

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ЩІПНА КАТЕРИНА ПАВЛІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
доктор хімічних наук, професор
_____ Г.М. Розанцев
«___» _____ 2024р.

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ НУКЛЕОФІЛЬНОГО РОЗКРИТТЯ
ЦИКЛУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ 2-МЕТИЛБЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ**

Спеціальність 102 Хімія

Кваліфікаційна (магістерська) робота

Науковий керівник:
Швед О. М., професор
кафедри неорганічної, органічної
та аналітичної хімії
доктор хімічних наук, професор

(підпис)

Оцінка: ___ / ___ / _____
(бали за шкалою ЕКТС/за національною шкалою)
Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця – 2024

АНОТАЦІЯ

Щіпіна К. П. Кінетичні закономірності нуклеофільного розкриття циклу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2024. – 46 с.

Вивчені кінетичні закономірності каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину (ЕХГ) 2-метилбензойною кислотою в присутності тетрабутиламоній йодиду за температури $40 \div 70$ °С. Дослідження проведені у значному надлишку ЕХГ, який є субстратом і розчинником одночасно. Для з'ясування впливу полярності середовища на перебіг реакції вивчена кінетика процесу у розчинниках ЕХГ та його суміші з тетрагідрофураном. На основі кінетичних даних розраховані спостережувані та каталітичні константи швидкості реакції. Оцінка впливу температури на швидкість реакції дала змогу розрахувати її активаційні параметри, які відповідають процесам, що відбуваються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення. Встановлений вплив полярності розчинника на швидкість реакції узгоджується із закономірностями процесів, що перебігають за S_N2 механізмом.

Ключові слова: бензойні кислоти, епіхлоргідрин, кінетика реакції, каталіз, активаційні параметри, полярність розчинника, S_N2 механізм.

46 с., 9 табл. 10 Рис. 54 Бібліограф

ABSTRACT

Shchipina K. P. Kinetic regularities of nucleophilic ring opening of epichlorohydrin by 2-methylbenzoic acid. Specialty 102 "Chemistry". Donetsk National University named after Vasyl` Stus, Vinnytsya, 2024. – 46p.

The kinetic regularities of the catalytic acidolysis of epichlorohydrin (ECH) by 2-methylbenzoic acid in the presence of tetrabutylammonium iodide at 40 ÷ 70 °C have been studied. The studies were carried out in the significant excess of ECH, which is both the substrate and the solvent. To determine the effect of solvent polarity on the reaction rate, the kinetics of the process in ECH solvents and its mixture with tetrahydrofuran was studied. Based on the kinetic data, the observed and catalytic reaction rate constants were calculated. Based on the kinetic data, the observed and catalytic reaction rate constants were calculated. The evaluation of the effect of temperature on the reaction rate allowed us to calculate its activation parameters, which correspond to the processes occurring by the mechanism of bimolecular nucleophilic substitution. The influence of solvent polarity on the reaction rate is consistent with the regularities of the processes that occur via the S_N2 mechanism.

Key words: benzoic acids, epichlorohydrin, reaction kinetics, catalysis, activation parameters, solvent polarity, S_N2 mechanism.

Tabl. 9. Fig. 10. Bibliography: 54 items.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1.	10
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	10
1.1. Нуклеофільна реакція розкриття циклу епоксидів	10
1.2. Селективність розкриття оксиранового циклу.....	10
1.2.1. Азидна кислота (HN_3) як нуклеофільний реагент.....	11
1.2.2. Діазиддибутилолова ($\text{DBT}-(\text{N}_3)_2$) як нуклеофільний реагент.....	12
1.2.3. Триметилсилілазид (TMSN_3) як нуклеофільний реагент	13
1.3. Мікрохвильове розкриття циклу епоксидів ароматичними амінами	15
1.4. Четвертинні амонієві солі.....	17
РОЗДІЛ 2	19
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Очистка речовин	19
2.1.1. 2-Метилбензойна кислота (о-толуїлова) кислота.....	19
2.1.2. Тетрабутиламоній йодид	19
2.1.3. Епіхлоргідрин.....	19
2.1.4. Тетрагідрофуран	19
2.2. Методика кінетичних вимірювань.....	20
2.3. Математична обробка результатів	21
2.4. . Техніка безпеки.....	26
2.4.1. Робота з епіхлоргідрином	26
2.4.2. Робота з 2-метилбензойною кислотою	26
2.4.3. Робота з розчинами мінеральних кислот та гідроксидів	26
2.4.4. Робота з тетрабутиламоній йодидом	26
2.4.5. Робота з тетрагідрофураном.....	27
РОЗДІЛ 3	28
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	28

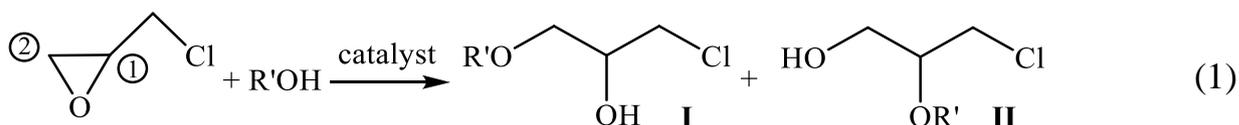
	5
3.1. Встановлення порядку реакції за кислотним реагентом.....	28
3.2. Вплив температури на швидкість ацидолізу ЕХГ	31
3.3. Вплив полярності розчинника	37
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	41

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

$\Delta G^\#$	Енергія Гіббса активації
$\Delta H^\#$	Ентальпія активації
$\Delta S^\#$	Ентропія активації
A	Концентрація кислоти
B	Концентрація каталізатора
K	Константа швидкості реакції
pK_a	Показник кислотності кислоти
S	Концентрація субстрату
A	Передекспоненційний множник
Bu_4NI	Тетрабутиламоній йодид
C	Молярна концентрація
T	Температура
ЕХГ	Епіхлоргідрин
ТГФ	Тетрагідрофуран
E_a	Енергія активації

ВСТУП

Нуклеофільне розкриття циклу епоксидів, таких як епіхлоргідрин (ЕХГ), відкриває широкі можливості для синтезу різноманітних органічних сполук з високою структурною та функціональною різноманітністю [1]. Цей процес є ключовим етапом у багатьох синтетичних методах, де епоксиди є цінними інтермедіатами для отримання різноманітних продуктів [2].



Дослідження кінетичних закономірностей реакції (1) є актуальною проблемою для цілеспрямованого синтезу багатofункціональних сполук з певним набором властивостей, зокрема біологічно активних сполук [3]. Селективними каталізаторами реакції виступають галогеніди тетраалкіламонію [4]. Реакція (1) досліджена в присутності каталізатора – тетрабутиламоній йодиду при температурі 60 °С у надлишку епіхлоргідрину у розчинниках: ЕХГ, суміш ЕХГ : ТГФ (об. 7:3).

Актуальність теми: поглиблене розуміння кінетичних закономірностей цієї реакції має велике значення для практичного застосування в органічному синтезі. Враховуючи широке використання епіхлоргідрину та 2-метилбензойної кислоти, вивчення цих закономірностей дозволить оптимізувати процес синтезу, збільшити виходи продукту і підвищити ефективність реакції. Дослідження за цим напрямом відкривають додаткові можливості для розробки нових сполук, для удосконалення існуючих методів синтезу, що важливо для прогресу в сучасній органічній хімії.

Об'єкти дослідження: кислотний реагент – 2-метилбензойна кислота, каталізатор – тетрабутиламоній йодид. Субстрат – епіхлоргідрин, який використовується у значному надлишку. Розчинник – суміш епіхлоргідрин : тетрагідрофуран у співвідношенні 7 : 3 за об'ємом.

Предмет дослідження: каталітичний ацидоліз епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою у середовищі ЕХГ : ТГФ.

Мета дослідження: вивчення кінетичних закономірностей нуклеофільного розкриття циклу ЕХГ 2-метилбензойною кислотою каталізі тетрабутиламоній йодидом у середовищі –ЕХГ : ТГФ.

Завдання дослідження:

- визначити порядок реакції за 2-метилбензойною кислотою у середовищі ЕХГ-ТГФ;
- встановити порядок реакції за тетрабутиламоній йодидом у середовищі ЕХГ-ТГФ;
- оцінити ефект температури на швидкість реакції;
- визначити активаційні параметри реакції;
- проаналізувати вплив полярності розчинника на швидкість реакції.

Методи дослідження: органічний синтез, кінетичні дослідження, потенціометричне титрування, кореляційний аналіз, математична статистика.

Наукова новизна дослідження: Дослідження каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою в розчинниках з різною полярністю дозволило встановити кінетичний закон реакції, визначити активаційні параметри процесу та проаналізувати вплив полярності розчинника на швидкість реакції. Виявлені закономірності відповідають реакціям, що відбуваються за механізмом S_N2 . Встановлено, що лімітуючою стадією каталітичного процесу є нуклеофільне розкриття оксиранового цикла.

Теоретичне та практичне значення одержаних результатів.

Виявлені закономірності перебігу реакції роблять важливий внесок у хімію оксиранових сполук, теорію реакційної здатності та механізмів реакцій. Вони допомагають вдосконалити методи встановлення механізмів реакцій, враховуючи вплив полярності розчинника та температури. Це дає змогу покращити існуючі методики синтезу епоксидних мономерів і зменшити утворення побічних продуктів реакції.

Апробація результатів роботи здійснена на міжнародній та всеукраїнській конференціях:

1. **Щіпіна К. П.,** Бахалова Є. А., Швед О. М., Діденко Н. О. Термодинамічні аспекти реакції 2-метилбензойної кислоти з епіхлоргідрином при каталізі солями тетраалкіламонію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024): зб. тез доп. VII Міжнар. (XVII Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 19-21 березня 2024 р. Вінниця, 2024. С.100.
2. **Щіпіна К. П.,** Бахалова Є. А., Швед О. М. Вплив полярності розчинника на реакцію 2-метилбензойної кислоти з епіхлоргідрином при каталізі тетрабутиламоній йодидом. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: зб. тез доп. VIII Всеукраїнської наукової конференції, м. Житомир, 1 травня 2024 р. Житомир, 2024. С.258.

Структура роботи: Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, списку використаних посилань із 54 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 46 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Нуклеофільна реакція розкриття циклу епоксидів

Кількість публікацій стосовно розкриття циклу епоксидів у каталітичних процесах зросло в останні десятиліття [5]. Нуклеофільними реагентами даного процесу виступають азиди, тiocіанати, ціаніди, галогеніди, нітро- та нітрат-аніони, аміни, вода, спирти, карбонові кислоти зокрема, оцтова кислота (схема 1).

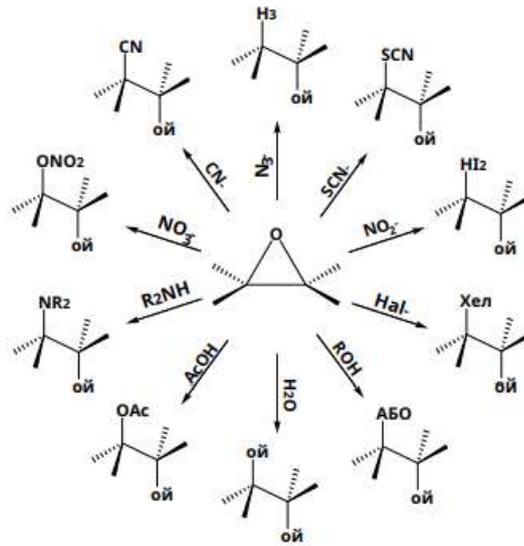


Схема 1. Реакція нуклеофільного розкриття циклу епоксидів

1.2. Селективність розкриття оксиранового циклу

Реакція розкриття оксиранового циклу протонодонорними нуклеофілами в присутності основ відбувається регіоселективно з утворенням хлоргідринових естерів («нормальний» продукт і «аномальний» продукт) [6].

