

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Синельникова Марина Анатольевна



**АЦИДОЛИЗ ЭПИХЛОРИДРИНА БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ
В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ**

1.4.3. – Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор А. В. Гулевская

Ростов-на-Дону

2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Реакционная способность органических кислот и оснований в реакциях раскрытия оксиранового цикла (литературный обзор).....	13
1.1 Региоселективность реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла.....	13
1.2. Кинетические закономерности реакции оксиранов с протонодонорными реагентами в присутствии органических оснований	27
1.3. Катализ реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами в присутствии третичных аминов и солей тетраалкиламмония.....	38
2. Ацидолиз хлорметилоксирана в присутствии солей тетраалкиламмония и третичных аминов	46
2.1 Региоселективность ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии органических оснований	46
2.2 Формальная кинетика реакции ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии третичных аминов и четвертичных аммониевых солей.....	51
2.3 Влияние структурно-температурных факторов	64
2.4 Изучение механизма реакции	78
2.5 Механизм ангидридного и кислотного отверждения.....	109
3. Экспериментальная часть	118
3.1 Физико-химические измерения	118
3.2. Синтез и очистка исходных соединений	118
3.3. Методики кинетических измерений.....	126
Выводы.....	131
Список литературы.....	1333
Приложения.....	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Оксираны благодаря уникальному строению цикла характеризуются высокой реакционной способностью, что дает возможность их широкого применения в различных областях науки, техники, химических производствах. Так, реакция оксиранов с протонноактивными нуклеофильными реагентами лежит в основе получения эпоксидных материалов [1, 2, 3, 4] при производстве клеев, герметиков, стабилизаторов, модификации полимерных композиций [5, 6, 7] и высокоактивных каталитических систем [8], а также синтеза лекарственных веществ [9]. Оксирановый цикл является структурным элементом ряда биологически активных соединений природного и синтетического происхождения [10]. Оксиалкилирование протонодорных нуклеофилов играет важную роль как в метаболической детоксикации органических соединений [11, 12], так и в образовании токсических интермедиатов [13, 14]. Об актуальности исследуемой реакции и ее значимости свидетельствует возрастающее количество публикаций по данному направлению.

Особенности протекания реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами широко обсуждаются в научной литературе. Установлено, что скорость реакции зависит от ряда факторов: природы растворителя [15, 16, 17, 18], температуры [19, 20, 21, 22, 23, 24], структуры оксирана [19, 21, 25, 26, 27] и протонодонорного реагента [24, 28, 29, 30, 31], природы катализатора [19, 29, 30, 31, 32]. В качестве эффективных катализаторов применяют третичные амины [33, 34, 35, 36], соли тетраалкиламмония [15, 37], металлокомплексные органические соединения [16, 38, 39], которые позволяют селективно проводить процесс раскрытия оксиранового цикла. Вместе с тем, дискуссионными остаются вопросы о порядке реакции по кислотному реагенту, катализатору, влиянию структуры оксиранов и нуклеофильных реагентов на их реакцию.

способность при раскрытии оксиранового цикла, на стерео- и региоселективность реакции. Имеется незначительное количество работ по изучению реакций несимметричных оксиранов, в частности 1-хлор-2,3-эпоксипропана (эпихлоргидрина – ЭХГ), с ароматическими карбоновыми кислотами. Для получения количественного инструмента, позволяющего прогнозировать реакционную способность оксиранов и ароматических карбоновых кислот, а также каталитическую активность оснований в данном процессе, важным является изучение закономерностей реакции и установление механизма катализа органическими основаниями реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами. Кроме того, решение данной задачи имеет практическое значение, так как дает возможность для научно-обоснованного подхода к оптимизации условий синтеза мономеров эпоксидных смол, для моделирования биохимических процессов с участием эпоксигидролаз.

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение кинетических аспектов реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла ароматическими карбоновыми кислотами, детализации схемы реакции и механизма катализа в присутствии органических оснований. В связи с этим определены **основные задачи** исследования:

- 1) изучение экспериментальными и расчетными методами региоселективности реакции раскрытия оксиранового цикла бензойными кислотами в присутствии оснований;
- 2) изучение формальной кинетики реакции ЭХГ с бензойными кислотами при катализе солями тетраалкиламмония и третичными аминами;
- 3) исследование влияния температуры на скорость реакции, определение активационных параметров реакции;
- 4) изучение каталитической активности замещенных бензоатов тетраалкиламмония в реакции ЭХГ с бензойными кислотами;
- 5) установление поведения 4-нитрофенола как протонодонорного реагента в реакции с ЭХГ при катализе солями тетраалкиламмония.

б) детализация механизма катализа в системе «ЭХГ – бензойные кислоты – соли тетраалкиламмония / третичные амины»

Объект исследования - реакция раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии органических оснований.

Предмет исследования - ацидолиз эпихлоргидрина в присутствии оснований - третичных аминов, галогенидов и бензоатов тетраалкиламмония.

Методы исследования. Изучение закономерностей ацидолиза эпихлоргидрина проводилось на основании кинетических исследований с применением методов рН - потенциометрии (контроль концентрации нуклеофильного реагента) и потенциометрического аргентометрического титрования (контроль концентрации катализатора). Детализация состояния исходных веществ в системе проведена методами ИК- и УФ-спектроскопии. Идентификация и контроль чистоты исходных веществ и продуктов реакции осуществлены методами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Методы математической статистики, а также корреляционный анализ использовались для изучения формальной кинетики и установления закономерностей «структура – реакционная способность».

Научная новизна работы. Исследование региоселективности и кинетики реакции эпихлоргидрина с бензойными кислотами в присутствии солей тетраалкиламмония и третичных аминов позволило установить закономерности влияния структуры бензойных кислот и катализаторов на скорость реакции и соотношение изомерных продуктов раскрытия цикла. Получены корреляционные зависимости «структура реагента/катализатора – реакционная способность /региоселективность» «структура реагента / катализатора – активационные параметры реакции». Детализирована кинетическая схема реакции, механизм нуклеофильного раскрытия цикла оксирана.

Показано, что при ацидолизе ЭХГ бензойными кислотами образуется два изомерных продукта – главный продукт (3-хлор-2-

гидроксипропил)бензоат. Региоселективность процесса при катализе аминами выше, чем галогенидами тетраалкиламмония и увеличивается при понижении кислотности карбоновых кислот и повышении нуклеофильности карбоксилат-анионов. Впервые методами квантовой химии оценены направления атаки нуклеофила на цикл ЭХГ, которые соответствуют раскрытию цикла по механизму S_N2 с вкладом «пограничного» S_N2 механизма. Впервые рассчитаны константы скорости образования изомерных продуктов, оценены энергии активации стадий их образования.

Впервые установлено, что порядок реакции по бензойным кислотам зависит от их концентрации: > 0.07 моль/л – порядок нулевой, < 0.07 моль/л – увеличивается до 0.5; порядок реакции по катализатору первый и в случае аминов является функцией кислотно-основных свойств реагента и катализатора. Показано, что значения активационных параметров реакции ацидолиза ЭХГ при катализе солями тетраалкиламмония и третичными аминами соответствуют процессам, протекающим по S_N2 механизму.

Впервые изучена каталитическая активность серии замещенных бензоатов тетраэтиламмония. В реакционной системе «карбоновая кислота/фенол – ЭХГ – $Et_4N^+X^-$ » на примере 4-нитрофенола впервые доказано образование в системе аниона кислотного реагента в результате раскрытия цикла исходным нуклеофилом. Показано, что анионы исходной соли тетраалкиламмония быстро расходуются вначале реакции. Впервые доказано, что для всех солей тетраалкиламмония, включая нитрат, на завершающей стадии реакции в системе появляется анион, титруемый нитратом серебра, что указывает на регенерацию аниона кислотного реагента в ходе реакции.

Детализирован механизм катализа реакции как механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой.

Практическое значение полученных результатов.

Полученные результаты позволяют в присутствии катализаторов основной природы осуществлять с высокой скоростью управляемый

региоселективный синтез хлоргидриновых эфиров, которые являются промышленно важными полупродуктами для получения мономеров эпоксидных смол и композиционных материалов со специальными свойствами. Результаты исследования каталитической активности серии солей тетраалкиламмония и третичных аминов, региоселективности реакции позволяют установить корреляционные зависимости «структура – региоселективность», «структура – каталитическая активность» и являются основой для надежного прогнозирования структуры продуктов, развития новых синтетических методов оксиалкилирования протонодонорных реагентов. Результаты детализации механизма раскрытия оксиранового цикла в присутствии карбоксилатов/галогенидов тетраалкиламмония, третичных аминов вносят вклад в фундаментальные основы теории реакционной способности органических соединений, кинетики и катализа.

Апробация результатов диссертации. Основные материалы диссертации докладывались на всеукраинских и международных конференциях: Международной научной конференции «Современные проблемы физической химии» (2009 г., Донецк), Украинской конференции по органической химии (2010 г. Ужгород, 2013 г. Черновцы); Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (2011 г., Донецк; 2016 г.; Тверь, 2017 г., Великий Новгород, 2020 г. Великий Новгород); Международной научной конференции «Донецкие чтения. Образование, наука и вызовы современности» (2016 г. Донецк, 2018 г. Донецк, 2021 г. Донецк).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 14 работах, из которых 9 статей, входящих в базу данных Scopus и перечень ВАК РФ, 2 патентах Украины, а также 6 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

1. Швед, Е. Н. Влияние соотношения эпоксидная смола – катализатор на скорость ангидридного отверждения ЭД-20 в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином / Е. Н. Швед, М. А. Синельникова, Е. П.

- Волкова// Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №3. – С. 115-118.
2. Патент № 63212U Украина, МПКС08L 63/00, С08G 59/00. Эпоксидная композиция: № 2003021818 : заявл. 28.02.2003 : опубл. 15.01.2004., Бюл. № 4 / Н.М. Олейник, Л. А. Колодина, Е. Н. Швед, Н. Д. Щепина, **М. А. Синельникова**, И. В. Скуратова (на укр. языке). – Режим доступа: <https://uapatents.com/2-63212-epoksidna-kompoziciya.html> (дата обращения 07.02.2024)
 3. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями /Е. Н. Швед, Н. М. Олейник, **М. А. Синельникова**, Ю. Н. Беспалько, Л. А. Колодина // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №1. – С. 63-66.– Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/268514901_Kineticeskaa_i_kvantovo-himiceskaa_ocenka_reakcionnoj_sposobnosti_kompleksov_aminov_s_triflorido_m_bora_v_reakcii_epoksidnoj_smoly_ED-20_s_kislotnymi_otverditelami#fullTextFileContent (дата обращения 09.02.2024)
 4. Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическим карбоновыми кислотами / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед, В. В. Усачев, Н. М. Олейник // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 164-170. [Переводная версия: Modeling of the mechanism for the acidolysis of epichlorohydrin by aliphatic and aromatic carboxylic acids catalyzed by amines / М. А. Sinel'nikova, E. N. Shved, V. V. Usachev, N. M. Oleinik // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2010. – Vol. 46, No. 3. – P. 168-175. – DOI 10.1007/s11237-010-9135-0]
 5. Cold-anhydride-curing epoxy composites based on ED-20/ Е. N.Shved, **М. А. Sinel'nikova**, Y. N. Bespal'ko, N.M. Oleinik, L.A. Kolodina, A.V. Karas' // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, No. 12. – P. 27-30. – DOI [10.1177/0307174X1203901205](https://doi.org/10.1177/0307174X1203901205)

6. Патент № 67454 U Украина, МПК C08L 3/00. Эпоксидная композиция для покрытий: № u2011 08141 : заявл. 29.06.2011 : опубл. 27.02.2012., Бюл. № 4/ Н. М. Олейник, Е. Н. Швед, Л. А. Колодина, **М. А. Синельникова**, Ю. Н. Беспалько, А. Н. Затирка (на укр. языке); патентообладатель Донецкий национальный университет. – Режим доступа: <https://uapatents.com/3-67454-epoksidna-kompoziciya-dlya-pokrittya.html> (дата обращения 07.02.2024)
7. Amines-boron trifluoride complexes as catalyst for cold curing epoxy resin ED-20 using anhydride curing agents / E. N. Shved, **M. A. Sinel'nikova**, Y. N. Bepal'ko, N. M. Oleinik // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, No. 10. – P. 1636-1639. – DOI 10.1134/S107042721210028X
8. Швед, Е.Н. Каталитический ацидолиз эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии оснований / Е. Н. Швед, **М. А. Синельникова**, Ю. Н. Беспалько // Вестник Новгородского государственного университета. – 2013. – № 73, Т.2. – С. 64-67.
9. Швед, Е.Н. Нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла в присутствии органических оснований. Реакционная способность : монография/ Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько, **М. А. Синельникова**; Министерство образования и науки Украины, Донецкий национальный университет. – [2-е изд.]. – Винница: ДонНУ, 2015. – 127, [1] с.
10. **Синельникова, М.А.** Региоселективность ацидолиза хлорметилоксирана ароматическими кислотами в присутствии органических оснований / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед// Журнал органической химии. –2014. – Т.50, №3. – С.343-348. [Переводная версия: Sinel'nikova, M. A. Regioselectivity of the acidolysis of 2-(chloromethyl)oxirane with aromatic acids in the presence of organic bases / M. A. Sinel'nikova, E. N. Shved // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2014. – Vol. 50, No. 3. – P. 332-336. – DOI 10.1134/S107042801403004X]
11. Швед, Е. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с

- трифторидом бора / Е. Н. Швед, **М. А. Синельникова**, Ю. Н. Беспалько // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.3(107). – С.36-39.
12. Беспалько, Ю. Н. Механизм отверждения эпоксидной смолы карбоновыми кислотами и их ангидридами в присутствии комплексов аминов с трифторидом бора / Ю.Н. Беспалько, **М.А. Синельникова**, Е.Н. Швед // Вопросы химии и химической технологии. –2019. – №1. – С.11-17. – DOI 10.32434/0321-4095-2019-122-1-11-17
13. Experimental and computational studies of the mechanism of base-catalyzed ring opening of 2-(chloromethyl)oxirane by benzoic acid / Y. Bospalko, E. Shved, E. Bakhalova, **M. Sinel'nikova** // International Journal of Chemical Kinetics. –2021. – Vol.53, No 3. – P. 356-368. – DOI 10.1002/kin.21448
14. Особенности нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла анионами тетраалкиламмониевых солей в присутствии протонодоноров / С. Г. Бахтин, Е. Н. Швед, **М. А. Синельникова**, Ю.Н. Беспалько // Журнал органической химии. – 2021 – Т. 57, № 4. – С. 497-506.– DOI 10.31857/S0514749221040042 [Переводная версия: Nucleophilic Opening of the Oxirane Ring with Tetraalkylammonium Salt Anions in the Presence of Proton Donors / S. G. Bakhtin, M. A. Sinelnikova, E. N. Shved, Y. N. Bospalko // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 57, No. 4. – P. 524-531. – DOI 10.1134/S1070428021040047]
15. **Синельникова, М. А.** Галогениды и бензоаты тетраалкиламмония как катализаторы реакции эпихлоргидрина с орто-бензойными кислотами / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед // Шестая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика", 30 мая - 3 июня 2016 г., г. Тверь : сборник научных трудов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – С. 249
16. **Синельникова М. А.** Раскрытие оксиранового цикла эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии солей тетраэтиламмония / М. А. Синельникова, О. Н. Осколкова, А. И. Лаврова // Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности :I Международная научная

