

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

КРИСЬКО ЛЕСЯ ВАСИЛІВНА

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

ЗАКОНОМІРНОСТІ АЦИДОЛІЗУ ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ ПРИ
КАТАЛІЗІ СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИННОГО АМОНІЮ

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

Крисько Л. В. Закономірності ацидолізу хлорметилоксирану при каталізі солями четвертинного амонію. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. - 47 с.

Досліджено кінетичні закономірності ацидолізу хлорметилоксирану в залежності від співвідношення компонентів в системі «хлорметилоксиран – бензойна / оцтова кислота – тетраетиламоній бромід / бензоат». Встановлено діапазон концентрацій карбонових кислот, у якій спостерігається постійний порядок реакції. Нульовий порядок реакції за реагентом виконується в інтервалі концентрацій для оцтової кислоти $0,05 \div 0,50$ моль/л, бензойної кислоти $0,10 \div 0,50$ моль/л. Діапазон встановлення нульового порядку за карбоновими кислотами не залежить від температури і природи реагенту. Тетраетиламоній бензоат є ефективним каталізатором ацидолізу хлорметилоксирану, каталітична активність якого співставна з тетраетиламоній бромідом. Це підтверджує гіпотезу про утворення в ході реакції карбоксилатів тетраалкіламонію як істинних каталізаторів процесу.

Ключові слова: порядок реакції, хлорметилоксиран, бензойна кислота, оцтова кислота, тетраетиламоній бромід, тетраетиламоній бензоат

Табл.14 Рис. 9. Бібліограф.: 44 найм.

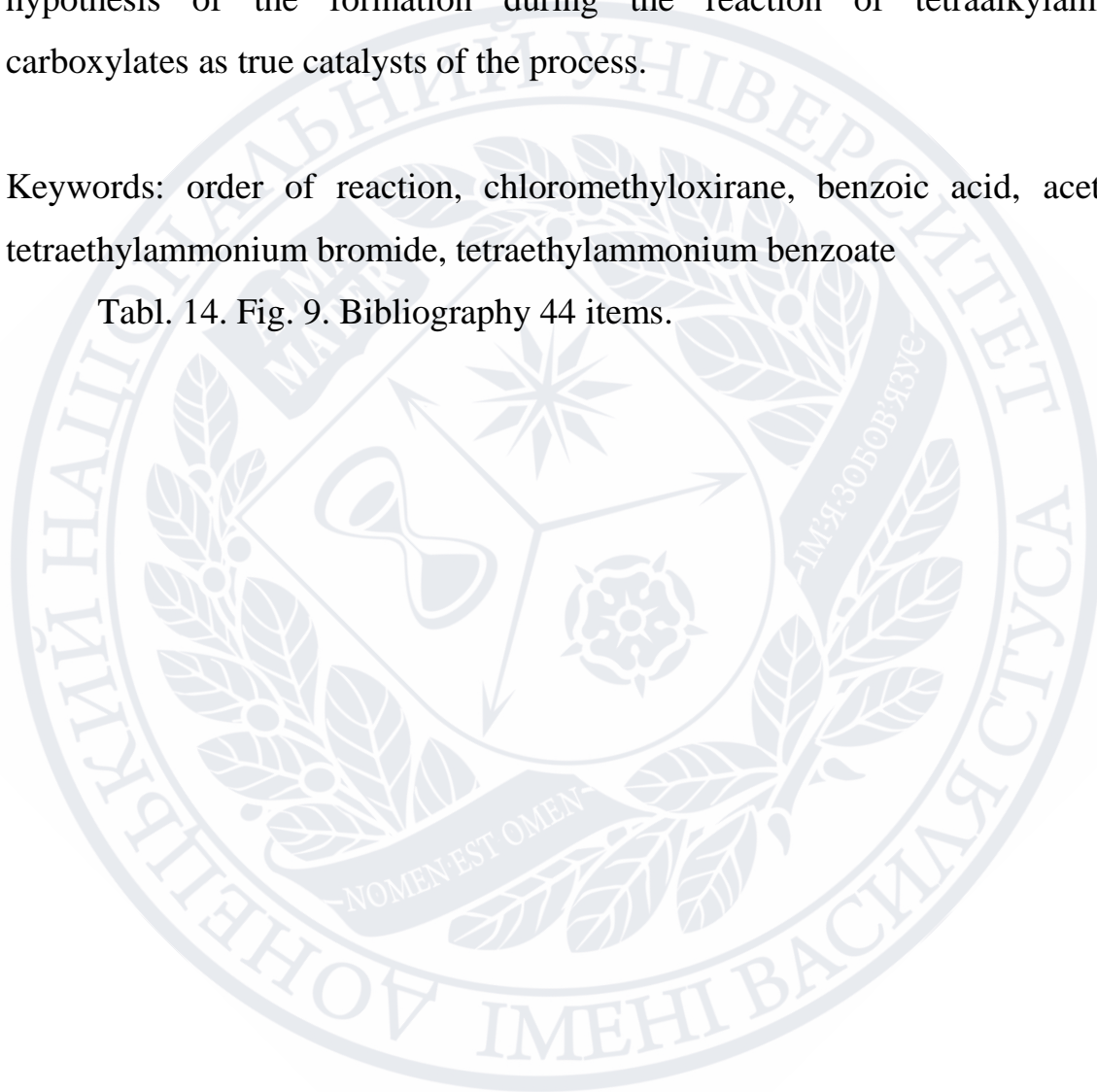
Krysko L. V. Regularities of acidolysis of chloromethyloxirane upon catalysis by quaternary ammonium salts. Specialty 102 "Chemistry". Donetsk National University named after Vasyl` Stus, Vinnytsya, 2020. - 47 p.

The kinetic regularities of acidolysis of chloromethyloxirane depending on the ratio of components in the system "chloromethyloxiran - benzoic / acetic acid - tetraethylammonium bromide / benzoate" were studied. The range of concentrations of carboxylic acids in which the constant order of reaction is

observed is established. The zero order of the reaction for the reagent is performed in the range of concentrations for acetic acid $0.05 \div 0.50$ mol / l, benzoic acid $0.10 \div 0.50$ mol / l. The range of zero-order carboxylic acids does not depend on the temperature and nature of the reagent. Tetraethylammonium benzoate is an effective catalyst for the acidolysis of chloromethyloxirane, the catalytic activity of which is comparable to tetraethylammonium bromide. This confirms the hypothesis of the formation during the reaction of tetraalkylammonium carboxylates as true catalysts of the process.

Keywords: order of reaction, chloromethyloxirane, benzoic acid, acetic acid, tetraethylammonium bromide, tetraethylammonium benzoate

Tabl. 14. Fig. 9. Bibliography 44 items.



ЗМІСТ

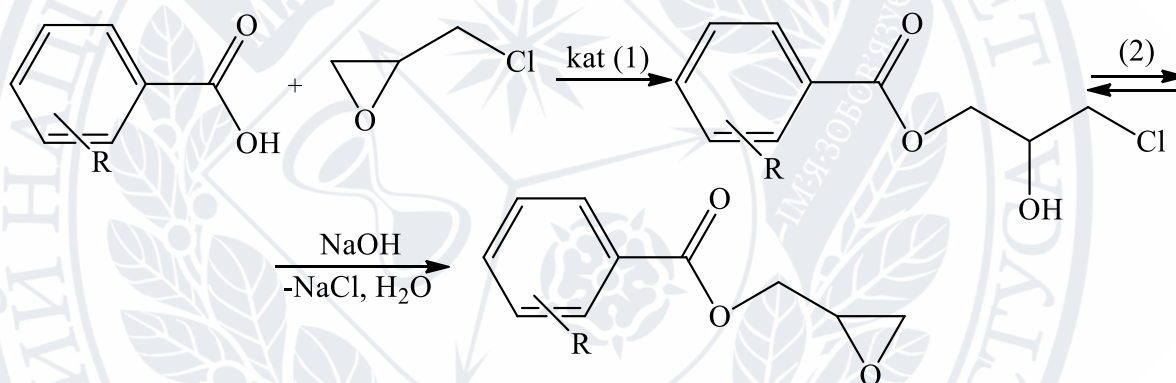
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Утворення хлоргідринових естерів бензойних кислот.....	9
1.2 Кислотно-основні взаємодії в системі «оксиран — карбонова кислота – основа».....	12
1.3 Порядки реакції в системі «оксиран – протонвміснийреагент – основа».....	18
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	22
2.1 Очистка речовин.....	22
2.1.1 Карбонова кислота.....	22
2.1.2 Хлорметилоксиран.....	22
2.1.3 Тетраетиламоній бромід.....	22
2.1.4 Тетраетиламоній бензоат.....	22
2.2 Методика кінетичних вимірювань.....	23
2.3 Математична обробка експериментальних даних.....	23
2.4 Техніка безпеки.....	28
2.4.1 Робота з епоксидами.....	28
2.4.2 Робота з карбоновими кислотами	28
2.4.3 Робота з кислотами та лугами.....	28
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	29
3.1 Встановлення порядку реакції за карбоною кислотою при каталізі тетраетиламоній бромідом.....	29
3.2 Встановлення порядку реакції за бензойною кислотою при каталізі тетраетиламоній бензоатом	36
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ.....	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