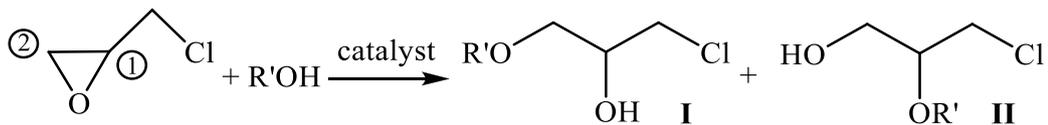


Схема 2. Напрями регіоселективного розкриття циклу оксирану

Регіоселективність розкриття циклу залежить від природи реагента HNu [7], природи каталізатора [8], умов проведення реакції [9].

1.2.1. Азидна кислота (HN₃) як нуклеофільний реагент

Як ефективний і м'який реагент для перетворення епоксидів у азидогідрин використовують азидну кислоту у суміші з триетилалюмінієм (Et₃Al/HN₃) [10]. Цей реагент був отриманий при змішуванні еквімолярних кількостей Et₃Al з HN₃ в неполярному розчиннику (наприклад, толуолі або бензолі). Розкриття циклу епоксидів у присутності Et₃Al/HN₃ здійснюється протягом короткого часу. Відповідні азидогідрини отримані з високими виходами та регіоселективністю (схема 3). У цих реакціях азид-аніон атакує стерично утруднений атом вуглецю асиметричних епоксидів [11].

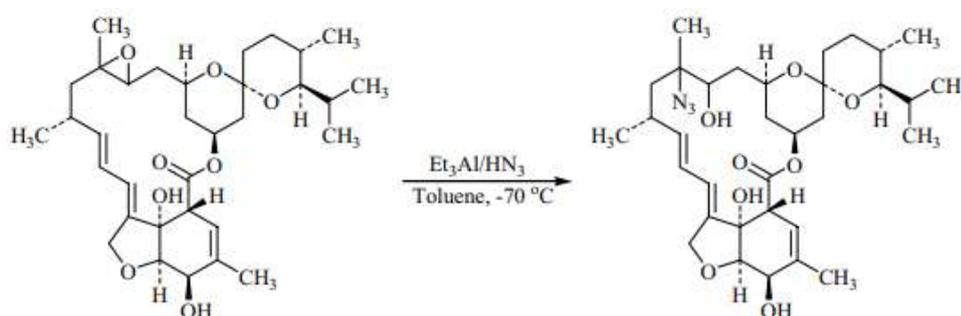
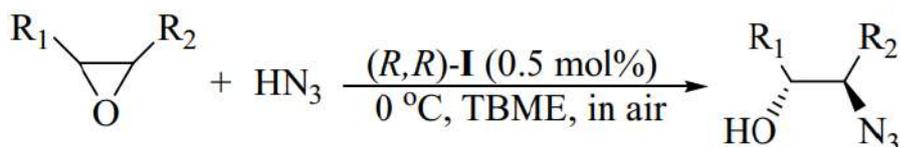


Схема 3. Перетворення 14,15-епокси-14,15-дигідромілбеміцину D у відповідний азидогідрин, що каталізується Et₃Al/HN₃

Азидноводнева кислота в присутності каталітичних кількостей хірального Co (salen) комплексу (I) в третбутилметиловий ефір (TBME) використовується для асиметричного розкриття епоксидів. Реакція в інших органічних розчинниках, таких як CH₂Cl₂, CHCl₃ і ТГФ за тих умов не завершується. Після завершення реакцій були отримані продукти з високим виходом і оптичною чистотою (схема 4). HN₃ був отриманий з NaN₃ і H₂SO₄ або комбінуванням еквімолярних кількостей TMSN₃ зі 2-пропанол в TBME.



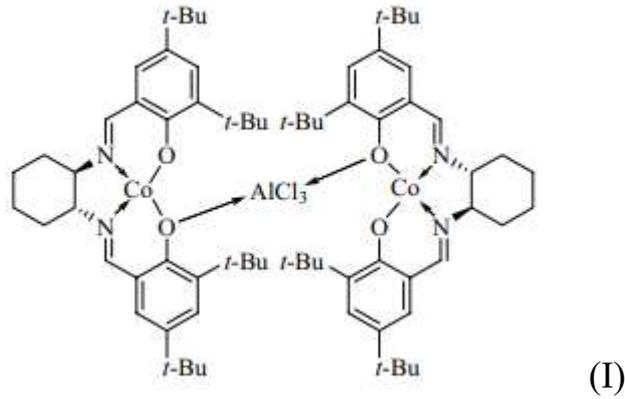


Схема 4. Асиметричне розкриття циклу епоксидів HN_3 каталізується (R,R)-ізомером саленового комплексу Co (I)

1.2.2. Діазиддибутилолова ($\text{DBT-(N}_3)_2$) як нуклеофільний реагент

Діазиддибутилолова ($\text{DBT-(N}_3)_2$) був отриманий з дихлориду дибутилолова та діетиламіну літію з наступною реакцією з азидом водню. Різні епоксиди були перетворені у відповідні азидогідрини за допомогою ($\text{DBT-(N}_3)_2$) в DMF при 60°C (схема 5). Швидкість і регіоселективність реакції розкриття циклу епоксиду ($\text{DBT-(N}_3)_2$) вищі, ніж у реакції з діазид трибутилоловом (TBT-N_3) (схема 6) [12].

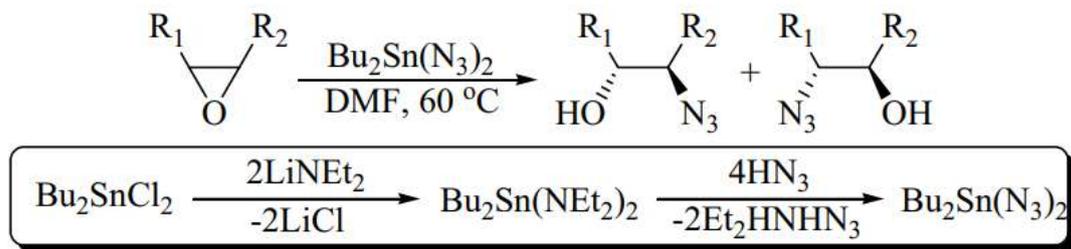
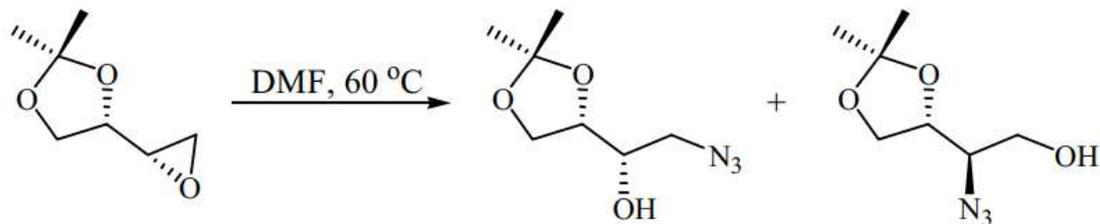


Схема 5. Розкриття циклу епоксидів реагентом $\text{DBT-(N}_3)_2$



TBT- N_3	: 5 h	69%	15	:	1
DBT- $\text{(N}_3)_2$: 4 h	79%	>99	:	<1

Схема 6. Регіоселективність реакції асиметричних епоксидів з TBT-N_3 і з $\text{DBT-(N}_3)_2$

1.2.3. Триметилсилілазид (TMSN₃) як нуклеофільний реагент

Триметилсилілазид є одним із найбільш застосованих реагентів, який використовується при азидуванні епоксидів. Цей реагент може вивільняти азид-аніон для нуклеофільної атаки на атом карбону епоксиду. Для прискорення реакції використовують такі каталізатори як кислоти Льюїса, комплекси перехідних металів [13].

Триметилсилілазид, який є комерційно доступним реагентом, можна отримати з триметилсилілу хлориду реакцією з азидом натрію в диглімі (схема 7) [14].

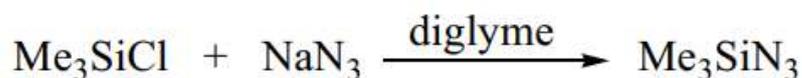


Схема 7. Одержання TMSN₃ з триметилсилілу хлориду та NaN₃

Асиметричне розкриття циклу циклогексеноксида з TMSN₃ каталізується хіральними комплексами титану [Ti(OiPr)₄-диалкіл(+)-L-тартратов або TiCl₂(OiPr)₂-диалкіл(+)-L-тартратов] з утворенням 2-азидоциклогексанолу (схема 8). Для приготування комплексів змішували стехіометричні кількості Ti(OiPr)₄ і L-(+)-диалкілтартрат. Реакція з невеликою кількістю цього каталізатора показала зниження енантіоселективності реакції. Ці недоліки були подолані за допомогою комплексу на основі TiCl₂(OiPr) замість Ti(OiPr)₄.

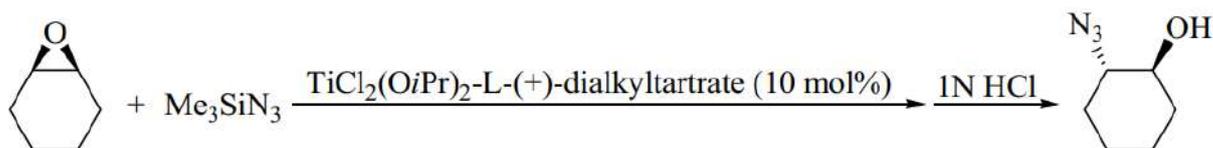


Схема 8. Асиметричне розкриття епоксидного циклу оксиду циклогексена TMSN₃ при каталізі хіральними комплексами титану.

Триізопропоксид ітербію, Yb(OiPr)₃ був використаний як ефективний каталізатор для азидолізу епоксидів TMSN₃ при кімнатній температурі та в ТГФ [15] (схема 9). Реакція циклогексаноксида з TMSN₃ у присутності 10 мол.% Yb(OTf)₃ за тих самих умов не відбувається. Реакція з використанням

10 мол.% $\text{La}(\text{O}i\text{Pr})_3$ або $\text{Yb}(\text{O}i\text{Pr})_3$ в аналогічних умовах дає відповідний азидогідрин з виходом 84 або 74 % відповідно [16].

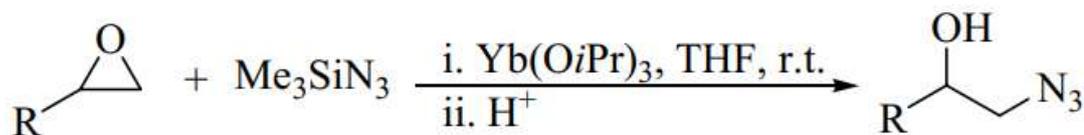


Схема 9. Азидоліз епоксидів епоксидів з TMSN_3 каталізується $\text{Yb}(\text{O}i\text{Pr})_3$

Хіральний комплекс салену Cr^{3+} ефективно каталізує асиметричне розкриття циклу епоксидів TMSN_3 з високою енантіоселективністю. Ця реакція в Et_2O або трет-бутилметиловому ефірі призводить до відповідних продуктів азидосилілового ефіру, який перетворюється на азидогідрини шляхом додавання кислоти (схема 10) [17].