- конференция, г. Донецк 16-18 мая 2016 г. : материалы конференции: [в 8 т.] Т. 2 : Химические, биологические и медицинские науки. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2016. - С.99-101
17. Каталитическая активность бензоатов тетраэтиламмония в реакции эпихлоргидрина с бензойными кислотами / **М. А. Синельникова**, Е. Н. Швед, В. А. Степук, К. А. Мищенко // Химическая термодинамика и кинетика : сборник материалов Седьмой Международной научной конференции, Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г. – Великий Новгород : НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2017. – С. 280
18. **Синельникова, М. А.** Моделирование поведения солей тетраэтиламмония в реакции раскрытия оксиранового цикла бензойными кислотами / М. А. Синельникова, А. И. Лаврова, О. Н. Осколкова // Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности :III Международная научная конференция, г. Донецк, 25 октября 2018 г. : материалы конференции : [в 8 т.]. Т. 2 : Химико-биологические науки. – Донецк : ДонНУ, 2018. – С. 68-69
19. **Синельникова, М. А.** Региоселективное раскрытие цикла хлорметилоксирана бензойными кислотами как ключевая стадия синтеза эпоксидов: кинетические и термодинамические аспекты / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько // Химическая термодинамика и кинетика : сборник материалов Десятой Международной научной конференции, Великий Новгород, 25-29 мая 2020 г. – Великий Новгород : НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2020. – С. 202-203
20. **Синельникова, М. А.** Влияние природы основания на регеоселективность раскрытия оксиранового цикла 2-(хлорметил)оксирана бензойной кислотой / М. А. Синельникова, С. Г. Бахтин // Донецкие чтения 2021: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : VI Международная научная конференция, г. Донецк, 26-27 октября 2021 г.: материалы конференции : [в 11 т.]. Т 1 : Механико-математические,

компьютерные и химические науки, управление. – Донецк : ДонНУ, 2021. – С. 206-207

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного закономерностям раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературных источников и приложения. Работа изложена на 151 странице, содержит 34 таблицы, 22 рисунка, приложение. Список литературы включает 163 наименования.

1 Реакционная способность органических кислот и оснований в реакциях раскрытия оксиранового цикла (литературный обзор)

1.1 Региоселективность реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла

Важную роль в получении мономеров эпоксидных смол, синтезе лекарственных препаратов, протекании биологических процессов играет региоселективность реакции раскрытия оксиранового (эпоксидного) цикла нуклеофильными реагентами. Так как у несимметричных оксиранов есть два конкурирующих электрофильных реакционных центра (C_1 и C_2), то реакции с нуклеофильными реагентами могут протекать по двум направлениям: в соответствии с правилом Красуского с раскрытием цикла по связи C_1-O (α -разрыв) и против правила – с разрывом по связи C_2-O (β -разрыв) [40]. При этом получают ациклические продукты – нормальный продукт (I) и аномальный продукт (II):

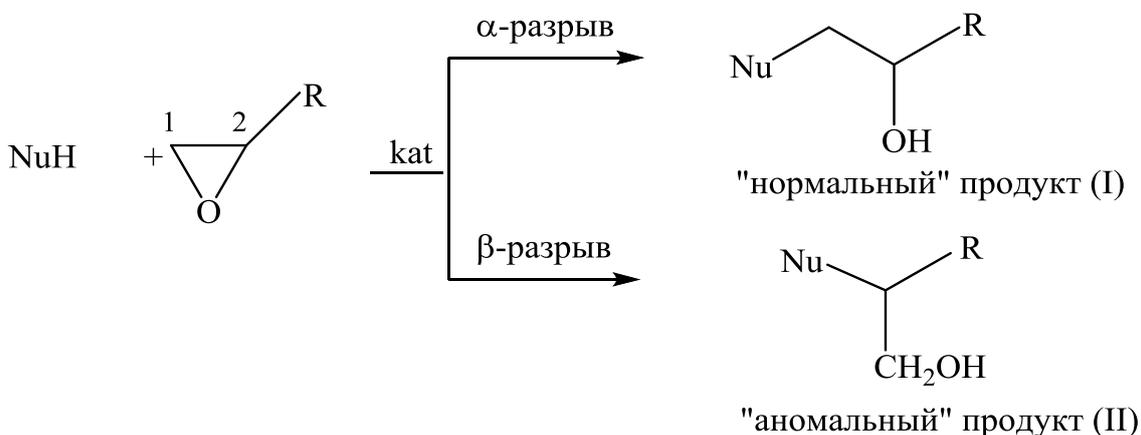


Схема 1

Региоселективность реакции (схема 1) зависит от ряда факторов: природы субстрата, нуклеофильного реагента, катализатора, температуры проведения процесса, электронных и стерических эффектов заместителей у атомов углерода эпоксидного цикла, а также от соотношения реагентов и природы растворителя [41, 42, 43]. Реакции раскрытия оксиранового цикла

гидроксилсодержащими реагентами протекают в кислой, нейтральной и основной среде в присутствии гомогенных (третичные амины, соли четвертичного аммония, гидроксиды металлов, соли карбоновых кислот) [1, 12, 19] и гетерогенных катализаторов (линейные полимеры, содержащие группы четвертичного аммония или активных металлов, анионообменные смолы, металлокомплексные соединения) [8, 27].

Исследования, проведенные для некаталитического взаимодействия оксиранов с карбоновыми кислотами и спиртами показали низкую региоселективность процесса [43, 44, 45]. Так, в реакции 1-хлор-2,3-эпоксипропана с бензойными кислотами [43] наблюдаемое увеличение выхода «аномального» продукта (η_{II}) с повышением кислотных свойств реагента (R в $RC_6H_{4(3)}COOH$ (pK_a) – η_{II} , %): 4-CH₃O (4.49) – 8.8; H (4.18) – 14.9; 4-NO₂ (3.44) – 20.9; 3,5-(NO₂) (2.85) – 29.2 описывается прямолинейной зависимостью с удовлетворительным коэффициентом корреляции (r):

$$\eta_{II} = (62 \pm 4) + (-11 \pm 1) \cdot pK_a \quad (r = 0.984).$$

Предложенный механизм некаталитического раскрытия оксиранового цикла карбоновыми кислотами [46] предполагает образование на первой стадии комплекса кислоты с оксираном, который в зависимости от условий проведения реакции и природы реагентов может существовать как в ионной, так и молекулярной форме (схема 2):

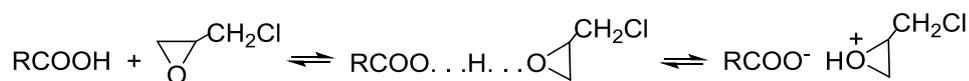


Схема 2

В случае молекулярной формы комплекса наиболее предпочтительной является атака на более стерически доступный α -углеродный атом оксирана (атом C₁) с образованием циклического переходного состояния, приводящего к образованию «нормального» продукта (схема 3).

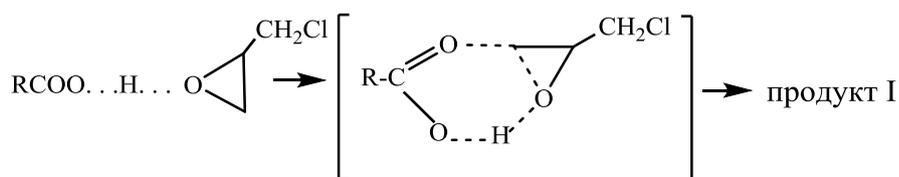


Схема 3

В случае ионной формы комплекса нуклеофильная атака карбоксилат-аниона становится возможной как на α -, так и на β -углеродные атомы оксирана, приводя к образованию «нормального» и «аномального» продуктов. Увеличение кислотных свойств реагента приводит к смещению равновесия (схема 2) в сторону образования ионной формы и, следовательно, к увеличению выхода «аномального» продукта. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае реакции пропиленоксида с метанолом и уксусной кислотой в избытке кислотного реагента, где выход продукта II составляет 27.0 % и 31.5 % соответственно [47, 48]. Некаталитическое взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом, независимо от условий проведения и степени протекания процесса, приводит к образованию «нормального» и «аномального» продуктов в соотношении 4:3 [49]. Вероятно, увеличение кислотных свойств реагента приводит к смещению равновесия между молекулярной и ионной формами в сторону образования последней, что приводит к увеличению «аномального» продукта и, соответственно, уменьшению региоселективности процесса.

Изучение реакционной способности 1-фенокси-2,3-эпоксипропана и 2,3-эпоксипропилбензоата с бензойной и капроновой кислотами в среде хлорбензола показало, что в случае 1-фенокси-2,3-эпоксипропана раскрытие эпоксидного цикла происходит в основном с α -разрывом связи C_1-O и образованием «нормального» продукта. При взаимодействии 2,3-эпоксипропилбензоата образуется в основном продукт «аномального» раскрытия оксиранового цикла, который после завершения реакции медленно изомеризуется в продукт I [44].

Вероятность образования «нормального» и «аномального» продуктов в присутствии сильных кислот (протонных – Бренстеда и апротонных –

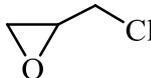
Льюиса) практически одинакова. Так, в случае кислотного катализа (HClO_4 и *m*-толуолсульфокислотой) реакции пропиленоксида с этанолом продукты I и II образуются практически в одинаковых количествах [47]. Вероятно, в молекуле замещенного α -оксида, протонированного кислотой, происходит разрыхление обеих связей C–O (C_1 и C_2), что приводит к протеканию реакции по двум конкурирующим реакционным центрам в рамках механизма нуклеофильного замещения S_N1 и S_N2 . Таким образом, кислотный катализ, особенно в присутствии протонодонорных соединений и в средах с высокой ионизирующей способностью, благоприятствует разрыву связи C_2 –O оксиранового цикла (β -разрыв), то есть увеличивает вероятность протекания реакции по S_N1 механизму.

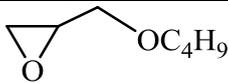
Доминирующее образование «аномального» изомера наблюдается при взаимодействии фенилоксирана и его производных с аренсульфоновыми [50], бензойными кислотами [51] и N-ароиларенсульфонамидами [52]. Введение в бензольное кольцо фенилоксирана сильных электроакцепторных групп (например, двух NO_2 групп) сильно влияет на региоселективность процесса – образуются преимущественно продукты β -раскрытия оксиранового цикла [53, 54]. В случае фенилглицидилового эфира в аналогичных условиях преимущественно образуется продукт «нормального» раскрытия оксиранового цикла [44].

В присутствии катализаторов основной природы для замещенных α -оксидов преимущественно наблюдается разрыв связи C_1 –O с образованием «нормального» продукта. Условия проведения реакции, природа как исходных реагентов, так и катализаторов, их соотношение оказывают различное влияние на выход продуктов «нормального» и «аномального» раскрытия эпоксидного цикла. Так, для реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами выход продукта II мало зависит от природы катализатора (третичный амин, галогенид тетраалкиламмония) и реагента. Однако при переходе от гидроксида к гидрофосфату натрия [42], а затем к хлориду натрия наблюдается незначительное снижение выхода

«аномального» продукта (табл. 1). Следует отметить, что в случае катализа оловоорганическим фосфатным катализатором наблюдается тенденция к увеличению региоселективности реакции с ростом кислотности реагента [55]. Более выраженное влияние природы катализатора на соотношение продуктов I и II наблюдается в реакции бутилглицидилового эфира с 1-бутанолом: в присутствии основного катализатора N,N-диметилбензиламина «аномальный» продукт практически не образуется (табл. 1). Таким образом, наличие кислотного катализатора понижает региоселективность реакции (1), в то время как основные катализаторы способствуют ее увеличению.

Таблица 1. Выход «аномального» продукта (II) в реакции замещенных оксиранов с протонодонорными соединениями в присутствии катализаторов [42, 55, 56].

Катализатор	T, K	R в ROH	Выход продукта II, %
			
NaOH	353	<i>n</i> -PrC(O)	21.9
Et ₄ N ⁺ I ⁻	"	"	18.1
Et ₃ N	"	"	17.1
Na ₂ HPO ₄	"	"	15.1
NaCl	"	"	14.1
NaOH	353	Me ₃ CC(O)	15.3
	363	"	17.5
	373	"	18.3
Et ₄ NI	353	"	18.0
	363	"	17.8
	373	"	18.0
Sn-P (cat) ^a	353	Ac	15
	"	EtC(O)	14

	"	CH ₂ =C(Me)C(O)	14
	"	PhCH=CHC(O)	13
	"	α-нафтил-C(O)	11
			
H ₂ SO ₄	413	<i>n</i> -Bu	22
BF ₃ ·OEt ₂	413	"	15
BnN(Me) ₂	413	"	2
Ti(OBu) ₄	413	"	10

^{a)} Оловоорганический фосфатный катализатор, полученный нагреванием оксида трибутилолова с трибутилфосфатом до 250 °С под уменьшенным давлением [55].

Увеличение кислотных свойств реагента также понижает региоселективность реакции (1). Так, при ацидолизе ЭХГ и фенилглицидилового эфира бензойными и никотиновой кислотами наблюдается уменьшение выхода «нормального» продукта с понижением pK_a реагента (табл. 2).

Таблица 2. Выход «нормального» продукта (I, %) в реакции фенилглицидилового эфира (А) [57] и эпихлоргидрина (Б) [43] с карбоновыми кислотами в присутствии галогенидов тетраалкиламмония

R в RCOOH	pK_a ^{a)}	Катализатор	Выход продукта I, %	
			А	Б
4-НО-C ₆ H ₄	4.57	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	91	-
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4.49	Me ₄ N ⁺ Cl ⁻	-	82.2
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4.37	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	92	-
Ph	4.18	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	95	-
		Me ₄ N ⁺ Cl ⁻	-	80
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	3.44	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	62	-

		$\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	-	74.7
3,5- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	2.85	$\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	-	78.6
	4.73	$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	90	-

^{a)} pK_a – значение константы кислотности определено в водном растворе.

Сопоставление доли выхода продукта I (η_I) от pK_a кислоты показывает наличие прямолинейной зависимости для системы «фенилглицидиловый эфир – бензойная кислота – хлорид тетраметиламмония»:

$$\eta_I = (-0.3 \pm 0.4) + (0.28 \pm 0.09) \cdot pK_a \quad (r = 0.907) \quad (1)$$

для системы «эпихлоргидрин – бензойная кислота – бромид тетрабутиламмония» (без учета 3,5-динитробензойной кислоты)

$$\eta_I = (0.501 \pm 0.006) + (0.071 \pm 0.001) \cdot pK_a \quad (r = 0.999) \quad (2)$$

Более высокая чувствительность региоселективности реакции к смене кислотных свойств реагента наблюдается для фенилглицидилового эфира.