$k_{\text{сп}}$	Спостережувана константа швидкості
k_k	Каталітична константа швидкості
k_0	Константа швидкості нульового порядку
a	Концентрація кислоти
b	Концентрація каталізатора
s	Концентрація субстрату
pK_a	Константа дисоціації кислоти
C	Молярна концентрація
n	Порядок реакції
T	Температура
$(C_2H_5)_4NBr$	Тетраетиламоній бромід
$(C_2H_5)_4NOOCPh$	Тетраетиламоній бензоат
$PhCOOH$	Бензойна кислота
CH_3COOH	Оцтова кислота
$RCOOH$	Карбонова кислота
EXH	Епіхлоргідрин

ВСТУП

Оксиран та його похідні такі, як епоксидні сполуки, широко використовуються в різноманітних галузях техніки для виготовлення великого спектру виробів, клеїв, композиційних матеріалів, просочувальних компаундів для електроніки [1]. Реакція, яка лежить в основі утворення мономерів для синтезу поліепоксидів з заданими властивостями, є взаємодія карбонової кислоти з хлорметилоксираном (епіхлоргідрин, ЕХГ) з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового естеру [2-4]. Широке використання поліепоксидів спонукає дослідників до вивчення стадій утворення гліцидилепоксидів за реакцією:



Актуальність теми. Не дивлячись на велику кількість робіт з цієї тематики [3-6] залишаються відкритими питання про механізм даної реакції. Для встановлення механізму каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину важливим є встановлення порядку реакції за кожним реагентом та вивчення впливу концентрації вихідних речовин, температури на швидкість реакції.

Метою дослідження є дослідження впливу співвідношення реагентів на кінетичні закономірності ацидолізу хлорметилоксирану карбоновими кислотами в реакційній системі «хлорметилоксиран – бензойна / оцтова кислота – тетраетиламоній бромід / бензоат».

Завдання дослідження:

- дослідження кінетики реакції при різних початкових концентраціях кислотного реагента;

- визначення порядку реакції за кислотним реагентом в залежності від його початкової концентрації;

- встановлення кінетичних закономірностей реакції в досліджуваній системі.

Об'єктом дослідження : Субстрат – хлорметилоксиран, реагент – бензойна та оцтова кислоти, каталізатор – тетраетиламоній бромід та тетраетиламоній бензоат. Концентрація оцтової кислоти варіювалась в межах 0,05-0,20 моль/л, бензойної кислоти – в межах 0,02-0,50 моль/л. Дослідження проводились при температурах 30 °С та 60 °С у надлишку хлорметилоксирану, що є і розчинником, і субстратом одночасно.

Предметом дослідження є реакція каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину карбоновими кислотами.

Методи дослідження. Реакційна здатність оксирану в каталітичному ацидолізі здійснювалась кінетичними методами. Контроль за ходом процесу здійснювався методом рН-потенціометричного кислотно-основного титрування. Контроль чистоти вихідних речовин здійснювався методами тонкошарової хроматографії та ІЧ-спектроскопії. Для обробки результатів дослідження використовувались методи кореляційного аналізу та математичної статистики

Теоретичне та практичне значення одержаних результатів. Результати роботи дають змогу для створення бази даних щодо впливу співвідношення реагентів на спостережуваний порядок реакції та її кінетичні закономірності. Це є основою деталізації механізму реакції нуклеофільного розкриття оксиранового циклу протонвмісними реагентами та надання практичних рекомендацій для здійснення синтезу нових органічних сполук і оптимізації умов синтезу відомих епоксидних сполук.

Апробація результатів дослідження здійснено на українських конференціях:

1. Вплив полярності розчинника на кінетику і регіоселективність ацетолізу епіхлоргідрину в присутності тетраетиламоній броміду /

Марценюк Н.С., Ютілова К. С., Крисько Л. В., Швед О. М. // Тези доп. IV всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир, 2020. – С. 205–206.

2. Вплив полярності розчинника на каталітичну активність N,N-диметиланіліну і галогенідів тетраетиламонію у реакції хлорметилоксирану з бензойною кислотою / Бахалова Є.А., Крисько Л. В., Вакулук Ю. А., Швед О. М. // Тези доп. XXI наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії. – Одеса, 2020. – С. 10.

Положення, що виносяться на захист: результати вивчення кінетичних закономірностей каталітичного ацидолізу хлорметилоксирану карбоновими кислотами в залежності від співвідношення реагентів.

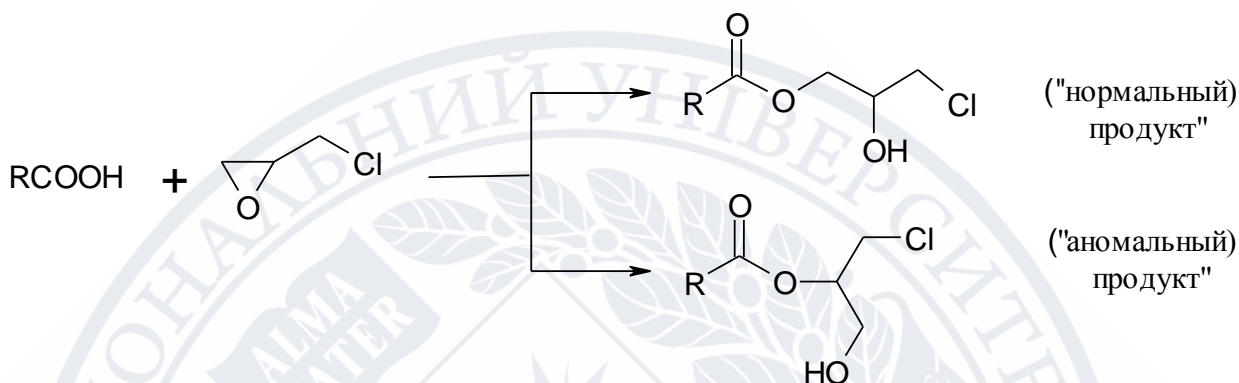
Структура роботи «Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 44 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 47 сторінок»

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Утворення хлоргідринових естерів бензойних кислот

При взаємодії епіхлоргідрину з карбоною кислотою можливо утворення двох ізомерних продуктів: «нормальний» і «аномальний» [7-9]:



В першому випадку утворюється 1,2-хлоргідриновий естер, в другому – 1,3-хлоргідриновий естер. Тобто розкриття циклу несиметричних оксиранив відноситься до регіоселективних реакцій. Для визначення ступеню регіоселективності процесу здійснюється оцінка співвідношення кількості двох ізомерів. Найбільш оптимальним є метод ^1H ЯМР [10].

Спектр суміші «нормального» та «аномального» ізомерів хлоргідринового естеру бензойної кислоти наведений на рисунку 1.1 [10]. Відносний вміст «аномального» ізомеру визначають за співвідношенням інтегральних інтенсивностей метинового протону та ароматичних протонів кислоти, кількість яких у ході реакції залишається сталою. Точність визначення знаходиться в межах $\pm 5\%$.

Дослідження впливу умов проведення реакції на утворення кількості «аномального» ізомеру хлоргідринового естеру на прикладі некаталітичної взаємодії ряду монокарбонових кислот з ЕХГ в середовищі останнього [11] наведено в таблиці 1.1., з якої видно, що у відсутності каталізатора спостерігається збільшення вмісту «аномального» ізомеру із підвищенням кислотних властивостей ароматичних кислот.

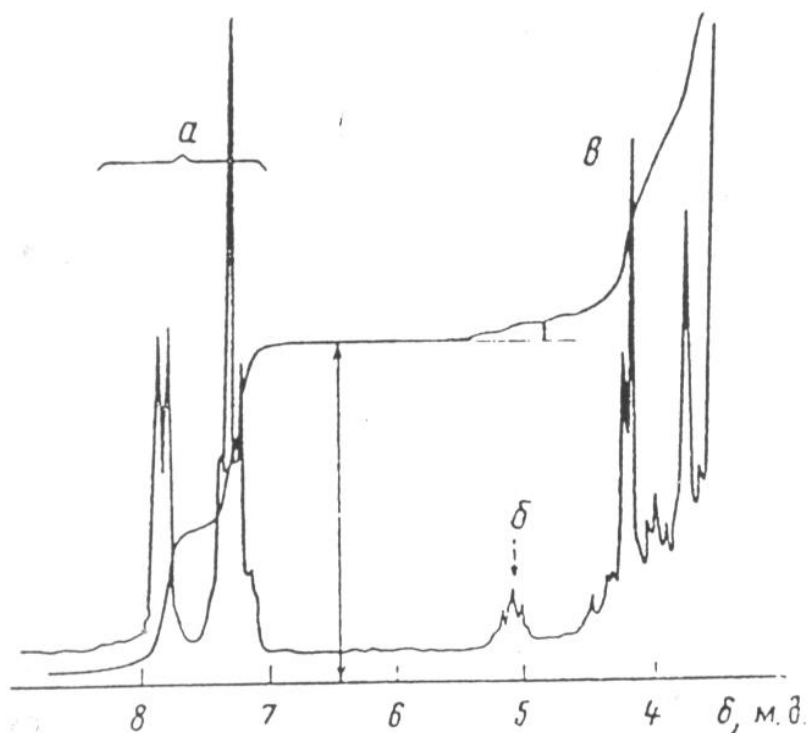
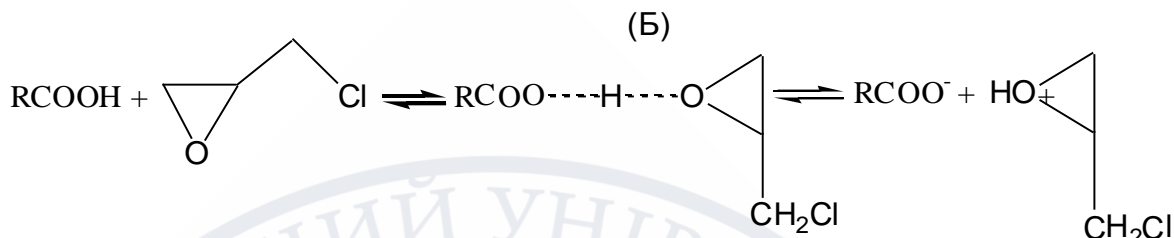


Рисунок 1.1.— ПМР-спектр хлоргідринового естеру бензойної кислоти при 25⁰С, ЕХГ: а – феніл, б – мультиплет метинових протонів, в - дублет метиленових протонів [10].

