

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ЧЕРВОНЧЕНКО ІВАН ДМИТРОВИЧ

Допускається до захисту:  
завідувач кафедри неорганічної,  
органічної та аналітичної хімії,  
д-р хім. наук, професор

Г.М. Розанцев

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 р.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ МОНІТОРИНГ СТАДІЇ КВАТЕРНІЗАЦІЇ  
ТРЕТИННИХ АМІНІВ У МЕХАНІЗМІ НУКЛЕОФІЛЬНОГО РОЗКРИТТЯ  
ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ**

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:

Ютілова К. С.,

доцент кафедри неорганічної,

органічної та аналітичної хімії

канд. хім. наук, доцент

Оцінка: \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

(бали за шкалою ЄКТС/за національною шкалою)

Голова ЕК: \_\_\_\_\_

(підпис)

Вінниця – 2024

## АНОТАЦІЯ

**Червонченко І. Д.** Експериментальний моніторинг стадії кватернізації третинних амінів у механізмі нуклеофільного розкриття оксиранового циклу. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2024. – 63 с.

Розроблена методика спектрофотометричного визначення концентрації солей тетраалкіламонію у неводних розчинниках. Запропонована методика визначення концентрації катіону тетраалкіламонію застосована для моніторингу кватернізації триалкіламінів у реакційній системі «оцтова кислота – епіхлоргідрин – третинні аміни». Побудовано калібрувальні графіки залежності концентрації четвертинного амонію від величини оптичної густини розчинів. Розраховані коефіцієнти чутливості реакційної серії до зміни концентрації катіону тетраалкіламонію і показано, що їх величина мало залежить від природи катіону. Отримані результати є важливими для контролю поведінки третинних амінів і солей тетраалкіламонію у реакції розкриття оксиранового циклу та прогнозування їх каталітичної активності.

**Ключові слова:** епіхлоргідрин, оцтова кислота, третинні аміни, солі тетраалкіламонію, спектрофотометрія, кінетика.

Табл. 11. Рис. 22. Схем 6. Бібліограф.: 69 найм.

**Chervonchenko I. D.** Experimental monitoring of the tertiary amine quaternization stage in the mechanism of nucleophilic oxirane ring-opening. Specialty 102 "Chemistry". Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2024. – 63 p.

According to the results of the conducted research, the efficiency of the technique of spectrophotometric determination of the tetraalkylammonium cation concentration in the reaction system "acetic acid – epichlorohydrin – tertiary amines" was established. Calibration functions of the dependence of the quaternary ammonium concentration on the optical density value of the solutions were plotted. The sensitivity coefficients of the reaction series to the concentration change of the tetraalkylammonium cation were calculated and it was shown that their value slightly depends on the cation nature. The obtained results can be implicated for controlling the behavior of tertiary amines and tetraalkylammonium salts in the oxirane ring opening reaction and predicting their catalytic activity.

**Keywords:** epichlorohydrin, acetic acid, tertiary amines, quaternary ammonium salts, spectrophotometry, kinetics.

Table 11. Fig. 22. Scheme 6. Bibliography: 69 ref.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....	5
ВСТУП.....	6
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	9
1.1. Механізми розкриття оксиранового циклу .....	9
1.2. Моніторинг концентрації ароматичних амінів.....	12
1.3. Інструментальні методи спостереження третинних амінів і катіонів тетраалкіламонію .....	14
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	23
2.1. Очистка речовин .....	23
2.2. Методика спектрофотометричного дослідження.....	27
2.2.1. Методика визначення концентрації солей тетраалкіламонію у неводних розчинах .....	27
2.2.2. Методика визначення концентрації солей тетраалкіламонію у реакції оцтової кислоти з ЕХГ при каталізі триалкіламінами .....	27
2.2.3. Методика кінетичних вимірювань.....	28
2.3. Математична обробка результатів експерименту .....	28
2.4. Техніка безпеки.....	30
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	33
3.1. Розробка методики моніторингу поведінки третинних амінів у реакційній системі «оцтова кислота – ЕХГ – третинний амін» .....	34
3.2. Побудова калібрувальних графіків для визначення концентрації солей тетраалкіламонію .....	39
3.3. Моніторинг поведінки третинних амінів в системі «оцтова кислота – третинний амін – ЕХГ – ТГФ» .....	40
ВИСНОВКИ.....	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ .....	53
ДОДАТКИ.....	62
Додаток А.....	62
Додаток Б.....	63

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

AcOH	оцтова кислота
<i>b</i>	концентрація каталізатора, M
Bu <sub>3</sub> N	трибутиламін
Bu <sub>4</sub> NI	тетрабутиламоній йодид
CHCl <sub>3</sub>	хлороформ
Et <sub>4</sub> NBr	тетраетиламоній бромід
Et <sub>4</sub> NI	тетраетиламоній йодид
<i>k</i>	константа швидкості реакції
Me <sub>4</sub> NBr	тетраметиламоній бромід
MeOct <sub>2</sub> N	метилдиоктиламін
МС	мас-спектроскопія
Oct <sub>3</sub> N	триоктиламін
R <sub>3</sub> N	третинний амін
R <sub>4</sub> NX	сіль тетраалкіламонію
ДМА	N,N-диметиланілін
ЕРІ	електророзпилювальна іонізація
ЕХГ	2-(хлорметил)оксиран
НКЕ	неводний капілярний електрофорез
ПІ/МС	мас-спектрометрія потоку з інжекцією
РХ	рідинна хроматографія
ТГФ	тетрагідрофуран
ТШХ	тонкошарова хроматографія
УФ	ультрафіолетовий
ЧАС	четвертинні амонієві сполуки

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Епіхлоргідрин (2-(хлорметил)оксиран) є поширеним синтоном в органічному синтезі [1]. Завдяки стабільності тричленного циклу він легко реагує з протоновмісними реагентами з утворенням продуктів, при цьому всі три атоми карбону тричленного циклу можуть перетворюватися на інші функціональні групи [2]. Це дає змогу синтезувати нові цільові сполуки з біологічною активністю [3], розробляти та впроваджувати нові ефективні методи отримання гетероциклічних та макроциклічних сполук [4, 5].

Структура епіхлоргідрину пропонує багато можливостей для енантіоселективного та регіоселективного синтезу [6]. В останні роки спостерігається інтерес до розробки нових ефективних, багаторазових та екологічно чистих каталізаторів для регіоселективного розкриття оксиранового кільця [1, 7]. За останнє десятиліття розроблені нові підходи до синтезу гетероциклів, що демонструє незмінний інтерес до хімії оксирану [8].

Реакція розкриття циклу хлорметилоксирану протонодонорами, такими як карбонова кислота (НА) (схема 1) [2, 9, 10], становить особливий науковий і технологічний інтерес. У реакції розкриття оксиранового циклу ефективними каталізаторами є солі тетраалкіламонію та третинні аміни (В) [2].

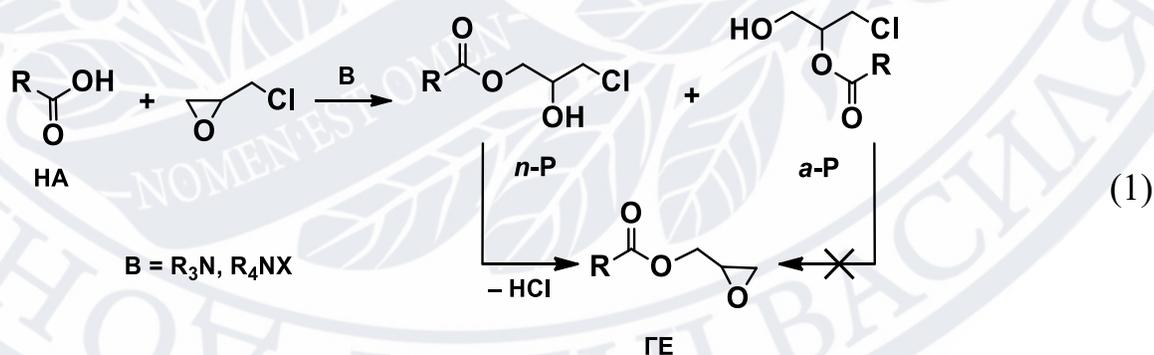


Схема 1. Розкриття оксиранового циклу в ЕХГ протонодонорними реагентами

**Метою роботи** є розробка методики моніторингу стану каталізатора у системі «оцтова кислота – тетраалкіламонієва сіль/третинний амін – епіхлоргідрин» методом електронної спектроскопії.

**Об'єктом дослідження** є каталітичне розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами.

**Предметом дослідження** є каталітичний ацидоліз ЕХГ в присутності третинних амінів і галогенідів тетраалкіламонію у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ..

**Завдання дослідження:**

- розробка методики визначення концентрації катіонів тетраалкіламонію у неводному середовищі спектрофотометричним методом
- моніторинг поведінки третинних амінів аліфатичних і ароматичних в реакції ацидолізу ЕХГ;
- дослідження кінетичних закономірностей стадії кватернізації третинних амінів для амінів з різною основністю.

**Методи дослідження.** Спектрофотометрія, кінетичні методи, аргентометрія, потенціометрія, статистична обробка результатів.

**Наукова новизна дослідження.**

- розроблено методику визначення концентрації солей тетраалкіламонію у неводному середовищі;
- показано, що оптична густина неводних розчинів солей тетраалкіламонію лінійно залежить від їх концентрації;
- досліджено стадію кватернізації аліфатичних третинних амінів (триоктиламін, метилдиоктиламін) та ароматичного аміну (N, N-диметиланіліну) в реакції ацидолізу ЕХГ у розчиннику ЕХГ:ТГФ (1:1);

- встановлено, що перетворення амінів у солі четвертинного амонію відбувається в початковий час реакції коли ступінь перетворення оцтової кислоти не перевищує 5%;
- доведено, що кватернізація амінів відбувається на 2-4 порядки швидше ніж сумарна реакція утворення хлоргідринових естерів. Швидкість кватернізації прямо пропорційна основності амінів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Запатентована методика спектрофотометричного визначення концентрації солей тетраалкіламонію, що дає змогу моніторити перетворення третинних амінів в реакції ацидолізу оксиранів:

Пат. № 152096 Україна, МПК G01N 21/33; C07C 211/62. Спосіб спектрофотометричного визначення концентрації катіону четвертинного амонію у середовищі епіхлоргідрину / К. С. Ютілова, О. М. Швед, І. Д. Червонченко (Україна). – Заявка № u202201928; заявл. 07.06.2022 ; опубл. 26.10.2022; Бюл. № 43.

**Апробація результатів дослідження** відображена у публікації тез доповіді на українських конференціях:

1. Червонченко І. Д., Ютілова К. С., Швед О. М. Моніторинг стану катіонів тетраалкіламонію *in situ* у реакції розкриття циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою. Збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. Вінниця, 2024. С. 99.

2. Червонченко І. Д., Ютілова К. С., Швед О. М. Дослідження кватернізації N,N-диметиланіліну як каталізатору ацидолізу епіхлоргідрину спектрофотометричним методом. Збірник матеріалів VIII Всеукраїнської наукової конференції. Житомир, 2024. С. 258-259.

**Структура роботи.** Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 69 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 63 сторінок.

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### Моніторинг стану третинного аміну у каталітичних реакціях розкриття оксиранового циклу

#### 1.1. Механізми розкриття оксиранового циклу

Галогеніди четвертинного амонію та третинні аміни використовуються в якості каталізаторів для реакцій розкриття оксиранового циклу, вони мають декілька переваг порівняно з іншими молекулярними та іонними каталізаторами. Наприклад, вони здатні знизити температуру синтезу та твердіння епоксидних смол [11, 12], а також забезпечити високу регіоселективність при синтезі  $\beta$ -гідроксіпропілових естерів [13, 14]. Однак механізм каталітичної дії цих речовин у реакції оксиранів з карбоновими кислотами є предметом дискусій [15]. Взаємодія компонентів у системі «оксиран – карбонова кислота – третинний амін / тетраалкіламонієві галогеніди» може бути пояснена через три можливі механізми: (схема 1.1) [16], загальноосновного [17], нуклеофільного [18] або механізму переносу аніона нуклеофільного реагенту іонною парою [19, 20].

При реалізації загальноосновного механізму [14] нуклеофіл (Nu) – триалкіламоній чи аніон тетраалкіламонію взаємодіє з кислотою, що приводить до утворення воднево-зв'язаного комплексу (схема 1.1). В системі, де кислота присутня в надлишку відносно каталізатора, відбувається зміщення рівноваги в бік утворення цього комплексу [21], що зумовлює нульовий порядок реакції за кислотою [14]. Перший порядок реакції можна пояснити сольватацією іонної пари при високих концентраціях кислоти, згідно зі схемою 1.1 [21].

У процесі реакції з оксираном нуклеофіл вивільняється, що приводить до утворення кінцевого продукту реакції. Однак, основний механізм не підходить для одночасного використання слабких кислот та основ, і не повністю описує спостережувані порядки реакції.

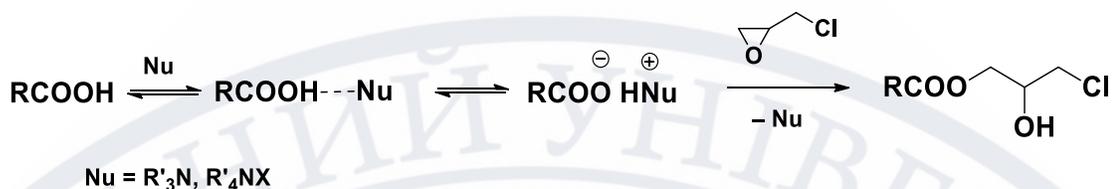


Схема 1.1. Загальноосновний механізм розкриття оксиранового циклу [14, 21]

Механізм нуклеофільного каталізу включає взаємодію нуклеофіла з оксираном за участю протонодонорного реагенту (кислоти). Це призводить до утворення карбоксилатів тетраалкіламонію, як показано на схемі 1.2. Потім карбоксилат тетраалкіламонію реагує з оксираном в присутності кислоти, що приводить до утворення продукту – хлоргідринового естера.

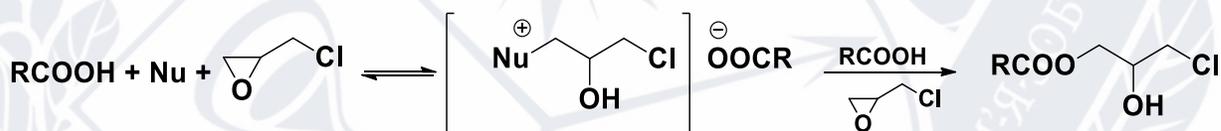


Схема 1.2. Нуклеофільний механізм розкриття оксиранового циклу [18]

Одним з основних недоліків схеми нуклеофільного каталізу є те, що вона передбачає одночасну взаємодію трьох молекул. Це є енергетично не вигідним і стерично мало ймовірним, а також відповідає лише першому порядку за протонодонорним реагентом, що не узгоджується з експериментальними даними щодо нульового порядку реакції за кислотою.

Альтернативний механізм, який включає перенос аніона нуклеофільного реагенту іонною парою [19, 20], передбачає можливість взаємодії нуклеофілу з (I) неактивованим або (II) активованим оксираном. Цей процес призводить до створення карбоксилату тетраалкіламонію, який потім перетворюється на кінцевий продукт реакції.