Региоселективность реакции (1) зависит также от строения субстрата (табл. 3). Так, в случае ацидолиза замещенных оксиранов бензойной кислотой в присутствии бромида тетрабутиламмония увеличение объема заместителя в субстрате приводит к повышению выхода «нормального» продукта [57]. Сопоставление доли выхода «нормального» продукта (η_I) от стерического фактора заместителя E_s^0 для хлорметил-, бромметил- и феноксиметилоксирана показывает наличие прямолинейной зависимости:

$$\eta_I = (-0.4 \pm 0.3) - (2.1 \pm 0.5) \cdot E_s^0 \quad (r = 0.969) \quad (3)$$

Заметное влияние на направление атаки протонодонорных реагентов по одному из электрофильных центров оксирана (с разрывом связи $\text{C}_1\text{-O}$ или $\text{C}_2\text{-O}$) оказывает природа заместителя в фенилоксиране. Введение сильного электроноакцепторного заместителя приводит исключительно к α -раскрытию оксиранового цикла с образованием «нормального» продукта. В реакции фенилоксирана с малоновым эфиром [57] наблюдается достаточно высокая

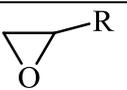
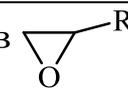
чувствительность региоселективности процесса к природе заместителя в бензольном ядре:

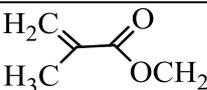
$$\eta_I = (0.31 \pm 0.07) + (0.91 \pm 0.14) \cdot \sigma \quad (r = 0.987) \quad (4)$$

Положительное значение коэффициента чувствительности реакции к параметру σ показывает, что наличие электроноакцепторных заместителей благоприятствует «нормальному» раскрытию оксиранового цикла.

Аналогичные закономерности получены для замещенных арилоксиранов в реакции с аренсульфоновыми кислотами [53]. При взаимодействии арилоксиранов (H, 3-Br, 4-Br) с аренсульфоновыми кислотами образуются продукты β -раскрытия оксиранового цикла – первичные спирты. Введение же сильных электроноакцепторных заместителей в бензольный цикл фенилоксирана (4-Br-3-NO₂, 3,5-(NO₂)₂) приводит к заметному увеличению выхода продуктов α -раскрытия. При этом полученные значения констант скорости образования «нормального» продукта в ~300 раз превышают таковые для «аномального» продукта. Значительное уменьшение скорости β -раскрытия оксиранового цикла объясняется, по-видимому, дестабилизирующим действием электроноакцепторных заместителей на развитие положительного заряда на атоме C₂ оксирана в переходном состоянии. Таким образом, на региоселективность раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами влияют как стерический фактор, так и электронная природа заместителя в субстрате.

Таблица 3. Выход «нормального» продукта (I, %) для каталитической реакции замещенных оксиранов с протонодонорными реагентами [57, 58].

R в 	Выход продукта I, %	$-E_s^0$ [59]	R в 	Выход продукта I, %	σ [60]
 + PhCOOH ^{a)}			 + $\bar{C}H(COOEt)_2$ ^{б)}		
ClCH ₂	75	0.57	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	0	- 0.268

BrCH ₂	86	0.60	Ph	40	0
PhOCH ₂	95	0.66	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	100	0.778
	98				
i-PrOCH ₂	92				

^{a)} Катализатор – бромид тетрабутиламмония

^{b)} Катализатор – ионы Na⁺

Анализ влияния параметров растворителя (полярность, ϵ) на региоселективность раскрытия оксиранового цикла нуклеофильными реагентами (табл. 4) [61] показывает, что чем выше полярность растворителя, тем больше образуется «аномального» продукта. Так, для реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами в присутствии эффективного катализатора – ацетата хрома не наблюдается выраженной зависимости между региоселективностью процесса и диэлектрической константой, а также электрофильными и нуклеофильными свойствами растворителя. Наиболее высокий выход «аномального» продукта получен в случае апротонных диполярных растворителей – ДМФА, диметилацетамида и ДМСО.

Таблица 4. Выход «аномального» продукта (П, %) и константы скорости (к, л/моль·с) реакции карбоновых кислот с эпихлоргидрином в присутствии ацетата хрома в различных растворителях [61]

Растворитель	ϵ [62]	AcOH $pK_a = 4.75$		CH ₂ =CHCO ₂ H $pK_a = 3.26$		CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ H $pK_a = 4.43$	
		П, %	$k \cdot 10^2$, л/моль·с ⁻¹	П, %	$k \cdot 10^2$, л/моль·с ⁻¹	П, %	$k \cdot 10^2$, л/моль·с ⁻¹
1,4-Диоксан	2.2	4.5	7.58±0.09	4.0	1.01±0.20	-	0.10±0.01
Диглим	7.2	4.3	4.01±0.16	2.8	4.67±0.10	3.1	2.31±0.07
Хлорбензол	8.9	10.8	4.24±0.18	4.8	7.05±0.01	5.2	2.83±0.11
Бутанол	17.5	9.6	1.72±0.18	4.1	2.47±0.08	3.5	3.35±0.12
Нитробензол	34.8	10.0	1.44±0.17	5.0	5.40±0.58	4.3	3.51±0.09
Ацетонитрил	36.0	6.5	0.93±0.03	4.3	1.48±0.01	3.0	1.24±0.06

ДМФА	36.7	15.5	0.44±0.02	13.8	0.60±0.01	10.8	0.90±0.01
Диметилацетамид	37.8	16.1	0.74±0.02	11.6	1.18±0.04	13.3	1.32±0.04
ДМСО	46.7	13.0	0.14±0.01	10.0	0.23±0.02	6.1	0.22±0.02
—		8.0	1.51±0.16	7.2	4.02±0.16	3.7	4.55±0.24

Следует отметить, что природа растворителя оказывает достаточно большое влияние на скорость взаимодействия протонодонорных реагентов с оксиранами [63]. Увеличение диэлектрической проницаемости среды в ряду 1,4-диоксан – толуол – хлорбензол – нитробензол приводит к увеличению скорости реакции хлоруксусной кислоты с оксиранами в присутствии гидроксида калия. Подобные зависимости влияния природы растворителя на скорость взаимодействия наблюдались для серии *para*-замещенных фенилглицидиловых эфиров с бензойной кислотой в присутствии третичных аминов и пиридина [64, 65]. Обратные тенденции наблюдаются в реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами в присутствии ацетата хрома (табл. 4). При взаимодействии эпихлоргидрина с уксусной кислотой константа скорости реакции уменьшается с увеличением полярности растворителя, за исключением 1,4-диоксана [61]. Однако для акриловой и метакриловой кислот скорость реакции выше в присутствии растворителей с $\epsilon < 30$.

Сопоставление каталитического влияния ацетатов металлов на региоселективность процесса показывает, что количество «аномального» продукта уменьшается в ряду: $\text{NaOAc} > \text{LiOAc} > \text{KOAc} > \text{Cr(OAc)}_3$ (табл. 5). При этом, в случае ацетатов щелочных металлов выход «аномального» продукта мало зависит от типа катиона. В то же время замена катиона щелочного металла на хром(III) значительно увеличивает региоселективность реакции, что, по-видимому, связано с особенностями строения Cr(OAc)_3 .

Увеличение длины углеводородного радикала кислот приводит к уменьшению выхода продукта «аномального» раскрытия эпоксидного цикла

[66, 67]. Для реакции спиртов с метилоксираном, катализируемой соответствующими алкоголями, также наблюдается понижение выхода продукта II с уменьшением pK_a реагента. Исключением из представленного ряда является фенол, который дает только один изомер, что может быть объяснено стерическими препятствиями при атаке атома C_2 в оксиране большим по размеру фенолят-ионом.

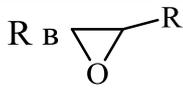
Таблица 5. Выход «аномального» продукта в реакции ЭХГ (А) и фенил-глицидилового эфира (Б) с карбоновыми кислотами в присутствии ацетатов [66, 68] и метилоксирана со спиртами (В) в присутствии алкоголей [47].

Кислота	pK_a [12]	$-E_s^0$ [13]	Катализатор	Выход продукта II, %	
				А	Б
уксусная	4.75	0	AcOLi	14.9	-
			AcONa	15.6	-
			AcOK	14.8	-
			(AcO) ₃ Cr	8.1	12.1
пропионовая	4.87	0.07	(AcO) ₃ Cr	12.7	-
капроновая	4.86	0.40	(AcO) ₃ Cr	6.3	-
энантовая	4.86		(AcO) ₃ Cr	4.0	-
пеларгоновая	4.89		(AcO) ₃ Cr	1.4	-
акриловая	3.26		(AcO) ₃ Cr	7.1	9.0
метакриловая	4.43		(AcO) ₃ Cr	3.9	8.2
В					
MeOH	15.09		MeONa	4.5	
EtOH	15.93	0.07	EtONa	2.9	
<i>n</i> -BuOH	16.1	0.39	<i>n</i> -BuONa	2.2	
<i>i</i> -PrOH	17.1	0.47	<i>i</i> -PrONa	2.6	

PhOH	9.97	1.24	PhONa	0
------	------	------	-------	---

Влияние природы как кислотного реагента, так и субстрата на соотношение «нормального» и «аномального» продуктов наблюдается для реакционной серии «замещенные оксираны – алифатические карбоновые кислоты – ацетат кобальта» (табл. 6).

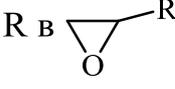
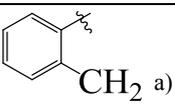
Таблица 6. Выход «аномального» продукта (II, %) в реакции карбоновых кислот с замещенными оксиранами в присутствии ацетата кобальта [69]

	Выход продукта II, %		
	AcOH	CH ₂ =CHCOOH	CH ₂ =C(CH ₃)COOH
Me	14.4	14.4	13.6
ClCH ₂	6.4	3.0	4.6
Et	15.9	14.2	15.0
<i>t</i> -BuCOCH ₂	10.7	5.2	8.3
PhOCH ₂	14.7	9.9	16.4

Региоселективность процесса в большей степени зависит от природы заместителя в оксиране, чем от кислотных свойств реагента. Наиболее высокую региоселективность проявляет эпихлоргидрин. В случае карбоновых кислот более низкая региоселективность наблюдается для уксусной кислоты. Аналогичные данные получены для реакции эпихлоргидрина с уксусной, акриловой и метакриловой кислотами при катализе ацетатом хрома (III) (выход продукта II – 12%, 8.8% и 8.2 % соответственно) [39].

Аналогичные закономерности наблюдаются для реакционных серий «оксиран – спирты – неорганические катализаторы» (табл. 7) [70, 71].

Таблица 7. Выход «нормального» продукта (I, %) в реакции
протонодонорных реагентов с замещенными оксиранами в присутствии
катализаторов

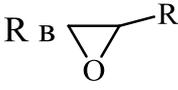
	R' в R'OH					
	Me	Et	Pr	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ac
Катализатор – FeCl ₃ [70]						
Ph	10	4	2	10	12	-
ClCH ₂	65	70	85	75	75	-
<i>i</i> -PrOCH ₂	80	90		91	-	-
PhOCH ₂	95	-	95	95	93	-
CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂	90	96	96	95	75	-
(-CH ₂ -) ₄ ^{a)}	75	80	85	70	63	-
(-CH ₂ -) ₃ ^{a)}	88	-	-	-	-	-
	85	-	-	-	-	-
Катализатор – (NH ₄) ₈ [CeW ₁₀ O ₃₆]·20H ₂ O [71]						
Ph	3	5	7	13	20	42
ClCH ₂	86	89	95	93	97	89
(CH ₃) ₂ CHOCH ₂	97	91	90	86	85	97
PhOCH ₂	95	93	96	88	85	89
CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂	97	89	89	88	85	90
C ₆ H ₁₃	95	94	89	85	82	93

^{a)} Продукт *транс*-раскрытия.

Увеличение стерического фактора как в оксирани, так и в реагенте повышает региоселективность раскрытия оксиранового цикла. Использование металлокомплексных катализаторов обеспечивает высокую региоселективность реакции.

При анализе влияния природы реакционной серии на соотношение «нормального» и «аномального» продуктов установлено [72, 73], что в избытке кислотного реагента региоселективность реакции уменьшается (табл. 8).

Таблица 8. Выход «аномального» продукта (II, %) в реакции оксиранов с карбоновыми кислотами в зависимости от соотношения реагентов [72,73]

	R' в R'COOH	Соотношение оксиран: реагент	Катализатор	II, %
Et ₂ NCH ₂	Me	1:1	-	14.1
		1:2	-	25.2
		1:3	-	25.6
		1:4	-	26.4
MeNHCH ₂	Me	1:1	-	14.4
	Ph	1:1	-	14.1
	3,5-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	1:1	-	17.6
		1:1:0.5 ^{б)}	PhNMe ₂	12.5
		1:1.4:0.5	PhNMe ₂	24.3
		1:3:0.5	PhNMe ₂	24.6
CH ₂ Cl	Me	1:1	ПАС ^{а)}	12.3
		1.5:1	ПАС ^{а)}	15.0
		2:1	ПАС ^{а)}	14.7
		1:1.5	ПАС ^{а)}	12.8

^{а)} ПАС – полиакриловая анионообменная смола.

^{б)} соотношение оксиран : реагент : катализатор

Температура оказывает различное влияние на региоселективность процесса в зависимости от природы катализатора и условий проведения

реакции. Так, при взаимодействии эпихлоргидрина с триметилуксусной кислотой в присутствии NaOH [42] и с уксусной кислотой в присутствии гетерогенного катализатора [55] повышение температуры приводит к уменьшению региоселективности. Однако в присутствии иодида тетраэтиламмония региоселективность реакции эпихлоргидрина с триметилуксусной кислотой не зависит от температуры [42].

Таким образом, анализ представленных экспериментальных данных показывает, что региоселективность реакции раскрытия оксиранового кольца протонодонорными нуклеофилами контролируется как стерическими факторами, так и кислотными свойствами реагента или катализатора (схема 4):

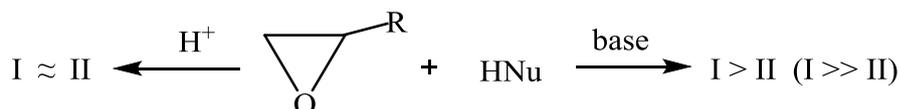


Схема 4

Усиление кислотных свойств реагента (за исключением фенолов) или катализатора уменьшает количество продукта I.

1.2. Кинетические закономерности реакции оксиранов с протонодонорными реагентами в присутствии органических оснований

Реакции раскрытия оксиранового цикла под действием протонодоноров (карбоновые кислоты, спирты, фенолы) имеют важное значение для данного класса соединений (схема 5). Эффективными катализаторами данных процессов являются органические основания, в частности, третичные амины и четвертичные аммониевые соли, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с другими катализаторами молекулярной и ионной природы [15, 74]. Так, третичные амины позволяют снизить температуру синтеза и отверждения эпоксидных смол [75, 76], третичные амины и галогениды тетраалкиламмония обеспечивают высокую региоселективность синтеза β-гидроксипропиловых эфиров [74, 77]. На протекание процессов в данных

системах оказывает влияние ряд факторов: температура, характер реакционной среды, соотношение реагентов, а также структура оксирана, протонодонорного реагента, катализатора.