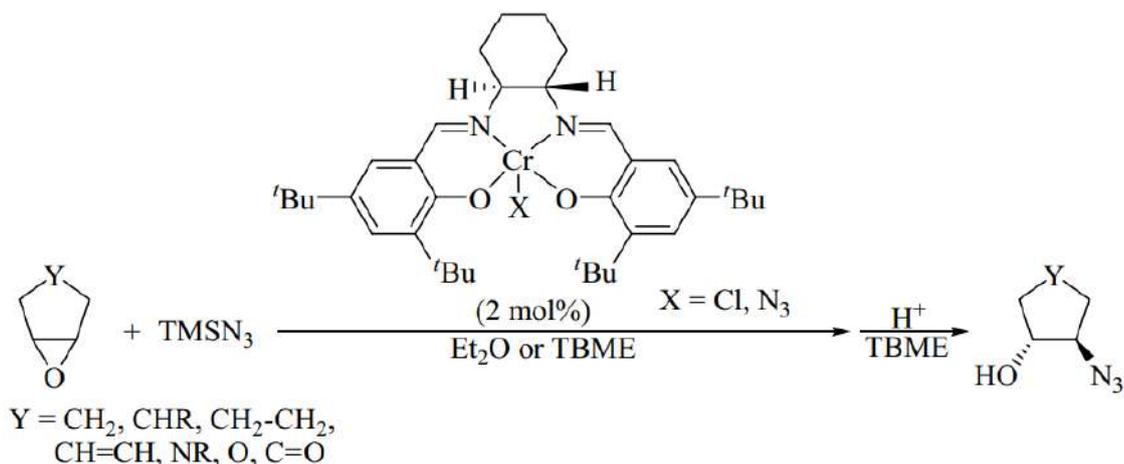


Схема 10. Енантіоселективне розкриття циклу епоксидів TMSN_3 , каталізоване хіральними комплексами салену Cr^{3+}

Енантіо- та регіоселективне розкриття циклу епоксидів реагентами TMSN_3 було проведено в присутності β -циклодекстрину. Ця реакція призводила до відповідних азидогідринів без утворення азидосилілових ефірів. В усіх випадках реакція не завершувалася, і епоксиди, що не прореагували, відокремлювались від отриманих азидогідринів колонковою хроматографією (схема 11) [18].

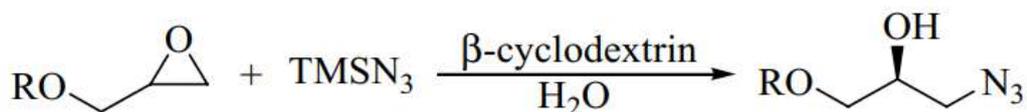


Схема 11. Розкриття циклу епоксидів реагентом TMSN_3 в присутності β -циклодекстрину

Розкриття циклу епоксидів TMSN_3 у присутності тетрабутиламонію хлориду [19,20] і тетрабутиламоній фториду [19,20] призвели до відповідних азидогідринів із високим виходом (схема 12).

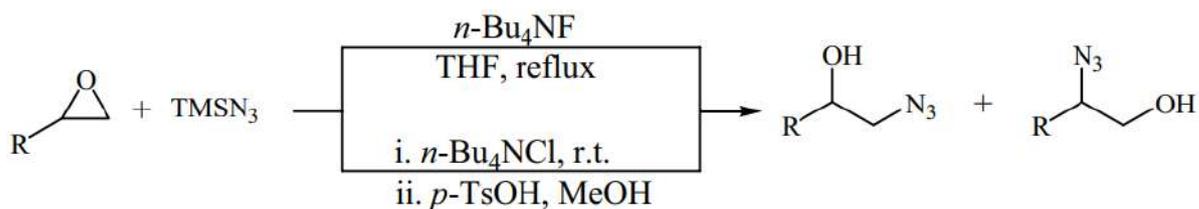


Схема 12. Схема азидолізу епоксидів TMSN_3 при каталізі четвертинними амонієвими солями

Реакція тризаміщених епоксидів у присутності $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ має низьку регіоселективність. Сполуки з кінцевими епоксидними групами утворюють суміш регіоізомерів – нуклеофільна атака аніона здійснюється переважно на менш заміщений атом карбону епоксидного цикла у випадку алкілзаміщених епоксидів і на більш заміщений атом карбону в оксиді стиrolу. Тетрабутиламоній фторид $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ виявився каталізатором, що забезпечує високу регіоселективність реакції [21].

1.3. Мікрохвильове розкриття циклу епоксидів ароматичними амінами

Епоксиди є цінними будівельними блоками у синтетичній органічній хімії, оскільки їх структура забезпечує можливість введення цілої низки функціональних груп [22]. Розкриття циклу епоксидів амінами є один із важливих шляхів розробки нових хімічних каркасів із різноманітними функціональними групами, включаючи β -аміноспирти, що є життєво важливими проміжними продуктами в медичній хімії та широко застосовуються для синтезу біологічно активних сполук. Одним із

найважливіших карсаків β -аміноспирту є гідроксietiламін (HEA) [23], який широко досліджений як синтон для синтезу протималарійних препаратів, протигрибкових засобів, інгібіторів ВІЛ-протеази [24], засобів проти хвороби Альцгеймера [25,26], тощо. У літературі описано чимало шляхів синтезу HEA, які включають розкриття нуклеофільного циклу епоксиду амінами при звичайному нагріванні або мікрохвильовому опроміненні.

Однак ці процедури мають ряд недоліків, а саме низький вихід, високе молярне співвідношення епоксиду та аніліну, унеможливлення реакції у випадку стерично утрудненого епоксиду та менш реакційноздатних ароматичних амінів, подовжений час реакції та трудомке виділення продуктів реакції [27]. Розкриття епоксидного цикла менш реакційноздатними ароматичними амінами спостерігається в присутності каталізаторів, таких як гідрат тетрафторборату цинку без використання розчинників та з використанням $\text{Sc}(\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ з хоральним біпіридиновим лігандом при кімнатній температурі у воді, гексагідраті перхлорату цинку у воді. Умови реакції: без розчинників, в присутності трифлат алюмінію, хіральних комплексів цинку і купруму (II), бінафтоляти лантаноїду йоду, трихлорид вісмуту, тетратіомолібдату і хлориду сурми у дихлорметані при кімнатній температурі.

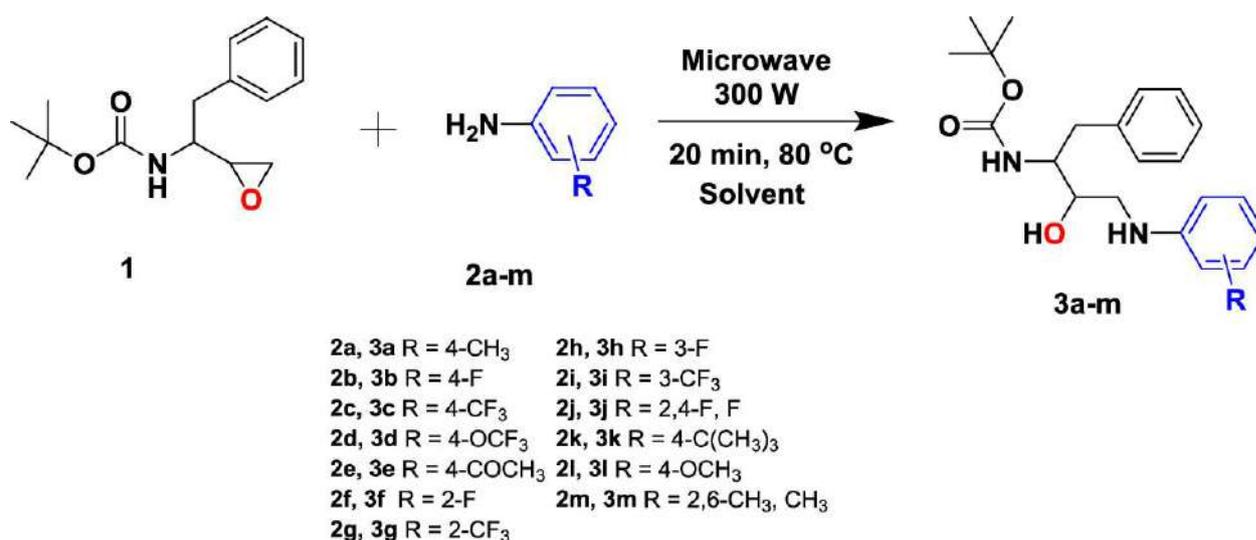


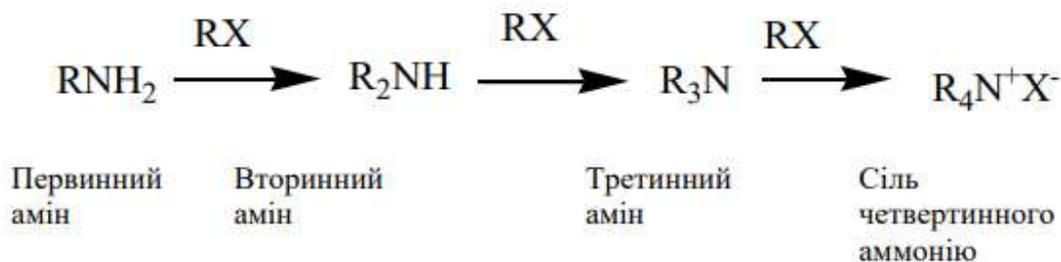
Схема 13. Реакція субстрату із заміченими анілінами з утворенням продуктів

Перешкоди, пов'язані з розкриттям циклу складних епоксидів, були усунені за допомогою гетерогенних каталізаторів та трифлатів металів під мікрохвильовим опроміненням [28,29,30]. Однак використання каталізаторів, чутливих до вологи та повітря, відновлення каталізаторів і вимога до стехіометричної кількості каталізаторів обмежують ефективність цих процесів [31].

1.4. Четвертинні амонієві солі

Четвертинні солі амонію – це похідні амінів, де всі чотири атоми водню замінені вуглеводневими групами. Наприклад, тетраметиламоній гідроксид $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{OH}^-$.

Подібно до аміаку, аміни можуть реагувати з алкілгалогенідами, утворюючи аміни наступного, більш вищого класу. У цій реакції алкілгалогенід проходить через нуклеофільне заміщення, а амін, який має основні властивості, діє як нуклеофільний реагент (реакція Гофмана).



У даній реакції відбувається заміщення одного з атомів водню, зв'язаного з азотом, на алкільну групу, тому реакцію часто називають алкілюванням амінів. Амін може бути аліфатичним або ароматичним, первинним, вторинним, третинним, і для цієї реакції зазвичай використовують алкілгалогеніди. Реакція не є селективною, тому важко зупинити її на якій-небудь стадії.

Солі четвертинного амонію утворюються на останій стадії реакції алкілювання за нітрогеном. Вони мають формулу $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, де чотири органічні групи ковалентно зв'язані з азотом, позитивний заряд іону урівноважений негативним іоном [32].