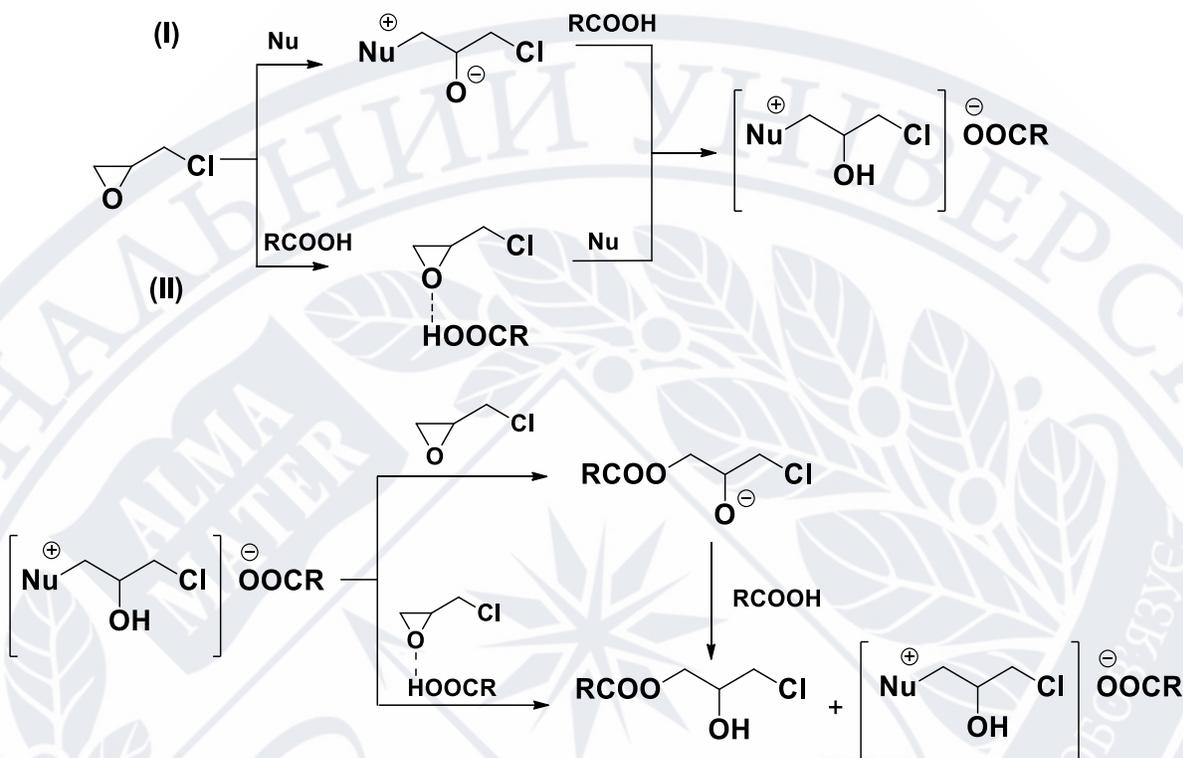


Схема 1.3. Механізм переносу аніона нуклеофільного реагенту іонною парою [18]

Визначення механізму реакції ацидолізу оксиранив у присутності третинних амінів та галогенідів тетраалкіламонію є складним завданням, яке вимагає експериментального дослідження в реакційній системі стану каталізатору. Розглянуті механізми каталізу передбачають утворення *in situ* карбоксилату четвертинного амонію. На цей час експериментально підтверджено наявність стадії кватернізації лише для ароматичних амінів – похідних N,N-диметиланіліну [24]. Експериментальне підтвердження наявності стадії кватернізації аліфатичних амінів поки відсутнє. Безпосередній моніторинг концентрації карбоксилату третинного (у випадку основного механізму, схема 1.1) або четвертинного (у випадку нуклеофільного механізму, схема 1.2, або механізму переносу аніона нуклеофільного реагенту іонною парою, схема 1.3) амонію, що утворюється в ході реакції є важливим завданням.

## 1.2. Моніторинг концентрації ароматичних амінів

На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що кінетичні криві витрати оцтової кислоти ( $C(\text{AcOH}), \text{M}$ ), отримані при різних початкових концентраціях третинних амінів, є лінійними ( $r \geq 0,99$ ) в координатах  $C(\text{AcOH}) - t$  (рис. 1.1 для реакції в присутності 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ).

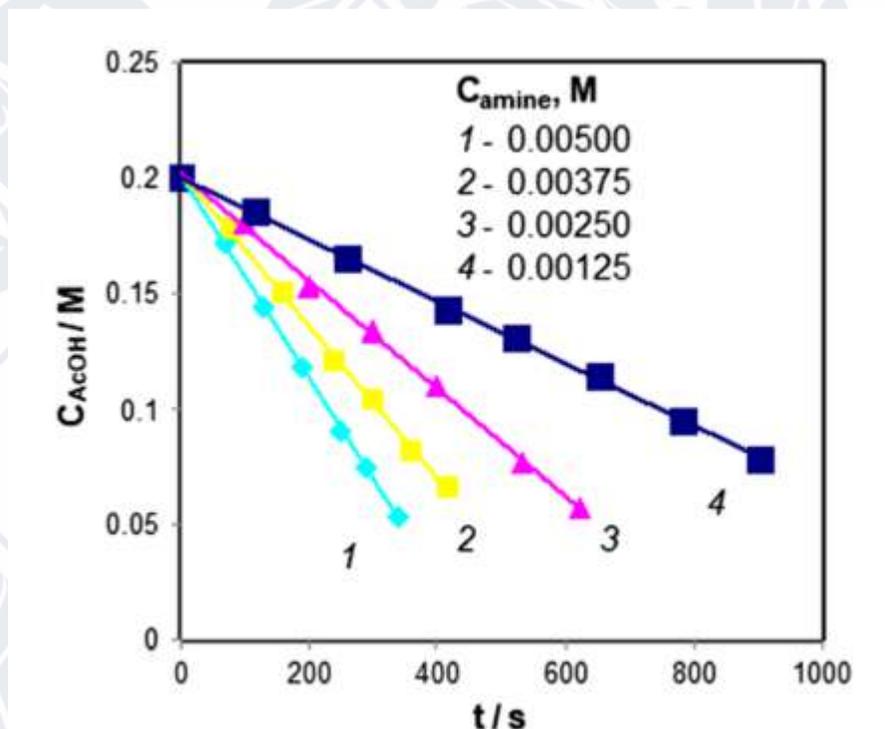


Рисунок 1.1. Кінетичні криві реакції оцтової кислоти ( $C^0_{\text{AcOH}} = 0,2 \text{ M}$ ) з ЕХГ при  $60^\circ\text{C}$  у присутності каталізатора 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  [22]

Варто зазначити, що нуклеофільність досліджуваних третинних амінів, яка визначається сумісно електронним і стеричним ефектами у атомі N, змінюється в тому ж порядку, що й їх основність. Таким чином, виявлений ряд змін  $k_{\text{cat}}$  вказує на однаковий вплив як основності, так і нуклеофільності на каталітичну активність амінів і не дозволяє диференціювати, яка властивість амінів є вирішальною для пояснення їх поведінки при гідроксіалкілюванні ЕХГ. У зв'язку з цим для подальшого вивчення потенційних взаємодій (кислотно-основних, нуклеофільно-

електрофільних), які можливі в реакційній системі, і для деталізації елементарних стадій на шляху реакції ключовим аспектом є необхідність моніторингу поведінки третинних амінів, зокрема складу  $R_3N$ .

Використання методики УФ-спектроскопії для аналізу стану амінів у процесі реакції ацидолізу оксиранів має певні обмеження. Цей метод може бути застосований лише для систем, що включають ароматичні або інші ненасичені аміни, де спостерігається значна делокалізація через кон'югацію з нуклеофільним центром [20]. При формуванні четвертинного зв'язку за рахунок пари електронів атома нітрогену, кон'югація між реакційним центром і ароматичним (ненасиченим) замісником порушується, що відображається у зниженні інтенсивності відповідного сигналу в УФ-спектрі. Аліфатичні аміни, які мають великий науковий і практичний інтерес через їх високу нуклеофільність і каталітичну активність [23], не можуть бути оцінені за допомогою цього методу. УФ-спектри були отримані для реакційних систем хлорметилоксирану з оцтовою кислотою в присутності ароматичних амінів: N,N-диметиланіліну [20] та 4-метокси- і 3-нітрозаміщених N,N-диметиланілінів [22]. Для досліджених третинних амінів спостерігається зниження поглинання при  $\lambda_{\max} = 302$  нм (рис. 1.2).

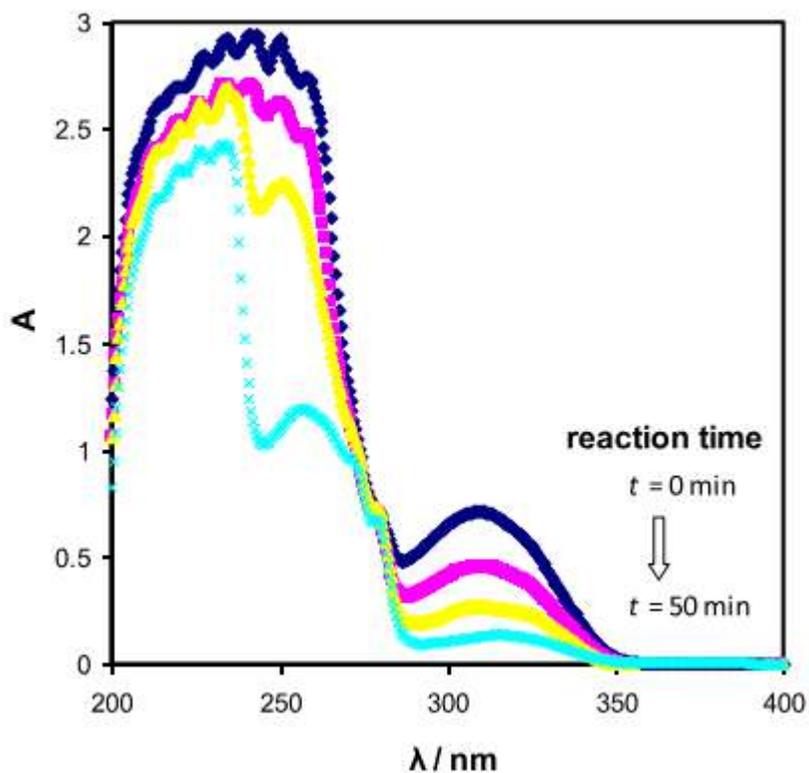


Рисунок 1.2. УФ-спектри реакційної системи «4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> – AcOH – EXG» (70 °C) у різні моменти часу;  $C^0_{\text{AcOH}} = 0,3 \text{ M}$ ;  $C^0_{\text{аміну}} = 5,03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  [22]

### 1.3. Інструментальні методи спостереження третинних амінів і катіонів тетраалкіламонію

Четвертинні амонієві солі знаходять широке застосування в ряді комерційних рецептур продуктів як дезінфікуючі засоби [24], косметичні засоби [25], пом'якшувачі тканин [26] та антистатиками [27], а також у хімічній промисловості як каталізatori фазового переносу [28]. Незважаючи на їх широке використання вони мають негативний вплив на здоров'я, починаючи від контактного дерматиту [29] і закінчуючи зниженням репродуктивної здатності [30] і розвитком респіраторних захворювань [31]. Деякі четвертинні амонієві солі є стійкі до дії чинників навколишнього середовища, включаючи осадові відкладення лиману, ґрунти та водойми, і є потенційно шкідливими для різних водних

організмів [32]. Збільшення використання солей четвертинного амонію відіграє провідну роль в еволюції протимікробної резистентності в харчовій промисловості [33] і за її межами [34].

Ще одне широко поширене використання солей четвертинного амонію – це активація бентонітів (глини), в яких вони замінують природні поверхневі катіони та покращують дисперсію в неполярних середовищах, таких як гідрофобні полімери. Полімерно-глиняні композити мають кращі фізичні властивості (наприклад, міцність, вогнестійкість) порівняно з аналогічними матеріалами, виготовленими лише з полімерів [35]. Ці матеріали знаходять широке застосування в автомобільних компонентах, лаках і будівельних матеріалах. Нещодавно також виник інтерес до використання глин, функціоналізованих солей четвертинного амонію, як диспергаторів у пакувальних матеріалах через покращення газозахисних властивостей [36]. У Сполучених Штатах виробники нових пакувальних матеріалів для харчових продуктів повинні надати достатню кількість даних до Управління з контролю за продуктами й ліками США (УПЛ), щоб продемонструвати, що використані матеріали є безпечними, тобто є достатня впевненість, що використання матеріалу відповідно до вимог не завдасть шкоди. задані умови [37]. Частина оцінки безпеки включає вимірювання або теоретичну оцінку кількості нової речовини, яка може мігрувати з пакувального матеріалу в харчові продукти за передбачених умов використання. Оскільки неможливо експериментально оцінити міграцію нових контактних речовин до всіх можливих харчових продуктів, які можуть бути комерційно значущими, УПЛ рекомендує [38] використовувати стандартизовані умови тестування та харчові симулятори, які є простими сурогатними розчинниками, які в цілому імітують хімічні властивості різних категорій продуктів харчування.

Якщо солі четвертинного амонію будуть включені в матеріали, що контактують з харчовими продуктами, аналітичний метод, здатний швидко та

точно визначити кількість солей четвертинного амонію у простих імітаторах харчових продуктів, буде потрібен як частина оцінки впливу. Існує низка методів для кількісного визначення солей четвертинного амонію, але вони переважно розроблені для аналізу в складних матрицях навколишнього середовища, в яких задіяні трудомісткі етапи екстракції або хроматографії. Було встановлено, що мас-спектрометрія з електророзпилювальною іонізацією (ЕРІ) у режимі позитивних іонів використовується для кількісного визначення солей четвертинного амонію [39, 40]. Однак більшість із цих методів використовують поточне розділення за допомогою рідинної хроматографії (РХ) перед мас-спектрометричним (МС) виявленням, що значно подовжує час роботи. Кількісне визначення солей четвертинного амонію проводять за допомогою газової хроматографії, капілярного електрофорезу з УФ-детектором [41] і спектрофотометрії [42]. Для виявлення суміші солей четвертинного амонію у 100% етанольному харчовому симуляторі розроблено метод РХ-МС/МС [43]. У цьому дослідженні використання переднього хроматографічного розділення ґрунтувалося на необхідності незалежного кількісного визначення компонентів у сумішах солей четвертинного амонію., але недоліком був час роботи – більше 15 хв на зразок. Потрібна розробка швидших методів аналізу харчових імітаторів. Було розглянуто додаткові методи, доступні для виявлення солей четвертинного амонію [32].

Повідомляється про високопродуктивний метод кількісного визначення солей четвертинного амонію, заснований на мас-спектрометрії потоку з інжекцією (ПІ/МС), який не вимагає попередньої екстракції, концентрування або хроматографічного розділення та застосовний до широкого спектру харчових імітаторів. Барко та ін. [44] повідомили про метод ПІ/МС для швидкого виявлення поверхнево-активних речовин (включаючи деякі солі четвертинного амонію) у навколишній воді. Цей метод було розширено для ширшого спектру харчових імітаторів і для солей четвертинного амонію, які призначено для застосування як

диспергаторів глини. Харчові симулятори [38] було обрано для досліджень міграції при контакті з харчовими продуктами, які включають воду (водна їжа), 10% (об./об.) етанол у воді (алкогольна їжа), 3% (об./об.) водний розчин оцтової кислоти (кисла їжа) і 100% етанол (жирна їжа). Метод був розроблений за допомогою Arquad 2HT-75, комерційно доступної поверхнево-активної речовини на основі солей четвертинного амонію, виготовлених з гідрогенізованого яловичого жиру (ди(гідрогенізованого жиру)диметиламоній хлориду). Структура солей четвертинного амонію в Arquad 2HT-75 показана на рис. 1.3.