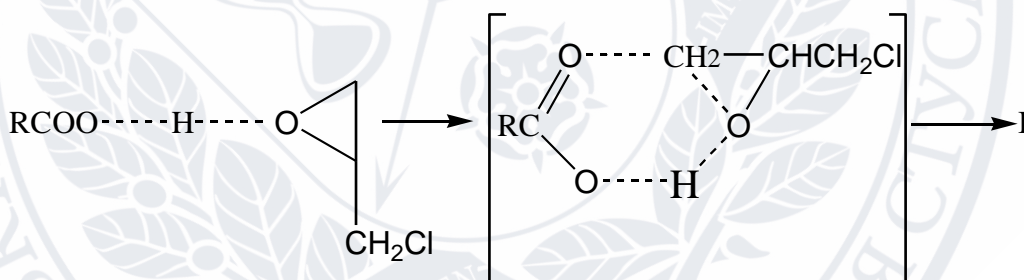
Таблиця 1.1.– Залежність кількості 1,3-хлоргідринового естеру (ХГ) («анормальний» продукт) від умов проведення реакції (Т = 80⁰С, С_{ЕХГ}⁰ = 12,4 моль/л) [11].

Кислота	С _і ⁰ , моль/л	Вміст ХГ, % без каталізатора	Вміст ХГ, % з каталізатором
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	29,2	21,4

Згідно з механізмом, запропонованим для некаталітичної реакції [9], першою стадією є утворення комплексу кислоти з ЕХГ, який в залежності від полярності середовища, будови реагентів може існувати як в молекулярній, так і йонній формі:



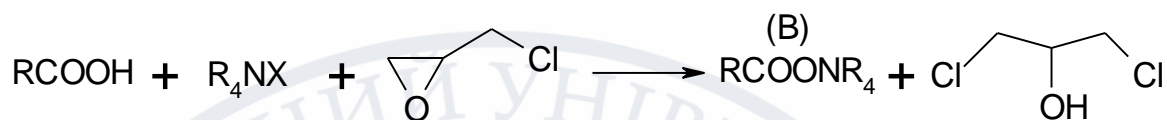
Для молекулярної форми комплексу (Б) перевага віддається нуклеофільній атаці карбонільного кисню на α -вуглецевий атом окисі внаслідок, ймовірно, стеричних факторів з утворенням циклічного перехідного стану, що призведе до утворення нормального продукту приєднання [9]:



В іонізованій формі комплексу (Б) частковий додатний заряд на α - та β -вуглецевих атомах ЕХГ розподілений приблизно однаково внаслідок компенсації додатного резонансного і від'ємного індуктивного ефектів атому хлору [9]. Тому, ймовірно, нуклеофільна атака карбоксилат – аніону здійснюється як на α -, так і на β -вуглецеві атоми ЕХГ, призводячи до утворення як «нормального», так і «аномального» ізомерів хлоргідринового естеру.

При каталізі солями тетраалкіламонію (R_4NX) реакції бензойних кислот з ЕХГ кількість отриманого «нормального» ізомеру, як видно із таблиці 1.1, не залежить від сили кислоти.

Згідно з механізмом, запропонованим для каталітичної реакції бензойної кислоти з ЕХГ, R_4NX реагує з кислотою, перетворюючись у карбоксилат (В) [8]:



Нуклеофільна атака карбоксилата (В) у вигляді контактної іонної пари на молекулу ЕХГ, що незв'язана в комплекс з кислотою, може відбуватись як за первинним, так і за вторинним атомами С α -оксиду, призводячи до утворення як «нормального», так і «аномального» продукту приєднання, так само як і у випадку некаталітичної реакції. На відміну від некаталітичної реакції в цьому випадку, імовірно, відсутня стадія електрофільної спів дії. Тому зміна кислотностіреагента не впливає на кількість «аномального» ізомеру, що утворюється. Збільшення кислотних властивостей реагента призведе лише до зростання швидкості процесу внаслідок збільшення нуклеофільності карбоксилат – аніону в контактній іонній парі.

1.2 Кислотно-основні взаємодії в системі «оксиран— карбонова кислота – основа»

Кислотно-основні взаємодії в протонних розчинниках з низькою та середньою полярністю (бензол, діоксан та інші) ускладнюються вторинними процесами – асоціацією комплексів [12,13] згідно рівнянням (1.1), (1.2).

Таблиця 1.2 – Константи кислотно-основної рівноваги (K_B') в діоксані [12]

Кислота	Основа	K_B'
CH ₃ COOH	(C ₂ H ₅) ₃ N	588
ClCH ₂ COOH	C ₆ H ₅ NH ₂	0,676
	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅	0,260
Cl ₃ CCOOH	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅	в області надлишка кислоти нема взаємодій



де

$$K_{1acc} = \frac{[\text{BAH}]^2}{[(\text{BAH})_2]}; \quad (1.3)$$

$$K_{2acc} = \frac{[\text{B(AH)}_2]^2}{[(\text{B(AH)}_2)_2]}. \quad (1.4)$$

Вторинна асоціація найбільш характерна у випадках утворення комплексів сильними кислотами (моно-, трихлороцтової кислота - амін) або сильними основами (діетиламін, триетиламін - кислота) (таблиця 1.3). В надлишку кислоти процеси асоціації посилюються. Вторинна асоціація не спостерігається, якщо первинні асоціати утворені слабкою кислотою і слабкою основою [13].

Аналіз значень K_{1acc} і K_{2acc} показує, що чим сильніше протонодонорні і протоноакцепторні властивості компонентів первинних асоціатів, тим вторинне комплексоутворення за рівнянням (1.1) здійснюється краще, ніж за рівнянням (1.11). Збільшення кислотних і основних властивостей

Таблиця 1.3 – Константи утворення димерних продуктів приєднання (K_{acc}) в органічних розчинниках для процесів (1.1), (1.2) [13].

Кислота	Основа	K_{1acc}	K_{2acc}	Розчинник
ClCH ₂ COOH	CH ₃ NHC ₆ H ₅	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	бензол
Cl ₂ CHCOOH		$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	
Cl ₃ CCOOH		$6,95 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	
CH ₃ COOH	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	
ClCH ₂ COOH		-	$3,03 \cdot 10^{-4}$	
Cl ₂ CHCOOH		-	$1,50 \cdot 10^{-2}$	
		$7,12 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	
Cl ₃ CCOOH	C ₆ H ₅ NH ₂	Вторинна асоціація	-	діоксан
	CH ₃ NHC ₆ H ₅	Вторинна асоціація		

компонентів первинних комплексів призводить до зниження асоціації комплексів складу 1: 2 і підвищенню асоціації комплексів складу 1: 1. Так, для комплексів кислота - N-метиланилін складу 1: 2 асоціація зростає при переході від хлоруксусної до трихлоруксусної кислоти, а для комплексів кислота - діетиламін того ж складу - зростає при переході від оцтової до монохлороцтової кислоти і падає при переході до дихлороцтової і трихлороцтової кислот (див. табл. 1.2). Аналіз значень K_{1acc} , показує, що асоціація комплексів одного і того ж аміну корелюється з протонодонорними властивостями кислот. Так, для комплексів кислота - N-метиланилін pK_{1acc} лінійно залежать від $pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O}$ компонентів:

$$pK_{1acc} = (1,97 \pm 0,21) - (2,04 \pm 0,37) \cdot (pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O}). \quad (1.5).$$

Для K_{2acc} подібна залежність не є лінійною, що може бути пов'язано з різницею в енергіях приєднання молекули кислоти до аміну і до комплексу складу 1 : 1, яка залежить від сили кислоти. Зниження протонодонорних властивостей кислоти призводить до зменшення енергії зв'язку кислота -

амін, а одночасне збільшення електронодонорних властивостей аніону кислоти призводить до підвищення міцності зв'язку $\text{OH}\cdots\text{O}$ в комплексі складу 2 : 1. В системі «кислота – вторинний амін – розчинник» необхідно враховувати можливість утворення водневого зв'язку за рахунок водню аміногрупи, що підсилює асоціацію [13].

В апротонних протонінертних розчинниках (наприклад, бензол, діоксан), як показує порівняння констант рівноваги первинних і вторинних процесів асоціації (K_{1acc}^{-1} і K_{2acc}^{-1}), превалюючою взаємодією є первинна асоціація [14, 15].