Четвертинні амонієві солі – це кристалічні речовини. Їх отримують переважно алкілюванням (кватернізацією) третинних амінів алкілгалогенідами. Швидкість реакції, зазвичай, залежить від природи галогеніду (зростає від йодидів до бромідів, а далі до хлоридів), підвищується у полярних апротонних розчинниках, таких як ДМСО, ДМФА [33]. Алкілюючими реагентами при добуванні тетраалкіламонієвих солей можуть бути диалкілсульфати, ефіри арилсульфонових кислот та інші [34].

Аміни мають структурні ізомери, а для амінів з різними радикалами можлива стереоізомерія. Вивчення солей тетраалкіламонію проводиться різними методами, один з популярних – спектофотометричний метод.

Поверхнево-активні четвертинні амонієві солі (ЧАС) поєднують у собі дезинфікуючі, змочуючі, піноутворюючі та антикорозійні властивості. Вони широко використовуються у різних галузях промисловості, сільському господарстві, медицині. Наприклад, їх використовують для стерилізації устаткування, дезінфекції води та білизни, у текстильній промисловості та інших галузях [35].

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Очистка речовин

2.1.1. 2-Метилбензойна кислота (о-толуїлова) кислота

Брутто-формула кислоти $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Це білі лускоподібні кристали, які добре розчинні в органічних розчинниках.

Очистка о-метилбензойної кислоти проводилась перекристалізацією з води з активованим вугіллям. На 1 г речовини береться 5 мл води. $T_{\text{пл}} = 104 - 105\text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $111,7^\circ\text{C}$ [36,37]).

2.1.2. Тетрабутиламоній йодид

Тетрабутиламоній йодид добре розчиняється в бутанолі, воді, метанолі, етанолі і погано розчиняється в хлороформі.

Очистку здійснювали перекристалізацією з бензолу (на 1 г речовини брали 1 мл розчинника), двічі промивали діетиловим ефіром і сушили на повітрі. $T_{\text{пл}} = 147\text{ }^\circ\text{C}$ (літ. $147\text{ }^\circ\text{C}$ [38,39]).

2.1.3. Епіхлоргідрин

Температура кипіння технічний ЕХГ становить $112 - 118\text{ }^\circ\text{C}$, він має жовте забарвлення. Методика очистки: ЕХГ висушували над сульфатом натрію протягом 20 годин, потім переганяли, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип.}} = 116,5 - 117\text{ }^\circ\text{C}$ (літ. 117°C [40]).

2.1.4. Тетрагідрофуран

Комерційний тетрагідрофуран містить «сліди» пероксидних сполук, безбарвна рідина з запахом ефірів. Перексиди видаляють за методикою: до 100 мл тетрагідрофурану додають 15 мл 10% розчину сульфату натрію у воді, перемішують і залишають 20 – 30 хв. Неорганічний шар відділяють на ділильній воронці. Органічний шар поміщають у склянку з 20 – 25 г гідроксиду натрію, та залишають на 24 години. Потім методом декантації відділяють тетрагідрофуран із склянки, поміщують у круглодонну колбу що містить 4 г металічного натрію, і переганяють на водяній бані за

атмосферного тиску. $T_{\text{кип}} = 65 - 66^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4054$ (літ. $T_{\text{кип}} = 66^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4070$ [41]).

2.2. Методика кінетичних вимірювань

За точно розрахованими наважками готували розчини 2-метилбензойної кислоти та йодиду тетрабутиламонію. У якості розчинника використовується суміш ЕХГ : ТГФ (7 : 3 в об. %). Точну концентрацію кислоти встановлювали потенціометричним кислотно-основним титруванням 0,1 М розчином NaOH.

Розчин 2-метилбензойної кислоти об'ємом 2 мл вносять в один із відростків двогорлої колби. В другий відросток вносять 1 мл розчину каталізатора заданої концентрації. Колбу поміщають в термостат при заданій температурі на 5 – 10 хвилин, потім швидко перемішують розчини і знову поміщають колбу в термостат. Час змішування розчинів вважається початковим часом реакції.

Через зазначений час реакцію зупиняють, додаючи до реакційної колби 10 мл суміші ізопропанол : вода (1:1, об.), попередньо охолодженої до 0 – 5 °С, швидко перемішують (метод розведення та охолодження). Вміст реакційної колби переносять у стакан для титрування. Промивають реакційну колбу невеликими порціями дистильованої води, яку також переносять у стакан для титрування, доводячи об'єм суміші до 60 – 70 мл. Титрування проводять 0,1 М розчином гідроксиду натрію із застосуванням потенціометричного методу. Кількість карбонової кислоти, що прореагувала визначають за даними титрування.

Поточну концентрацію карбонової кислоти розраховують за формулою:

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

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

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

$V_{\text{проби}}$ - об'єм проби (3 мл).

За обчисленою концентрацією визначають ступінь конверсії кислоти у реакції, константу швидкості реакції.

2.3. Математична обробка результатів

Розрахунок спостережуваних констант швидкості виконується відповідно до формул враховує значну надмірність ЕХГ [42]:

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

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

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

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

a - вихідна концентрація кислоти, моль/л;

x - концентрація кислоти, що прореагувала, моль/л;

s - вихідна концентрація ЕХГ, моль/л;

t – час перебігу реакції, с.

$$k_{cn} = k_n + k_{cat}b \quad (2.4)$$

k_{cn} – спостережувана константа швидкості реакції;

k_n – некаталітична константа швидкості;

k_{cat} – каталітична константа швидкості;

b – концентрація Vn_4NI , моль/л.

Формула, яка була використана для розрахунку похибок [43]:

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

Щоб статистично оцінити константу швидкості реакції [44]:

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

де $k_{сер}$ – середня константа швидкості;

k_i – i -те значення константи;

n – кількість дослідів.

Енергію активації розраховують за рівнянням Арреніуса та Ейрінга[45]:

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

де E_a – енергія активації, Дж/моль;

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

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

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

де

$$\log \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R} \quad (2.9)$$

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

Енергію активації розраховували за формулою

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

Ентропія активації обчислюють за формулою

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

Розрахунок енергії Гіббса активації проводили за формулою:

$$\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T \Delta S_T^\ddagger \quad (2.13)$$

Оцінка ефекту полярності розчинника здійснена за рівнянням Лейдлера – Ейрінга [46]:

$$\lg k_{cat} = \lg k_0 + U \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \quad (2.14)$$

k – константа швидкості реакції;

U – величина, що характеризує чутливість реакції до варіювання полярності середовища;

ε – діелектрична проникність розчинника.

Математичні розрахунки здійснено з використанням комп'ютерних програм Excel та OriginPro 8.

Результати дослідження кінетики реакції 2-метилбензойної кислоти з епіхлоргідрином у присутності каталізатора йодиду тетрабутиламонію при різних початкових концентраціях наведені в табл. 2.1 – 2.4.

Таблиця 2.1. – Кінетика реакції епіхлоргідрину (ЕХГ) ($s = 12,77 \text{ M}$) з 2-метилбензойною кислотою ($a, \text{ M}$) при каталізі Bu_4NI ($b, \text{ M}$), 60°C

t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{c})$	t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{c})$
$b = 0,00500$				$b = 0,00250$			
30				60			
45				90			
60				120			
75				180			
90				$k_{\text{сеп}}$			
$k_{\text{сеп}}$							
$b = 0,003750$				$b = 0,001250$			
60				60			
75				120			
90				180			
120				210			
$k_{\text{сеп}}$				240			
				300			
				$k_{\text{сеп}}$			

Таблиця 2.2 – Кінетика реакції ЕХГ ($s = 8,94 \text{ M}$) з 2-метилбензойною кислотою ($a = 0,221 \text{ M}$) в присутності тетрабутиламоній йодиду ($b = 0,005 \div 0,00125 \text{ M}$) у середовищі ЕХГ:ТГФ в співвідношенні (7:3, об.), $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
$b = 0,00500$				$b = 0,00250$			
				40			
30				50			
45				60			
60				90			
90				120			
120				150			
$k_{\text{сеп}}$				$k_{\text{сеп}}$			
$b = 0,00375$				$b = 0,00125$			
30							
40				120			
				180			
70				210			
80				240			
$k_{\text{сеп}}$				$k_{\text{сеп}}$			

Таблиця 2.3. – Кінетика реакції епіхлоргідрину ($s = 12,77 \text{ M}$) з 2-метилбензойною кислотою ($a = 0,294 \text{ M}$) у розчиннику ЕХГ в присутності тетрабутиламоній йодиду ($b = 0,005 \text{ M}$) 40 – 50 °С

t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
313 К				323 К			
120				60			
180				90			
240				120			
300				150			
360				180			
$k_{\text{сеп}}$				$k_{\text{сеп}}$			

Таблиця 2.4 – Кінетика реакції ЕХГ ($s = 8,94 \text{ M}$) з 2-метилбензойною кислотою ($a = 0,293 \text{ M}$) у розчиннику ЕХГ в присутності тетрабутиламоній йодиду ($b = 0,005 \text{ M}$) 40 – 50 °С

t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	t, хв	вихід, %	$k_{\text{obs}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
313 К				323 К			
50							
80				80			
120				120			
180				180			
240				240			
$k_{\text{сеп}}$				$k_{\text{сеп}}$			

2.4. Техніка безпеки

Робота з органічними та неорганічними речовинами та розчинами проводилась з дотриманням правил безпеки [47].

2.4.1. Робота з епіхлоргідрином

Має подразнюючу та алергічну дію. У дослідях на тваринах він вибірково впливає на нирки. Проникає через шкіру. Епіхлоргідрин – дуже токсична та легкозаймиста сполука. Вдихання парів епіхлоргідрину навіть у низьких концентраціях викликає нудоту, запаморочення та сльозотечу.

Тривалий вплив призводить до більш серйозних наслідків (часто виникає сильний набряк легенів). Епіхлоргідрин при попаданні на шкіру та при тривалому контакті викликає дерматит, поверхневий некроз. Всі роботи з епіхлоргідрином необхідно проводити в гумових рукавичках, гумовому фартуху під капюшоном і, при сильному вдиханні газу його парами, в респіраторі марки А. при проникненні рідкого епіхлоргідрину [48,49].

2.4.2. Робота з 2-метилбензойною кислотою

Пари в низьких концентраціях (до 5 мг/кг) небезпечні, у більших концентраціях токсичну діють на нирки та печінку. Роботи з цією речовиною проводять під витяжною шафою, в гумових рукавичках.

2.4.3. Робота з розчинами мінеральних кислот та гідроксидів

У випадку, коли на шкіру потрапляють кислий або лужний розчини їх змивають великою кількістю води, а далі розчином гідрокарбонату натрію, у випадку кислот або борної кислоти у разі лугів. Робота проводиться в гумових рукавичках [50].

2.4.4. Робота з тетрабутиламоній йодидом

Хоча ці речовини не токсичні, вони можуть викликати алергію і подразнення. З цієї причини персонал, який працює з цим хімічним реагентом, повинен носити захисний одяг, маски, окуляри та рукавички. При

попаданні такої солі слизові необхідно негайно промити великою кількістю проточної води.

2.4.5. Робота з тетрагідрофураном

Тетрагідрофуран подразнює слизові оболонки та викликає ураження печінки та нирок. Здатний проникати через шкіру. Робота з ТГФ проводиться у витяжній шафі в гумових рукавичках [51].