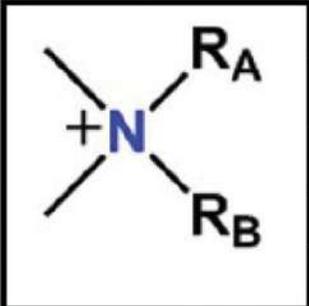
	name	R <sub>A</sub>	R <sub>B</sub>
	C18-C18	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
	C18-C16	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
	C16-C16	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
	C16-C14	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>

Рисунок 1.3. Хімічна структура солей четвертинного амонію в Arquad 2HT-75, із виділеними чотирма цільовими іонами. Усі R-групи є лінійними [45]

Arquad 2HT-75 використовується як допоміжний диспергатор для комерційних органічно модифікованих монтморилонітових глин (наприклад, Cloisite 20), які часто використовуються у виготовленні полімерно-глиняного композиту. пакувальні матеріали. Доведено, що П/МС придатний для високопродуктивного виявлення та кількісного визначення солей четвертинного амонію, пов'язаного з Arquad 2HT-75 у харчових імітаторах, як частина оцінки впливу, пов'язаної з потенційним застосуванням упаковки харчових продуктів.

Простий метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) можна використовувати не тільки для визначення солей бензалконію, але й для виділення серед інших довголанцюгових четвертинних солей, наприклад тетраалкіламонієвих,

піридинієвих, хінолінієвих та ізохінолінієвих сполук, що використовуються як міцелярні катализатори або як дезінфікуючі засоби.

Дуже важливою характеристикою солей бензалконію є їх бактерицидні та антимікробні властивості. Мікробіологічна активність залежить від довжини бічного *n*-алкільного ланцюга. Загальновідомо, що гомологи  $C_{12}$  найбільш ефективні проти дріжджів і грибів, гомологи  $C_{14}$  – проти грампозитивних бактерій, а гомологи  $C_{16}$  – проти грамнегативних бактерій. Завдяки цій активності їх використовують як консерванти в офтальмологічних, назальних і парентеральних продуктах, а також як місцеві антисептики та дезінфікуючі засоби для медичного обладнання.

Результати, отримані в цьому дослідженні, підсумовані на рис. 1.4 і 1.5. Для обох рухомих фаз максимальне стандартне відхилення значень  $R_F$  становило 0,002. На рис. 1.5 наведено хроматограму, отриману після хроматографії солей бензалконію з рухомою фазою А. Плями виявляли обприскуванням реактивом Драгендорфа. Діапазон значень  $R_F$  від найкоротшої до найдовшої ланцюгової солі бензалконію становив 0,175–0,700. Плями утворюють дві лінії під різними кутами до краю пластинки; одна утворена з плям коротколанцюгових ( $C_2$ – $C_8$ ) сполук, інша — із плям довголанцюгових ( $C_{10}$ – $C_{20}$ ) сполук. Однією з переваг цієї рухомої фази є розподіл усіх плям по всій розділовій відстані хроматограми. Недоліком був час, необхідний для прояву – приблизно 160 хв.

Більш перспективною виглядає мобільна фаза В (рис. 1.5). Роздільна здатність майже така ж, як і для рухомої фази А. Діапазон значень  $R_F$  (0,083–0,664) ширший, ніж отриманий для рухомої фази А, і плями лежать на експоненціальній кривій. Час, необхідний для прояву, становив приблизно 50 хв.

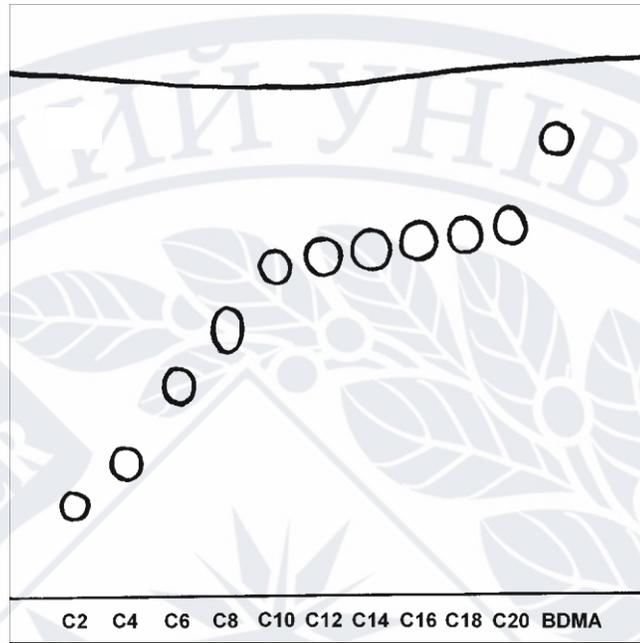


Рисунок 1.4. Розділення солей бензалконію на силікагелі з  $C_3H_7OH-H_2O-CH_3COOH$ , в об'ємному діапазоні 15 мл + 15 мл + 60 мкл [46]

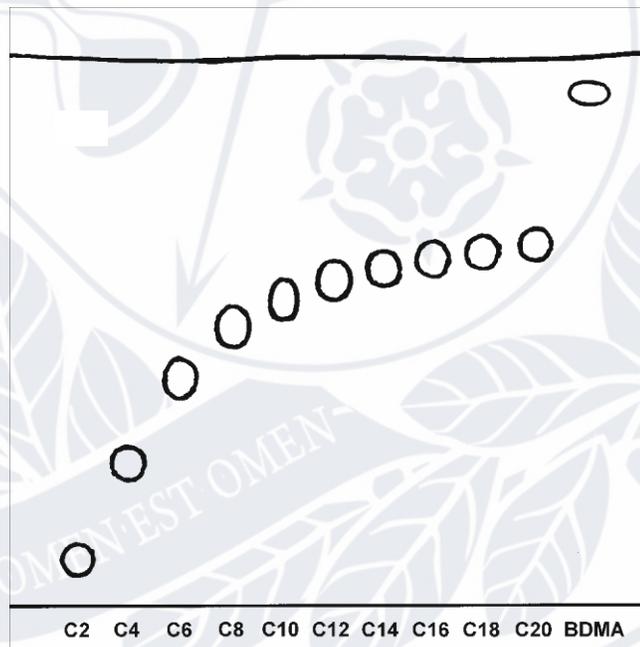
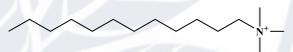
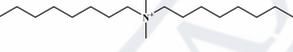
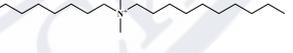


Рисунок 1.5. Розділення солей бензалконію на силікагелі з  $MeOH-CHCl_3-CH_3COOH$ , в об'ємному діапазоні: 25 мл + 5 мл + 500 мкл [46]

Швидкий метод для ТШХ-аналізу можна використовувати для визначення солей бензалконію, інших довголанцюгових четвертинних солей, наприклад тетраалкіламонію, піридинію, хінолінію та ізохінолінію, але не підходить для визначення низькомолекулярних солей.

Метод із застосуванням неводного капілярного електрофорезу (НКЕ) з непрямим ультрафіолетовим детектуванням (НУД) для аналізу п'яти сполук четвертинного амонію, які були проаналізовані, включають додецилтриметиламоній бромід (ДТАБ), тетрадецилтриметиламоній бромід (ТТАБ), диоктилдиметиламоній хлорид (ДДАХ), октилдецилдиметиламоній хлорид (ОДАХ) і дидецилдиметиламоній бромід (ДДАБ) (табл. 1.1). Процес поділу проводився на капілярі з плавленого кварцу без покриття загальною довжиною 50,2 см (ефективна довжина 40,0 см) і діаметром 50 мкм (рис. 1.6).

Таблиця 1.1. – Інформація щодо п'яти солей четвертинного амонію [47]

Хімічна назва	Молекулярна формула	Номер CAS	Хімічна структура
Додецил триметиламоній бромід	$C_{15}H_{34}NBr$	1119-94-4	
Тетрадецил триметиламоній бромід	$C_{17}H_{38}NBr$	1119-97-7	
Диоктил диметиламоній хлорид	$C_{18}H_{40}NCl$	5538-94-3	
Октилдецил диметиламоній хлорид	$C_{20}H_{44}NCl$	32426-11-2	
Додецил диметиламоній бромід	$C_{22}H_{48}NBr$	2390-8-3	

Буфер для розділення складався із суміші ацетонітрил/метанол у співвідношенні 1:9, що містила 2 ммоль/л ацетату натрію, 2 ммоль/л трифтороцтової кислоти (ТФК) і 16 ммоль/л додецилдиметилбензиламоній хлориду (ДДБАХ). Довжина хвилі виявлення була встановлена на 214 нм для забезпечення оптимальної чутливості. За оптимальних умов метод продемонстрував чудові характеристики ефективності з межею виявлення 0,5 мг/л і межею кількісного визначення 5,0 мг/л для п'яти ЧАС. Лінійні калібрувальні криві були отримані в діапазоні концентрацій від 5,0 до 100,0 мг/л, з коефіцієнтами кореляції, що перевищували 0,999 для всіх сполук.

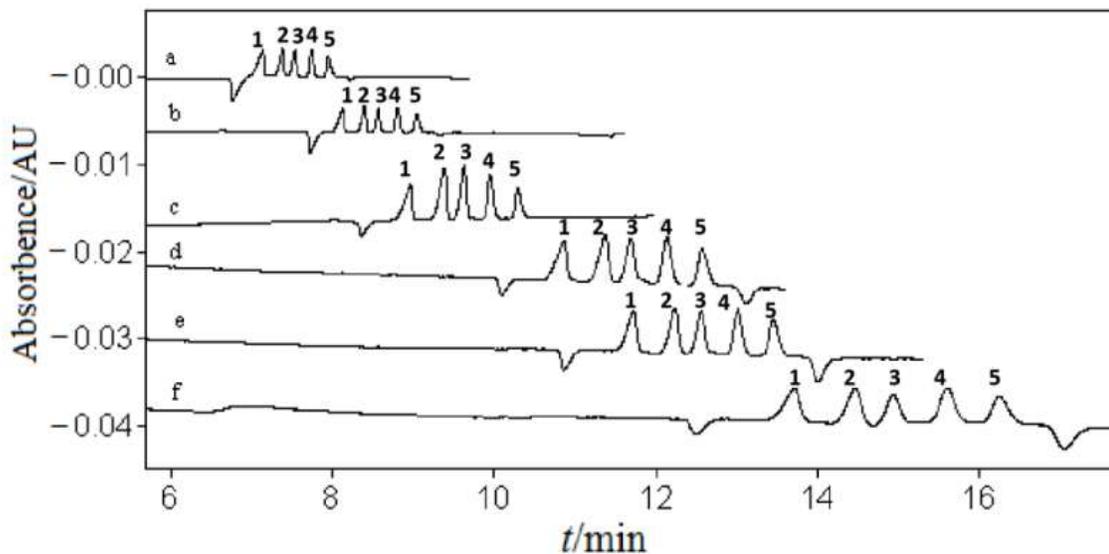


Рисунок 1.6. Електроферограми оптимізації концентрації ДДБАХ (ммоль/л): а. 8; б. 10; с. 12; д. 14; е. 16; ф. 18. 20 мг/л змішаного стандартного розчину п'яти солей четвертинного амонію: 1. ДТАБ; 2. ТТАБ; 3. ДДАХ; 4. ОДАХ; 5. ДДАБ. [47]

Метод НКЕ з непрямим УФ-детектуванням є ефективним для визначення солей четвертинного амонію, але вимагає дорогого специфічного обладнання.

Отже, нуклеофільне розкриття оксиранового циклу за участю третинних амінів продовжує привертати увагу науковців, як це видно з численних

досліджень. Однак, незважаючи на постійний інтерес, існуючі методики мають свої обмеження: вони не є універсальними, не завжди придатні для неводних систем, вимагають значного часу для виконання або спеціального обладнання.

Тому для ефективного дослідження каталітичної поведінки третинних амінів у цій реакції необхідно розробити метод, який дозволить точно і ефективно визначати концентрацію катіону тетраалкіламонію в органічному розчиннику за мінімально короткий час і з використанням доступного обладнання. Це особливо важливо для вивчення динамічних багатокомпонентних реакційних систем, стан яких постійно змінюється.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Очистка речовин

#### 2.1.1. Епіхлоргідрин

Промисловий ЕХГ має температуру кипіння між 112-118 °С і жовтий колір. Для очищення промисловий ЕХГ сушили над сульфатом натрію (4 г на 100 мл ЕХГ) протягом 20 годин і потім переганяли, відбираючи фракцію з  $T_{\text{кип}} = 116,5-117$  °С (літ. 118 °С [48]) [49].

#### 2.1.2. Тетрагідрофуран

Тетрагідрофуран (ТГФ) очищали від пероксидних сполук 10%-вим водним розчином сульфату натрію (15 мл на 100 мл ТГФ) і сушили над твердим лугом (5 г на 100 мл ТГФ). Далі переганяли над металевим натрієм (1 г на 100 мл ТГФ) і відбирали фракцію з  $T_{\text{кип}} = 64,5-65,5$  °С (літ. 65 °С [48]) [49].

#### 2.1.3. Оцтова кислота

Промислово синтезовану оцтову кислоту очищали перегонкою при атмосферному тиску, збираючи фракції з  $T_{\text{кип}} = 117-118$  °С (літ. 117,9 °С [48]) [49].

#### 2.1.4. N,N-диметиланілін

N,N-диметиланілін очищали від первинних і вторинних амінів кип'ятінням із зворотним холодильником протягом 4-5 годин із надлишком оцтового ангідриду, а потім фракційною дистиляцією. Для цього використовували чотири об'єми оцтового ангідриду, потім відганяли більшу його частину, а залишок розчиняли в охолодженій льодом розведений HCl. Неосновні матеріали видаляли екстракцією ефіром, потім диметиланілін виділяли аміаком, екстрагували ефіром,

сушили та переганяли при зниженому тиску з  $T_{\text{кип}} = 193\text{-}194\text{ }^{\circ}\text{C}$  (літ.  $194,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### 2.1.5. Три-*n*-бутиламін

Три-*n*-бутиламін чистили фракційною дистиляцією при зниженому тиску. Нагрівали амін протягом ночі з однаковим об'ємом оцтового ангідриду на паровій бані. Шар аміну відокремлювали і нагрівали з водою протягом 2 годин на паровій бані (для гідролізу залишків оцтового ангідриду). Розчин охолоджували, додавали твердий  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для нейтралізації утвореної оцтової кислоти, а амін відокремлювали, сушили і переганяли при зниженому тиску з  $T_{\text{кип}} = 216\text{-}217\text{ }^{\circ}\text{C}$  (літ.  $216,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### 2.1.6. Четвертинні амонієві солі

Тетраметиламоній бромід (сублімується при температурі  $> 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), тетраетиламоній бромід ( $T_{\text{пл}} = 284\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), тетраетиламоній йодид ( $T_{\text{пл}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і тетрабутиламоній йодид ( $T_{\text{пл}} = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) очищали за перекристалізацію проводили з етанолу, висушували при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 годин та зберігали в ексікаторі над силікагелем. Потім приводили титрування розчином  $\text{AgNO}_3$  концентрацією  $0,015\text{ M}$ , який готували за точною наважкою. У якості індикатора виступав кристалічний фіолетовий. Розчини амонієвих солей з концентрацією  $0,03\text{ M}$  готували за точною наважкою на  $2\text{ ml}$  води [49]. Результати перекристалізації і прожарювання четвертинних амонієвих солей наведено у табл. 2.1.