В системі «кислота–амін» в значному надлишку аміну, в першу чергу, увага приділяється проблемам, пов'язаним з переходом протона від кислоти до аміну, яке потім призводить до рівноважного утворення молекулярного комплексу, що переходить далі в іонну пару:



За даними ІЧ спектроскопії в надлишку триетіл- і триоктіламіна [16] оцтова і ізомасляна кислоти в розчині третинного аміну існують як молекулярні комплекси з аміном [16], невелика частина яких переходить в іонні комплекси складу 1:1 і 1:2, що утворюються в результаті перенесення протона кислоти до аміну (рисунок 1.2).

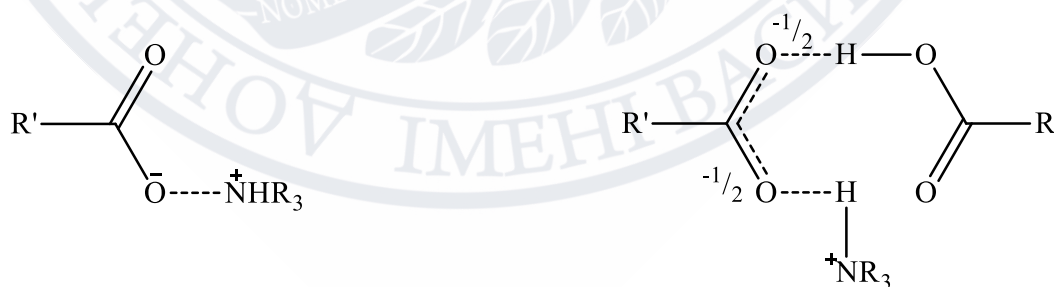


Рисунок 1.2 – Йонні комплекси складу 1:1 і 1:2, що утворюються в результаті перенесення протона кислоти до аміну [16].

Для системи «оцтова кислота - триетиламін» в чотирьохлористому вуглєці [16] структура комплексу складу 1:2 - В(НА)₂ була встановлена методом ІЧ спектроскопії зразків наполовину нейтралізованої кислоти. Наявність смуг поглинання при 4,0 і 4,1 мкм показує, що протон від димера кислоти переходить до триетиламіна з утворенням іонної пари.

У розчині тетрахлоретилену, який містить еквімолярні кількості ізомаляної кислоти і триетиламіну, положення рівноваги (1.6) якісно не відрізняється від розчину кислоти в аміні, але в апротонному протоінертному тетрахлоретилєні в більшій кількості утворюються комплекси складу 1:2 в порівнянні з розчином в аміні. Так, ізомаляна кислота, взаємодіючи з піперидин, утворює при кімнатній температурі переважно іонні пари [17] ($\nu_{CO_2} = 1624 \text{ см}^{-1}$). Подібна картина спостерігається і для систем «ізомаляна кислота – диетиламін / дибутиламін». В системі «ізомаляна кислота - диетиламін / дибутиламін - хлороформ» спостерігається існування іонної пари, яка бере участь в утворенні водневого зв'язку з протоактивним розчинником – НССl₃ ($\nu_{CO_2} = 1609 \text{ см}^{-1}$) [17]. Таким чином, в протоактивних розчинниках таких як НССl₃, СН₃СН [17] рівновага зсувається в бік іонної пари. В апротонних полярних розчинниках спостерігається різна поведінка комплексів карбонових кислот з вторинними і третинними амінами. У разі третинного аміну в розчині ДМСО не утворюється помітної кількості комплексів складу 1:2. Рівновага (1.6) комплекс–іонна пара зміщується вправо в порівнянні з малополярним розчинником. У разі вторинного аміну для комплексу ізомаляна кислота–диізобутиламін в ацетонітрилі і ДМСО положення рівноваги практично не відрізняється від такого в малополярному розчиннику [17]. Природа і склад комплексів, що утворюються в розчинах ізомаляної кислоти в триетиламіні, що містять різні кількості диетиламіну, встановлені за допомогою спектроскопічних досліджень [17]. При еквімолярному співвідношенні кислоти кращим є утворення іонної пари 1: 2 кислота–диетиламін, що вказує на енергетично більш сприятливу взаємодію

ізомаляної кислоти із вторинним аміном в порівнянні з третинним. Слід враховувати, що аліфатичні вторинні аміни утворюють зі стандартним донором протона міцніший водневий зв'язок, ніж третинні [16]. Це, очевидно, підвищує електронну щільність на атомі азоту і знижує її на ОН групі, що полегшує перенос протона вздовж зв'язку ОН...N і призводить до утворення іонної пари [17] (рисунок 1.3).

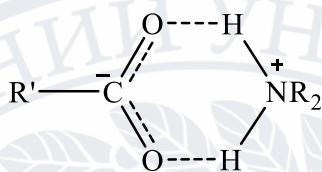


Рисунок 1.3 — Структура іонної пари кислота – вторинний амін [17]:

За значеннями дипольних моментів солей три-*n*-бутиламонія и триетиламонія в бензолі [18] (таблиця 1.4) було оцінено стан амонієвої солі в рівновазі (1.6) (комплекс з водневим зв'язком або іонна пара). Встановлено, що при підвищенні основних властивостей аніону в разі триалкіламонієвих солей спостерігається монотонне зменшення дипольного моменту (μ) солі, а для тетраалкіламонієвих солей дипольний момент практично не залежить від $pK_a^{H_2O}$ аніона. Крім того, показано, що тетраалкіламонієві солі значно більш полярні, ніж триалкіламонієві. Зроблене припущення про утворення водневого зв'язку між катіоном триалкіламонія і аніоном, якщо триалкіламонієвий іон переважно орієнтований N-H зв'язком до аніону, дає задовільне пояснення цих даних. У цьому випадку відстань між іонами стає коротшою, що впливає на спостережувану різницю в дипольних моментах триалкіл- і тетраалкіламонієвих солей [18].

Для солей достатньо слабких кислот в результаті зміщення рівноваги (1.6) в бік молекулярної форми комплекс з водневим зв'язком між кислотою і

Таблиця 1.4 – Дипольні моменти (μ) для алкіламонієвих солей в бензолі [18].

Аніон солі	$pK_a^{H_2O}$ аніона	μ , Дб		
		три- <i>n</i> -бутил-амоній	тетра- <i>n</i> -бутиламоній	триетил амоній
бромід	-	8,50	12,2	-
хлорацетат	2,86	6,41	14,8	6,78
форміат	3,75	5,46	-	5,55
бензоат	4,20	4,27	12,1	4,40
ацетат	4,76	3,94	-	4,02
циклогексаноат	4,89	3,64	-	3,63

основою превалює над іонними формами існування солі триалкіламонія. Таким чином, збільшення різниці між $pK_a^{H_2O}$ кислоти і основи призводить до зростання внеску іонних форм комплексу кислота-амін [19], а підвищення температури зміщує рівновагу між молекулярним та іонними комплексами в бік утворення молекулярного комплексу [17].

1.3 Порядки реакції в системі «оксиран – протонвмісний реагент – основа»

Систематизація даних стосовно реакційної здатності протодонорних нуклеофілів в реакції з оксиранами різної будови проводиться за такими ключовими для розуміння механізму реакції напрямками як порядок реакції (загальний і за реагентом, оксираном, основою), встановлення кінетичного рівняння реакції.

Порядки реакції як загальний, так і за компонентами є певною мірою функціями реакційної системи, оскільки залежать від співвідношення реагентів, їх природи, наявності розчинника ін. На порядок реакції можуть впливати як концентрація реагенту [20], так і ступінь його самоасоціації і

асоціації з оксиранами і каталізаторами основної природи [20,21] (таблиця 1.4).

Для більшості досліджених реакційних серій порядок реакції за оксираном є першим незалежно від його будови [22]. Тільки в разі, якщо в реакції) використовували акрилову, метакрилову або гетероциклічні тіол в розчиннику ДМФА або ДМСО порядок реакції за оксираном 0,5 [24]. Порядок реакції за каталізатором в більшості випадків дорівнює 1 [7,9,24-27], за виключенням тих самих реакційних серій [24], коли розчинником є ДМФА або ДМСО (порядок за диметиланіліном і триетиламіном 0,5). Порядок реакції за кислотою варіюється від 0 [9,24-27] до 1 [7,22,28] в залежності від реакційної серії і кислотності реагенту. Ймовірно, подібний вплив кислотності НА на формальну кінетику реакції пов'язаний зі станом кислотно-основної взаємодії в реакційній системі і особливостями механізму каталітичного розкриття оксиранового циклу в реакції.

Слід відмітити, що у надлишку оксирана ($a \ll s$) каталітичний ацидоліз має, частіше, нульовий порядок реакції за кислотою [29], в надлишку кислоти ($a \gg s$) аналогічна реакція має перший порядок реакції за кислотою [20].

Так, в реакції 4-метил-3,4-тетрагідрофталевої кислоти (1,07 моль/л) з хлорметилоксираном (10,94 моль/л) в присутності тетраалкіламоній бромідів (рисунок 1.4) спостерігається нульовий порядок за карбоною кислотою [29]. В реакції оцтової кислоти з хлорметилоксираном в присутності ацетата хрома (III) при варіюванні концентрації кислоти по відношенню до оксирану ($a \leq s$) (рисунок 1.5) призводить до зміни порядку реакції за кислотним реагентом від нульового до першого [20]. Для реакції незаміщеного оксирана з оцтовою кислотою в присутності ацетату натрію при співставних концентраціях реагентів ($a \leq s$) (таблиця 1.5) спостерігається перший порядок за кислотою.