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Встановлення порядку реакції за кислотним реагентом

Важливу інформацію про механізм реакції надають дослідження кінетичних закономірностей реакції, зокрема порядки реакції за компонентами. З літературних джерел відомо [42 – 46], що досліджувана реакція для більшої кількості реакційних серій має перший порядок за епіхлоргідрином. Порядок реакції за кислотним реагентом залежить від різних факторів таких, як природа реагуючих речовин, співвідношення субстрату і реагенту, їх кислотно-основні властивості [23 – 28]. Порядок реакції за каталізаторами основної природи (аміни, солі тетраалкіламонія) перший [8, 32].

Для встановлення порядку реакції за кислотою і каталізатором була досліджена реакційна системи «2-метилбензойна кислота – ЕХГ – тетрабутиламоній йодид» у розчинниках ЕХГ і суміші ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %). Для уникнення участі асоціатів і самоасоціатів компонентів реакційної суміші досліди проведені у значному надлишку ЕХГ. Вихідна концентрація 2-метилбензойної кислоти дорівнює 0.3 М, концентрація каталізатора тетрабутиламоній йодиду варіювалась в межах від 0.00125 М до 0.005 М, кінетичні досліди проведені при температурах 40, 50 і 60 °С. Швидкість реакції оцінювалась за даними витрачання кислотного реагенту, поточна концентрація якого встановлювалась кислотно-основним потенціометричним титруванням. Реакція досліджувалась до 50 – 80 % витрачання кислоти. На основі експериментальних досліджень були побудовані графіки, де відображено ступінь конверсії 2-метилбензойної кислоти ($a-x$, М) від часу (t , хв.) (рис. 3.1 – 3.4). Представлені графічні залежності мають прямолінійний характер (коефіцієнт кореляції $r > 0,95$), що відповідає нульовому порядку реакції за кислотою при різних концентраціях каталізатора, різних температурах, у розчинниках різної полярності.

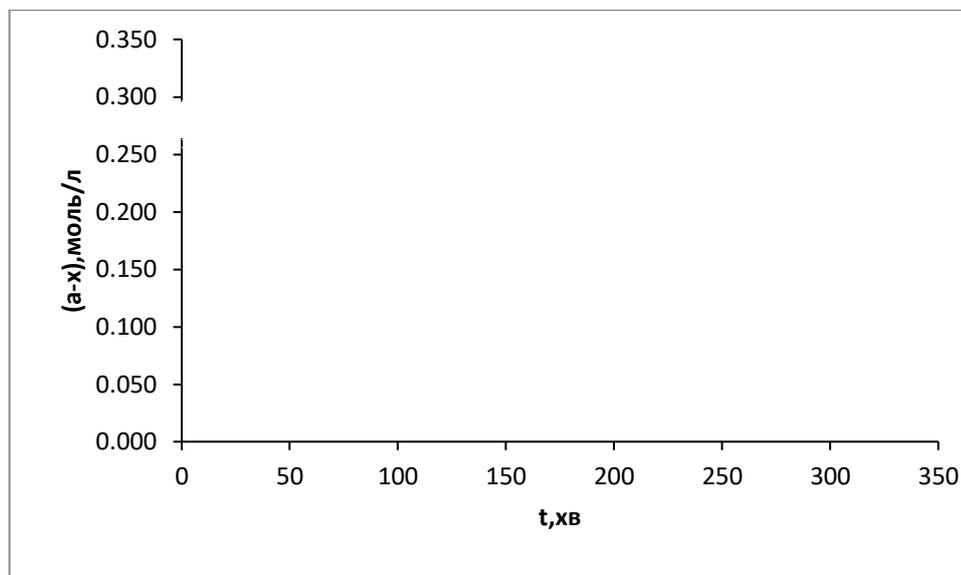


Рис. 3.1. Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,287$ моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ($s = 12,77$ моль/л) у розчиннику ЕХГ при каталізі Vu_4NI (b , моль/л) при 60°C в координатах $(a-x)$ від часу t .

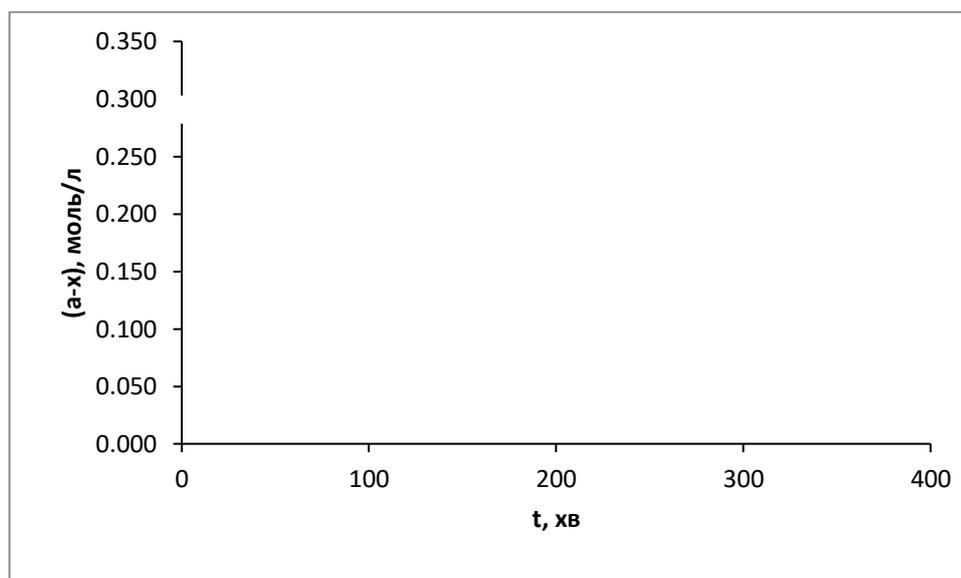


Рис. 3.2. Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,294$ моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ($s = 12,77$ моль/л) у розчиннику ЕХГ при каталізі Vu_4NI ($b = 0,00500$ моль/л) в координатах $(a-x)$ від часу t , $40 - 60^\circ\text{C}$

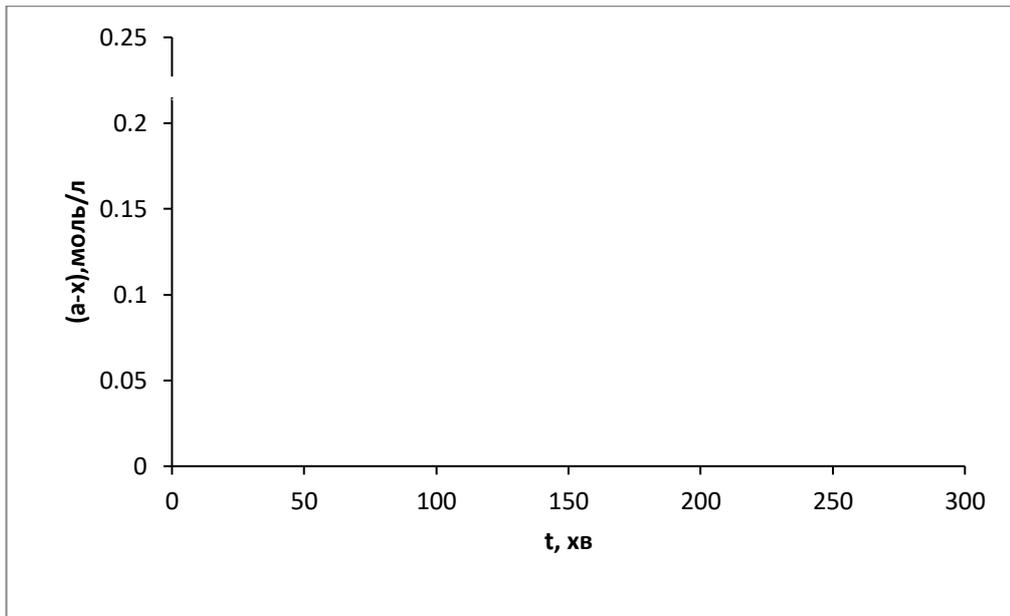


Рис. 3.3. Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,221$ моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ($s = 8,94$ моль/л) у розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об.) при каталізі Vu_4NI (b , моль/л) при 60°C в координатах $(a-x)$ від часу t .

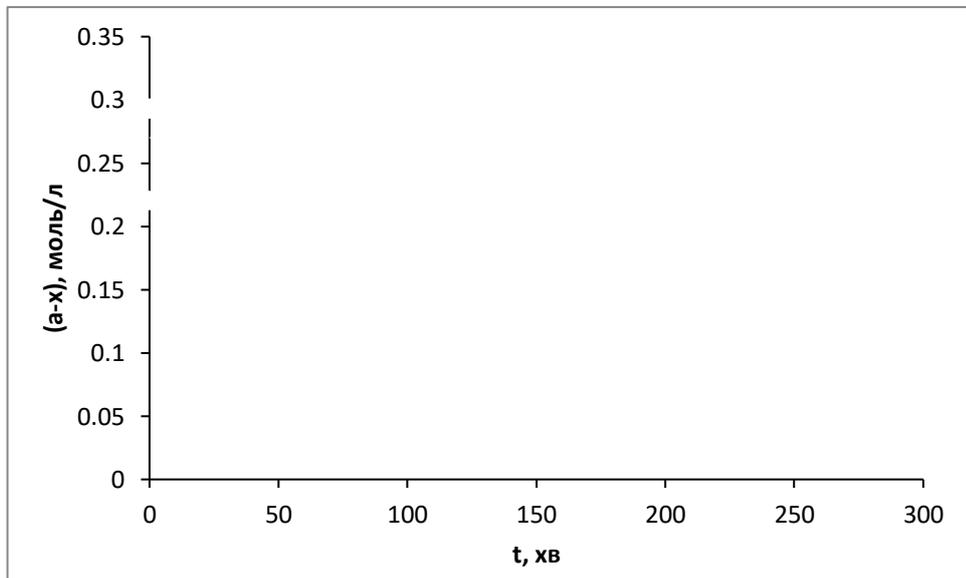


Рис 3.4. Кінетичні залежності витрачання 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,293$ моль/л) в реакції з епіхлоргідрином ($s = 8,94$ моль/л) у розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об.) при каталізі Vu_4NI ($b = 0,005$ моль/л) в діапазоні температур $40 - 60^\circ\text{C}$ в координатах $(a-x)$ від часу t .

Виходячи із вставленого нульового порядку реакції за кислотним реагентом і псевдопершого порядку за субстратом – ЕХГ, були обчислені спостережувані константи швидкості реакції за рівнянням (2.2). У табл. 3.1. наведені відповідні константи швидкості реакції для різних концентрацій каталізатора у розчинниках різної полярності. За рівнянням (2.4) були розраховані каталітичні константи швидкості реакції, Аналіз даних показує, що зменшення концентрації каталізатору призводить до зниження швидкості реакції. Зниження полярності розчинника досягалося шляхом додавання менш полярного розчинника ТГФ (7 : 3, об. %). Зменшення полярності середовища сприяє збільшенню швидкості процесу. Дані закономірності відповідають процесам, що відбуваються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення, де атакуючим нуклеофілом є заряджена частинка – аніон.