Чистоту амонієвих солей доведено за допомогою аргентометричного титрування  $0,015\text{ M}$  розчином  $\text{AgNO}_3$ . Розрахунок чистоти тетраалкіламонієвих солей проводився за формулою:

Таблиця 2.1. – Результати перекристалізації і прожарювання тетраалкіламонієвих солей ( $m_1$  і  $m_2$  – маса наважки  $R_4NX$  до і після очистки)

$R_4NX$	$m_1$ , Г	$m_2$ , Г	w, %
Me <sub>4</sub> NBr	1,9098	1,8858	98,74
Et <sub>4</sub> NBr	1,7453	1,7387	99,62
Et <sub>4</sub> NI	1,5870	1,5681	98,80
Bu <sub>4</sub> NI	1,4813	1,4664	98,99

$$w(R_4NX) = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \cdot M_{R_4NX}}{m_{R_4NX} \cdot V_{R_4NX}} \quad (2.1)$$

де  $w(R_4NX)$  – чистота тетраалкіламонієвої солі, %;

$C_{AgNO_3}$  – концентрація розчину аргентум нітрату, М;

$V_{AgNO_3}$  – середній об'єм розчину аргентум нітрату, який пішов на титрування, мл;

$M_{R_4NX}$  – молярна маса тетраалкіламонієвої солі, моль/г;

$m_{R_4NX}$  – маса наважки тетраалкіламонієвої солі, г;

$V_{R_4NX}$  – об'єм розчину тетраалкіламонієвої солі який титрувався, мл;

Результати чистоти тетраалкіламонієвих амонієвих солей наведено у табл.

2.2.

Таблиця 2.2. – Чистота тетраалкіламонієвих амонієвих солей

$R_4NX$	w, %
Me <sub>4</sub> NBr	99,6%
Et <sub>4</sub> NBr	99,0%
Et <sub>4</sub> NI	99,3%
Bu <sub>4</sub> NI	99,8%

Чистота тетраалкіламонієвих солей підтверджена за допомогою аргентометрії і становить понад 99,0%. Таким чином, похибка визначення концентрації солі при приготуванні розчинів становила не більше 1%.

### **2.1.7. Хлороформ**

Хлороформ промивали водою (50 мл на 100 мл хлороформу, тричі) для видалення полярних домішок і переганяли під атмосферним тиском.  $T_{\text{кип}} = 60-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  (літ.  $61,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### **2.1.8. Бромтимоловий синій**

Бромтимоловий синій (БТС) розчиняли в 5% розчині соди (1 г на 20 мл розчину) й осаджували з гарячого розчину, додаючи розбавлену HCl по краплях. Цей процес повторювали, поки збільшення поглинання при 420 нм не припиниться.  $T_{\text{топл}} = 202-206\text{ }^{\circ}\text{C}$  (літ.  $201-203\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### **2.1.9. Кристалічний фіолетовий**

Кристалічний фіолетовий кристалізували з води (20 мл/г), кристали відокремлюють від охолодженого розчину центрифугуванням, потім промивають їх охолодженим етиловим спиртом і діетиловим ефіром. Отриманий продукт висушували та зберігали в ексікаторі (літ.  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### **2.1.10. Аргентум нітрат**

Аргентум нітрат був очищений шляхом кристалізації з гарячої провідної води шляхом повільного додавання свіжоперегнаного етилового спирту (літ.  $212\text{ }^{\circ}\text{C}$  [48]) [49].

### **2.1.11. Ізопропіловий спирт**

Ізопропанол очищували кип'ятінням із зворотним холодильником протягом 2-3 годин, а потім дистиляцією. Дистилят додатково осушували безводним сульфатом кальцію (літ. 82 °С [48]) [49].

## **2.2. Методика спектрофотометричного дослідження**

### **2.2.1. Методика визначення концентрації солей тетраалкіламонію у неводних розчинах**

Готували розчин, що містить 0,2 М оцтової кислоти і 0,005 М  $R_4NX$  у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ в об'ємному співвідношенні 1:1. Водний розчин (0,15 %-вий) бромтимолового синього (БТС) готували за точною наважкою речовини.

Для спектрофотометричних досліджень була використана адаптована до неводного середовища методика вимірювань на основі відомої процедури визначення солей четвертинного амонію у водних розчинах [50].

Двічі проводили водну екстракцію з 3 мл розчину  $R_4NX$  і оцтової кислоти порціями води по 20 мл. Далі у суху ділительну воронку додавали 20 мл цитратно-фосфатного буферного розчину, 1,5 мл розчину БТС та 20 мл хлороформу, проводили екстракцію. Після розшарування працювали з органічним шаром. На спектрофотометрі проводили вимірювання при довжині хвилі максимуму поглинання комплексів четвертинних амонієвих катіонів з БТС (407 нм).

### **2.2.2. Методика визначення концентрації солей тетраалкіламонію у реакції оцтової кислоти з ЕХГ при каталізі триалкіламінами**

Розчин оцтової кислоти ( $C(AcOH) = 0,3$  М) стандартизували методом рН-потенціометричного кислотно-основного титрування. Водний розчин (0,15%-вий) БТС готували за точною наважкою речовини.

Розчини третинних амінів ( $b = 0,015$  М) готували, розчиняючи точну наважку аміна у 25 мл розчинника (ЕХГ і ТГФ в об'ємному співвідношенні 1:1).

В колбу з двома відростками в один із відростків вміщували 1 мл розчину каталізатору в суміші ЕХГ:ТГФ, в другий – 2 мл розчину оцтової кислоти в ЕХГ:ТГФ. Колбу термостатували при 60 °С протягом 10 хв, після цього розчини швидко перемішували та колбу знов вміщували в термостат. Початковий момент перемішування розчинів приймали за вихідну точку відліку часу. Через необхідний проміжок часу реакцію припиняли шляхом додавання до реакційної суміші 10 мл холодної води та переносили до ділильної воронки. Далі здійснювали екстракцію хлороформом у присутності цитратно-фосфатного буферного розчину та розчину БТС і проводили спектрофотометричні дослідження аналогічно до п. 2.2.1.

### **2.2.3. Методика кінетичних вимірювань**

Дослідження кінетики реакції здійснювали у скляних колбах з двома відростками. В один з відростків вносили 1 мл розчину каталізатору (0,01500 моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об., в другий відросток – 2 мл розчину оцтової кислоти у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. (0,3 моль/л). Кінетичну колбу термостатували за температури (60,0 ± 0,1) °С протягом 10 хв., після чого швидко змішували розчини і знову поміщали колбу в термостат. Момент змішування розчинів помічали як початковий час реакції. Через певний проміжок часу реакцію зупиняли методом охолодження і розведення шляхом додавання до реакційної суміші 15 мл холодного розчину ізопропанол-вода 1:1 (0 ÷ 5 °С) і струшували. Вміст кінетичної колби кількісно переносили за допомогою дистильованої води у комірку для титрування. Кількість непрореагованої кислоти визначали кислотно-основним рН-потенціометричним титруванням розчином гідроксиду натрію (0,10 ± 0,01 моль/л).

### **2.3. Математична обробка результатів експерименту**

Основні формули спектрофотометричного дослідження [51]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}, \quad (2.2)$$

де  $I$  – інтенсивність світла, що пройшло через зразок;

$I_0$  – інтенсивність світла падаючого на зразок;

$e$  – основа натурального логарифму,  $e \approx 2,72$ ;

$\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см;

$C$  – концентрація розчину, М;

$l$  – товщина поглинаючого шару, см.

$$D = \varepsilon Cl, \quad (2.3)$$

де  $D$  – оптична густина.

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2.4)$$

де  $T$  – коефіцієнт пропускання.

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T}, \quad (2.5)$$

Швидкість реакції було приблизно оцінено за формулою:

$$v = \frac{\Delta D}{\Delta t}, \quad (2.6)$$

де  $t$  – час реакції, с.

Спостережувані константи швидкості реакції були розраховані за спадом концентрації кислотного реагенту з урахуванням істотного надлишку ЕХГ за формулами [52]:

$$k_{\text{сп}} = \frac{x}{st} \quad (2.7)$$

$$k_1 = \frac{1}{st} \ln \frac{a}{(a-x)} \quad (2.8)$$

де  $k_{\text{сп}}$  – спостережувана константа швидкості реакції, с<sup>-1</sup>;

$k_1$  – константа першого порядку швидкості реакції, л/моль·с;

$a$  – концентрація оцтової кислоти, що вступила у реакцію, М;

$x$  – концентрація оцтової кислоти, що вступила у реакцію, М;

$s$  – вихідна концентрація епіхлоргідрину, М;

$t$  – час перебігу реакції, с.

Похибку визначення розрахованих констант ( $\Delta k$ ), стандартне відхилення ( $SD$ ) та коефіцієнт кореляції ( $r$ ) розраховували за рівняннями (2.9 – 2.11):

$$\Delta k = \sqrt{\frac{\sum(k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}, \quad (2.9)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(y_i)^2 - A \sum y_i - B \sum x_i y_i}{n-2}}, \quad (2.10)$$

$$r = \frac{n \sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n \sum(x_i)^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum(y_i)^2 - (\sum y_i)^2)}}, \quad (2.11)$$

де  $\bar{k}$  – середнє арифметичне визначених констант;

$k_i$  – константа  $i$ -го досліджу;

$x_i, y_i$  – змінні величини регресійного рівняння  $y = A + Bx$   $i$ -го досліджу;

$n$  – число пар значень  $x_i$  та  $y_i$  ( $n > 2$ ).

Математична обробка результатів проводилася за допомогою комп'ютерної програми MS Excel і OriginLab.

## 2.4. Техніка безпеки

### 2.4.1. Робота з епіхлоргідрином

Епіхлоргідрин є високотоксичною та легкозаймистою сполукою, проявляє подразнюючу та алергічну дію. Навіть вдихання невеликої кількості парів епіхлоргідрину може спричинити нудоту, запаморочення та сльозотечу, а тривалий вплив може викликати набряк легенів. Епіхлоргідрин, що застосовується на шкірі та при тривалому контакті може спричинити дерматит, аж до епідермального некрозу. Усі роботи з використанням епіхлоргідрину повинні виконуватися в гумових рукавичках, гумовому фартусі під витяжкою. Якщо рідкий епіхлоргідрин прилипає до шкіри, його слід негайно змити теплою мильною водою [53].

#### **2.4.2. Робота з тетрагідрофураном**

Тетрагідрофуран при вдиханні може викликати різку слабкість, сухість у роті, віддишку, нудоту, подразнює дихальні шляхи. При роботі з ним необхідно використовувати засоби індивідуального захисту [54].

#### **2.4.3. Робота з три-*n*-бутиламіном**

При малих концентраціях вражають нервову систему, викликають порушення еритропоеза, проникність судинних стінок і клітинних мембран, порушує функції печінки і провокує дистрофію. Усі роботи проводити під витяжкою [55].

#### **2.4.4. Робота з N,N-диметиланіліном**

Вражає нервову і серцево-судинну систему, утворює метгемоглобін, подразнює шкіру та всмоктується крізь неї [56].

#### **2.4.5. Робота з четвертинними амонієвими солями**

Четвертинні амонієві солі порушують функцію мітохондрій, змінюють передачу сигналів естрогену та пригнічують синтез холестерину, також призводять до астми, контактного дерматиту, запаленню очей та їх гіперчутливості. Роботу проводять під витяжкою, в рукавичках та захисних окулярах [57, 58, 59, 60].

#### **2.4.6. Робота з оцтовою кислотою**

Оцтова кислота подразнює шкіру, а також слизові оболонки дихальних шляхів. Пари викликають кашель та нежить, іноді нудоту та блювання. При потраплянні на шкіру слід уражені ділянки шкіри промити водою, потім – слабким

розчином питної соди. Роботи з оцтовою кислотою проводяться у витяжній шафі в гумових рукавичках [61].

#### **2.4.7. Робота з гідроксидом натрію**

При роботі з лугом використовувати спецодяг з щільної тканини, резинові рукавиці. При ураженні шкіри лугом – промити під струменем води та 5-% розчином оцтової кислоти, при потраплянні в очі – промити великою кількістю води, потім закапати 2% розчин новокаїну [62].

#### **2.4.8. Робота з бромтимоловим синім**

При роботі з барвниками потрібно вдягти рукавички та захисний одяг [63].

#### **2.4.9. Робота з кристалічним фіолетовим**

Кристалічний фіолетовий – дуже отруйний барвник, призводить до утворення метгемоглобіну і анемії. Усі роботи проводити під витяжкою, в халаті і рукавичках [64].

#### **2.4.10. Робота з аргентум нітратом**

При роботі з аргентум нітратом використовувати респіратор, а також спеціальний одяг із бавовняної тканини [65].

#### **2.4.11. Робота з ізопропіловим спиртом**

При потраплянні в організм викликає сльозоточення, набряк легенів, світлобоязнь, звуження поля зору і кон'юнктивіт. Усі роботи виконувати в респіраторах і герметичних окулярах [66].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз механізмів реакції розкриття оксиранового циклу протонодонорними реагентами в присутності основ, які представлені схемами 1.2, 1.3, показує що ключовою стадією розкриття оксиранового циклу і в механізмі загальноосновному, і нуклеофільному є атака нуклеофілом на оксирановий цикл з утворенням карбокслатів тетраалкіламонію. У випадку, коли нуклефілом є третинний амін, відбувається кватернізація аміна з утворенням карбоксилату тетраалкіламонію:

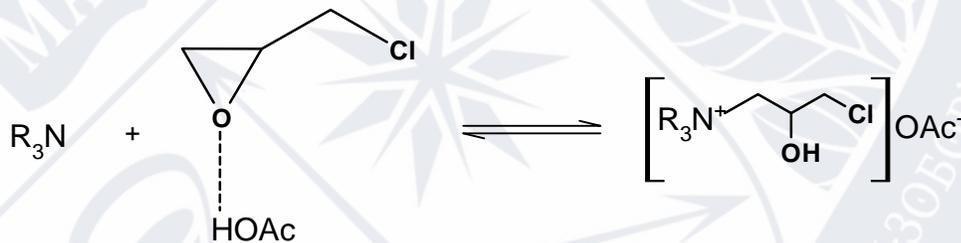


Схема 1.4. Кватернізація третинного аміну з утворенням четвертинного амонієвого катіону

Стадію кватернізації ароматичного аміну – N,N-диметиламіну – було експериментально доведено для ацидолізу епіхлоргідрину спектрофотометричним методом [67].

Для з'ясування наявності кватернізації аліфатичних амінів у подібних системах було використано методику [50], розроблену на основі спектрофотометричної методики визначення концентрації солей тетраалкіламонію у водних розчинах [68]. Запропонована методика [50], експериментальне встановлення кватернізації N,N-диметиламіну [67]. у реакційній системі «оцтова кислота – епіхлоргідрин – третинний амін» дали підстави та змогу дослідити поведінку аліфатичних третинних амінів у досліджуваній реакції. Прямі спектрофотометричні дослідження поведінки аліфатичних третинних амінів у реакціях розкриття оксиранового циклу протонодонорними реагентами

ускладнені, оскільки на малоінтенсивний електронний перехід  $n \rightarrow \sigma^*$ , що відповідає утворенню зв'язку між атомом нітрогену аміну і атомом карбону оксирану, накладається поглинання випромінювання за рахунок гетероатомів у складі ЕХГ (O та Cl).