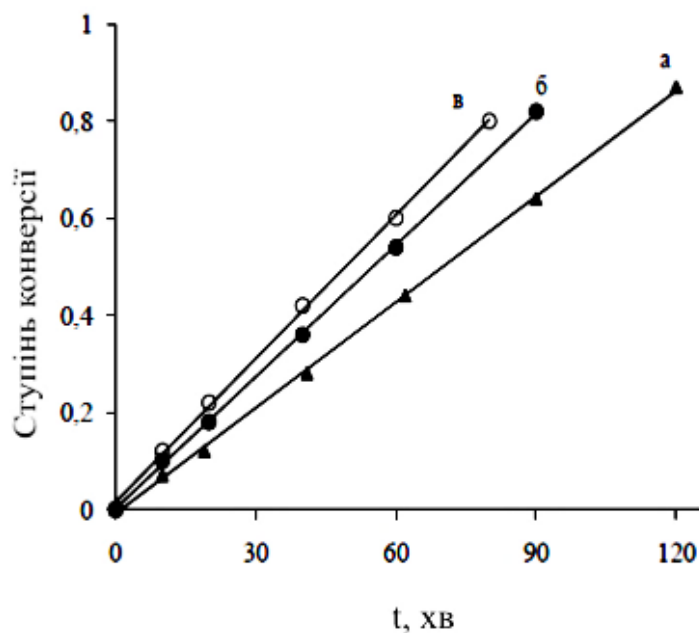


Рисунок 1.4 Кінетичні криві реакції 4-метил-3,4-тетрагідропталевої кислоти (1,07 моль/л) з хлорметилоксираном (10,94 моль/л) в присутності тетраалкіламоній бромідів (R_4NBr) ($1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л), $80^\circ C$: а – $R = CH_3$, б – $R = C_2H_5$, в – $R = C_4H_9$ [29].

Таблиця 1.5 – Кінетичні дані (порядок реакції за кислотою, константи швидкості) реакції оксирану ($s = 0,495 \div 0,514$ моль/л) з оцтовою кислотою (a_0 , моль/л) в присутності ацетату натрію ($b = 0,05$ моль/л) в хлорбензолі [32]

a_0 , моль/л	Порядок реакції за кислотою	$k \cdot 10^4$, л/моль·с
0,837	1,02	3,05
0,735	1,02	3,00
0,646	0,92	3,01
0,543	0,82	3,02
0,486	0,92	3,02

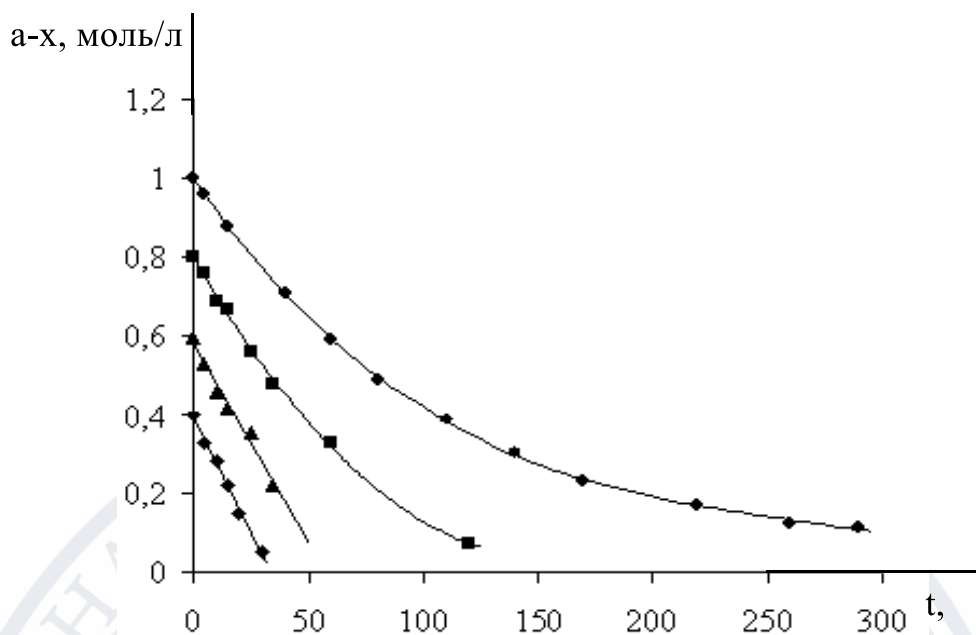


Рисунок 1.5 – Кінетичні криві реакції ацидоліза хлорметилоксирана (1,00 моль/л) оцтовою кислотою (0,4÷1,0 моль/л) в присутності ацетата хрому (III) (0,01 моль/л), 80°C [20].

Кількісні дані стосовно формальної кінетики феноліза оксиранів досить обмежені. Так, в реакції ЕХГ з фенолом, що проводиться в надлишку останнього, спостерігається змінний порядок за фенолом - зі збільшенням концентрації фенолу до 2 моль/л порядок реакції зменшується від першого до нульового [30]. Для α - і β -нафтолів ($pK_a > 9$) в надлишку ЕХГ спостерігається перший порядок реакції за нафтолами [31]. Подібна залежність порядку реакції за реагентом може бути пояснена як відмінностями в механізмі каталітичної взаємодії в присутності амінів і галогенідів тетраалкіламонію, так і зміною швидкість визначаючої стадії в рамках єдиного механізму.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Очистка речовин

2.1.1 Карбонові кислоти

Льодяна **оцтова кислота** спочатку очищувалась виморожуванням [33]. Льодяна оцтова кислота, що випускається у промисловості має домішки карбонільних сполук, які видаляли кип'ятинням із зворотним холодильником в присутності розчину KMnO_4 (5 мас.%) протягом 1 години, після чого кислоту переганяли. Залишки води видаляли з кислоти перегонкою при атмосферному тиску над P_2O_5 . Оцтова кислота: $T_{\text{кип.}} = 117\text{--}118\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,3714$ (літ. $T_{\text{кип.}} = 118\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,3715$ [34]).

Бензойну кислоту очищували возгонкою: $T_{\text{возг.}} = 99\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $100\text{ }^\circ\text{C}$ [34]).

2.1.2 Хлорметилоксиран

Випускаємий у промисловості хлорметилоксиран – епіхлоргідрин кипить при $110 - 118\text{ }^\circ\text{C}$ та має жовте забарвлення. Для очистки його перегоняли, сушили над сульфатом натрію протягом доби. Отриманий таким чином безводний хлорметилоксиран перегнали при атмосферному тиску, збираючи фракцію з $T_{\text{кип.}} = 116\text{--}117\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,4375$ (літ. $T_{\text{кип.}} = 116\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,4380$ [35]).

2.1.3 Тетраетиламоній бромід

Промислово випускаємий $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ ("ч") перекристалізують [36] з суміші бензол : етанол у співвідношенні 3:2 (на 1 г речовини беруть 5 мл розчинника). $T_{\text{пл.}} = 298\text{--}299\text{ }^\circ\text{C}$, плавиться з розкладом (літ. $299\text{ }^\circ\text{C}$, разл. [37]).

2.1.4.Тетраетиламоній бензоат

Тетраетиламоній бензоат кристалізують із бензолу (на 1г речовини беруть 5 мл розчинника). Вихід 70,4%. $T_{\text{топл.}} > 290\text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $297,5 - 298,5\text{ }^\circ\text{C}$ [37]). Плавиться з розкладом.

2.2 Методика кінетичних вимірювань

Необхідні розчини карбонових кислот та тетраетил амоній броміда готують за точною наважкою речовин. Точну концентрацію бензойної та оцтової кислот встановлюють методом кислотно-основного титрування [9?27].

Кінетична колба має два відростки. В один з відростків колби вміщують 1 мл каталізатору в розчині ЕХГ, в другий – 2 мл розчину карбонової 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 охолодженого 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 кислотно-основного титрування розчином лугу.

Поточну концентрацію карбонової кислоти обчислюють за формулою:

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

де V_{NaOH} – об'єм лугу, який витрачено на титрування проби, мл;

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

$V_{проби}$ – об'єм проби (3 мл).

2.3 Математична обробка експериментальних даних

Розрахунок спостерігаємих констант швидкості проводили за формулами[38]:

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

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

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

k_1 – спостережувана константа швидкості реакції другого порядку,
л/моль·с;

a – вихідна концентрація карбонової кислоти, моль/л;

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

s – вихідна концентрація ЕХГ, моль/л;

t – час перебігу реакції, с.

Для обчислення похибок використовували формулу [39]:

$$\Delta k = (k_{\text{сер}} - k_i) \quad (2.4)$$

Для статистичної оцінки констант швидкості реакції [39]:

$$k = k_{\text{сер}} \pm \sqrt{\frac{\sum(k_{\text{сер}} - k_i)^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (2.5)$$

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

k_i – i -те значення константи,

n – кількість дослідів.

Константу каталітичної реакції розраховують за формулою [38]::

$$k_{\text{сн}} = k_{\text{нек}} + k_k b \quad (2.6)$$

де $k_{\text{нек}}$ – константа некаталітичного потоків реакції

k_k – константа каталітичного потоків реакції

b – концентрація каталізатору, моль/л.