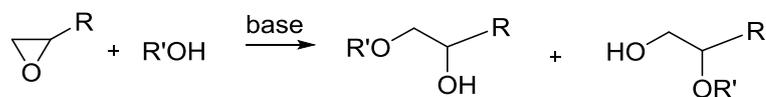


Схема 5

Для изучения механизма раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами в первую очередь необходимо проанализировать результаты кинетических исследований и, прежде всего, оценить порядок реакции.

Исследования, проведенные для некаталитического взаимодействия оксиранов с карбоновыми кислотами, показали зависимость порядка реакции по карбоновой кислоте от соотношения реагентов, природы растворителя. Для реакции уксусной и хлоруксусной кислот с оксидом этилена установлено, что в среде кислоты порядок реакции по протонодонорному реагенту дробный и равен 2.5, в то время как порядок по оксирану равен 1 [78]. На основании полученных экспериментальных данных авторами был предложен тримолекулярный механизм автопротолиза кислоты, в котором образовавшаяся сопряженная кислота вступает во взаимодействие с оксираном, как показано на схеме 6.

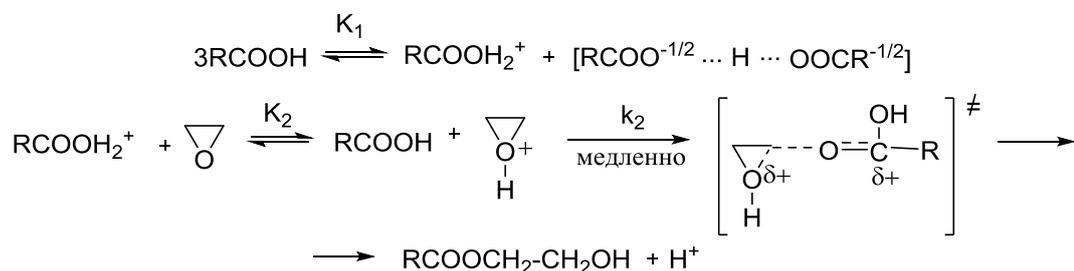


Схема 6

Первый порядок реакции по оксирану и дробный порядок по карбоновой кислоте наблюдается и для реакции оксида пропилена с уксусной кислотой в хлорбензоле, причем его значение зависит от соотношения оксиран (s) – кислота (a) [79]. Так, при стехиометрическом соотношении

реагентов наблюдается второй порядок реакции по уксусной кислоте, при избытке кислоты по отношению к эпоксиду ($a:s = 2:10:1$) порядок реакции по протонодонору увеличивается до 2.6. На основе представленных данных авторами предложен механизм электрофильного содействия раскрытию оксиранового цикла недиссоциированной формой кислоты (схема 7).

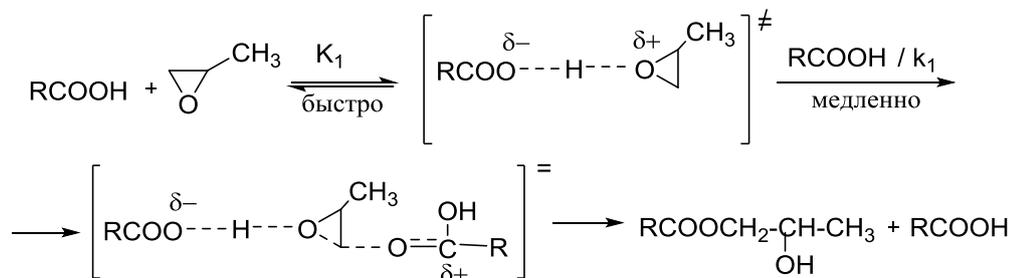
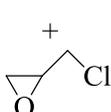
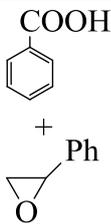
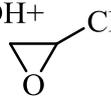
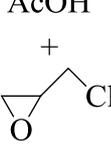
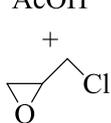
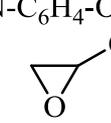
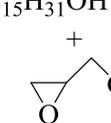
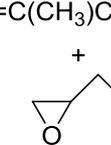
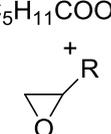


Схема 7

В случае стехиометрического соотношения «оксиран – карбоновая кислота», либо в избытке оксирана наблюдаются частные первые порядки реакции по реагентам [80, 81].

Исследование трехкомпонентной системы «оксиран - протонодонорный нуклеофил – основание» показало, что порядок по эпоксиду первый и не зависит от его строения [15, 34, 36, 82, 83]. Дробный порядок реакции по оксирану, равный 0.5, наблюдался лишь в реакции (схема 5), где протонодонором выступали акриловая, метакриловая кислоты или гетероциклический тиол в растворителе ДМФА или ДМСО [19, 84]. Порядок реакции по кислотному реагенту для различных реакционных серий варьируется от 0 до 1 [25, 36, 45, 85, 86, 87]. В избытке оксирана ($a \ll s$) наблюдается, чаще, нулевой порядок реакции по протонодонорному реагенту – карбоновой кислоте и общий второй порядок реакции (табл. 9).

Таблица 9. Реакционные серии "карбоновая кислота (*a*) –оксиран (*s*) – катализатор (*b*)"; *q* - порядок реакции по кислотному реагенту.

№	Реакционная система	<i>q</i>	Катализатор	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>s</i>	Растворитель
1	AcOH 	0 [88]	$(\text{AcO})_3\text{Cr}$	100 : 1 : 100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
2		0 [89]	Et_4NBr Et_4NCl Bu_4NI	6 : 1 : 2 6 : 1 : 2 10 : 1 : 4	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
3		0 [37]	Et_4NCl Et_4NI	20 : 1 : 100 10 : 1 : 100	CH_3CN
4	$\text{AcOH} +$ 	0 [90]	RPy	40 : 1 : 2500	ЭХГ
5	AcOH 	0 [82]	Et_4NI Et_4NBr Et_4NCl Bu_4NI	40 : 1 : 2500	ЭХГ
6	AcOH 	0 [91]	Bu_4NI	45 : 1 : 2560 44 : 1 : 2300	ЭХГ ЭХГ : ТГФ
7	$4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH} +$ 	0 [90]	RPy	40 : 1 : 2500	ЭХГ
8	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OH}$ 	0 [92]	Purolite A-500	50 : 1 : 100	ЭХГ
9	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 	0 [36]	R_3N	20 : 1 : 100	ЭХГ
10	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ 	0 [25]	R_3N	50 : 1 : 2000	оксиран

Варьирование кислотных свойств реагента и природы катализатора не оказывает существенного влияния на значение порядка реакции. Так, для реакционной серии «замещенные уксусные кислоты – эпихлоргидрин – бромид тетраэтиламмония/триэтиламин», в которой кислотные свойства реагента отличаются более чем на 2 порядка, каталитический ацидолиз имеет нулевой порядок по кислоте [93]. Следует отметить, что в реакции уксусной кислоты с ЭХГ в присутствии ацетата хрома (III) при варьировании концентрации кислоты по отношению к оксирану ($a \leq s$) порядок реакции по кислотному реагенту меняется от нулевого до первого (рис. 1) [88]. Аналогичный характер изменения порядка реакции наблюдается и для реакционной серии «бензойные кислоты – оксид этилена – пиридин» [15].

В избытке протонодонора ($a \gg s$) каталитический ацидолиз имеет первый порядок по кислотному реагенту и общий третий порядок реакции (табл. 10). Для слабых кислот ($pK_a > 8$) наблюдается первый порядок реакции по протонодонору даже в избытке оксирана [90]. В случае фенолиза эпихлоргидрина в присутствии пиридина и тетрапропиламмоний бромида порядок реакции по фенолам зависит от их кислотности: незамещенный фенол и 3-хлорфенол имеют первый порядок, 3-нитрофенол – близкий к нулевому [94].

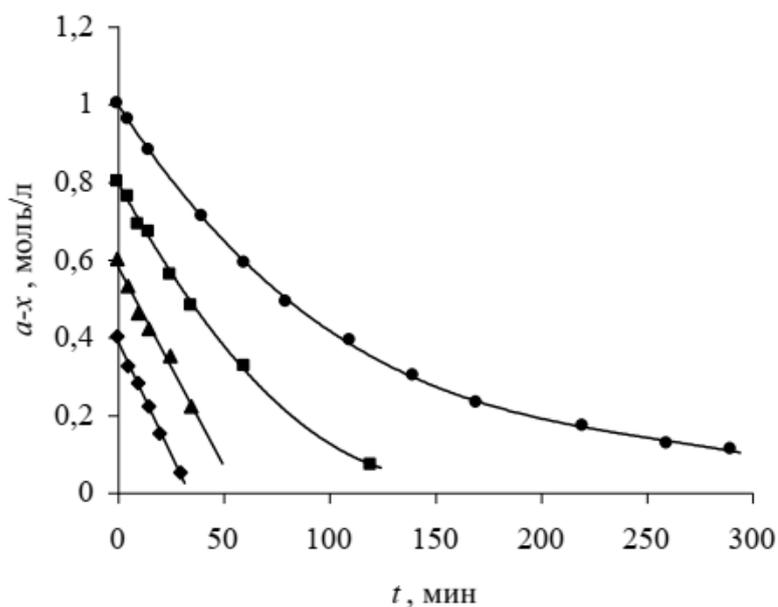
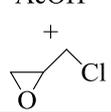
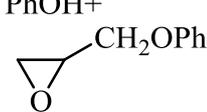
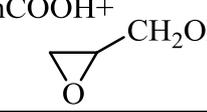
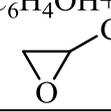
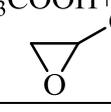


Рис.1. Кинетические кривые реакции уксусной кислоты (0.4÷1.0 моль/л) с ЭХГ (1.0 моль/л) в присутствии ацетата хрома (III) (0.01 моль/л), 80°C.

Таблица 10. Реакционные серии "протонодонор (*a*) – оксиран (*s*) – катализатор (*b*)"; *q* - порядок реакции по кислотному реагенту.

№	Реакционная система	<i>q</i>	Катализатор	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>s</i>	Растворитель
1	$\text{AcOH} +$ 	1 [95]	AcOK	68 : 1 : 68 150 : 1 : 6	AcOH : ЭХГ AcOH
2	$\text{PhOH} +$ 	1 [22]	RR'R''N	12 : 1 : 1	PhOH
3	$\text{PhCOOH} +$ 	1 [96]	RPy	25 : 1 : 25	PhCl
4	$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} +$ 	1 [90]	RPy	40 : 1 : 2500	ЭХГ
5	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ 	1 [79]	CH ₃ COOMe	20 : 1 : 20	PhCl

В работе [45] показано, что на значение порядка реакции по кислоте, кроме соотношения оксиран – протонодонор, оказывает влияние и соотношение протонодонор – катализатор (рис. 2)

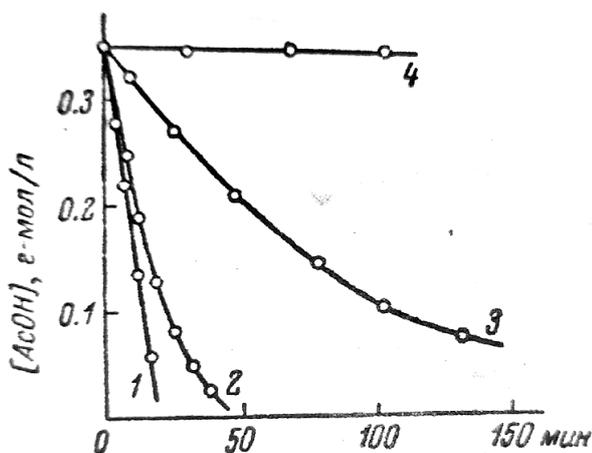


Рис. 2. Влияние концентрации пиридина на скорость и порядок реакции глицидола (2.62 моль/л) с уксусной кислотой (0.35 моль/л) в смеси дихлорэтана и нитробензола (1:1), 80°C.

Наблюдаемая зависимость порядка реакции по кислотному реагенту может быть объяснена как различиями в механизме каталитического взаимодействия в присутствии аминов и галогенидов тетраалкиламмония, так и изменением лимитирующей стадии в рамках единого механизма.

Порядок реакции по катализатору – органическому основанию, в большинстве случаев близок к первому [16, 36, 82, 97]. Исключением являются реакционные серии, где в качестве растворителей используют ДМФА и ДМСО: порядок по катализатору (диметиланилину и триэтиламину) равен 0.5 [19, 84].

На протекание реакции (схема 5) оказывает воздействие электронная (σ^*) или пространственная (E_s^0) структура реагента, а также его кислотность (pK_a). Так, например, реакция фенолоксирана с бензойными кислотами в ацетонитриле в присутствии галогенидов тетраэтиламмония замедляется с повышением кислотных свойств реагента (табл. 11) [98].

Таблица 11. Константы скорости (k) реакций бензойных кислот (RC₆H₄COOH) с фенилоксираном в ацетонитриле в присутствии галогенидов тетраэтиламмония, 323 К.

R	pK _a	σ*	k · 10 ⁵ , л · моль ⁻¹ с ⁻¹	
			Et ₄ NCl	Et ₄ NI
4-OCH ₃	4.49	0.28	2.5±0.3	4.81±0.02
H	4.18	0	2.3±0.1	4.5±0.2
3-Br	3.9	0.37	2.16±0.17	4.1±0.1

Оценка чувствительности реакции к изменению кислотности реагента для данной реакционной серии (табл. 11) проведена по корреляционному уравнению Бренстеда:

$$\lg k = \lg k_0 + \alpha \cdot pK_a \quad (5)$$

Получены невысокие значения параметра α (0.117±0.014 при катализе Et₄NI, 0.108±0.06 при катализе Et₄NCl), что свидетельствует о низкой чувствительности реакции к изменению кислотных свойств реагента. При обработке данных табл. 11 по уравнению Гаммета (6) получено невысокое значение параметра ρ (-0.106±0.002), что также указывает на невысокую чувствительность реакции к изменению донорно-акцепторных свойств заместителя в бензойной кислоте.

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma \quad (6)$$

Для реакционной серии «бензойные кислоты – этиленоксид – пиридин» в среде нитробензола наблюдается иная зависимость: увеличение скорости реакции при увеличении кислотных свойств реагента (табл. 12) [15].

Обработка экспериментальных данных (табл. 12) по уравнению (5) позволило оценить параметр чувствительности реакции к изменению кислотности реагента, значение которого соответствует 0.605±0.009. Для данной реакционной серии наблюдается также более высокая, по сравнению с реакционной серией «бензойные кислоты – фенилоксиран – галогениды

тетраэтиламмония», чувствительность реакции к изменению природы заместителя в бензойной кислоте ($\rho = 0.609 \pm 0.012$).

Таблица 12. Каталитические константы скорости (k_k) реакций бензойных кислот (RC_6H_4COOH) с этиленоксидом в присутствии пиридина в среде нитробензола, 393 К.