### 3.1. Розробка методики моніторингу поведінки третинних амінів у реакційній системі «оцтова кислота – ЕХГ – третинний амін»

Для спектрофотометричного спостереження за процесом перетворення третинного аміну у сіль тетраалкіламонію необхідно було підібрати оптимальну довжину хвилі, при якій виявляється найбільша розбіжність оптичної густини вихідних сполук і продуктів. З цією метою було досліджено електронні спектри індивідуальних речовин і їх сумішей у хлороформі в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм (рис. 3.1 – 3.8).



Рисунок 3.1. Електронний спектр розчину  $\text{AsOH}$  ( $b = 0,005 \text{ M}$ ) у  $\text{CHCl}_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 190 \div 1100 \text{ нм}$ , 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

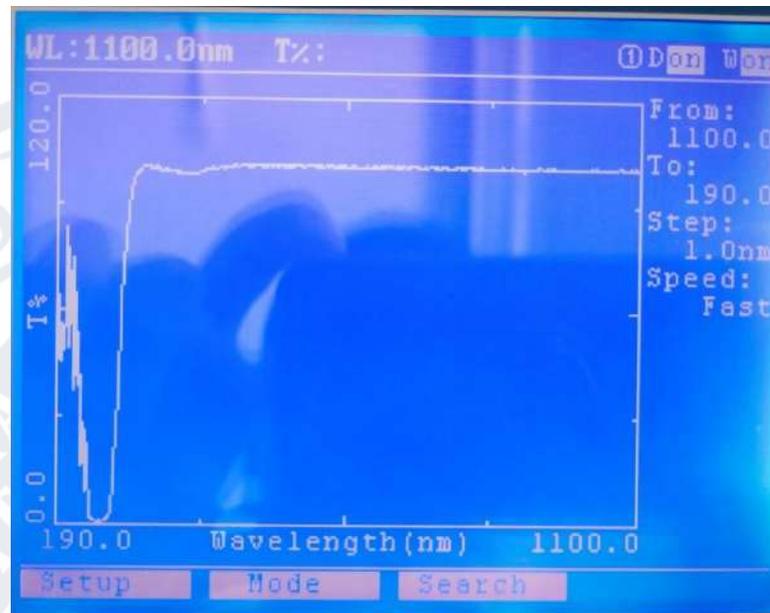


Рисунок 3.2. Електронний спектр розчину  $Vb_3N$  ( $b = 0,005$  М) у  $CHCl_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 190 \div 1100$  нм, 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

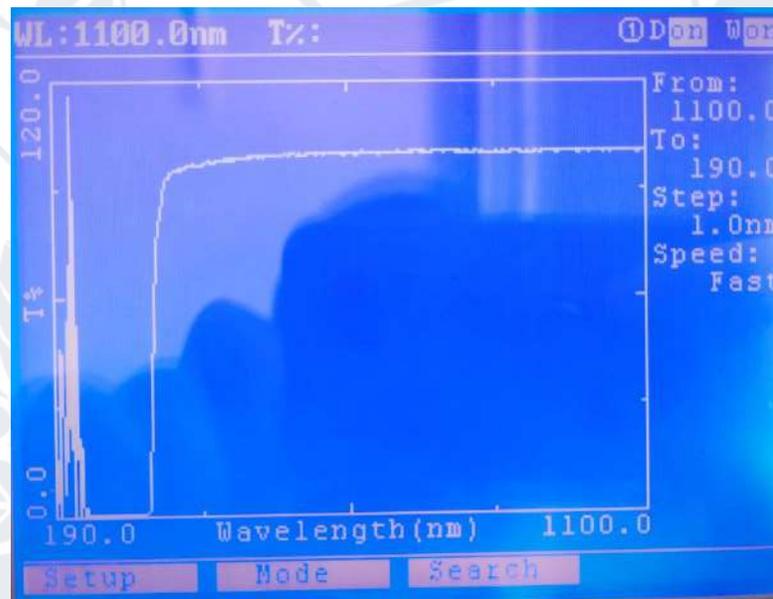


Рисунок 3.3. Електронний спектр розчину ДМА ( $b = 0,005$  М) у  $CHCl_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 190 \div 1100$  нм, 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

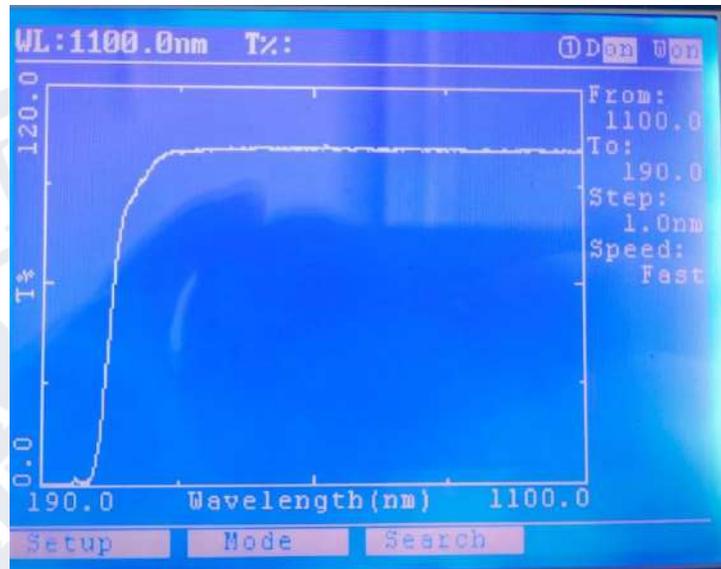


Рисунок 3.4. Електронні спектри розчинів ЕХГ ( $b = 0,005 \text{ M}$ ) у  $\text{CHCl}_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 190 \div 1100 \text{ nm}$ ,  $293 \text{ K}$ ;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

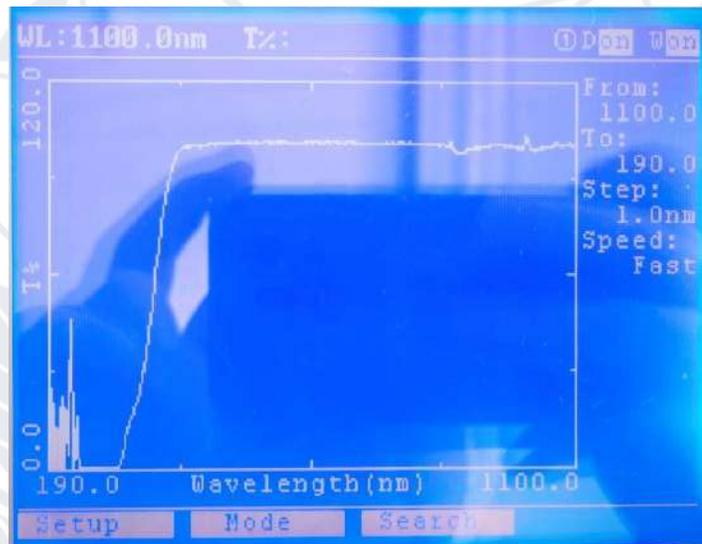


Рисунок 3.5. Електронний спектр розчину  $\text{Vu}_3\text{N}$  ( $b = 0,005 \text{ M}$ ) (ЕХГ:ТГФ ( $s = 6,36 \text{ M}$ )) у  $\text{CHCl}_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 190 \div 1100 \text{ nm}$ ,  $293 \text{ K}$ ;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

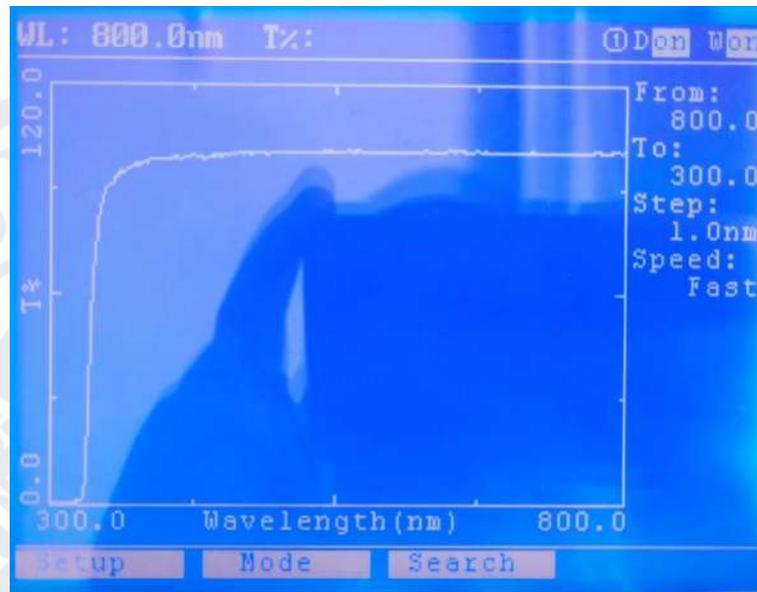


Рисунок 3.6. Електронний спектр розчину ДМА ( $b = 0,005$  М) (ЕХГ:ТГФ ( $s = 6,36$  М)) у  $\text{CHCl}_3$  у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 300 \div 800$  нм, 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

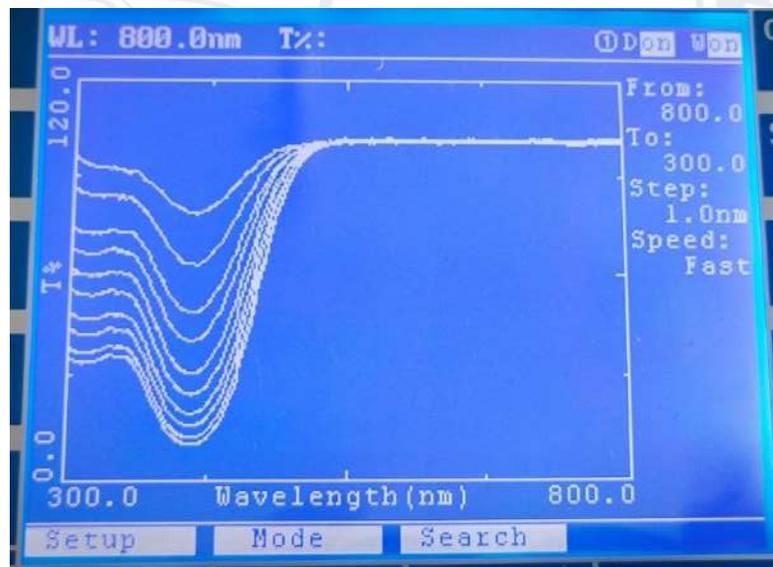


Рисунок 3.7. Електронні спектри розчинів  $\text{Me}_4\text{NBr}$  ( $b = 0,0005 \div 0,005$  М) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36$  М) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2$  М) у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 300 \div 800$  нм, 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

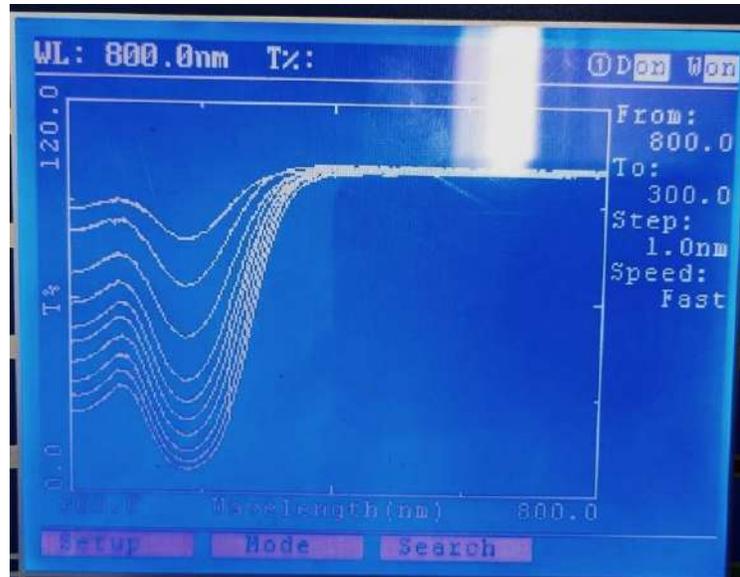


Рисунок 3.8. Електронні спектри  $\text{Et}_4\text{NI}$  ( $b = 0,0005 \div 0,005 \text{ M}$ ) у розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36 \text{ M}$ ) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2 \text{ M}$ ) у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 300 \div 800 \text{ нм}$ ,  $293 \text{ K}$ ;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

Довжини хвиль, що відповідають максимальному поглинанню сполук чи їх сумішей, наведені в табл. 3.1, з якої видно що  $\lambda_{\text{max}}$  всіх досліджених амінів і амонієвих солей суттєво розрізняються.

Таблиця 3.1. Довжини хвиль максимумів поглинання індивідуальними речовинами та їх сумішей у хлороформі, спектрофотометр SPEKOL 1500,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сполука в $\text{CHCl}_3$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Система в $\text{CHCl}_3$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
AcOH	212	$\text{Bu}_3\text{N} + \text{EHG} + \text{TGF}$	260
$\text{Bu}_3\text{N}$	255	DMA + EHG + TGF	324
DMA	277	$\text{Me}_4\text{NBr} + \text{EHG} + \text{TGF}$	407
EHG	263	$\text{Et}_4\text{NI} + \text{EHG} + \text{TGF}$	407

Це дозволяє проводити моніторинг ймовірного утворення з третинного аміну четвертинної амонієвої солі в системі «оцтова кислота – третинний амін/

сіль– ЕХГ - ТГФ». Кінетичні вимірювання стадії кватернізації амінів проведено для довжини хвилі 407 нм. при якій спостерігається поглинання четвертинних амонієвих солей.

### 3.2. Побудова калібрувальних графіків для визначення концентрації солей тетраалкіламонію

На основі спектральних даних при довжини хвилі максимуму поглинання 407 нм для заданих концентрацій четвертинних амонієвих солей було побудовано калібрувальні графіки (рис 3.9, Додаток Б), що встановлюють лінійну залежність між оптичною густиною розчинів ( $D = \ln 1/T$ ) та концентрацією галогенідів тетраалкіламонію ( $b$ , М).