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

Результати кінетичних досліджень реакції бензойної кислоти з хлорметилоксираном в присутності тетраетиламоній бензоату при різних вихідних концентрації кислоти наведені в таблицях 2.1-2.3.

2.4 Техніка безпеки

Хімічні речовини як органічної, так і неорганічної природи здійснюють різноманітний вплив на організм людини. Для безпечної роботи з ними першочерговим є виконання правил техніки безпеки [40].

2.4.1 Робота з епоксидами

Хлорметилоксиран відноситься до класу епоксидних сполук [40], більша частина яких є токсичними, має сильну подразнюючу дію. Проникаючи крізь дихальні шляхи та шкіру, викликає захворювання шкіри. Роботу із сполуками цього класу слід проводити в гумових рукавичках, захисних окулярах під витяжною шафою. При потраплянні хлорметилоксирану на шкіру його необхідно змити теплою водою з милом, протерти етанолом уражене місце.

2.4.2 Робота з карбоновими кислотами

Карбонові кислоти [40], до яких відносяться бензойна та оцтова кислота, викликають подразнення шкіри та слизових оболонок дихальних шляхів. Пари кислот викликають кашель та нежить, запаморечення у голові, іноді тошноту та блювання. Всі роботи з кислотами проводять під витяжною шафою.

2.4.3 Робота з кислотами та лугами

Розчини мінеральних кислот та лугів використовуються в роботі як розведеними. У випадку, якщо розчини мінеральних кислот або лугів [40] потрапляють на шкіру, треба промити її водою. Далі на уражене місце накладують пов'язки з 2-3% розчином карбонату натрію (у випадку попадання кислот) або слабким розчином борної кислоти (у випадку попадання лугів).

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Встановлення порядку реакції за карбоновими кислотами при каталізі тетраетиламоній бромідом

Як відмічалось раніше (розділ 1.3.), одним із важливих параметрів, що залежить від механізму реакції, є порядок реакції як загальний, так і за реагентами. На порядок реакції, в свою чергу, здійснює вплив концентрація реагента [20-28], ступінь його само асоціації та асоціації з оксиранами і каталізаторами основної природи.

В надлишку кислотного реагента порядок за ним зростає. Так, в реакції гліцидола (2,62 моль/л) з оцтовою кислотою, початкова концентрація якої варіювалась (0,3÷1,8 моль/л), нульовий порядок реакції за кислотою спостерігається лише при низьких початкових концентраціях та зростає при її збільшенні [29]. В надлишку карбонової кислоти ($a \gg s$) для реакцій фенілгліцидилового естера з оцтовою і бензойною кислотами в присутності N,N-диметиланіліна порядок реакції за кислотою дорівнює 1 [20]. У випадку проведення реакції в надлишку оксирана ($a \ll s$) кінетичні криві мають індукційний період, по завершенні якого встановлюється перший порядок за кислотою [29].

Аналіз літературних даних показує, що для більшості реакційних серій порядок реакції за оксираном 1-й [22], за карбоновими кислотами 0÷1-й залежно від реакційної серії і кислотності реагенту [7,9,22,24-28], за каталізатором 1-й [7,9,24-27]. Кінетичні закономірності ацидолізу хлорметилоксирану вивчено для реакційних серій аліфатичних й ароматичних кислот у присутності третинних амінів, піридинів, солей тетраалкіламонію/алкілпіридинію з широким інтервалом pK_a (таблиця 4.1).

Таблиця 3.1 – Порядки (n) реакції карбонових кислот (HA ; a , моль/л) з хлорметилоксираном (s , моль/л) у присутності основ (B ; b , моль/л) в умовах $b \ll a \ll s$ [7-28]

В	pK_a	$n(\text{B})$	RCOOH	ArCOOH
			pK_a	

Щоб не ускладнювати загальну картину реакції за рахунок участі різних асоціатів кислотних реагентів, в таблиці 3.1 наведені дані досліджень, що проведені у розведених розчинах (0,02÷0,5 моль/л), у яких хлорметилоксиран є і реагентом, і розчинником. Звертає на себе увагу, що порядок реакції за аліфатичними та ароматичними кислотами є нульовим в присутності галогенидів тетраалкіламонію в умовах, коли співвідношення концентрацій компонентів реакційної суміші складає $b \ll a \ll s$. Тому подальші дослідження проведені для оцтової і бензойної кислот.

Дослідження реакції хлорметилоксирану з оцтовою кислотою при каталізі тетраетиламоній бромідом [41] показує, що варіювання концентрації оцтової кислоти від 0,045 моль/л до 0,500 моль/л не призводить до зміни порядку реакції (рисунок 3.1) – залежність в координатах поточна концентрація кислоти ($a-x$) від часу (t) має вид паралельних прямих до глибоких ступеней конверсії реагента, що відповідає нульовому порядку реакції за оцтовою кислотою у досліджуваному інтервалі концентрацій.

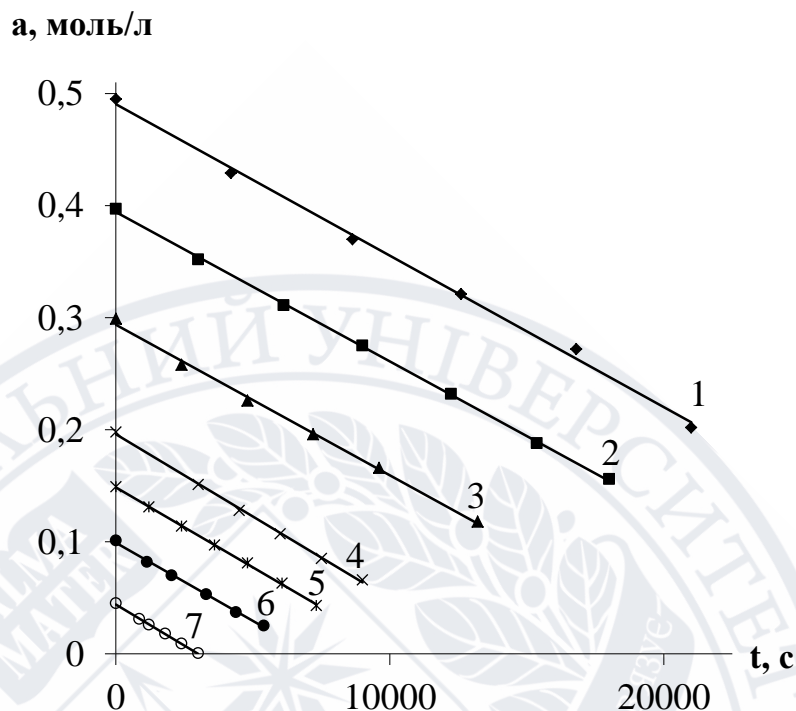


Рисунок 3.1. – Кінетична залежність поточної концентрації оцтової кислоти (a , моль/л: 1 – 0,495 моль/л, 2 – 0,397 моль/л, 3 – 0,299 моль/л, 4 – 0,198 моль/л, 5 – 0,149 моль/л, 6 – 0,101 моль/л, 7 – 0,045 моль/л) в реакції з хлорметилоксираном ($s = 12,1 \div 12,6$ моль/л) при каталізі тетраетиламоній бромідом ($b = 0,005$ моль/л), 60°C [41].

З урахуванням наявних літературних даних стосовно впливу умов проведення реакції на її кінетичні параметри було досліджено кінетику реакції оцтової кислоти з хлорметилоксираном в присутності тетраетиламоній броміду при 60°C [43] для вихідної концентрації кислоти 0,052 моль/л та 0,201 моль/л (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Кінетика реакції оцтової кислоти з ЕХГ ($s = 12,31$ моль/л) в присутності тетраетиламоній броміду ($b=0,005$ моль/л) при температурі 60°C .

t, хв.	Вихід, %	$k \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
$a=0,201$ моль/л, $s=12,3$ моль/л		
t, хв.	Вихід, %	$k \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
$a=0,052$ моль/л, $s=12,3$ моль/л		

Співставлення одержаних даних показує, що варіювання співвідношення концентрації оцтової кислоти : хлорметилоксиран в межах 1:240 до 1: 60 при сталій концентрації каталізатора не призводить до зміни порядку реакції за реагентом – порядок реакції за оцтовою кислотою залишається нульовим.