R	pK_a	σ	$k_k \cdot 10^4, \text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$
H	4.18	0	0.35
4-Cl	3.99	0.227	0.47
3-Br	3.81	0.37	0.59
3-NO ₂	3.49	0.71	0.92
4-NO ₂	3.43	0.778	1.01

Оценка влияния структуры кислотного реагента в алифатических карбоновых кислотах проведена для реакционной серии «производные уксусной кислоты – эпихлоргидрин – бромид тетраэтиламмония/N,N-диметиланилин» (табл. 13) [99]. Анализ данных табл. 13 показывает, что реакционная способность карбоновых кислот зависит от природы заместителя. При сопоставлении наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}$) с константами заместителей в уксусной кислоте σ^* по уравнению Тафта (7) получен график с двумя выраженными участками: прямолинейный - в случае производных уксусной кислоты с электронодонорными заместителями, нелинейный – для кислот с электроноакцепторными заместителями (рис. 3).

Таблица 13. Наблюдаемые константы скорости ($k_{\text{набл}}$) реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами $RCOOH$ в присутствии тетраэтиламмоний бромида и N,N-диметиланилина, 333 К.

R	σ^* [100]	pK_a [60]	$k_{\text{набл}} \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	
			Et ₄ NBr	PhNMe ₂

<i>t</i> -Bu	-0.300	5.03	51.5 ± 0.9	8.82 ± 0.20
<i>i</i> -Pr	-0.190	4.85	24.5 ± 0.1	6.40 ± 0.03
Pr	-0.115	4.82	19.3 ± 0.4	-
Et	-0.100	4.87	16.4 ± 0.2	5.63 ± 0.14
Me	0	4.75	12.3 ± 0.4	4.20 ± 0.11
PhCH ₂	0.215	4.31	14.9 ± 0.3	5.71 ± 0.09
EtOCH ₂	0.650	3.55	19.0 ± 0.2	6.03 ± 0.05
PhOCH ₂	0.850	3.17	13.3 ± 0.2	8.08 ± 0.05
ClCH ₂	1.05	2.92	13.2 ± 0.3	-
NCCH ₂	1.30	2.47	18.6 ± 0.3	-

$$\lg k_{\text{набл}} = \lg k_0 + \rho^* \cdot \sigma^* \quad (7)$$

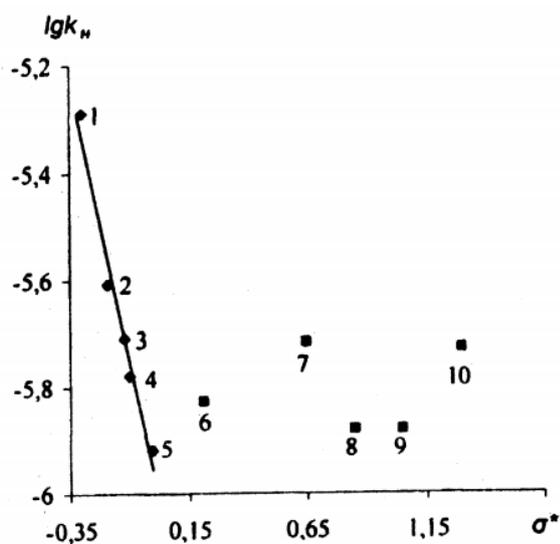


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{набл}}$ от σ^* в реакции RCOOH с ЭХГ в присутствии тетраэтиламмоний бромида при 333К: 1 – *t*-Bu, 2 – *i*-Pr, 3 – Pr, 4 – Et, 5 – Me, 6 – PhCH₂, 7 – EtOCH₂, 8 – PhOCH₂, 9 – ClCH₂, 10 – NCCH₂.

Для прямолинейного участка увеличение кислотных свойств реагента приводит к уменьшению скорости реакции: $\rho^* = -(2.09 \pm 0.22)$. В случае производных уксусной кислоты с электроноакцепторными заместителями не наблюдается корреляции $\lg k_{\text{набл}}$ от σ^* . Подобная зависимость (см. рис. 3) наблюдается при сопоставлении данных табл. 13, рассчитанных по

уравнению (5). Полученные значения параметра α указывают на высокую чувствительность реакции к структуре кислот с электронодонорными заместителями ($\alpha = 2.15$) и низкую к структуре кислот с электроноакцепторными заместителями ($\alpha = 0.044$). Наиболее высокую чувствительность данная реакция проявляет к стерическому фактору заместителя (E_S^0), о чем свидетельствуют высокие значения параметра δ , полученные согласно уравнению (8):

$$\lg k_{\text{набл}} = \lg k_0 + \delta \cdot E_S^0 \quad (8)$$

($\delta = -3.49$ и -4.22 , соответственно, для уксусных кислот с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями).

Для реакционной серии «фенилглицидиловые эфиры – капроновая кислота – тригексилламин» варьирование природы заместителя в оксирановом цикле не оказывает существенного влияния на скорость реакции [25]. Однако варьирование заместителей в эпоксидном цикле алифатических глицидиловых эфиров оказывает влияние на их реакционную способность при взаимодействии с протонодонорами. Так, для реакции акриловой и уксусной кислот с эпихлоргидрином, глицидиловыми эфирами уксусной (ГЭУК) и метакриловой (ГЭМАК) кислот в присутствии ацетата хрома наблюдается тенденция к повышению реакционной способности оксирана с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя и, соответственно, с уменьшением основности оксирана в ряду: ГЭМАК > ГЭУК > ЭХГ [39]. Вместе с тем, данная реакция проявляет низкую чувствительность к изменению структуры эпоксида. Таким образом, в пределах определенной реакционной серии константы скорости реакции имеют низкую чувствительность к изменению как структуры кислоты и ее кислотных свойств, так и к структуре оксирана.

Как отмечалось выше, третичные амины и соли тетраалкиламмония широко применяются как катализаторы реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами. Галогениды тетраалкиламмония, которые являются чрезвычайно слабыми основаниями, проявляют более

высокую каталитическую активность по сравнению с высокоосновными аминами [82, 98, 39, 101]. Влияние природы как катиона, так и аниона соли тетраалкиламмония неоднозначно. Так, для реакции оксида этилена с терефталевой кислотой [89], эпихлоргидрина с сульфонамидами [102], амидами карбоновых кислот [103], 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой [37] в присутствии галогенидов тетраалкиламмония наблюдается увеличение скорости реакции при увеличении радиуса катиона соли ($Me^+ < Et^+ < Bu^+$). В случае реакции эпихлоргидрина с уксусной кислотой природа катиона и галогенид-иона в солях не оказывает заметного влияния на скорость реакции [85]. Каталитическая активность галогенидов тетраалкиламмония для ряда реакционных серий в одном случае растет при увеличении нуклеофильности галогенид-иона ($Cl^- < Br^- < I^-$) [98,103], в другом – уменьшается [39]. В случае реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой природа галогенид-иона в катализаторе не оказывает влияние на скорость реакции [37].

Вместе с тем, реакция (5) значительно более чувствительна к пространственной структуре аминов, чем их основности [82, 97, 104]. Так, замена метильной группы у атома азота третичного амина на этильную группу приводит к снижению их реакционной способности. Дальнейшее увеличение цепи алкильного заместителя у реакционного центра амина практически не оказывает влияния на его каталитическую активность в реакции ацидолиза оксирана.

1.3. Катализ реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами в присутствии третичных аминов и солей тетраалкиламмония

Для объяснения каталитического действия оснований в литературе предложены несколько механизмов реакции (схема 5). Каталитическое

действие аминов объясняют в рамках общесосновного, нуклеофильного катализа и механизма переноса протона ионной парой.

Согласно общесосновному механизму катализа на первой стадии происходит активация амином протонодонорного реагента за счет переноса его протона, приводящая к равновесному образованию молекулярного комплекса (схема 8). Избыток кислотного реагента по сравнению с катализатором в реакционной системе приводит к смещению равновесия вправо [45]. При этом концентрация образующегося комплекса, очевидно, определяется концентрацией катализатора – третичного амина [25], что объясняет нулевой порядок реакции по кислотному реагенту.

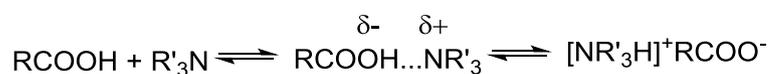


Схема 8

В случае катализа галогенидами тетраалкиламмония [98, 105] происходит взаимодействие соли с кислотным реагентом с образованием сильной минеральной кислоты HX , которая очень быстро взаимодействует с оксираном, что приводит к заметному накоплению карбоксилатов.

Дальнейшее взаимодействие оксирана и комплекса кислоты с третичным амином может проходить либо через стадию образования четырехцентрового циклического переходного комплекса с синхронным переносом электронной плотности (схема 9) [25], либо через стадию образования шестицентрового циклического переходного комплекса [25] (схема 10).

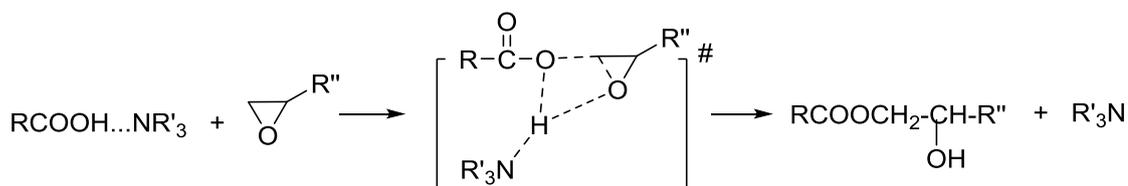


Схема 9

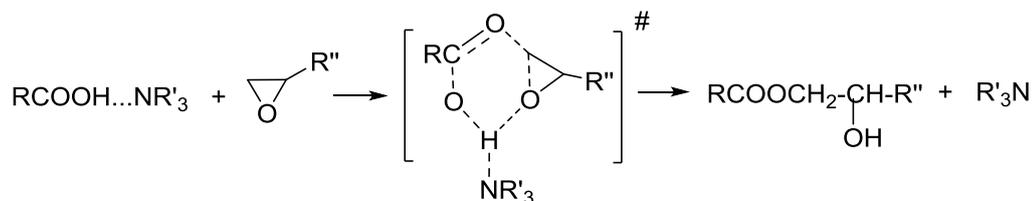


Схема 10

Однако при изучении стереохимии реакции *цис*- и *транс*-2,3-эпоксипропана с уксусной кислотой в присутствии пиридина авторы [45] наблюдали 100%-ное *транс*-раскрытие оксиранового цикла. Данный факт не согласуется с механизмом образования продукта реакции через тримолекулярное переходное состояние, но может объясняться механизмом *транс*-раскрытия оксиранового цикла, исключая образование циклического переходного состояния. Схема 11 удовлетворительно объясняет нулевой порядок реакции по кислотному реагенту:

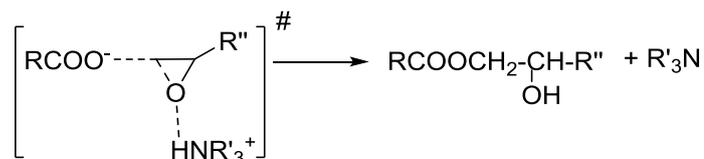


Схема 11

При больших концентрациях кислоты происходит сольватация ионной пары (схема 12) [106], которая далее взаимодействует с оксираном с образованием продукта (схема 13). Схема 12 объясняет первый порядок реакции по кислотному реагенту.

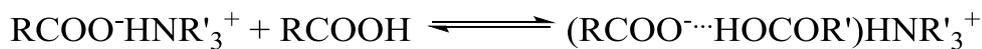


Схема 12

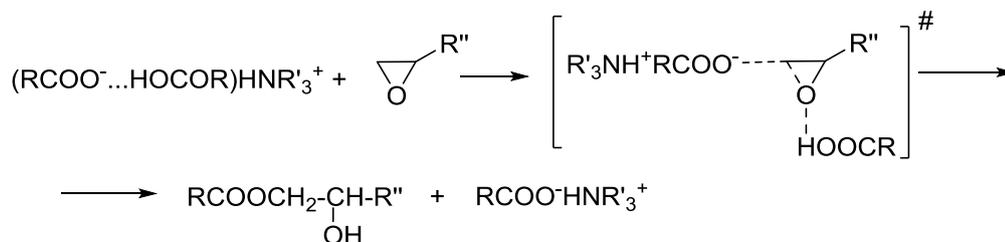


Схема 13

Аналогичный комплекс образуется в случае катализа солями [98,105]:

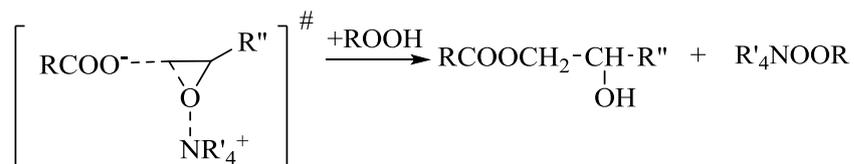


Схема 14

Результаты, указывающие на реализацию основного механизма катализа, были получены методом ИК-спектроскопии Rafizadeh с соавт. [106] для реакции эпоксидной смолы с метакриловой кислотой в присутствии трифенилфосфина, проявляющего схожесть в строении с третичными аминами. В этой системе найденный первый порядок реакции по кислоте авторы работы объясняют образованием водородосвязанного комплекса «кислота - трифенилфосфин». Kucharski и Lubczak наблюдали [19] в ИК-спектре системы «акриловая кислота - N,N-диметиланилин» сигнал при 2500 см^{-1} , соответствующий связи N^+-H , что подтверждает взаимодействие третичного амина и кислоты в реакционной системе. Подтверждением образования ионной пары в результате взаимодействия третичного амина и кислотного реагента в исследуемой системе в дейтерированном ацетоне являются данные, полученные методом ^1H ЯМР-спектроскопии [19]. Сигнал протона карбоксильной группы, который наблюдался в спектре раствора акриловой кислоты при 11.6 м.д., исчез в системе с N,N-диметиланилином и появился новый сигнал при 10.0 м.д.

Однако основной механизм не описывает в полной мере наблюдаемые порядки реакции, не подходит в случае одновременного использования слабых кислот и оснований.

Нуклеофильный механизм катализа предполагает первоначальное взаимодействие основания (третичный амин) с оксираном в присутствии протонодонорного реагента с образованием соли тетраалкиламмония с реакционноспособным карбоксилат-анионом ($[\text{R}''\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}'_3]^+ \text{RCOO}^-$), что повышает нуклеофильность кислотного реагента. Далее карбоксилат-анион реагирует с оксираном в присутствии кислотного реагента с образованием гидринового эфира (схема 15) [107, 108, 109]

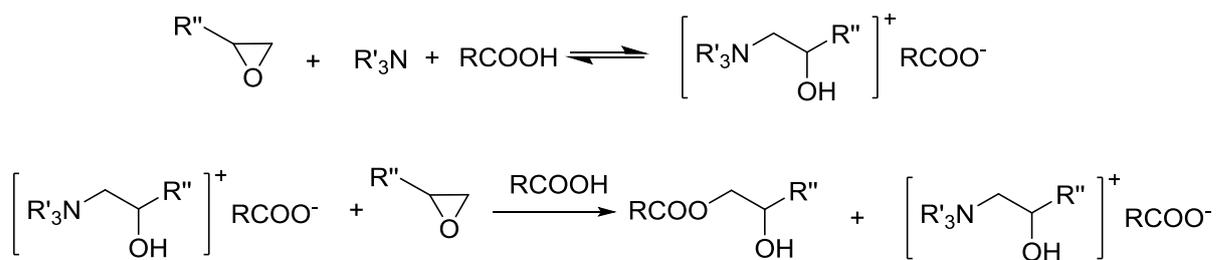


Схема 15

Подтверждением образования четвертичной аммониевой соли является постепенное необратимое расходование N,N-диметиланилина в реакционной системе «эпихлоргидрин – уксусная кислота – N,N-диметиланилин» [97], которое может соответствовать только его участию в реакции кватернизации эпихлоргидрином с образованием $[\text{R}'_3\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]^+\text{RCOO}^-$. В ходе процесса происходит генерирование реакционноспособного аниона протондонорного реагента (RCOO^-), что свидетельствует, в целом, в пользу нуклеофильного механизма катализа.