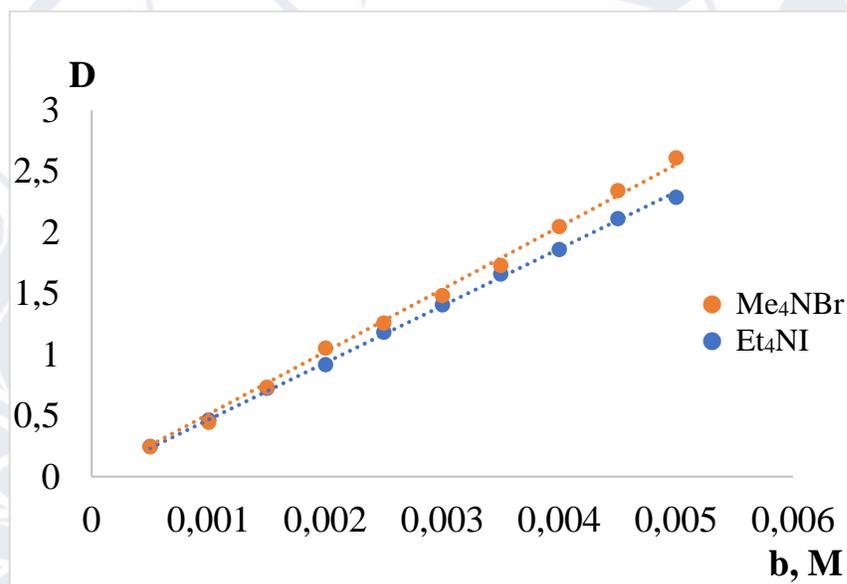


Рисунок 3.9. Калібрувальний графік: залежність натурального логарифму оберненого пропускання  $\ln 1/T$  від концентрації  $\text{Me}_4\text{NBr}$  та  $\text{Et}_4\text{NI}$  ( $b$ , М) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36$  М) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2$  М) за даними спектрофотометричних досліджень,  $\lambda = 407$  нм, 293 К

Залежність оптичної густини від концентрації тетраалкіламоній галогенідів. Згідно калібрувальних графіків тетраалкіламонієвих солей описується рівняннями 3.1 – 3.4.

$$\begin{aligned} \text{Me}_4\text{NBr} \quad & D = (466 \pm 3)C \\ & N = 10; SD = 0,0222; r = 0,999 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Et}_4\text{NBr} \quad & D = (442 \pm 2)C \\ & N = 10; SD = 0,0207; r = 0,999 \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Et}_4\text{NI} \quad & D = (511 \pm 5)C \\ & N = 10; SD = 0,0445; r = 0,999 \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Bu}_4\text{NI} \quad & D = (456 \pm 2)C \\ & N = 10; SD = 0,0226; r = 0,999 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Рівняння прямих 3.1 – 3.4 мають близькі значення кутового коефіцієнта для усіх чотирьох досліджених солей тетраалкіламонію, похибка лежить в межах 0,5 – 1%. Аналіз отриманих рівнянь свідчить про слабкий вплив як катіона, так і аніона на оптичну густину розчинів комплексів четвертинних амонієвих катіонів з бромтимоловим синім. Середнє значення коефіцієнту чутливості зміни оптичної густини від концентрації дорівнює 469, що є близьким до коефіцієнта у рівнянні (3.1). Тому, калібрувальний графік для тетраметиламоній броміду (рис 3.9., рівняння (3.1)) було використано для встановлення концентрації катіонів четвертинного амонію утворених з різних триалкіламінів.

### 3.3. Моніторинг поведінки третинних амінів в системі «оцтова кислота – третинний амін – ЕХГ – ТГФ»

Поведінка досліджених аліфатичних амінів ( $\text{Oct}_3\text{N}$ ,  $\text{MeOct}_2\text{N}$  з  $\text{pKa}[10]$  відповідно: 11,20; 10,67), в реакції ацидолізу ЕХГ проведена за методикою 2.2.2.

Концентрація четвертинних амонієвих солей, які утворюються з третинних амінів в ході реакції, встановлювалась за відповідними калібрувальним графіком (рис 3.9.)

За кінетикою витрачання третинних амінів в досліджуваній системі слідували спектрофотометричним методом по зміні оптичної густини в часі (рис 3.10 для Oct<sub>3</sub>N, рис 3.12 для MeOct<sub>2</sub>N.)

За результатами зміни оптичної густини в часі було обчислено поточну швидкість реакції (табл 3.2. ). За даними рис. 3.10. обчислена початкова швидкість витрачання триоктиламіну у реакції з ЕХГ.

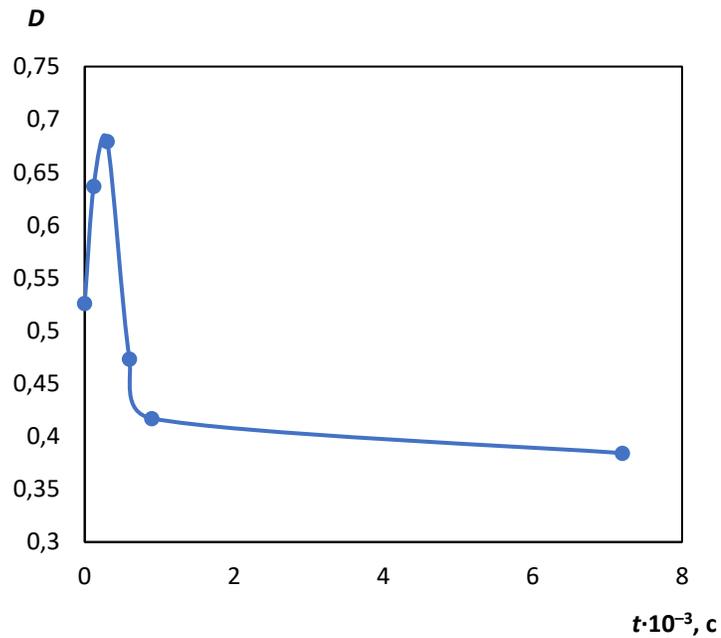


Рисунок. 3.10. Залежність оптичної густини  $D$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 407 \text{ нм}$ ) від часу  $t$  (с) у системі «оцтова кислота (0,2 М) – Oct<sub>3</sub>N (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

Таблиця 3.2. Результати спектрофотометричного моніторингу стану триоктиламіну, швидкість та константа кватернізації аміну у системі «оцтова кислота (0,2 М) – Oct<sub>3</sub>N (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

$t, c$	$T, \%$	$D$	$\Delta t, c$	$\Delta D$	$\nu \cdot 10^3, c^{-1}$	$k_{\text{кват}} \cdot 10^4, c^{-1}$
0	59,1	0,526	–	–	1,4	–
120	52,9	0,637	120	0,111	0,925	108
300	50,7	0,679	180	0,0425	0,236	–
600	62,3	0,473	300	-0,206	-0,687	–
900	65,9	0,417	300	-0,0562	-0,187	–
7200	68,1	0,384	6300	-0,0328	-0,005	–

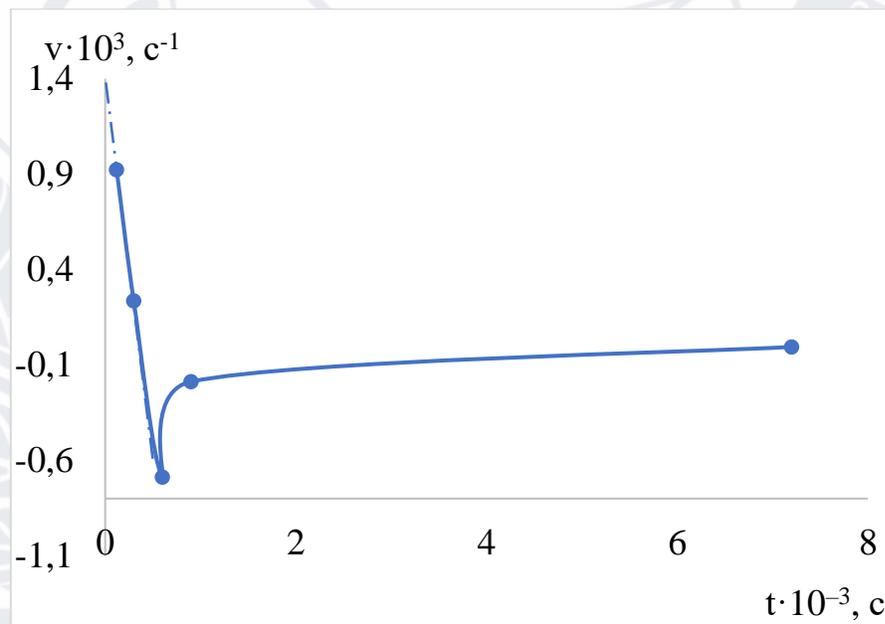


Рисунок 3.11. Залежність швидкості реакції кватернізації третинного аміну  $\nu$  ( $c^{-1}$ ) від часу  $t$  (с) у системі «оцтова кислота (0,2 М) – Oct<sub>3</sub>N (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

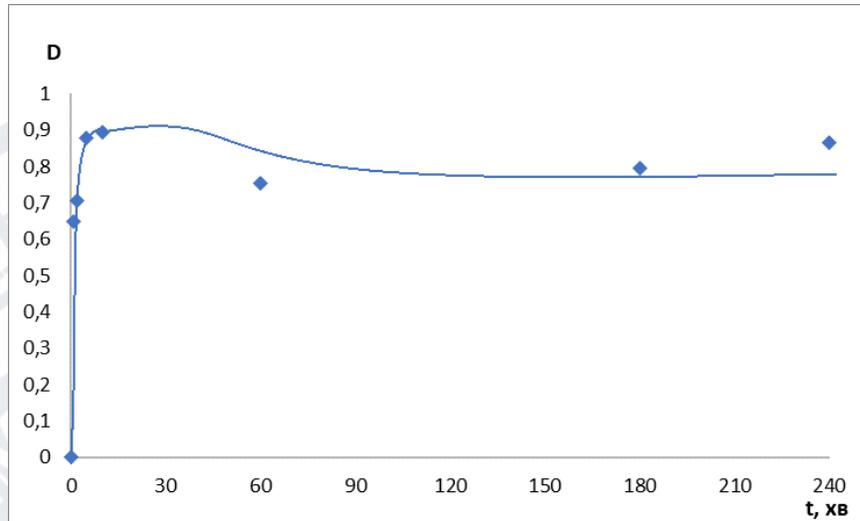


Рисунок 3.12. Залежність оптичної густини  $D$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм) від часу  $t$  (хв) у системі «оцтова кислота (0,2 М) – MeOct<sub>2</sub>N (0,005 М) – EXГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику EXГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

Таблиця. 3.3 Результати спектрофотометричного моніторингу стану метилдіоктиламіну у системі «оцтова кислота (0,2 М) – MeOct<sub>2</sub>N (0,005 М) – EXГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику EXГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

$t$ , хв	$D$	$\Delta t$ , хв	$\Delta D$	$\nu \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_{\text{кват}} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
0	0,526	–	–	–	–
1	0,649	1	0,123	0,966	6,78
2	0,707	1	0,058	0,955	5,64
5	0,879	3	0,172	0,05	–
10	0,894	5	0,015	-0,046	–
60	0,754	50	-0,14	0,005	–
180	0,794	120	0,04	0,019	–
240	0,865	60	0,071	0,966	–

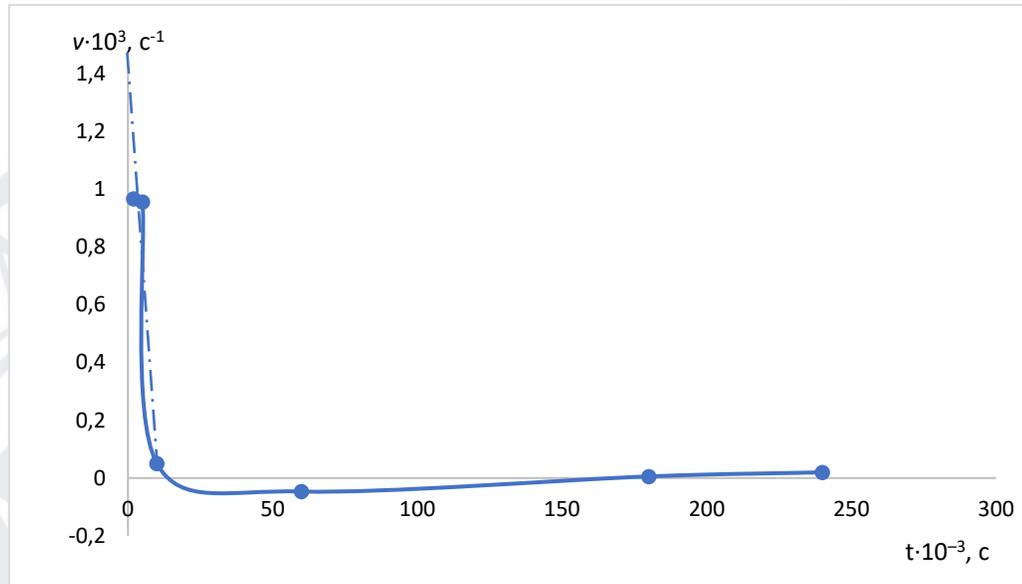


Рисунок 3.13. Залежність швидкості реакції кватернізації третинного аміну  $v$  ( $c^{-1}$ ) від часу  $t$  (с) у системі «оцтова кислота (0,2 М) –  $MeOct_2N$  (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

Висока початкова швидкість витрачання триоктиламіну та метилдиоктиламіну в реакції кватернізації у системі «оцтова кислота –  $Oct_3N/MeOct_2N$  – ЕХГ», підтверджує наявність стадії кватернізації, яка відбувається з початку швидко, а потім виходить на ділянку насичення.

Порівняння початкових швидкостей стадій кватернізації та основності  $Oct_3N$  і  $MeOct_2N$  показує що більш висока основність триоктиламіну зумовлює більш високу початкову швидкість перетворення аміну в четвертинну амонієву сіль.

Для більш детального описання кінетики витрачання аміну на стадії кватернізації було доречним обрати третинний амін з більш низькою основністю. Серед аліфатичних амінів, що є ефективними каталізаторами ацидолізу оксиранів, на жаль, такі важко підібрати. Тому у якості об'єкта дослідження обрано  $N,N$ -диметиланілін.

N,N-диметиланілін виявляє високу каталітичну активність у реакції ацидолізу ЕХГ, хоча на 6 порядків менш основний ніж триоктиламін. Дослідження системи «оцтова кислота – N,N-диметиланілін – ЕХГ - ТГФ» проведено із застосуванням методики кінетичних вимірювань, яка надала можливість визначати витрачання оцтової кислоти і обчислення спостережуваних констант швидкостей сумарної реакції розкриття оксиранового циклу, та спектрофотометричних вимірювань, яка надала можливість оцінити швидкість кватернізації N,N-диметиланіліну.

Крива залежності оптичної густини реакційної системи сягає максимального значення (рис. 3.14), що спостерігається при часу реакції 300 хв. Протягом подальшого перебігу реакції концентрації комплексу БТС з катіоном, утвореним з N,N-диметиланіліну, зберігає відносно стає значення. Спектрофотометричні дослідження проводились до максимального часу реакції 26 год, в результаті чого було встановлено, що у проміжку часу  $5 \div 26$  год. настає стан рівноваги.