З урахуванням встановлених порядків реакції, надлишку оксирана та співвідношення між каталітичними та некаталітичними константами

Таблиця 3.4 – Спостережувані (k) константи швидкості реакції бензойної кислоти (a , моль/л) з хлорметилоксираном (12,8 моль/л) в присутності тетраетиламоній броміду при різних початкових концентраціях кислот

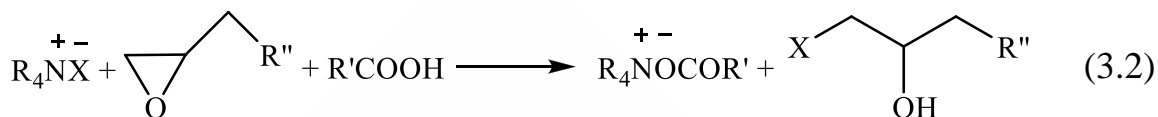
В (b , моль / л)	Т, °С	a , моль /л	$k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$k_{cp} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	
(

порядок реакції за реагентом встановлюється, починаючи з концентрації 0,1 моль/л. Тобто ацидоліз епіхлоргідрину бензойною кислотою та оцтовою кислотою, ймовірно, відрізняються лімітуючою стадією в рамках одного механізму реакції

Шляхи нуклеофільного розкриття оксиранового циклу в присутності карбонових кислот (протонодонорів) [9,25,26], що узгоджуються з кінетичними і стереохімічними даними, можна представити як: 1) нуклеофільна атака (Nu) на атом Карбону в циклі (лімітуюча стадія), подальший перенос протона; 2) утворення водневого зв'язку між оксираном і протонодонором (електрофільна співдія кислотою), подальша нуклеофільна атака (рисунок 3.2). Перебіг реакції у випадку лімітуючої першої стадії (шлях (А)) відповідає першому порядку реакції за карбоною кислотою. На шляху (Б) лімітуючою є друга стадія і порядок реакції за реагентом є нульовим. Продукт реакції [25,26] утворюється за двома шляхами, співвідношення між якими саме і залежить від умов реакції, в першу чергу, концентрації реагентів, їх кислотність. Кислотність бензойної кислоти ($pK_a = 4,18$ [33]) дещо вище, ніж оцтової ($pK_a = 4,76$ [33]), проте нуклеофільні властивості бензоат-аніону нижчі, ніж ацетат-аніону.

Рисунок 3.2 – Можливі шляхи нуклеофільного розкриття оксиранового циклу в присутності карбонових кислот [9,25,26]: шлях (А) – нуклеофільна атака (Nu) на атом Карбону в циклі (лімітуюча стадія), подальший перенос протона; шлях (Б) – утворення водневого зв'язку між оксираном і карбоною кислотою (електрофільна співдія кислотою), подальша нуклеофільна атака.

Продуктом реакції [25,26], представленої на рисунку 3.2 є карбоксилат тетраалкіламонію, який і є істинним каталізатором реакції, що в подальших стадіях призводить до утворення хлоргідринового естеру (рівняння (3.2)):



Виходячи із припущення, що істинним каталізатором реакції є карбоксилат тетраалкіламонію, слід очікувати, що порядок реакції в системі «бензойна кислота — хлорметилоксиран — бензоат тетраалкіламонію» повинен залежити від природи і концентрації бензойної кислоти, тобто поведінка тетраетиламоній бензоату і броміду має бути схожою.

3.2. Встановлення порядку реакції за бензойною кислотою при каталізі тетраетиламоній бензоатом

В попередніх дослідженнях реакції ЕХГ з бензойною та 3-нітробензойною кислотами при каталізі тетраетиламоній бромідом показано [26,42], що порядок реакції за реагентом залежить від його концентрації (див. табл.3.4). Розрахунок порядку реакції ацидолізу хлорметилоксирану бензойною і 3-нітробензойною кислотами в присутності тетраетил амоній броміду за початковою швидкістю (I) та швидкістю реакції при 45% виході (II) продукту (таблиця 3.5) показує, що порядок як на початку реакції, так і під час її перебігу залежить від вихідної концентрації кислоти.

Досліджуваний концентраційний інтервал можна розділити на дві ділянки: при низьких концентраціях (0,01÷0,08 моль/л) кислоти порядок більше нуля, при збільшенні концентрації від 0,1 моль/л та вище встановлюється нульовий порядок реакції за кислотним реагентом.

Таблиця 3.5 — Розрахунок порядку реакції ацидолізу хлорметилоксирану бензойною (PhCOOH) і 3-нітробензойною (3-NO₂-C₆H₄COOH) кислотами за початковою швидкістю (I) та швидкістю реакції при 45% виході (II) продукту.

PhCOOH				3-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOH	
30 ⁰ C		40 ⁰ C		40 ⁰ C	
а, моль/л	п	а, моль/л	п	а, моль/л	п
I					
II					

Як було показано раніше [25,26], істинним каталізатором реакції хлорметилоксирану з карбоновими кислотами в присутності тетраетиламоній броміду є бензоат тетраетиламонію, який утворюється на початку реакції. Тому доцільно було оцінити порядок реакції за бензойною кислотою в присутності саме бензоату тетраетиламонію. Дослідження проводились в концентраційному інтервалі 0,02 – 0,48 моль/л при температурі 30 °С (див.таблиці 2.1-2.3). За даними таблиць 2.1-2.3 побудовані графічні залежності зміни концентрації кислоти від часу перебігу реакції (рисунки 3.3, 3.4).

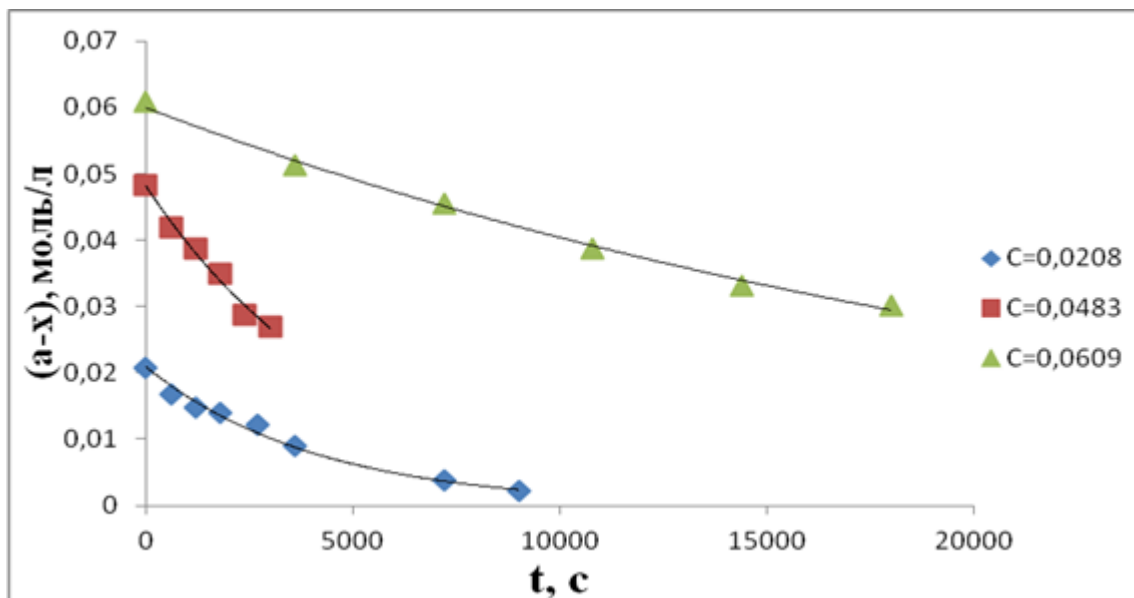


Рисунок 3.3 – Залежність зміни концентрації кислоти (a =моль/л) в часі в реакції з хлорметилоксираном ($s = 12,3$ моль/л)

Для співвідношення реагентів менше, ніж 1:40 в координатах (a-x) від t спостерігається нелінійна залежність, тобто порядок реакції за кислотним реагентом більший за нульовий (див. рис. 3.3). Для співвідношення реагентів більше за 1:40 аналогічна залежність має прямолінійний характер з задовільним коефіцієнтом кореляції, що свідчить на користь нульового порядку реакції за бензойною кислотою (див. рис. 3.4).

Визначення порядку реакції за нуклеофільним реагентом проведено методом Вант-Гофа та методом Нойса-Оствальда.

Було визначено, що при концентраціях бензойної кислоти менше 0,1 моль/л спостерігається перший порядок реакції за реагентом близький до першого, а при концентраціях більше 0,1 моль/л порядок за кислотою нульовий (таблиця 3.6).

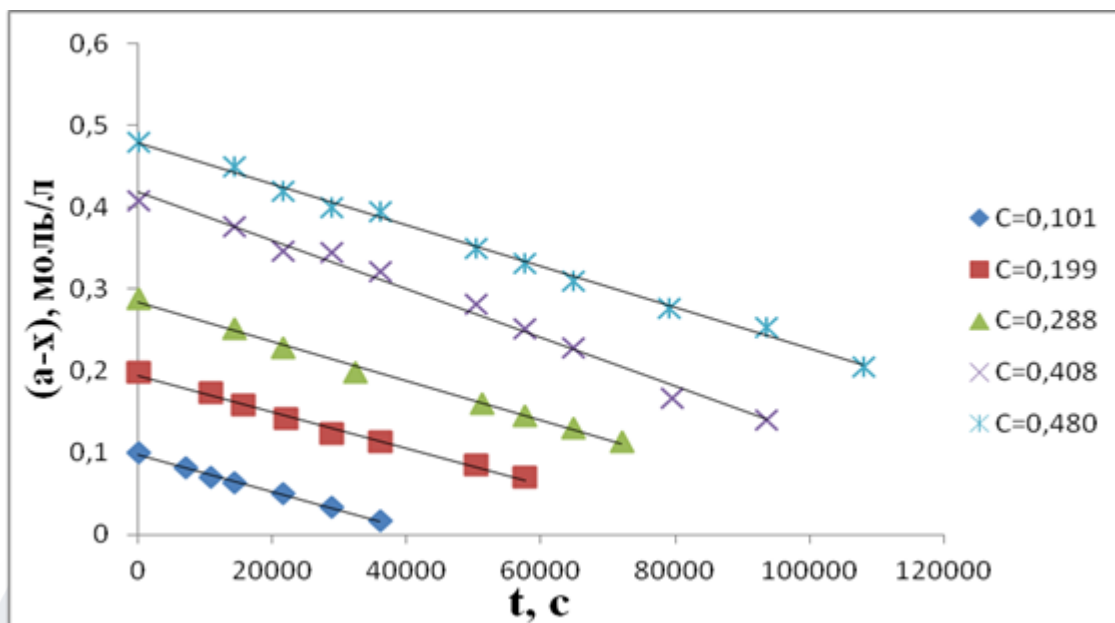


Рисунок 3.4 – Залежність зміни концентрації кислоти (a =моль/л) в часі в реакції з хлорметилоксираном ($s = 12,1 \div 12,6$ моль/л)

Таблиця 3.6 – Спостережувані константи швидкості реакції бензойної кислоти (a , моль/л) з хлорметилоксираном в присутності тетраетиламоній бензоату ($b = 0,005$ моль/л) при різних початкових концентраціях кислоти, 30°C

a , моль/л	$k_0 \cdot 10^6$, с^{-1}	a , моль/л	$k_0 \cdot 10^6$, с^{-1}

Аналіз даних таблиці 3.5 показує, що спостережувані константи швидкості залишаються сталими в межах похибки експерименту та не

залежать від вихідної концентрації нуклеофільного реагенту при концентраціях бензойної кислоти в інтервалі $0,1 \div 0,5$.