Таблиця 3.1. Спостережувані і каталітичні константи швидкості реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,3$ моль/л) з ЕХГ в присутності йодиду тетрабутиламонію (b , моль/л) у розчинниках ЕХГ і ЕХГ:ТГФ (7:3), 60 °С

$k_{\text{сп}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$				$k_{\text{cat}} \cdot 10^4, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
$b, \text{моль/л}$				
0,005	0,00375	0,0025	0,00125	
ЕХГ				
ЕХГ:ТГФ (7:3)				

3.2. Вплив температури на швидкість ацидолізу ЕХГ

Для визначення активаційних параметрів реакції, які надають певну інформацію щодо механізму реакції, був проведений аналіз впливу температури на хід реакції. Дослідження із впливу температури було проведено при 40, 50 і 60 °С у розчинниках ЕХГ і ЕХГ:ТГФ (7:3, об. %). Виявлено, що збільшення температури пришвидшує реакцію (див. табл. 3.2 –

3.4). Застосування рівнянь Арреніуса (рис. 3.5 – 3.6) та Ейрінга (рис. 3.7 – 3.8) для співставлення $\ln k_{\text{кат}}$ від зворотної температури дозволило отримати активаційні параметри реакції.

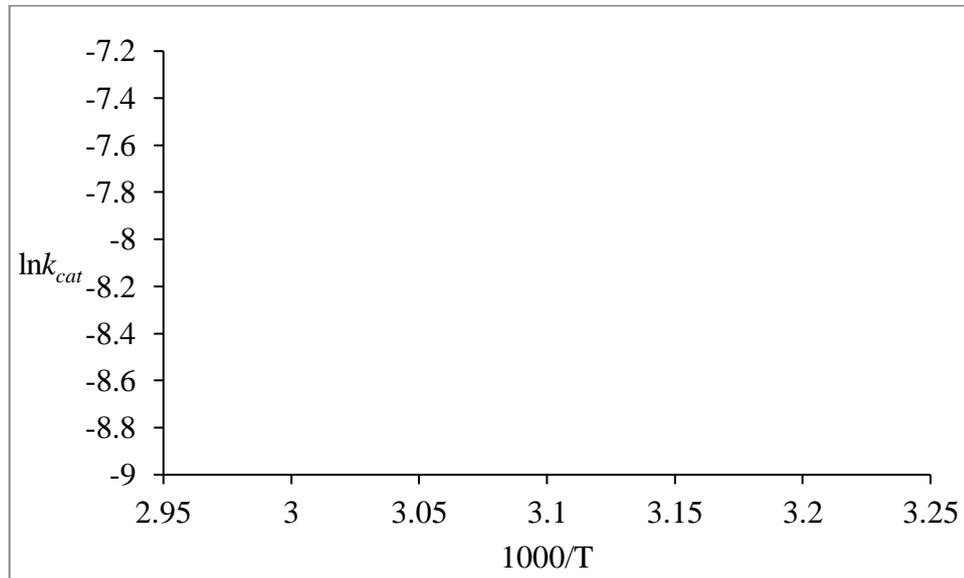


Рис. 3.5. Залежність логарифму каталітичних констант ($\ln k_{\text{кат}}$) від температури ($1000/T$) в реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,294$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,77$ моль/л) в розчиннику при каталізі Ni_4 ($b = 0,00500$ моль/л)

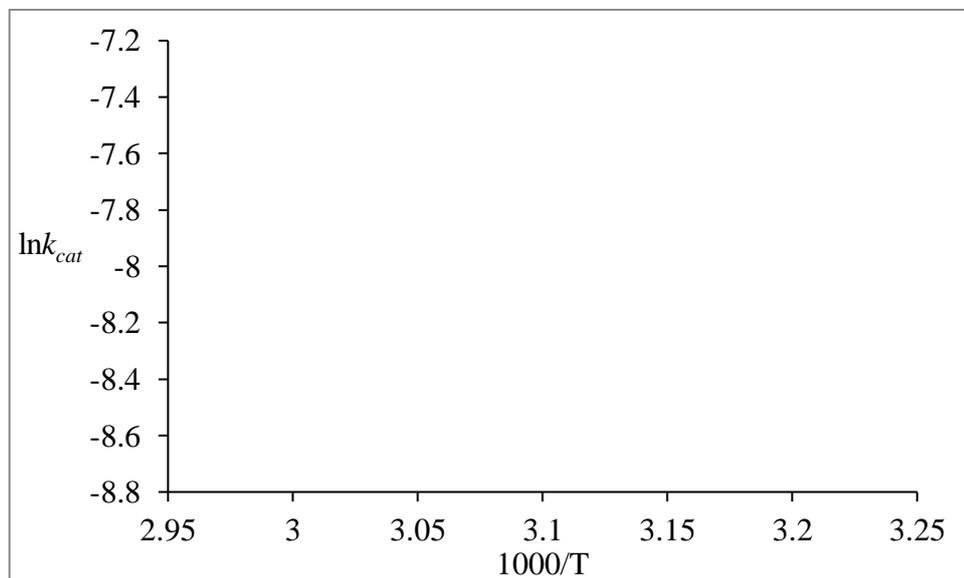


Рис. 3.6. Залежність логарифму каталітичних констант ($\ln k_{\text{кат}}$) від температури ($1000/T$) в реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,293$ моль/л) з ЕХГ ($s = 8,94$ моль/л) у розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %) при каталізі Ni_4 ($b = 0,00500$ моль/л)

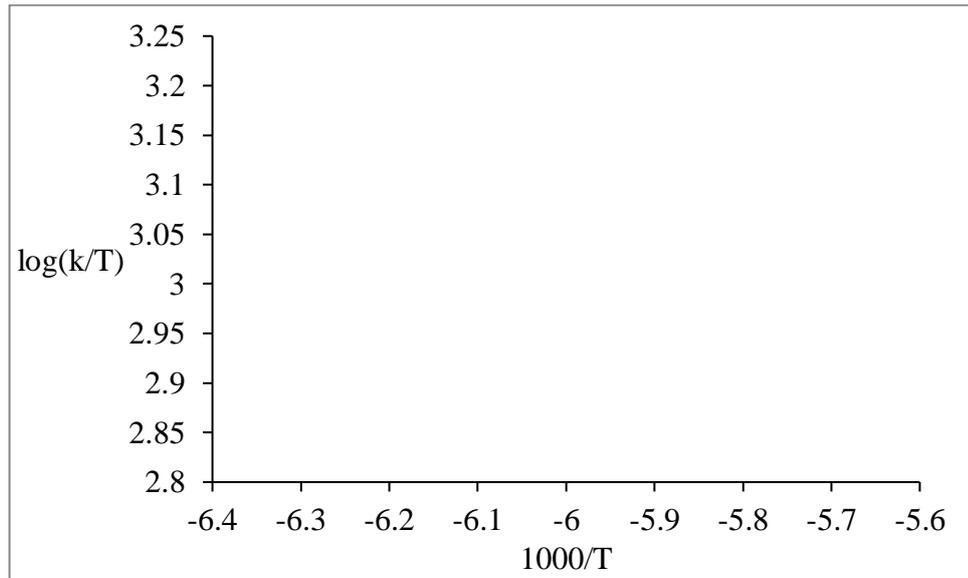


Рис. 3.7. Залежність ($\ln k_{cat}/T$) від зворотної температури ($1000/T$) в реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,294$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,77$ моль/л) в розчиннику ЕХГ в присутності тетрабутиламоній йодиду ($b = 0,00500$ моль/л)

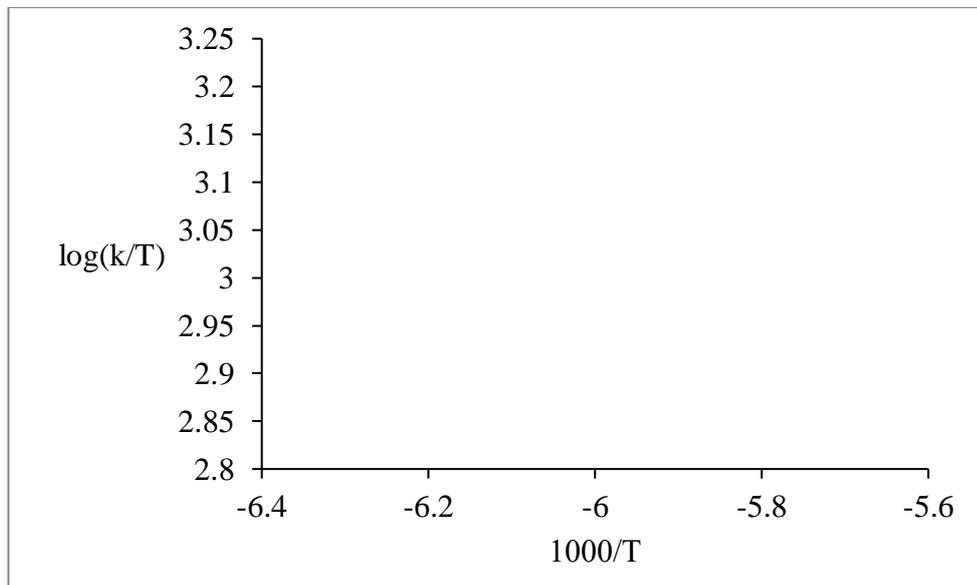


Рис. 3.8. Залежність ($\ln k_{cat}/T$) від температури ($1000/T$) в реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,293$ моль/л) з ЕХГ ($s = 8,94$ моль/л) у розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %) при каталізі NiCl_2DPPE ($b = 0,00500$ моль/л)

Наявність прямолінійної залежності у координатах рівнянь Арреніуса і Ейринга надала можливість розрахувати активаційні параметри реакції за

формулами (2.6 – 2.11). За даними графічної залежності (рис. 3.5 і 3.6) логарифму каталітичних констант ($\ln k_{cat}$) від зворотної температури ($1000/T$) визначено експериментальну енергію активації реакції (E_a). Залежність ($\ln k_{cat}/T$) від зворотної температури ($1000/T$) (рис. 3.7 і 3.8) була використана для визначення ентальпії та ентропії активації реакції. Розраховані значення активаційних параметрів реакції наведені в табл. 3.2 – 3.3.

Таблиця. 3.2. – Каталітичні константи швидкості (k_{cat}) і параметри активації реакції RC_6H_4COOH ($a = 0,3$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,77$ моль/л) при каталізі Vu_4NI ($b = 0,005$ моль/л), $40 - 60^\circ C$

$T,$ $^\circ C$	$k_{cat} \cdot 10^4,$ л/моль·с	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta H^\#,$ кДж/моль	$-S^\#,$ Дж/моль·К	$\Delta G^\#_{333},$ кДж/моль
R-2-CH₃					
40					
50					
60					
R-H					
40					
50					
60					
R-3-CH₃					
40					
50					
60					

Параметри активації реакції 2-метилбензойною кислотою з епіхлоргідрину при каталізі тетрабутиламоній йодиду у розчинниках ЕХГ та ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %) виявилось порівнянними з аналогічними

параметрами реакції ЕХГ з такими ароматичними кислотами, як бензойна і 3-метилбензойна.