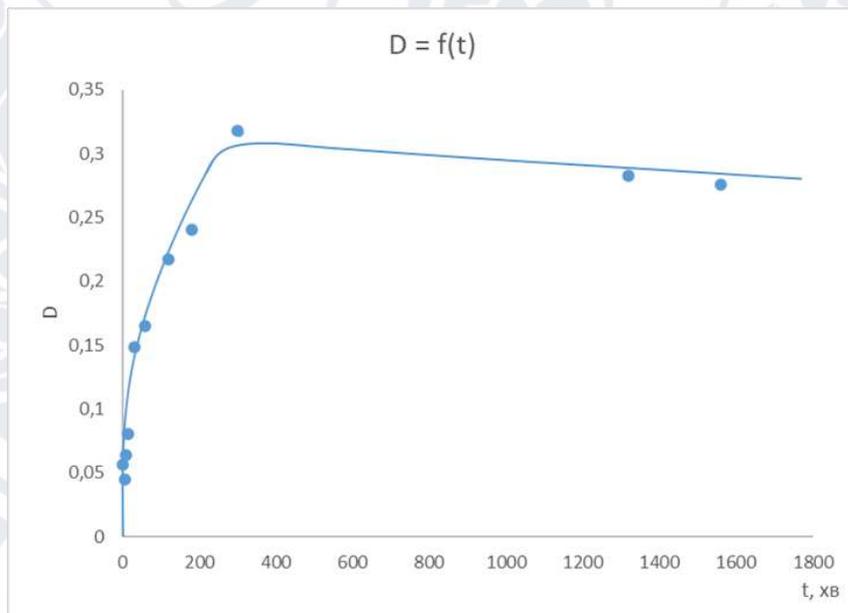


Рисунок 3.14. Залежність оптичної густини  $D$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм) від часу  $t$  (хв) у системі «оцтова кислота (0,3 М) – N,N-диметиланілін (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС, 60 °С

Таблиця 3.4. Результати спектрофотометричного моніторингу стану – N,N-диметиланіліну у системі «оцтова кислота (0,2 М) – N,N-диметиланілін (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

$t$ , хв	$D$	$\Delta t$ , хв	$\Delta D$	$\nu \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{кват}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
0	0,045	–	–	–	–
5	0,064	5	0,0190	0,063	2,3
10	0,0801	5	0,0161	0,053	2,19
60	0,1649	50	0,0847	0,028	1,52
120	0,2169	60	0,0520	0,015	1,28
180	0,2408	60	0,0238	0,007	1,08
300	0,3313	120	0,0904	0,013	–
1320	0,2824	1020	-0,0489	-0,0008	–
1560	0,2705	240	-0,0118	-0,0008	–

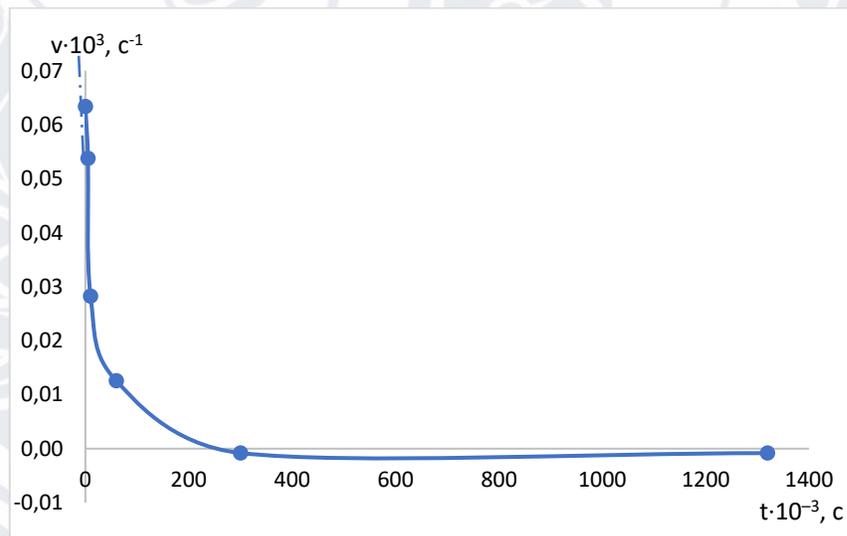


Рисунок 3.15. Залежність швидкості реакції кватернізації третинного аміну  $\nu$  ( $\text{с}^{-1}$ ) від часу  $t$  (с) у системі «оцтова кислота (0,2 М) – N,N-диметиланілін (0,005 М) – ЕХГ (6,36 М)» у змішаному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. у присутності індикатора БТС (0,15% мас.), 60 °С

Отже, на початку реакції N,N-диметиланілін перетворюється на сіль четвертинного амонію, яка далі зберігається сталою у ході складної реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину оцтовою кислотою.

Кінетика витрачання третинного аміну (за методикою 2.2.2) порівняна з кінетикою реакції оцтової кислоти з ЕХГ який взято в 30-кратному надлишку, при 60°C (методика 2.2.3). Спостережувані константи швидкості за рівнянням (2.7) для реакції псевдонульового порядку (табл 3.5). Для цього було порівняно дані табл. 3.5 і 3.6, для однакового часу реакції порівняно оптичну густану та ступінь конверсії оцтової кислоти(табл. 3.6)

Таблиця 3.5. – Кінетика реакції оцтової кислоти ( $a = 0,186$  моль/л) з епіхлоргідрином ( $s = 6,36$  моль/л) в присутності N,N-диметиланіліну (0,005, моль/л) у бінарному розчиннику ЕХГ : ТГФ (1:1 об.) при 60°C

Час, хв	Вихід, %	$k_{\text{сп}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
30	2,07	0,187
70	3,35	0,183
210	4,46	0,184
480	9,56	0,197
960	37,4	0,190
1140	47,2	0,192
1440	66,5	0,205
$k_{\text{сер}} = (0,191 \pm 0,008) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1} [10]$		

З даних таблиці 3.6 видно, що повна кватернізація третинного аміну відповідає початковим ступеням конверсії оцтової кислоти, тобто відбувається на початку сумарного процесу що відбувається в системі «». розраховані константи швидкості сумарної реакції,

Таблиця 3.6. – Оптична густина  $D$  реакційної системи «ЕХГ (6,36 М) – оцтова кислота (0,3 М) – ТГФ – N,N-диметиланілін (0,005 М)» у присутності індикатора БТС у різні моменти часу реакції  $t$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм, ступінь перетворення оцтової кислоти  $x$  та спостережувані константи швидкості реакції  $k_{\text{сп}}$  за спадом концентрації оцтової кислоти, 60 °С

$t$ , хв	$D$	$x_{\text{AcOH}}$ , %	$k_{\text{сп}} \cdot 10^6$ , $\text{с}^{-1}$
0	0,05657	–	–
5	0,044997	–	–
10	0,064005	–	–
15	0,080126	–	–
30	0,1485	2,07	0,187
60	0,164875	–	–
70	–	3,35	0,183
120	0,216913	–	–
180	0,240798	–	–
210	–	4,46	0,184
300	0,331286	–	–
480	–	9,56	0,197
960	–	37,4	0,190
1140	–	47,2	0,192
1320	0,282363	–	–
1440	–	66,5	0,205
1560	0,270497	–	–
$k_{\text{сп}} = (0,191 \pm 0,008) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [10]			

Аналогічне порівняння даних витрачання оцтової кислоти та аліфатичного аміну (табл 3.7), показує що аліфатичний амін кватернізується також на початкових стадіях конверсії оцтової кислоти.

Таблиця 3.7. – Оптична густина  $D$  реакційної системи «ЕХГ (6,36 моль/л) – оцтова кислота (0,2 моль/л) – ТГФ – MeOct<sub>2</sub>N (0,005 моль/л)» у присутності індикатора БТС (0,15% мас.) у різні моменти часу реакції  $t$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 407$  нм, ступінь конверсії оцтової кислоти  $x$ , 60 °С

$t$ , хв	$D$	$x$ , %	$k_{\text{сп}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
1	0,649	0,147	–
2	0,707	0,293	–
5	0,879	0,733	–
10	0,894	1,47	–
60	0,754	8,58	0,787
180	0,794	28,6	0,875
240	0,865	32,5	0,8744
$k_{\text{сп}} = (0,806 \pm 0,048) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1} [10]$			

Таблиця 3.8. Параметри кислотності третинних амінів, початкова швидкість та константа кватернізації амінів, спостережувана константа швидкості сумарної реакції у системі: «ЕХГ – оцтова кислота – третинний амін»

Амін	pKa	$r_0, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{кват}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{сп}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
Oct <sub>3</sub> N	11,20	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,0108	$0,278 \pm 0,026[10]$
MeOct <sub>2</sub> N	10,67	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,00678	$0,806 \pm 0,048[10]$
ДМА	5,07	$0,69 \cdot 10^{-7}$	0,00023	$0,191 \pm 0,008$

Співвставлення розрахованих констант кватернізації амінів за рівнянням 2.8., та їх параметра рKa показує наявність прямолінійної залеженості (рів 3.5):

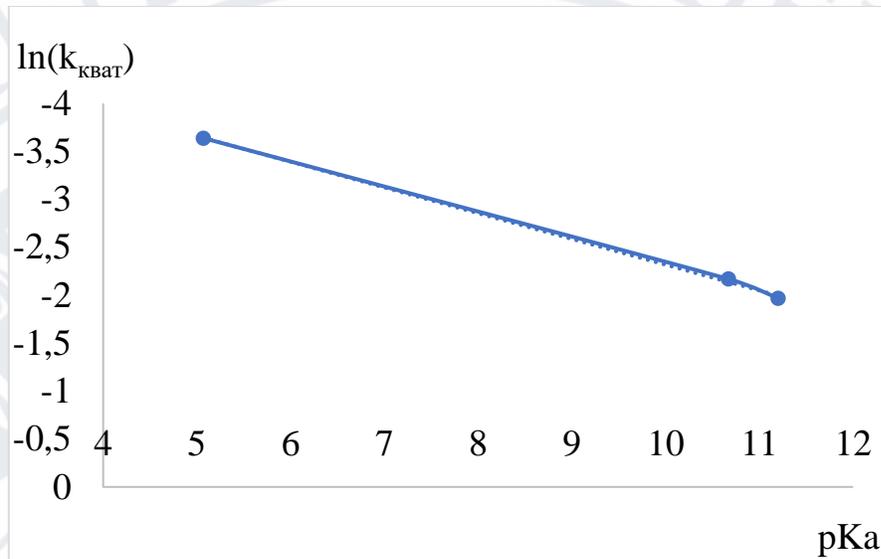


Рисунок 3.16. Залежність натурального логарифму константи кватернізації третинного аміну  $\ln(k_{\text{кват}})$  від рKa:

$$\ln(k_{\text{кват}}) = -(5,00 \pm 0,08) + (0,268 \pm 0,009)\text{pKa} \quad (3.5)$$

$$N = 3; SD = 0,0425; r = 0,998$$

Аналогічна кореляція початкової швидкості кватернізації від рKa аміна, також дає задовільну кореляцію (рів. 3.6):

$$\ln(r_0) = -(3,5 \pm 0,91) + (0,7 \pm 0,1)\text{pKa} \quad (3.6)$$

$$N = 3; SD = 0,0462; r = 0,989$$

Тобто, стадія кватернізації визначається основними властивостями амінів, разом з тим співвставлення констант кватернізації амінів з спостережуваними константами швидкості сумарної реакції у системі «ЕХГ – оцтова кислота –

третинний амін» показує, що найбільш швидко перебігає реакція за участю  $\text{MeOEt}_2\text{N}$ . Це вказує що сумарна реакція включає декілька стадій і залежить від декількох чинників.

Таким чином, наявність стадії кватернізації у складному механізмі нуклеофільного розкриття оксиранового циклу підтверджується як для аліфатичних, так і ароматичних амінів. На основі отриманих результатів запропоновано наступну схему механізму каталізу третинними амінами реакції карбонових кислот з ЕХГ:

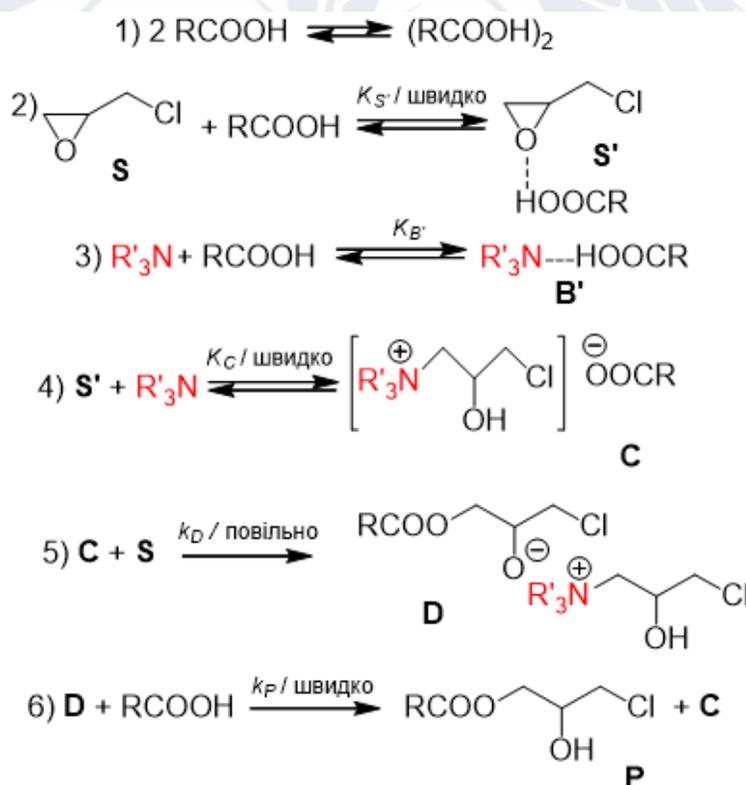


Схема 3.1. Механізм розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами у присутності третинних амінів

Отримані калібрувальні залежності дають змогу кількісного моніторингу концентрації четвертинного амонієвого катіона, що утворюється з третинного аміну на стадії кватернізації.

## ВИСНОВКИ

На основі результатів кінетичного дослідження ацидолізу оксиранового циклу в присутності третинних амінів різної будови у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ у співвідношенні 1:1 встановлено, що:

1. Визначено, що запропонований метод аналізу є універсальним для аліфатичних та ароматичних третинних амінів у реакції і може бути використаний як контрольний метод при електронній спектроскопії ароматичних амінів.

2. Встановлено, що у системі «оцтова кислота – N,N-диметиланілін – епіхлоргідрин – тетрагідрофуран» третинний амін піддається кватернізації.

3. Доведено, що стадія кватернізації третинних амінів є швидкою, витрачання амінів відбувається у початковий момент реакції, де ступінь перетворення кислотного реагенту не перебільшує 5%. Швидкість кватернізації залежить від основності амінів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ

1. Epihalohydrins in Organic Synthesis / G. S. Singh et al. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 113, no. 3. P. 1441–1498. URL: <https://doi.org/10.1021/cr3003455>
2. Касьян, Л. І., Касьян, А. О., Оковитий, С. І. та ін. Аліциклічні епоксидні сполуки. Реакційна здатність. Дніпропетровськ: ДНУ, 2003. 516 с.
3. Bose D. S., Reddy A. V., Chavhan S. W. Hydrolytic Kinetic Resolution of  $\alpha$ -Naphthyl Glycidyl Ether: A Practical Access to Highly Enantioselective  $\beta$ -Adrenergic Blocking Agents. *Synthesis*. 2005. № 14. С. 2345–2348. URL: <https://doi.org/10.1055/s-2005-870021>
4. Maslak V., Matović R., Saičić R. N. Reaction of silyl ketene acetals with epoxides: a new method for the synthesis of  $\gamma$ -butanolides. *Tetrahedron*. 2004. Т. 60, № 40. С. 8957–8966. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.07.007>
5. First synthesis of 2'-oxabicyclo[3.1.0]hexyl nucleosides with a north conformation / W. H. Kim et al. *Tetrahedron*. 2010. Vol. 66, no. 9. P. 1706–1715. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.01.014>
6. McLeod D. C., Tsarevsky N. V. 4-Vinylphenyl Glycidyl Ether: Synthesis, RAFT Polymerization, and Postpolymerization Modifications with Alcohols. *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, no. 4. P. 1135–1142. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02437>
7. Bassampour Z. S., Budy S. M., Son D. Y. Degradable epoxy resins based on bisphenol A diglycidyl ether and silyl ether amine curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 134, no. 12. URL: <https://doi.org/10.1002/app.44620>
8. Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. The relationship between the phenolic structure and the reaction mechanism / C. Aouf et al. *Tetrahedron*. 2013. Vol. 69, no. 4. P. 1345–1353. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.11.079>

9. Усачов, Ст Ст, Швед, Є. Н., Козорезова, Є. І. та ін. Вплив структури аліфатичних карбонових кислот на каталітичний ацидоліз епіхлоргідрину. Український хімічний журнал. 2006. Т. 72, №3. С. 108-112.

10. Ютілова, К. С. Солі тетраалкіламонію та третинні аміни як нуклеофільні каталізатори ацидолізу хлорметилоксирану: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03 / ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». Дніпро, 2021. 170 с.