Для реакций, катализируемых третичными аминами, выход по кислоте всегда меньше, причем тем меньше, чем выше концентрация амина [110], что также может быть объяснено образованием четвертичной аммониевой соли. С целью проверки возможности образования четвертичных аммониевых солей изучена кинетика реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты в присутствии предварительно синтезированных терефталатов β -оксиэтилпиридиния и β -окситриэтиламмония [110]. Показано, что через некоторое время после начала процесса, скорости реакций, катализируемых аминами, становятся равными скоростям реакций при катализе терефталатами соответствующих аммониевых оснований. Таким образом, карбоксилаты четвертичного аммониевого основания являются фактическими катализаторами данного процесса.

В случае катализа галогенидами тетраалкиламмония предложена схема реакции с промежуточным образованием карбоксилата четвертичного аммония в виде ионной пары [37, 111]:

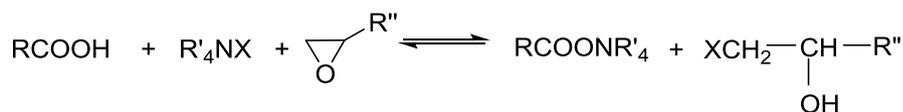


Схема 16

Атака карбоксилата (RCOONR'_4) на молекулу несимметричного оксирана (эпихлоргидрин), не связанную в комплекс с кислотой, осуществляется преимущественно на стерически более доступный α -углеродный атом оксиранового цикла, приводя к образованию «нормального» продукта. Отсутствие влияния силы кислоты на соотношение продуктов I и II является косвенным подтверждением образования ионной пары между кислотой и катализатором – карбоксилата тетраалкиламмония.

Существенным недостатком схемы нуклеофильного катализа является предположение об одновременном взаимодействии трех молекул, что является энергетически невыгодным и стерически маловероятным. Нуклеофильный катализ также объясняет лишь первый порядок реакции по кислотному реагенту, что не согласуется с экспериментальными данными относительно нулевого порядка реакции по протонодонору.

Еще одним вариантом механизма каталитического раскрытия оксиранового цикла, предложенным в литературе [93, 112], является механизм переноса протона ионной парой. Как и в случае рассмотренных выше основного и нуклеофильного механизмов, сначала образуются карбоксилаты четвертичного аммониевого основания (схема 17).



Схема 17

При катализе аминами карбоксилаты образуются в результате его атаки на комплекс оксиран – кислота (схема 18) или же в результате атаки амина на оксиран с образованием цвиттер-иона (ЦИ), который далее взаимодействует с кислотой с образованием ионной пары катализатора (ИП) (схема 19).

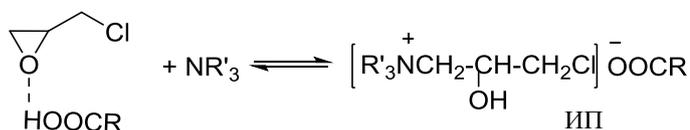


Схема 18

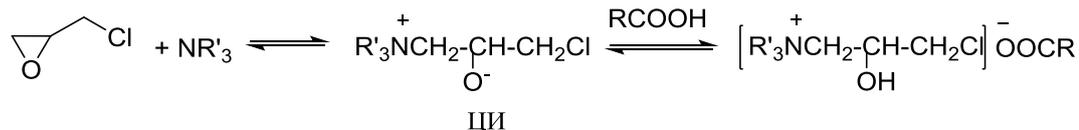


Схема 19

Далее образование продукта реакции проходит аналогично:

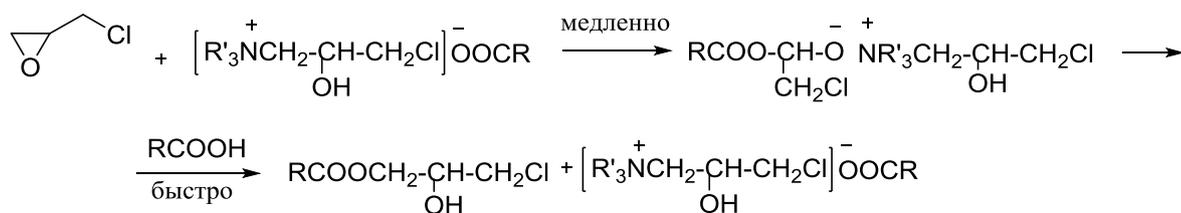


Схема 20

Основной проблемой определения механизма реакции ацидолиза оксиранов в присутствии третичных аминов и галогенидов тетраалкиламмония является сложность экспериментального исследования состояния катализатора в реакционной системе. Рассмотренные механизмы катализа объединяет, несмотря на их принципиальное отличие, образование *in situ* третичных/четвертичных карбоксилатов аммония, которые далее вступают в реакцию с оксираном и карбоновой кислотой, приводя к образованию продукта реакции. Следовательно, образующиеся карбоксилаты аммония имеют сходную природу и поведение, что усложняет интерпретацию кинетических данных.

* * *

Таким образом, проведенный анализ литературы показал, что кинетические закономерности и региоселективность раскрытия оксиранового цикла протонодорными нуклеофилами зависят от соотношения субстрат : реагент, природы и структуры катализатора. Неоднозначными являются данные о порядках реакции по реагентам, влиянии природы протонодонорного реагента, оксирана и катализатора на скорость и региоселективность раскрытия эпиксидного цикла.

В обсуждаемых концепциях механизмов реакции по-разному трактуется роль кислот и оснований в процессе нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла. Общеосновный механизм не описывает в полной мере наблюдаемые порядки реакции, не подходит в случае одновременного использования слабых кислот и оснований. Существенным недостатком механизма нуклеофильного катализа является предположение об одновременном взаимодействии трех молекул, отвечающих только первому порядку по реагенту, что не согласуется с экспериментальными данными. Механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой согласуется с имеющимися экспериментальными данными, предусматривает возможность атаки нуклеофила на неактивированный или активированный оксиран с образованием карбоксилата тетраалкиламмония, который далее по этим же параллельным путям превращается в продукт реакции.

Исходя из этого, основными направления исследования выбрано исследование кинетических закономерностей и региоселективности раскрытия цикла хлорметилоксирана бензойными кислотами в присутствии третичных аминов и солей тетраалкиламмония, изучение поведения катализатора в ходе реакции, детализация механизма катализа на основе результатов эксперимента.

2 Ацидолиз хлорметилоксирана в присутствии солей тетраалкиламмония и третичных аминов

2.1 Региоселективность ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии органических оснований

Раскрытие цикла асимметричных оксиранов (схема 21), содержащих два электрофильных реакционных центра (C_1 и C_2), протонодонорными реагентами (NuH) в присутствии органических оснований (B) протекает, как отмечалось ранее, по двум параллельным направлениям с образованием изомерных хлоргидриновых эфиров – продуктов «аномального» (*a-P*) и «нормального» (*n-P*) раскрытия цикла, последний из которых способен к дальнейшей циклизации с образованием глицидиловых эфиров – мономеров эпоксидных смол [4].

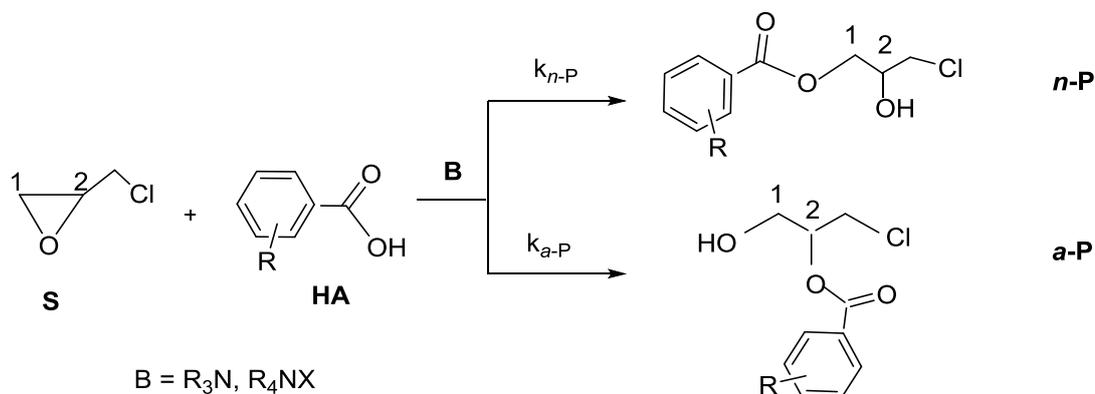


Схема 21

Соотношение продуктов *a-P* и *n-P* зависит от структуры реагентов, катализатора, условий проведения реакции (природа растворителя, температура). Для реакции ацидолиза эпихлоргидрина, проведенной в присутствии катализаторов основной природы, доминирующим является продукт «нормального» раскрытия цикла [42, 43]. Контроль региоселективности реакции и ее прогнозирование является актуальной как научной, так и практической задачей. Изучение влияния строения катализаторов и протонодонорных реагентов – карбоновых кислот на

региоселективность процесса проведено для реакции ЭХГ с бензойными кислотами RC_6H_4COOH ($R = H, 3-NO_2, 2-NO_2$), кислотность которых варьировалась в достаточно широких пределах ($pK_a = 2.17 - 4.49$). В качестве катализаторов (В) выбраны третичные амины, различия в основности которых достигали 5 порядков, а также соли тетраалкиламмония, основность анионов которых варьировалась в интервале более, чем 10 порядков. Реакцию проводили при температуре $60.0 \pm 0.1^\circ C$ в условиях, описанных в Кинетической методике I: $C_{PhCOOH}^0 = 0.3$ моль/л, $C_{kat}^0 = 0.005$ моль/л в избытке ЭХГ ($C_{ЭХГ}^0 \sim 12$ моль/л), моделирующей промышленный процесс получения глицидиловых эфиров карбоновых кислот. Время завершения реакции оценивали по расходу бензойных кислот. Соотношение *a*-P и *n*-P хлоргидриновых эфиров в выделенном продукте определяли методом 1H -ЯМР спектроскопии сопоставлением интегральных интенсивностей метинового протона СН «аномального» продукта и метиленовых протонов группы CH_2Cl , а также ароматических протонов бензойных кислот обоих продуктов.

Данные спектров 1H ЯМР, δ , м.д.: «нормальный» продукт ((3-хлор-2-гидроксипропил)бензоат, *n*-P) – 3.65 (d, 2H, $ClCH_2$), 4.05 (m, 1H, CH), 4.45 (m, 2H, CH_2), 7.3-8.0 (m, 5H, C_6H_5); «аномальный» продукт ((2-хлор-1-гидроксиметилэтил)бензоат, *a*-P) – 3.75 (d, 2H, $ClCH_2$), 5.15 (m, 1H, CH), 3.90 (m, 2H, CH_2), 7.4-8.0 (m, 5H, C_6H_5); «нормальный» продукт ((3-хлор-2-гидроксипропил)-3-нитробензоат, *n*-P) – 3.62 (d, 2H, $ClCH_2$), 4.05 (m, 1H, CH), 4.38 (d, 2H, CH_2), 7.3-8.0 (m, 5H, C_6H_4); «аномальный» продукт ((2-хлор-1-гидроксиметилэтил)-3-нитробензоат, *a*-P) – 3.73 (d, 2H, $ClCH_2$), 5.08 (m, 1H, CH), 3.87 (m, 2H, CH_2), 7.3-8.0 (m, 5H, C_6H_4).

Согласно экспериментальным данным (табл.14), выход «аномального» продукта варьируется от 2 до 26.2%. Повышение кислотных свойств бензойных кислот приводит к снижению региоселективности реакции как при катализе третичными аминами, так и солями. В присутствии третичных аминов (как высокоосновного триэтиламина, так и низкоосновного N,N -

диметиланилина) взаимодействие бензойных кислот с ЭХГ по сравнению с солями тетраалкиламмония протекает более региоселективно.

Таблица 14. Количество (%) продукта "аномального" присоединения (*a*-P) в реакции ЭХГ с бензойными кислотами (*a*, моль/л).

R в RC ₆ H ₄ (3)COOH	p <i>K_a</i>	T, °C	<i>a</i> , моль/л	Катализатор	Выход продукта <i>a</i> -P, %
4-CH ₃ O	4.49	80	0.401 ^{a)}	Me ₄ NCl	17.8
H	4.18	60	0.300	Et ₄ NBr, <i>n</i> = 5.79 ^{б)} , p <i>K_a</i> = -9.0 <i>r</i> ⁻ = 1.96 ^{в)}	24.8
		80	1.25 ^{a)}	Me ₄ NCl, <i>n</i> = 4.37 ^{б)} , p <i>K_a</i> = -6.3 <i>r</i> ⁻ = 1.81	20.0
		60	0.289	Et ₄ NOOCPh, <i>n</i> = 2.5 ^{б)} , p <i>K_a</i> = 4.18	14.0
		60	0.297	Et ₄ NNO ₃ <i>n</i> = 1.5 ^{б)} , <i>r</i> ⁻ = 1.65	13.5
		60	0.304	Et ₃ N, <i>n</i> = 4.09 ^{г)} , p <i>K_a</i> = 10.87	10.9
		60	0.295	PhNMe ₂ , p <i>K_a</i> = 5.15	2
3-NO ₂	3.49	60	0.297	Et ₄ NBr	26.2
		60	0.297	PhNMe ₂	19.4
4-NO ₂	3.44	80	0.247 ^{a)}	Me ₄ NCl	25.3
3,5-NO ₂	2.85	80	0.393 ^{a)}	Me ₄ NCl	21.4
2-NO ₂	2.17	60	0.300	Et ₄ NBr	24.4
		60	0.300	PhNMe ₂	18.0

^{a)} Данные из работы [43].

^{б)} Нуклеофильные константы *n* для аниона X⁻ соли R₄NX по данным Пирсона [113].

^{в)} Радиус галогенид-иона соли R₄NX *r*⁻, Å [114].

^{г)} Константа нуклеофильности *n* [115].