Таблиця. 3.3 – Каталітичні константи швидкості (k_{cat}) і параметри активації реакції RC_6H_4COOH ($a = 0,3$ моль/л) з ЕХГ ($s = 8,94$ моль/л) при каталізі Vu_4NI ($b = 0,005$ моль/л) в розчиннику ЕХГ:ТГФ (7:3, об.), 40 – 70 °С

T , °С	$k_{cat} \cdot 10^4$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-S^\ddagger$, Дж/моль·К	ΔG^\ddagger_{333} , кДж/моль
R-2-CH ₃					
40					
50					
60					
R-H[52]					
50					
60					
70					
R-3-CH ₃ [53]					
40					
50					
60					

Співставлення даних табл. 3.2 і 3.3 показує, що енергія, ентальпія і ентропія активації знижуються із зменшенням полярності розчинника. В обох розчинниках ці параметри відповідають процесам, що відбуваються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 [43]:

$$Ad2: \Delta S^\ddagger \approx -70 \div -150 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S_N2: \Delta H^\ddagger \approx 48 \div 72 \text{ кДж/моль}; \Delta S^\ddagger \approx -100 \div -176 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Звертає увагу, що в обох розчинниках для різних кислот енергія Гіббса активації залишається сталою, що характерно для ізокінетичних серій, де

спостерігається ентальпійно-ентропійний компенсаційний ефект. Дійсно, графічна залежність ентальпії активації від ентропії активації для даних табл. 3.2 і 3.3 наведена на рис. 3.9 та описується кореляційним рівнянням:

$$\Delta H^\ddagger = (100,6 \pm 0,5) + (322 \pm 4)\Delta S^\ddagger \cdot 10^{-3} \quad (3.1)$$

$$(r = 0,999; SD=0,314; N = 6)$$

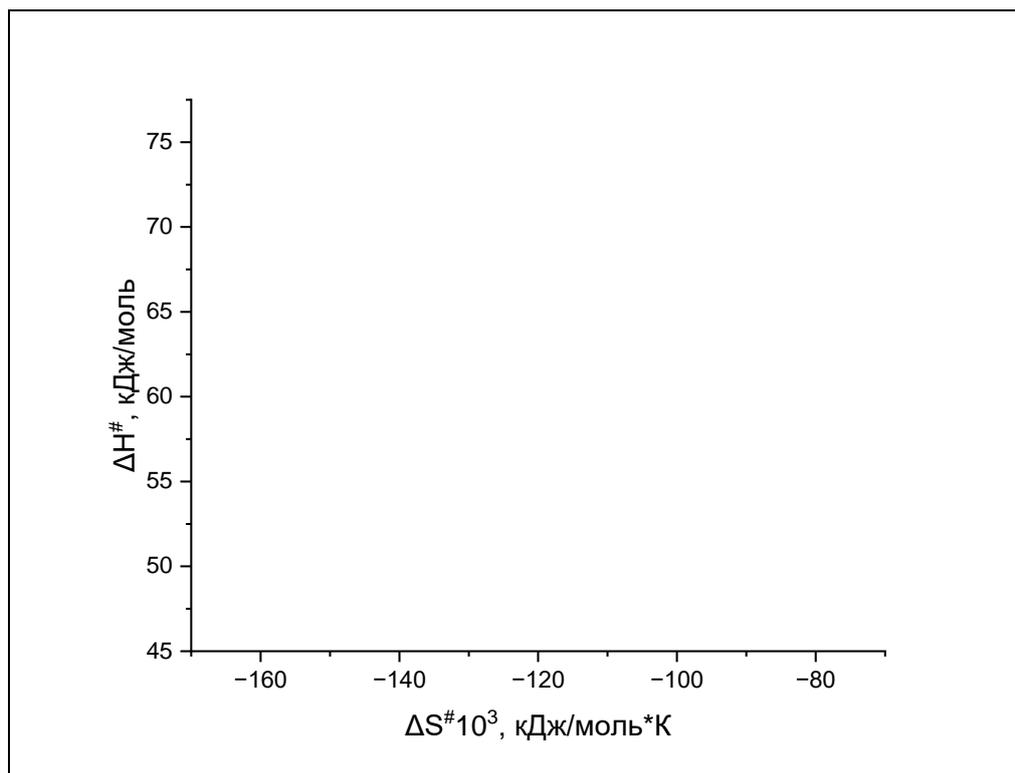


Рис 3.9. Залежність ентальпії активації (ΔH^\ddagger , кДж/моль) від ентропії активації (ΔS^\ddagger , Дж/моль·К) реакції бензойних кислот з ЕХГ в присутності Vc_4NI (табл. 3.2, 3.3) у розчинниках ЕХГ і ЕХГ:ТГФ (7 : 3, об.)

Як видно з рівняння (3.1) ізокінетична температура, при якій варіювання полярності розчинника та структури бензойної кислоти не впливає на каталітичні константи швидкості, дорівнює 322 К. Наявність ізокінетичної залежності для реакційних серій 2-метилбензойної кислоти, 3-метилбензойної кислоти, бензойної кислоти у розчинниках ЕХГ та його суміші з ТГФ свідчить про єдиний механізм каталізу у досліджуваній системі. У табл. 3.5 наведені каталітичні константи швидкості реакції

бензойних кислот у порівнянні з їх константами кислотності і константами Гаммета, які характеризують вплив замісника в бензольному ядрі на реакційну здатність кислот при ацидолізі ЕХГ.

Таблиця 3.4. – Каталітичні константи швидкості (k_{cat}) реакції RC_6H_4COOH ($a = 0,3$ моль/л) з ЕХГ ($s = 8,94$ моль/л) при каталізі VCl_4NI ($b=0,005$ моль/л) в розчиннику ЕХГ:ТГФ (7:3, об.), 40 – 70 °С та параметри pKa і σ бензойних кислот

R в RCOOH	pKa	σ	Т, °С	$k_{cat}10^4$, л/моль·с	
				ЕХГ	ЕХГ : ТГФ
2-CH ₃			40		
			50		
			60		
H			40		
			50		
			60		
			70		
3-CH ₃			40		
			50		
			60		

З даних табл. 3.4 видно, що кислотні та електронні характеристики будови кислот впливають на їх реакційну здатність, але цей вплив не вдається описати кореляційними залежностями.

3.3. Вплив полярності розчинника

Для реакцій, що відбуваються за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення, суттєвий вплив на швидкість процесу має полярність розчинника. З цією метою кінетичні дослідження ацидолізу ЕХГ було проведено у розчинниках ЕХГ (діелектрична проникність $\epsilon = 22,6$), ЕХГ

: ТГФ (7 : 3, об. %, $\epsilon = 18,1$). Добуті результати було порівняно з даними вивчення подібної реакційної серії у розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %, $\epsilon = 15,1$) (табл. 3.5). За допомогою рівняння Лейдлера – Ейрінга (2.14) здійснена оцінка полярності середовища на швидкість процесу, для чого було співставлено каталітичні константи швидкості (k_{cat}) з функцією Кірквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (рис. 3.10).

Таблиця 3.5 – Каталітичні (k_{cat}) константи швидкості реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,3$ моль/л) з ЕХГ (s , моль/л) при каталізі Vu_4NI (0,005, моль/л), при 40 °С в розчиннику ЕХГ:ТГФ (ϕ – об’ємна частка ТГФ); $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ – функція Кірквуда, U – чутливість реакції до зміни полярності середовища, r – коефіцієнт кореляції рівняння (2.14)

ϕ	$k_{cat} \cdot 10^4$, л/моль·с	ϵ	$(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$	U	r
0					
30					
50	[54]				

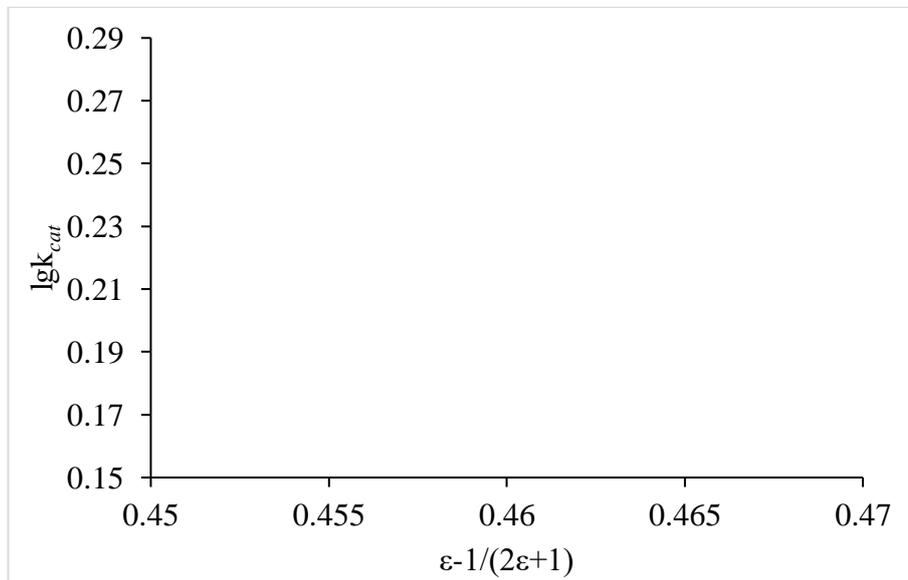


Рис. 3.10. Залежність каталітичної константи швидкості (lgk_{cat}) реакції 2-метилбензойної кислоти ($a = 0,3$ М) з ЕХГ ($s = 8,94 \div 12,77$ М) в присутності Vu_4NI (b , М) від функції Кірквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, 40 °С

Графічна залежність $\lg k_{\text{cat}}$ від функції Кірквуда є прямолінійною ($r=0,959$). Від'ємне значення параметра U свідчить, збільшення полярності розчинника уповільнює реакцію.

ВИСНОВКИ

Дослідження каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину 2-метилбензойною кислотою у присутності тетрабутиламоній йодиду у розчинниках ЕХГ і суміші ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %) дало змогу виявити наступні кінетичні особливості реакції та оцінити ефективність використання 2-метилбензойної кислоти як протонодонорного реагента:

1. Доведено порядки реакції: нульовий за реагентом – 2-метилбензойною кислотою, перший за каталізатором – тетрабутиламоній йодидом; кінетичний закон реакції у бінарному розчиннику ЕХГ : ТГФ (7 : 3, об. %). Показано, що тетрабутиламоній йодид є ефективним каталізатором.
2. Показано, що підвищення температури сприяє перебігу реакції. Розраховані активаційні параметри реакції (енергія, ентропія, ентальпія і енергія Гіббса активації) вказують, що лімітуюча стадія каталітичної реакції відповідає закономірностям механізму бімолекулярного нуклеофільного заміщення S_N2 .
3. Доведено, що досліджувана реакційна серія є ізокінетичною з ентальпійно-ентропійним компенсаційним ефектом.
4. Визначено, що зниження полярності розчинника сприяє перебігу реакції, що характерно для процесів бімолекулярного нуклеофільного заміщення зарядженим нуклеофілом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. F L Jin, X Li, S J Pank. Synthesis and application of epoxy resins : A review. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015
2. Jaworski C. Capricho, Bronwyn Fox, and Nishar Hameed. Multifunctionality in Epoxy Resins, *Polymer Reviews*, 2019
3. Atsuomi Shundo, Satoru Yamamoto, and Keiji Tanaka. Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications, Jacs Au, ACS Publications, 2022
4. Geraldine Oliveux, Luke O. Dandy, Gary A. Leeke. Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes, *Polymer Degradation and Stability*, 2015
5. Schneider C. Quaternary ammonium salt catalyzed azidolysis of epoxides with trimethylsilyl azide. *Synlett*.2000, pp. 1840–1842
6. Konno H., Toshiro E., Hinoda N. An epoxide ring-opening reaction via hypervalent silicate intermediate: synthesis of statine. *Synthesis*. 2003, pp. 2161–2164
7. Carey F. A., Sundberg R. J., *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms* “Subsequent Transformations of Epoxides” Edn. 5, Springer. 2007, pp. 511–515
8. Thomas Hansen, Pascal Vermeeren, Anissa Haim, Maarten J. H. van Dorp, Jeroen D. C. Codée, F. Matthias Bickelhaupt, Trevor A. Hamlin. Regioselectivity of Epoxide Ring-Openings via SN2 Reactions Under Basic and Acidic Conditions *Eur. J. Org. Chem.* 2020, pp. 3822–3828
9. X. Li, Z. Yang, J. Xu. Comprehensive Theoretical Investigation on the Regioselectivity in the Nucleophilic Ring Opening of Epoxides. *Curr. Org. Synth.* 2013, Vol. 10, pp. 169-177.
10. S. U. Sonavane, M. Chidambaram, S. Khalil, J. Almog, Y. Sasson, Synthesis of cyclic disulfides using didecyldimethylammonium bromide as phase transfer catalyst. *Tetrahedron Lett.* 49, 520–522 (2008)