11. Blank W. J., He Z. A., Picci M. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *Journal of Coatings Technology*. 2002. Vol. 74, no. 3. P. 33–41. URL: <https://doi.org/10.1007/bf02720158>

12. Ortiz Vélez A., Siles Alvarado S., Avendaño-Gómez J. R. Cure behavior and kinetic study of diglycidyl ether of bisphenol A with a tertiary amine salt by differential scanning calorimetry. *Polymer Engineering & Science*. 2017. Vol. 58, no. 5. P. 784–792. URL: <https://doi.org/10.1002/pen.24614>

13. Kas'yan L. I., Kas'yan A. O., Okovityi S. I. Reactions of Alicyclic Epoxy Compounds with Oxygen-Centered Nucleophiles. *ChemInform*. 2006. Vol. 37, no. 38. URL: <https://doi.org/10.1002/chin.200638220>

14. Bespalko Y. N., Shved E. N. 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. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-018-01524-2>

15. Zarzyka-Niemiec I., Lubczak J. Kinetics and mechanism of addition of parabanic acid (imidazolidine-2,4,5-trione) to oxiranes. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2002. Vol. 35, no. 2. P. 73–80. URL: <https://doi.org/10.1002/kin.10104>

16. Madec, P.-J., Maréchal, E. Study of step-growth polymerizations using epoxy-

carboxy reaction, 3. General analysis of the results obtained on models in various solvents.pdf. *Macromol. Chem.* 1983. Vol. 184. P. 343–355.

17. Density functional theory study on mechanisms of epoxy-phenol curing reaction / M.-P. Pham et al. *Journal of Computational Chemistry*. 2014. Vol. 35, no. 22. P. 1630–1640. URL: <https://doi.org/10.1002/jcc.23658>

18. Сорокін, М. Ф., Шоде, Л. Г., Штейнпрес, А. Б. та ін. Каталіз деяких реакцій  $\alpha$ -окисів третинними амінами. *Пластичні маси*. 1973. №3. С. 20–23.

19. Усачов В. В. Ацидоліз епіхлоргідрину насиченими монокарбонowymi кислотами в присутності органічних основ: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03 / ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка. Донецьк, 2008. 158 с.

20. Bakhtin S., Bepal'ko Y., Shved E. Catalytic activity of tertiary amines with antisymbatic change of basic and nucleophilic properties in the chloroxypropylation reaction of acetic acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. Vol. 119, no. 1. P. 139–148. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1051-4>

21. Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction / J.-E. Ehlers et al. *Macromolecules*. 2007. Vol. 40, no. 12. P. 4370–4377. URL: <https://doi.org/10.1021/ma070423m>

22. Detailing the elementary stages in the oxirane ring opening reactions with carboxylic acids catalyzed by tertiary amines / S. Bakhtin et al. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2020. Vol. 33, no. 9. URL: <https://doi.org/10.1002/poc.4071>

23. Shved E.N., Usachev V.V., Kozorezova E.I. Kataliticheskoe raskrytie oksiranovogo tsikla pri atsidolize epi-khlorgidrina uksusnoi kislotoi v prisutstvii aminov i tetraalkil-ammonii galogenidov // *Ukr. Chem. J.* 2007. Vol.73. No. 12. P.113-117.

24. Gerba C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application. *Applied and Environmental Microbiology*. 2014. Vol. 81, no. 2. P. 464–469. URL: <https://doi.org/10.1128/aem.02633-14>

25. Safety Assessment of Trimoniums as Used in Cosmetics / L. C. Becker et al. *International Journal of Toxicology*. 2012. Vol. 31, no. 6\_suppl. P. 296S–341S. URL: <https://doi.org/10.1177/1091581812467378>

26. Levinson M. I. Rinse-added fabric softener technology at the close of the twentieth century. *Journal of Surfactants and Detergents*. 1999. Vol. 2, no. 2. P. 223–235. URL: <https://doi.org/10.1007/s11743-999-0077-4>

27. Characterization of UV-curable reactive diluent containing quaternary ammonium salts for antistatic coating / J. W. Hong et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 84, no. 1. P. 132–137. URL: <https://doi.org/10.1002/app.10273>

28. Lygo B., Andrews B. I. Asymmetric Phase-Transfer Catalysis Utilizing Chiral Quaternary Ammonium Salts: Asymmetric Alkylation of Glycine Imines. *Accounts of Chemical Research*. 2004. Vol. 37, no. 8. P. 518–525. URL: <https://doi.org/10.1021/ar030058t>

29. Strong irritants masquerading as skin allergens: the case of benzalkonium chloride / D. A. Basketter et al. *Contact Dermatitis*. 2004. Vol. 50, no. 4. P. 213–217. URL: <https://doi.org/10.1111/j.0105-1873.2004.00331.x>

30. Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes / V. E. Melin et al. *Reproductive Toxicology*. 2016. Vol. 59. P. 159–166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2015.10.006>

31. Asthma among workers in healthcare settings: role of disinfection with quaternary ammonium compounds / M. Gonzalez et al. *Clinical & Experimental Allergy*. 2014. Vol. 44, no. 3. P. 393–406. URL: <https://doi.org/10.1111/cea.12215>

32. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment / C. Zhang et al. *Science of The Total Environment*. 2015. Vol. 518-519. P. 352–362. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.007>

33. Tolerance to quaternary ammonium compound disinfectants may enhance growth of *Listeria monocytogenes* in the food industry / T. Møretrø et al. *International Journal of Food Microbiology*. 2017. Vol. 241. P. 215–224. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2016.10.025>

34. Tezel U., Pavlostathis S. G. Quaternary ammonium disinfectants: microbial adaptation, degradation and ecology. *Current Opinion in Biotechnology*. 2015. Vol. 33. P. 296–304. URL: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.03.018>

35. Kotal M., Bhowmick A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2015. Vol. 51. P. 127–187. URL: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>

36. Duncan T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 363, no. 1. P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.017>

37. Rulis A. M., Levitt J. A. FDA'S food ingredient approval process. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2009. Vol. 53, no. 1. P. 20–31. URL: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.10.003>

38. Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances (Chemistry Recommendations). 2007 URL: <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-preparation-premarket-submissions-food-contact-substances-chemistry> (дата звернення: 10.05.2024).

39. Boyacı E., Sparham C., Pawliszyn J. Thin-film microextraction coupled to LC-ESI-MS/MS for determination of quaternary ammonium compounds in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2013. Vol. 406, no. 2. P. 409–420. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7507-8>

40. Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry / P. Bassarab et al. *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218, no. 5. P. 673–677. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.088>

41. Determination of quaternary ammonium compounds by capillary electrophoresis using direct and indirect UV detection / C. S. Weiss et al. *Journal of Chromatography A*. 1992. Vol. 608, no. 1-2. P. 325–332. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)87139-y](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)87139-y)

42. Mousavi Z. E., Butler F., Danaher M. Validation of a Simple Spectrophotometric Method for the Measurement of Quaternary Ammonium Compound Residue Concentrations in Food Production Facility. *Food Analytical Methods*. 2012. Vol. 6, no. 5. P. 1265–1270. URL: <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9537-9>

43. Xia, Y.N., Rubino, M., & Auras, R. (2015) *Appl. Clay. Sci.* **105**, 107–112

44. Barco, M., Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J., & Caixach, J. (2003) *Anal. Chem.* **75**, 5129–5136

45. High Throughput Quantification of Quaternary Ammonium Cations in Food Simulants by Flow-Injection Mass Spectrometry / L. Yu et al. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*. 2018. Vol. 101, no. 6. P. 1873–1880. URL: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0091>

46. TLC identification of benzalkonium bromide homologs / D. Jun et al. *Journal of Planar Chromatography – Modern TLC*. 2007. Vol. 20, no. 4. P. 283–285. URL: <https://doi.org/10.1556/jpc.20.2007.4.9>

47. Analysis of Two Single and Three Double Long-Chain Quaternary Ammonium Compounds via Non-Aqueous Capillary Electrophoresis with Indirect Ultraviolet Detection / K. Yao et al. *Separations*. 2023. Vol. 10, no. 7. P. 387. URL: <https://doi.org/10.3390/separations10070387>

48. Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition. CRC Press, 2014. 2704 p.

49. Armarego W. L. F., Chai C. Chemical Methods Used in Purification. *Purification of Laboratory Chemicals*. 2013. P.752

50. Спосіб спектрофотометричного визначення концентрації катіону четвертинного амонію у середовищі епіхлоргідрину: пат. 152096 Україна, МПК G01N 21/33; C07C 211/62. № u202201928; заявл. 07.06.2022 ; опубл. 26.10.2022; Бюл. № 43. 6 с.

51. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. 8th ed. CRC, 2003. 2616 p.

52. Швед Є.М., Беспалько Ю.М., Синельникова М.А. Нуклеофільне розкриття оксиранового циклу у присутності органічних основ. Реакційна спроможність: монографія. Донецьк: ДонНУ, 2013 – 130 с.

53. 45340 Sigma-Aldrich Epichlorohydrin: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/45340> (дата звернення: 07.05.2024).

54. 186562 Sigma-Aldrich Tetrahydrofuran: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/186562> (дата звернення: 07.05.2024).

55. 90781 Sigma-Aldrich Tributylamine: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/90781> (дата звернення: 07.05.2024).

56. 407275 Sigma-Aldrich N,N-Dimethylaniline: URL: <https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/aldrich/407275> (дата звернення: 07.05.2024).

57. 195758 Sigma-Aldrich Tetramethylammonium bromide: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/195758> (дата звернення:  
07.05.2024).
58. 241059 Sigma-Aldrich Tetraethylammonium bromide: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/aldrich/241059> (дата звернення:  
07.05.2024).
59. 235938 Sigma-Aldrich Tetraethylammonium iodide: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/aldrich/235938> (дата звернення:  
07.05.2024).
60. 86890 Sigma-Aldrich Tetrabutylammonium iodide: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/aldrich/86890> (дата звернення:  
07.05.2024).
61. A6283 Sigma-Aldrich Acetic acid: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sigald/a6283> (дата звернення:  
07.05.2024).
62. 2105 Sigma-Aldrich Sodium hydroxide solution: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sigma/2105> (дата звернення:  
07.05.2024).
63. 114413 Sigma-Aldrich Bromothymol Blue: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/114413> (дата звернення:  
07.05.2024).
64. 32675 Sigma-Aldrich Crystal Violet: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sial/32675> (дата звернення:  
07.05.2024).

65. 209139 Sigma-Aldrich Silver nitrate: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sigald/209139> (дата звернення:  
07.05.2024).

66. 190764 Sigma-Aldrich 2-Propanol: URL:  
<https://www.sigmaaldrich.com/UA/en/product/sigald/190764> (дата звернення:  
07.05.2024).

67. Усачев, В. В., Швед, О. М., Козорезова, Е. І. та ін. Вплив структури аліфатичних карбонових кислот на каталітичний ацидоліз епіхлоргідрину. Український хімічний журнал. 2006. Т. 72, №3. С. 108–112.

68. Коренман, І. М. Фотометричний аналіз. Методи визначення органічних сполук: Москва: Хімія, 1970. 342с.

69. 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. 12. P. e3717.  
URL: <https://doi.org/10.1002/poc.3717> .

**ДОДАТКИ**  
**Додаток А**  
**ДАНИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

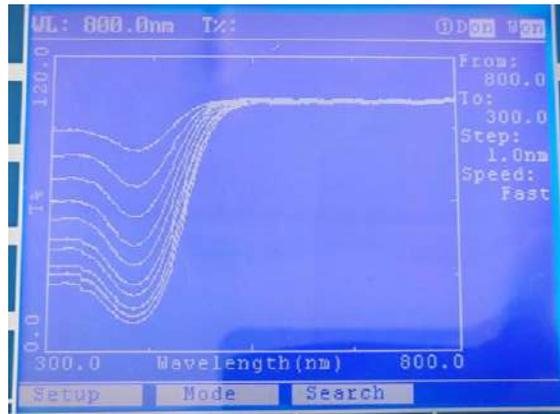


Рис. А1. Електронні спектри розчинів  $\text{Et}_4\text{NBr}$  ( $b = 0,0005 \div 0,005 \text{ M}$ ) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36 \text{ M}$ ) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2 \text{ M}$ ) у діапазоні довжин хвилі  $\lambda = 300 \div 800 \text{ нм}$ , 293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %



Рис. А2. Електронні спектри системи розчинів  $\text{Vc}_4\text{NI}$  ( $b = 0,0005 \div 0,005 \text{ M}$ ) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36 \text{ M}$ ) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2 \text{ M}$ ) у діапазоні довжин хвилі  $\lambda = 300 \div 800 \text{ нм}$ , 8293 К;  $T$  – коефіцієнт оптичного пропускання, %

**Додаток Б**  
**КАЛІБРУВАЛЬНІ ГРАФІКИ**

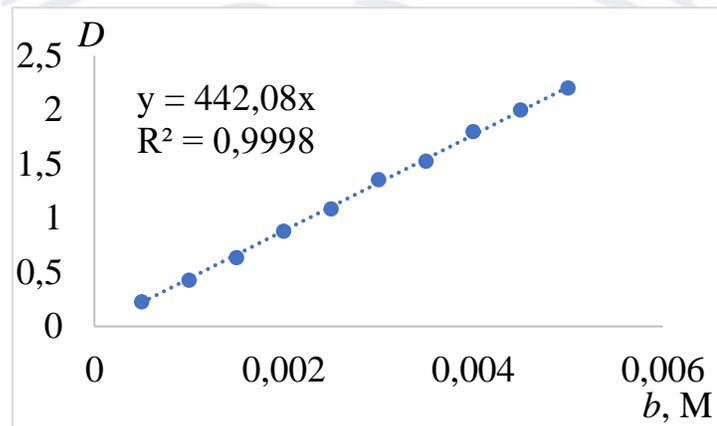


Рис. Б1. Калібрувальний графік: залежність натурального логарифму оберненого пропускання  $\ln 1/T$  від концентрації  $\text{Et}_4\text{NBr}$  ( $b$ , M) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36$  M) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2$  M) за даними спектрофотометричних досліджень,  $\lambda = 407$  нм, 293 К

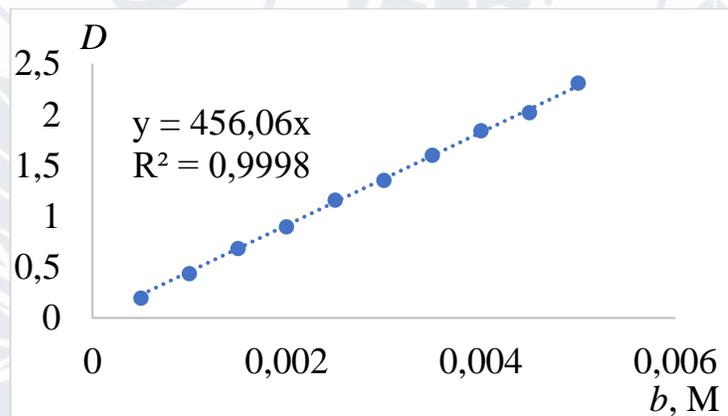


Рис. Б2. Калібрувальний графік: залежність натурального логарифму оберненого пропускання  $\ln 1/T$  від концентрації  $\text{Bu}_4\text{NI}$  ( $b$ , M) у бінарному розчиннику ЕХГ:ТГФ 1:1 об. ( $s = 6,36$  M) з додаванням оцтової кислоти ( $a = 0,2$  M) за даними спектрофотометричних досліджень,  $\lambda = 407$  нм, 293 К