При катализе солями тетраалкиламмония количество образующегося изомера (*a*-P) в меньшей степени зависит от кислотности протонодонорного реагента и повышается с увеличением нуклеофильности аниона соли, что описывается корреляционным уравнением: $\lg\eta_{a-P} = \lg\eta_{a-P}^0 + s \cdot n$, где η_{a-P} и η_{a-P}^0 – выход «аномального» продукта реакции в зависимости от нуклеофильности данного катализатора В и стандартного В⁰, *n* и *s* – постоянные, характеризующие нуклеофильность катализатора В и чувствительность реакции к изменению нуклеофильности В:

$$\lg\eta_{a-P} = (1.01 \pm 0.03) + (0.065 \pm 0.007) \cdot n \quad (9)$$

(*r* = 0.987, SD = 0.02545), где SD – стандартное отклонение

Следует отметить, что чувствительность реакции к изменению параметра нуклеофильности (*n*) невелика. Сопоставление выхода «аномального» продукта с радиусами анионов солей тетраалкиламмония показывает, что увеличение радиуса последних приводит к снижению региоселективности реакции:

$$\lg\eta_{a-P} = (0.26 \pm 0.08) + (0.85 \pm 0.12) \cdot r^- \quad (10)$$

(*r* = 0.988, SD = 0.02805)

Подобное влияние радиуса аниона, очевидно, связано с возрастанием вероятности атаки анионом соли на оба атома углерода оксиранового цикла.

Для объяснения влияния строения бензойных кислот и катализаторов на региоселективность процесса следует проанализировать механизм нуклеофильного раскрытия цикла оксирана. Каталитическое действие третичных аминов и солей тетраалкиламмония предполагает [116] первоначальную атаку амина или аниона соли (В) на оксиран согласно схеме 22.

С учетом возможных переходных состояний ПС1-ПС4, увеличение объема В приводит к повышению вкладов ПС3 и ПС4, что приводит к увеличению выхода «аномального» продукта реакции.

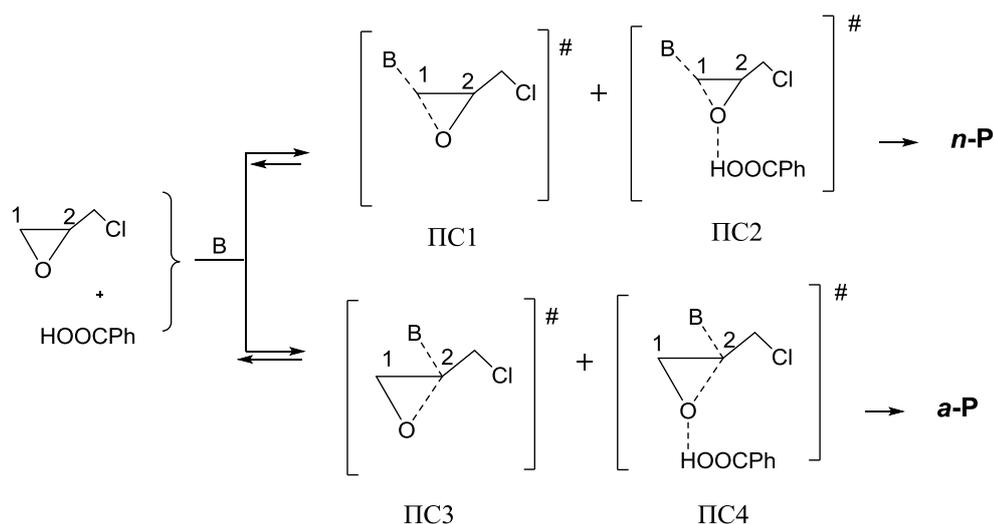


Схема 22

Как отмечалось в разделе 1.1, в нейтральных и основных средах реализуются механизмы S_N2 или «пограничный» S_N2 с возможностью атаки как на первичный (C_1), так и на вторичный (C_2) атомы углерода. Поэтому, одновременное образование двух изомерных хлоргидриновых эфиров (*n*-P и *a*-P) через ПС1–ПС4 соответствует механизму S_N2 с вкладом «пограничного» S_N2 механизма.

Образование продукта *n*-P проходит через переходное состояние ПС1 и ПС2 с атакой на первичный (C_1) атом углерода, что является следствием протекания реакции по S_N2 механизму, в то время как образование смеси продуктов *n*-P и *a*-P происходит в случае реализации «пограничного» S_N2 с возможностью атаки как на первичный (C_1) (ПС1, ПС2), так и на вторичный (C_2) (ПС3, ПС4) атомы углерода. Объяснение особенности данной реакции в соответствии с моделью Паркера и Айзекса [77], возможно с помощью «пограничного» S_N2 механизма: в переходном состоянии атакующий реагент удален более, чем обычно от места атаки и ход реакции обеспечивается в большей мере передачей электронов от атома углерода к атому кислорода, чем взаимодействием углеродного атома с атакующим реагентом.

В изучаемой реакции (схема 21) в системе присутствуют как кислота (гидроксилсодержащий реагент), так и основание – амины и их соли. С учетом возможных моделей реализации нуклеофильного замещения в

оксирановом цикле эпихлоргидрина и результатов региоселективности реакции (табл.14), S_N2 механизм с вкладом «пограничного» S_N2 механизма наиболее соответствует исследуемому взаимодействию.

2.2 Формальная кинетика реакции ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии третичных аминов и четвертичных аммониевых солей

Порядок реакции (как общий, так и частные) является одним из важных параметров, зависящим от механизма реакции. Анализ литературных данных [19, 88, 95] показывает, что порядок ацидолиза оксирана зависит от кислотности реагента (a , моль/л), его соотношения с оксираном (s , моль/л), а также степени его самоассоциации и ассоциации с оксираном и катализатором основной природы [117, 118]. Для большинства реакционных серий порядок реакции по оксирану первый независимо от его строения [15, 36, 84]. В то время как порядок реакции по протонодонорному реагенту – карбоновой кислоте – варьируется от 0 до 1 в зависимости от природы реагента, катализатора, растворителя и состава реакционной смеси: в условиях избытка оксирана ($a \ll s$) порядок равен 0, в избытке реагента ($a \gg s$) 1. Так, реакции уксусной и тетрагидрофталевой кислот в избытке хлорметилоксирана в присутствии четвертичных аммониевых солей, этиленоксида с бензойными кислотами в присутствии N,N -диметилциклогексиламина, пиридина, три-*n*-бутиламина в нитробензоле или бутаноле-1 имеют нулевой порядок по протонодонорному реагенту [84, 115, 116, 119]. Для реакции фенилглицидилового эфира с бензойной и уксусной кислотами в присутствии N,N -диметиланилина порядок реакции по кислоте первый [77,95].

При взаимодействии глицидола (2.62 моль/л) с уксусной кислотой, начальная концентрация которой варьировалась в пределах 0.3÷1.8 моль/л,

нулевой порядок реакции по кислоте наблюдается только при низких начальных концентрациях и возрастает с ее увеличением [25].

Кроме соотношения протонодонор – оксидан на порядок реакции по кислотному реагенту оказывает влияние соотношение протонодонор – катализатор (b , моль/л). Увеличение концентрации катализатора до значений, соизмеримых с концентрацией кислоты ($a \approx b$) приводит к уменьшению порядка реакции по кислотному реагенту до 0 [120].

Согласно анализу литературных данных, как общий порядок реакции (схема 21), так и частные порядки реакции, являются в определенной степени функциями реакционной системы. Поэтому одной из первоочередных задач исследования является установление кинетического уравнения реакции (схема 21).

Для установления порядка реакции, представленной на схеме 21, проведена серия опытов для различных начальных концентраций кислоты в присутствии бромида тетраэтиламмония и N,N -диметиланилина при 30, 40 и 60 °С. В качестве кислотного реагента выбраны ароматические кислоты RC_6H_4COOH , где $R = H, 3-OCH_3, 3-NO_2$. Чтобы не усложнять кинетическую картину реакции за счет участия различных ассоциатов карбоновых кислот [121], исследования проведены в достаточно разбавленных растворах (0.01÷0.6 моль/л), в которых ЭХГ является и реагентом, и растворителем. На основе экспериментальных данных, полученных по Кинетической методике I (расход протонодонорного реагента, см. экспериментальную часть), построены зависимости в координатах ($a-x$) от t , которые имеют вид прямых ($r \geq 0.95$) до степени конверсии кислоты 60-70% (рис.4), что указывает на нулевой порядок реакции по кислотному реагенту.

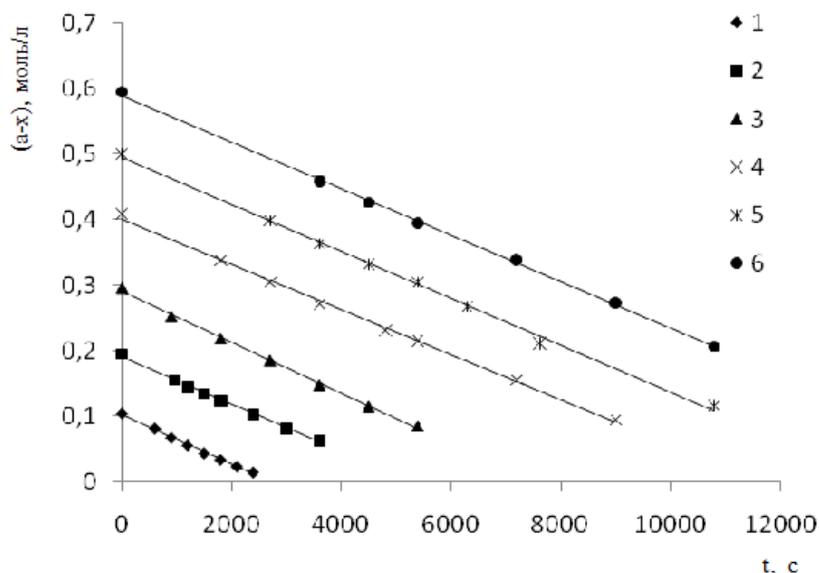


Рис 4. Кинетические кривые расщедования бензойной кислоты ($a-x$, моль/л) в реакции ацидолиза ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии бромида тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л) при $60\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – 0.103, 2 – 0.195, 3 – 0.297, 4 – 0.408, 5 – 0.500, 6 – 0.594.

Расчет наблюдаемых констант скорости ($k_{наб}$) с учетом нулевого порядка реакции по кислоте по уравнению (56) (см. экспериментальную часть) для разных концентраций реагента показал, что при низких концентрациях наблюдаемые константы скорости зависят от ее концентрации (табл. 15).

Таблица 15. Наблюдаемые ($k_{наб}$) константы скорости реакции бензойных кислот (a , моль/л) с ЭХГ ($s \sim 12.3$ моль/л) в присутствии оснований (В) ($b = 0.005$ моль/л) при разных начальных концентрациях кислот

В (b , моль / л)	Т, $^\circ\text{C}$	a , моль / л	$k_{наб} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_{ср} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
3- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$				
PhNMe ₂	30	0.0546	0.281±0.020	-
		0.0996	0.420±0.018	
		0.200	0.783±0.020	
		0.301	0.960±0.007	1.00±0.01

		0.371	1.04±0.02	
	60	0.0502	0.327±0.020	-
		0.0957	0.523±0.034	
		0.206	0.906±0.059	
		0.300	1.11±0.10	1.12±0.09
		0.390	1.13±0.08	
Et ₄ NBr	30	0.0706	0.187±0.003	0.187±0.003
		0.0992	0.194±0.008	
		0.194	0.180±0.003	
		0.301	0.186±0.004	
		0.381	0.190±0.005	
	60	0.0792	2.32±0.12	2.73±0.27
		0.0992	2.93±0.30	
		0.194	2.68±0.18	
		0.301	2.70±0.12	
		0.381	3.02±0.25	
PhCOOH				
PhNMe ₂	30	0.0458	0.0302±0.0008	-
		0.104	0.0528±0.0007	
		0.193	0.0765±0.0008	
		0.293	0.105±0.008	0.109±0.009
		0.402	0.113±0.003	
	60	0.0547	0.341±0.016	-
		0.103	0.434±0.043	
		0.200	0.865±0.039	
		0.303	1.23±0.11	1.24±0.07
		0.400	1.25±0.05	
Et ₄ NBr	30	0.0144	0.266±0.034	
		0.0288	0.236±0.007	
		0.0493	0.241±0.009	
		0.0734	0.232±0.047	

		0.096	0.185±0.010	0.195±0.036	
		0.1489	0.174±0.053		
		0.1785	0.209±0.010		
		0.2902	0.210±0.07		
	40	0.0129	1.20±0.16	0.526±0.013	
		0.0247	1.01±0.25		
		0.0512	1.12±0.19		
		0.0711	0.573±0.043		
		0.170	0.541±0.015		
		0.380	0.524±0.010		
		0.480	0.514±0.014		
	60	0.103	3.28±0.04	3.20±0.05	
		0.195	3.33±0.06		
		0.297	3.38±0.05		
		0.408	3.03±0.05		
		0.500	3.10±0.03		
		0.594	3.09±0.07		
	3-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH				
	PhNMe ₂	30	0.094	0.0758±0.0015	0.13±0.02
0.199			0.112±0.010		
0.295			0.148±0.003		
60		0.060	0.892 ± 0.010	1.72±0.02	
		0.107	0.989 ± 0.007		
		0.189	1.63 ± 0.02		
		0.297	1.80 ± 0.02		
Et ₄ NBr	30	0.016	0.344±0.012		
		0.0176	0.225±0.012		
		0.0252	0.196±0.009		
		0.048	0.203±0.029		
Et ₄ NBr	30	0.0609	0.175±0.001	0.177±0.004	

		0.080	0.185±0.001	
		0.1157	0.170±0.010	
	40	0.016	1.01±0.16	0.450±0.023
		0.0252	0.821±0.051	
		0.045	0.592±0.033	
		0.144	0.422±0.019	
		0.300	0.453±0.029	
		0.470	0.475±0.022	
		60	0.095	
	0.197		2.61±0.03	
	0.297		2.90±0.04	
	0.386		2.78±0.04	

При катализе бромидом тетраэтиламмония концентрационный интервал следует разбить на два участка: при низких концентрациях (0.01÷0.07 моль/л) порядок реакции несколько больше нуля и наблюдаемые константы скорости понижаются, но при концентрации выше 0.07 моль/л устанавливается нулевой порядок реакции по кислоте и наблюдаемые константы скорости меняются в пределах ошибки. В случае катализа N,N-диметиланилином нулевой порядок реакции по кислоте устанавливается при более высокой ее концентрации (~0.1 моль/л), при этом ниже этой концентрации наблюдаемые константы повышаются, а затем при установлении нулевого порядка становятся постоянными. Следует отметить, что область установления нулевого порядка практически не зависит от температуры и природы реагента (табл. 16).

Подобная зависимость наблюдаемых констант скорости реакции от исходной концентрации кислоты характерна для сложных реакций, что связано с механизмом катализа реакции.

Так как порядок реакции по кислотному реагенту при начальных концентрациях > 0.07 моль/л равен нулю, а при начальных концентрациях

< 0.07 моль/л - больше нуля, то дальнейшие исследования по влиянию структуры реагента, катализатора, температуры проведены для концентрации кислоты $C_{\text{PhCOOH}}^0 = 0.3$ моль/л, при которой устанавливается постоянство констант при разных температурах для разных кислот и катализаторов.

Таблица 16. Порядок по кислоте (q) для реакции бензойных кислот (a , моль/л) с ЭХГ ($s \sim 12.3$ моль/л) в присутствии оснований.

