования хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот // *Кинетика и катализ*, 1985. № 5. С.1059 – 1061.
22. Клебанов М. С., Кирьязов Ф. Ю, Червинский А. Ю. Механизм реакций глицидиловых эфиров с карбоновыми кислотами // *Журнал. Органической химии*, 1984. №11. С. 2407–2411.
23. Huang K., Zhang P., Zhang J., Li S., Li M., Xia J., Zhou Y Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid-derived C21 diacid and C22 triacid and study of epoxy properties. *Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 385. P. 44–51
24. Лебедев Н. Н., Соколова Е. В., Тюкова О. А. Региоселективное раскрытие пропиленоксида. *Журнал органической химии*, 1965. №5. С. 608–612.
25. Белов П. С. Барай Н. С., Коренев К. П.. Изучение реакции карбоновых кислот с эпихлоргидрином в присутствии анионообменной смолы АВ – 17 как катализатора. *Известия ВУЗ-ов. Химия и хим. технол.*, 1983. Т. 26, № 6. С. 668–672.
26. Розентулер Е. М., Николаев А. Ф. Образование хлоргидриновых эфиров и дегидрохлоридов при синтезе эпоксидных смол. *Журнал прикладной химии*, 1969. Т.12, №8. С.1881–1887.
27. Bukowska A., Bukowski W. A highly regioselective catalyst of epichlorohydrin acidolysis. *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. № 73 P. 341–344.
28. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами. *Кинетика и катализ*. 1967. Т.8, № 3. С.512–519.

29. Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Максимова Н.А. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом хрома. *Кинетика и катализ*. 2000. №6. С.814–819
30. Кобзев С. П., Романцевич А. М., Симонов А. М., Опейда И. А. Влияние строения ониеых солей на кинетику взаимодействия *o*-крезола с эпихлоргидрином. *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 35, № 1. С. 1–6.
31. Yan Z., Hu Y, Du C., Deng J., Wang, K., Luo G. Tetramethylammonium neodecanoate as a recyclable catalyst for acidolysis reaction of epichlorohydrin with neodecanoic acid. *Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 385. P. 44–51
32. Справочник химика / Под редакцией Б.П. Никольского и др. М. – Л.: Химия, 1971. Т.2. 1168 с.
33. Smallwood I. Handbook of organic solvent properties. London: Arnold; New York: Halsted Press, 1996. 243p.
34. Вейганд, К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии М.: Химия, 1969. с. 430, 449-450.
35. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Москва : Высшая школа, 1969. 431 с.
- 36.. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Москва : Физ. Мат. Изд., 1961. С. 304-343.
37. Вредные вещества в промышленности: под ред. Н. В. Лазарева. Ленинград : Госхимиздат, 1954. Т. 1 810 с.
38. Солі тетраалкіламонія як каталізатори нуклеофільного розкриття циклу оксирану бензойною кислотою: вплив природи йонів / Марчук Л. С., Дідух О. М., Бахалова Є. А., Кулібаба І. І.,Швед О. М. // Тези доп. III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «*Current chemical problems*». Vinnytsia, 2020. С. 91.
39. Бахалова Є. А., Беспалько Ю. М., Швед О. М. Моделювання поведінки бензоатів тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу 2-(хлорметил)оксирану карбоновими кислотами. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*. 2017. Т. 25, №2. С.58–65.

40. Bakhtin S. G., Shved E. N., Beshpal'ko Yu. N. Are Amines or Nucleophilic Catalysts for Oxirane Ring Opening by Proton-Donating Nucleophiles. *Kinetics and Catalysis*. 2016. Vol.57, No.1. P. 47–51.

41. Bakhtin S., Beshpal'ko Y., Shved E. Catalytic activity of tertiary amines with antisymbatic change of basic and nucleophilic properties in the chloroxypropylation reaction of acetic acid. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016. Vol. 119, No 1. P. 139–148.

42. Бахалова Э.А., Калінський О. М., Швед О.М., Ютілова К.С., Марчук Л.С., Завідовський О.І., Діденко Н.О. Карбонові кислоти як протонівмісні нуклеофіли в реакції з хлорметилоксираном. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*. 2019. No. 6. P. 17–23.