-
11. Mereyala H. B., Frei B. Preparation of vicinal azidoalcohols by reaction of oxiranes with triethylaluminum/hydrogen azide. *Helv. Chim. Acta.* 1986, Vol. 69, pp. 415–418
 12. Chen S. W., Thakur S. S., Li W., Shin C. K., Kawthekar R. B., Kim G. J. Efficient catalytic synthesis of optically pure 1,2-azido alcohols through enantioselective epoxide ring opening with HN_3 . *J. Mol. Catal. A Chem.* 2006, Vol. 259, pp. 116–120
 13. A. A. Chaugule, A. H. Tamboli, F. A. Sheikh, W. J. Chung, H. Kim, Glycerol functionalized imidazolium tri-cationic room temperature ionic liquids: synthesis, properties and catalytic performance for 2-azidoalcohol synthesis from epoxide. *J. Mol. Liq.* 208, 314–321 (2015)
 14. Saito S., Nishikawa T., Yokoyama Y., Moriwake T. Efficient nucleophilic oxirane ring cleavage with dibutyltin diazide. *Tetrahedron Lett.* 1990, Vol. 31, pp. 221–224
 15. Emil Ioan Muresan, Doina Lutic, Mioara Dobrota, Adina Coroaba, Florica Doroftei, Mariana Pinteala. Multimodal porous zirconium silicate microspheres: Synthesis, characterization and application as catalyst in the ring opening reaction of epichlorohydrin with acrylic acid. *Applied Catalysis A: General.* 2018. Vol. 556. P. 29–40.
 16. Birkofer L., Wegner P., Trimethylsilyl azide. *Org. Synth.* 1970, Vol. 50, pp. 107–110
 17. Hayashi M., Kohmura K., Oguni N. Asymmetric ring opening of symmetrical epoxides with trimethylsilyl azide using chiral titanium complexes. *Synlett.* 1991, pp. 774–776
 18. M. Meguro, N. Asao, Y. Yamamoto, Ytterbium triisopropoxidecatalysed ring opening of epoxides with trimethylsilyl azide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1021–1022 (1995)

-
19. Karl B., Hansen J. L., Leighton A., Jacobsen E. N.. On the mechanism of asymmetric nucleophilic ring-opening of epoxides catalyzed by (salen) CrIII complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, Vol. 118, pp. 10924–10925
20. Kamal A., Arifuddin M., Rao M. V. Enantioselective ring opening of epoxides with trimethylsilyl azide (TMSN₃) in the presence of β -cyclodextrin: an efficient route to 1,2-azido alcohols. *Tetrahedron Asymmetry*.1999, pp. 4261–4264
21. Mehdi Fallah-Mehrjardi, Ali Reza Kiasat, Khodabakhsh Niknam Nucleophilic ring-opening of epoxides: trends in β -substituted alcohols synthesis Received: 8 December 2017 / Accepted: 13 May 2018 *Journal of the Iranian Chemical Society*
22. Lin S., Horsman G. P., Shen B. Characterization of the epoxide hydrolase NcsF₂ from the neocarzinostatin biosynthetic gene cluster. *Org. Lett.* 2010, Vol. 12, pp. 3816–3819
23. Singh S., Rajendran V., He J., Singh A. K., Achieng A. O., Vandana; Pant A., Nasamu A. S., Pandit M., Singh J., Quadiri A., Gupta N., Poonam, Ghosh P. C., Singh B. K., Narayanan L., Kempaiah P., Chandra R., Dunn B. M., Pandey K. C., Goldberg D. E., Singh A. P., Rathi B. Fast-Acting Small Molecules Targeting Malarial Aspartyl Proteases, Plasmepsins, Inhibit Malaria Infection at Multiple Life Stages. *ACS Infect. Dis.* 2019, Vol. 5, pp. 184–198.
24. Dohnalek J., Hasek J., Dusková J., Petrokova H., Hradilek, M.; Souček, M.; Konvalinka, J.; Brynda, J.; Sedlaček, J.; Fabry, M. Hydroxyethylamine Isostere of an HIV-1 Protease Inhibitor Prefers Its Amine to the Hydroxy Group in Binding to Catalytic Aspartates. A Synchrotron Study of HIV-1 Protease in Complex with a Peptidomimetic Inhibitor. *J. Med. Chem.* 2002, Vol. 45, pp. 1432–1438
25. Schmidt B., Braun H. A., Narlawar R. Drug Development and PET-Diagnostics for Alzheimer's Disease. *Curr. Med. Chem.* 2005, Vol. 12, pp. 1677–1695
26. Orhan I. E., Senol F. S. Designing Multi-Targeted Therapeutics for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Curr. Top. Med. Chem.* 2016, Vol. 16, pp. 1889–1896.

-
27. Babic, A.; Pecar, S. Synthesis of Protected Hydroxyethylamine Transition-State Analogs of N-Ac-Muramyl-L-alanine. *Synth. Commun.* 2008, Vol. 38, pp.3052–3061.
28. Das S.,Asefa T. Epoxide ring-opening reactions with mesoporous silica-supported Fe (III) catalysts. *ACS Catal.* 2011, Vol. 1, pp. 502–510.
29. Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., GorjipoorS., Yazdani P. Highly Efficient Aminolysis of Epoxides Catalyzed by Reusable Zirconyl Triflate, $ZrO(OTf)_2$. *Synth. Commun.* 2009, Vol. 39, pp. 552–561.
30. Beaton, M.; Gani, D. Synthesis of 6-amino-3,5-deoxyinositol 1- phosphates via (1R,2R,4R,6S)-1,6-Epoxy-2,4-bis-benzyloxycyclohexane aminolysis in aqueous ytterbium triflate solution. *Tetrahedron Lett.* 1998, Vol. 39, pp. 8549–8552
31. Sumit Kumar, Charu Upadhyay, Meenakshi Bansal, Maria Grishina, Bhupender S. Chhikara, Vladimir Potemkin, Brijesh Rathi, and Poonam Experimental and Computational Studies of Microwave-Assisted, Facile Ring Opening of Epoxide with Less Reactive Aromatic Amines in Nitromethane April 16, 2020 Accepted: July 9, 2020
- 32.Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Waltham: Elsevier, 2013. 1024 p
33. Divya Jadav, Pooja Shukla, Rajib Bandyopadhyay, Yoshihiro Kubota, Sourav Das, Mahuya Bandyopadhyay. Tetranuclear Zn complex covalently immobilized on sulfopropylsilylated mesoporous silica: An efficient catalyst for ring opening reaction of epoxide with amine. *Molecular Catalysis.* 2020. Vol. 497. No. 111220.
- 34.Zifei Yan, Zeyu Ma, Jian Deng, Guangsheng Luo. Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates. *Chemical Engineering Science.* 2021. Vol. 242. No. 116746.
- 35.CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition / ed. D. R. Lide. CRC Press, 2004. 2475 p.

-
36. Практикум з органічної хімії: навчальний посібник, уклад. О. М. Швед, Н. С. Ситник, Є. А. Бахалова. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. 64 с.
37. Vogel A. I. A text-book of practical organic chemistry. London: Longman Group Limited, 1974. P. 372–373
38. Pal N., Srivastava A., Agrawal S., Rai J. S. P. Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies. *Materials and Manufacturing Processes*. 2005 Vol.20. P.317 – 327.
39. Yan Z., Hu Y, Du C., Deng J., Wang K., Luo G. Tetramethylammonium neodecanoate as a recyclable catalyst for acidolysis reaction of epichlorohydrin with neodecanoic acid. *Journal of Catalysis*. 2020 Vol. 385. P. 44 – 51
40. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского и др. М. Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
41. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Waltham: Elsevier, 2013. 1024 p.
42. Баталін Г. І. Збірник прикладів та задач з фізичної хімії, Київ : КДУ, 1960. С. 314 – 367.
43. Швед О. М. Лекційний матеріал з курсів «Кінетика органічних реакцій», «Кінетика складних реакцій». Донецьк, 2009. С. 134.
44. Швед О. М., Ютілова К. С., Богза С.Л., Розанцев Г. М. Навчальний посібник «Термодинамічні та кінетичні аспекти хімічних реакцій», Вінниця, 2021. с. 27, 87,95.
45. Розанцев Г. М., Сазонова О. І., Ігнатов О. В. Загальна хімія в задачах та вправах: навч. посіб. Донецьк: ДонНУ, 2011. 186 с
46. Швед О. М., Синельникова М. А., Беспалько Ю. М. Кінетика органічних реакцій. Кінетика складних реакцій. Лабораторний практикум (для студентів спеціальності «Хімія»). Донецьк: ДонНУ, 2011. 71 с.
47. Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І., Обушак М. Д., Венгржановський В. А. Будова і реакційна здатність органічних сполук.

-
48. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Львов: Химия, 1976. Т. 1: Органические вещества. 592 с.
49. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс: учебное пособие для техникумов: 3-е изд., перераб. и доп. Львов: Химия, 1982. 328 с.
50. Najem L, Borredon M. E.. Quantum Chemical Modeling of Binuclear Zinc Enzymes: Doctoral Thesis / Royal Institute of Technology. Stockholm, 2008. 66p.
51. Gokhan Acik. Preparation of antimicrobial and biodegradable hybrid soybean oil and poly (L-lactide) based polymer with quaternized ammonium salt. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 181, No. 109317.
52. Бахалова Є. А., Швед О. М., Марчук Л. С., Опанасюк Л.Ф. Вплив полярності розчинника на реакційну здатність епіхлоргідрину в реакції з бензойними кислотами. Всеукраїнська конференція наукових дослідників. Секція "Всеукраїнський симпозіум з органічної та медичної хімії, присвячений 80-річчю проф. В.Д.Орлова". Вересень 19-25. 2021, м. Львів, С.54.
53. K. S. Yutilova, E. A. Bakhalova, E. N. Shved, N. S. Martseniuk, L. S. Marchuk, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, No. 2, pp. 148-154
54. Evgeniia Bakhalova, Elena Shved, Anna Mishchenko, Liliia Lisova Effect of structure of benzoic acids on catalytic acidolysis of 2-(chloromethyl) oxirane. Open readings: March 15-18 Vilnius Lithuania. Vilnius University, 2022, P7-5, P. 400