Таким чином, запропоновані шляхи розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами в присутності солей тетраалкіламонію узгоджуються з експериментально встановленими порядками реакції, що дає змогу для деталізації механізму реакції ацидолізу хлорметилоксирану.



ВИСНОВКИ

Дослідження ацидолізу хлорметилоксирану оцтовою і бензойною кислотами при каталізу тетраетиламоній бромідом / бензоатом дало змогу встановити:

1. Порядок реакції за карбоновими кислотами залежить від співвідношення концентрації кислотного реагента і оксирана.
2. Встановлено діапазон концентрацій карбонових кислот, у якій спостерігається постійний порядок реакції. Нульовий порядок реакції за реагентом виконується в інтервалі концентрацій для оцтової кислоти $0,05 \div 0,50$ моль/л, бензойної кислоти $0,10 \div 0,50$ моль/л.
3. Діапазон встановлення нульового порядку за карбоновими кислотами не залежить від температури і природи реагенту, що підтверджує відсутність самоасоціатів в обраному інтервалі концентрацій.
4. Тетраетиламоній бензоат є ефективним каталізатором ацидолізу хлорметилоксирану, каталітична активність якого спів ставна з тетраетил амоній бромідом. Це підтверджує гіпотезу про утворення в ході реакції карбоксилатів тетраалкіламонію як істинних каталізаторів процесу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. №5. С. 8–11.
2. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я. Епоксими́дны́е олигомеры и термостойкие покрытия на их основе. *Пластические массы*. 2005. №6. С. 25–27.
3. Bukowski A., Bukowski W., Kleczynska S., Dychton K, Drajewicz M. Hydroxy functionalized porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers. *Polimery*. 2016. Vol. 61, N 9. P. 616–624.
4. Singh G. S., Mollet K, D'hooghe M., Kimpe N. De Epihalohydrin in Organic Synthesis. *Chemical Revies*. 2013. Vol. 113, N 3. P. 1447–1498
5. О механизме реакции глицидиламинов с карбоновыми кислотами / Клебанов М. С., Кирьязов Ф. Ю., Шологон И. М. и др. *Кинетика и катализ*, 1984. Т.25, Вып.4. С. 1004–1007.
6. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами. *Кинетика и катализ*, 1967. Т.8, № 3. С.512–519.
7. Кобзев С. П., Романцевич А. М., Симонов А. М., Опейда И. А. Влияние строения ониевых солей на кинетику взаимодействия *o*-крезола с эпихлоргидрином. *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 35, № 1. С. 1–6.
8. 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.
9. Sinel'nikova M. A., Shved E. N. Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014. Vol. 50, N 3. P. 332–336

10. Меджитов Д. Р., Шодэ Л. Г., Цейтелин Г. М. Исследование превращений катализатора в процессе конденсации фенолов с ЭХГ. *Кинетика и катализ*. 1996. Т.37. № 3. С.416-420.
11. Швец В. Ф., Ромашкин А. В. Кинетика и механизм реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты при катализе основаниями. *Кинетика и катализ*. 1972. Т.13, № 4. С.885–891.
12. Деревянко Л. И., Царевская М. Н., Фиалков Ю. Я. Взаимодействие аминов жирного ряда и хинолина с уксусной, моно-, ди-, трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом. *Украинский химический журнал*. 1972. Т. 38, № 8. С. 771–774.
13. Царевская М. Н. Ассоциация комплексов уксусной и хлоруксусной кислот с метиланилином и диэтиламином состава 2:1 и 1:1 в бензоле. *Украинский химический журнал*. 1967. Т. 33, № 5. С. 305–309.
14. Davis M. M., Paabo M. Acid-base equilibria in benzene at three temperatures. The comparative reactivities of a phenolic acid and a carboxylic acid with triethylamine and with 1,3- diphenylguanidine. *Journal of American Chemical Society*. 1960. Vol. 82. P. 5081–5084.
15. Царевская М. Н. Ассоциация продуктов взаимодействия уксусной, моно- и трихлоруксусной кислот с диметил-, диэтиланилином и триэтиламином. *Украинский химический журнал*. 1967. Т. 33, № 1. С. 21–25.
16. Barrow G. M., Yerger E. A. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acids and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. *Journal of American Chemical Society*. 1954. Vol. 76. P. 5211–5216.
17. Гусакова Г. В., Денисов Г. В., Смолянский А. Л. Спектроскопическое исследование взаимодействия уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1972. Т. 17, № 4. С. 667–671.

18. Bauge K., Smith J. W. The dipole moments of some tri-n-butylammonium and triethylammonium salts in benzene solution. *Journal of Chemical Society. (A)*. 1966. P. 616–620.

19. Sharif Saima. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2,3-epoxy-3-chloro-2-hydroxypropyl derivatives of quaternary ammonium salts: useful cationic fixing agents / S. Sharif, S. Ahmad, M.M. Izgar-ul-Haq. *Chinese Journal of Chemistry*. 2008. № 26. P. 553–559.

20. 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

21. Bukowska A., Bukowski W., Noworoi Y. A study on the addition of some carboxylic acids to epichlorohydrin in the presence of salen chromium (III) complexes. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2003. N1. P. 95-99

22. 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

23. Kucharski M., Lubczak R. Kinetics and mechanism of reaction between acrylic acid or metacrylic acid and some oxiranes in the presence of N,N —dimethylaniline catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 1998. V. 72. P. 117–124.

24. Шпанько И.В., Садовая И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония. *Украинский химический журнал*. 2006. № 9. С. 42-46

25. 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.

26. 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.

27. 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

28. 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.

29. Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. I. Катализ реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой галогенидами тетраалкиламмония. *Кинетика и катализ*. 1982. № 4. С. 841-846

30. 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.

31. Мамедов Б.А., Рагимов А.В., Исмаилова Ч.О. Закономерности реакции α - и β -нафтолов с эпихлоргидрином. *Азербайджанский химический журнал*. 1983. №: С.47-52

32. Сорокинн М.Ф., Шоде Л.Г., Веслов В.В., Петрова Л.П. Катализ реакции α -оксидов с карбоновыми кислотами жирноароматическими третичными аминами. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 1980. № 8. С. 963-967

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

34. Справочник химика: под ред. Б.П. Никольского и др. Москва-Ленинград : Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
35. Получение оптически прозрачной хлорсодержащей эпоксидной смолы/ Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Соломойченко Т. Н. и др. Деп. В *УкрНИИТИ*, № 638. Ук-84. 1984. № 8 (154). 9 с.
36. Вольский К. П., Хвостов И. В. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в полярнографии. М.: *НИИТЭХим*, 1975. 8 с
37. Свойства органических соединений. Справочник: Под ред. А. А. Потехина. Ленинград: Химия, 1984. 520 с.
38. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Москва: Высшая школа, 1969. 431 с.
39. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Москва: Физ. Мат. Изд., 1961. С. 304-343.
40. Вредные вещества в промышленности: под ред. Н. В. Лазарева. Ленинград: Госхимиздат, 1954. Т. 1 810 с.
41. Usachov V. V., Shved E. N. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide. *Mendeleev Commun.* 2002. P. 113–114.
42. Швед Е. Н., Синельникова М. А., Старостина Е. В. Установление порядка реакции каталитического ацидолиза эпихлоргидрина по бензойной кислоте. *Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки.* 2002. № 2. С. 319–321.
43. Вплив полярності розчинника на кінетику і регіоселективність ацетолізу епіхлоргідрину в присутності тетраетиламоній броміду / Марценюк Н.С., Ютілова К. С., Крисько Л. В., Швед О. М. // Тези доп. IV всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». – Житомир, 2020. – С. 205–206.
44. Вплив полярності розчинника на каталітичну активність N,N-диметиланіліну і галогенідів тетраетиламонію у реакції

хлорметилоксирану з бензойною кислотою броміду / Бахалова Є.А., Крисько Л. В., Вакулук Ю. А., Швед О. М. // Тези доп. XXI наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії. – Одеса, 2020. – С. 10.