Реагент	T, °C	a , моль/л	q	T, °C	a , моль/л	q
3-CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	Et ₄ NBr (0.005 моль/л)			PhNMe ₂ (0.005 моль/л)		
	30	0.08÷0.4	0	30	0.05÷0.2	> 0
					0.2÷0.4	0
	60	0.08÷0.4	0	60	0.05÷0.2	> 0
					0.2÷0.4	0
	PhCOOH	30	0.01÷0.07	> 0	30	0.05÷0.2
0.07÷0.30			0	0.2÷0.4		0
40		0.01÷0.07	> 0	60	0.05÷0.2	> 0
		0.07÷0.6	0		0.2÷0.4	0
60		0.1÷0.6	0			
3-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH		30	0.01÷0.05	> 0	30	< 0.1
	0.05÷0.3		0	0.2÷0.3		0
	40	0.01÷0.07	> 0	60	0.06÷0.1	> 0
		0.07÷0.6	0		0.1÷0.3	0
	60	0,06÷0,4	0			

Кинетические кривые расходования бензойных кислот в реакции с ЭХГ в присутствии солей тетраалкиламмония и третичных аминов ($b = 0.005 \div 0.00125$ моль/л) являются линейными в координатах ($a-x$) от t в температурном интервале $30 \div 70$ °C. Так, для ацидолиза ЭХГ в присутствии солей тетраэтиламмония, N,N-диметиланилина и триэтиламина зависимость изменения концентрации бензойной кислоты (рис. 5) и замещенных

бензойных кислот (рис. 6) от времени является прямолинейной, что указывает на нулевой порядок реакции по кислотному реагенту.

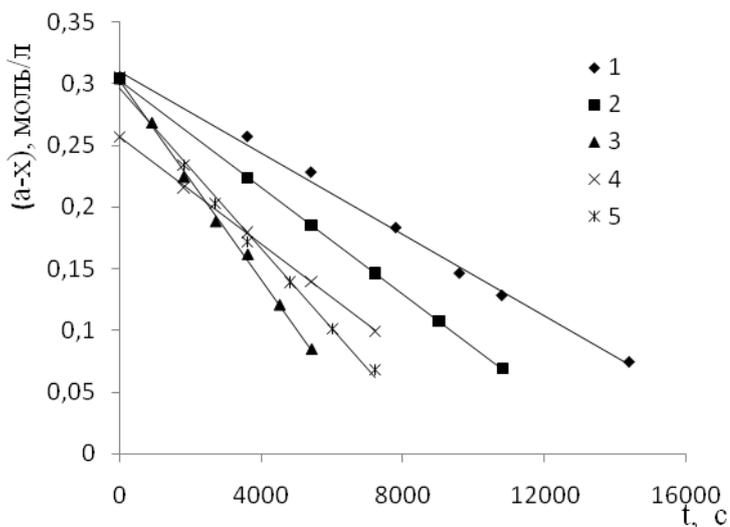


Рис 5. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты ($a-x$, моль/л) в реакции ацидолиза ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии основания ($b = 0.005$ моль/л) при $60\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – N,N-диметиланилин, 2 – триэтиламин, 3 – Et_4NI , 4 – Et_4NNO_3 , 5 – Et_4NCl .

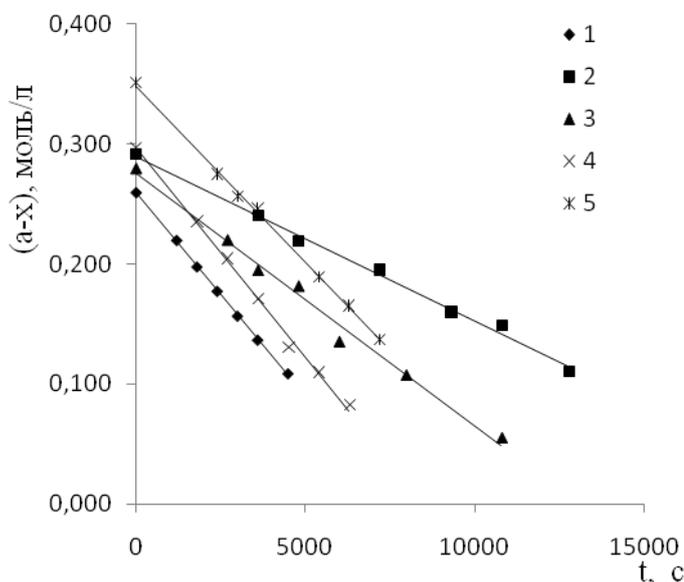


Рис 6. Кинетические кривые расходования бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a-x$, моль/л) в реакции с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии основания ($b = 0.005$ моль/л): 1 – R = 2- NO_2 , B = N,N-диметиланилин, 2 – R = 2- CH_3 , B = N,N-диметиланилин, 3 – R = 2-Br, B = N,N-диметиланилин, 4 – R = 3- CH_3 , B = Et_4NBr , 5 – R = H, B = Et_4NOOCPh .

В случае катализа низкоосновными N,N-диметиланилинами с $pK_a < 4$ получены выпуклые ниспадающие кинетические кривые, которые спрямляются после $\sim 20\%$ конверсии кислотного реагента (рис. 7). Нулевой порядок реакции по кислоте устанавливается на прямолинейном участке.

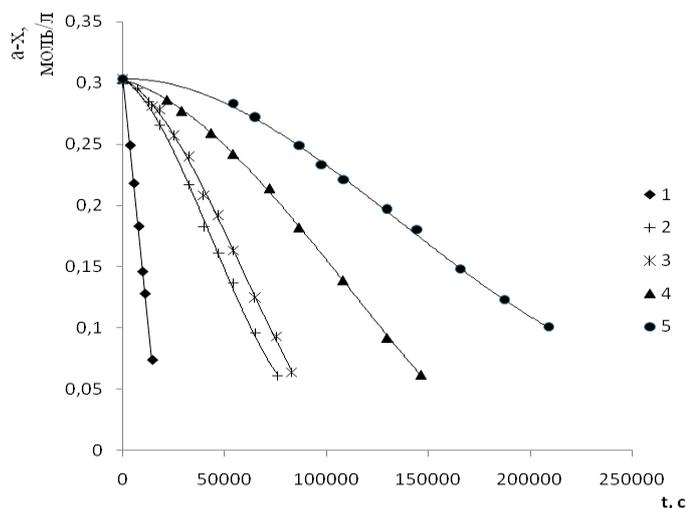


Рис. 7. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты (0.300 моль/л) с ЭХГ (~ 12.3 моль/л) в присутствии катализатора $R'C_6H_4NMe_2$ (0.005 моль/л) при $60^\circ C$: 1 – $R' = H$, 2 – $R' = 3-NO_2$, 3 – $R' = 4-CHO$,
4 – $R' = 4-CN$, 5 – $R' = 4-NO_2$.

Нулевой порядок реакции по кислотному реагенту подтвержден, кроме графического метода, методом Вант-Гоффа и методом постоянства констант скорости (табл. 17, 18 и табл. 1-11 в Приложении): наблюдаемые константы скорости, рассчитанные по уравнению первого порядка (нулевой порядок реакции по кислоте и первый по субстрату), остаются постоянными до глубоких степеней конверсии карбоновой кислоты (65-70%).

Порядок реакции по катализатору определен по уравнению (58) (см. экспериментальную часть) при сопоставлении наблюдаемых констант скорости реакции с соответствующими концентрациями катализатора.

Таблица 17. Наблюдаемые ($k_{наб}$) и каталитические (k_k) константы скорости реакции ароматических карбоновых кислот RC_6H_4COOH (0.3 моль/л) с ЭХГ (~12.3 моль/л) в присутствии третичных аминов, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$

R	$k_{наб} \cdot 10^6\text{ c}^{-1}$				$k_k \cdot 10^4,$ л/моль·с ⁻¹
	PhNMe ₂ , (b, моль/л)				
	0.00125	0.0025	0.00375	0.00500	
3-CH ₃ O	0.450±0.017	0.726±0.019	0.914±0.033	1.09±0.10	1.68±0.11
2-CH ₃ O	0.325±0.021	0.549±0.098	0.661±0.056	0.892±0.055	1.43±0.06
3-CH ₃	0.397±0.006	0.641±0.028	0.854±0.033	1.01±0.03	1.64±0.12
2-CH ₃	0.491±0.020	0.633±0.024	1.01±0.08	1.14±0.10	1.86±0.27
H	0.457±0.017	0.709±0.033	0.951±0.044	1.23±0.11	2.06±0.04
2-Cl	0.638±0.033	1.26±0.11	1.71±0.11	1.88±0.12	3.36±0.33
2-Br	0.791±0.003	1.04±0.03	1.58±0.04	1.95±0.05	3.21±0.18
3-NO ₂	0.652±0.035	1.10±0.05	1.49±0.04	1.80±0.02	3.08±0.17
2-NO ₂	0.992±0.011	1.67±0.02	2.08±0.03	2.78±0.02	4.62±0.15
Et ₃ N (b, моль/л)					
2-CH ₃	1.12±0.02	1.33±0.05	1.84±0.07	2.59±0.07	3.92±0.21
3-CH ₃	0.880±0.012	1.37±0.04	1.83±0.03	2.12±0.05	3.35±0.25
H	0.465±0.004	0.968±0.007	1.33±0.04	1.79±0.09	3.47±0.14
3-NO ₂	0.845±0.015	1.22±0.02	1.76±0.06	2.56±0.10	4.56±0.27
2-NO ₂	1.35±0.03	2.58±0.05	3.40±0.06	4.71±0.10	8.72±0.31

Таблица 18. Наблюдаемые ($k_{\text{наб}}$) и каталитические (k_k) константы скорости реакции ароматических карбоновых кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0,3 моль/л) с ЭХГ (~12,3 моль/л) в присутствии бромидов тетраэтиламмония, $T = 60^\circ\text{C}$

R	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$				$k_k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{c}^{-1}$
	Et ₄ NBr (b , моль/л)				
	0.00125	0.0025	0.00375	0.00500	
2-CH ₃ O	0.624± 0.005	1.35±0.01	1.87±0.02	2.52±0.04	4.97±0.21
3-CH ₃	0.891±0.04	1.52±0.03	1.88±0.05	2.82±0.02	5.44±0.43
3-CH ₃ O	0.764±0.015	1.22±0.02	2.04±0.07	2.67±0.02	5.24±0.28
2-CH ₃	1.02±0.02	2.03±0.02	3.00±0.06	3.99±0.05	7.92±0.05
H	0.982 ±0.006	1.73±0.04	2.35±0.05	3.33±0.05	6.05±0.27
2-Cl	1.48±0.02	2.38±0.07	3.41±0.09	4.36±0.05	7.73±0.13
3-NO ₂	0.841±0.006	1.42±0.03	2.02±0.09	2.90±0.04	5.42±0.33
2-NO ₂	1.44± 0.02	2.51±0.06	4.05±0.10	4.33±0.09	8.22±0.45
2-Br	1.07±0.04	2.08±0.05	2.91±0.08	3.95±0.07	7.54±0.21

Графические зависимости в координатах $k_{\text{наб}}$ от b (рис. 8, 9) имеют прямолинейный характер с удовлетворительными коэффициентами корреляции ($r = 0.957 \div 0.997$), что указывает на первый порядок реакции по катализатору.

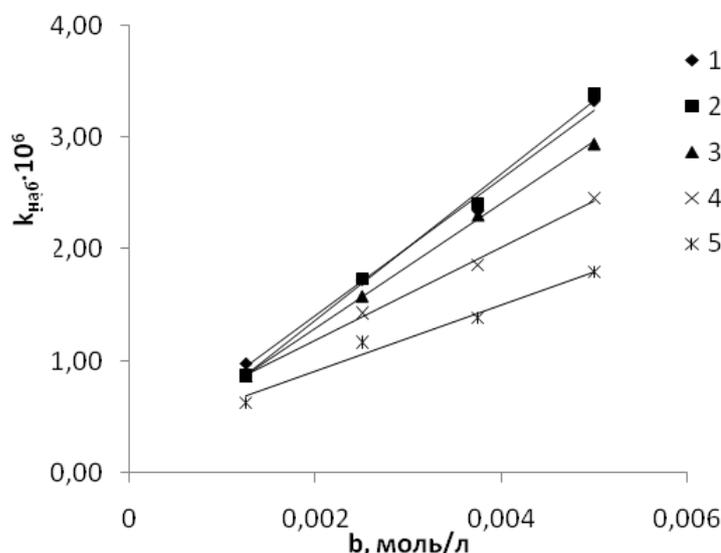


Рис. 8. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{наб}}$) реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) от концентрации

соли тетраэтиламмония (b , моль/л) при 60 °С: 1 – Et₄NBr, 2 – Et₄NI, 3 – Et₄NCl, 4 – Et₄NOOCPh, 5 – Et₄NNO₃.

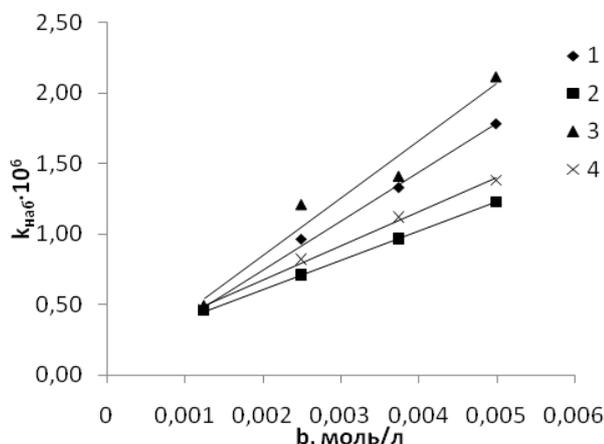


Рис. 9. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{наб}$) реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) от концентрации катализатора (b , моль/л) при 60 °С: 1 – триэтиламин, 2 – N,N-диметиланилин, 3 – трибутиламин, 4 – 4-OCH₃-N,N-диметиланилин.

Наличие прямолинейной зависимости наблюдаемых констант скорости ($k_{наб}$) от концентрации катализатора (b) позволило найти каталитические константы скорости реакции (k_k) согласно уравнению (58) (см. табл. 17, 18).

Так как порядок реакции определяется ее механизмом, то точное значение порядка реакции (q) по катализатору оценено по уравнению: $\lg k_{наб} = C + q \lg b$. В случае катализа бромидом тетраэтиламмония значение величины q близко к единице ($q > 0.87$, $r \geq 0.960$). Значение порядка реакции по N,N-диметиланилину дробное, но близкое к единице (табл. 19).

Таблица 19. Порядок реакции (q) по катализатору N,N-диметиланилину (b , моль/л) в реакции бензойных кислот RC₆H₄COOH ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) при 60°С.

R в RC ₆ H ₄ COOH	pK _a [60]	q	R в RC ₆ H ₄ COOH	pK _a [60]	q
2-NO ₂	2.17	0.86	H	4.18	0.64
2-Cl	2.94	0.80	3-OCH ₃	4.09	0.63
2-Br	2.85	0.78	3-CH ₃	4.27	0.70

2-OCH ₃	4.47	0.70	3-NO ₂	3.49	0.74
2-CH ₃	3.91 (30°C)	0.63			

Зависимость порядка реакции по N,N-диметиланилину от pK_a кислот имеет прямолинейный характер ($r = 0,880$; $SD = 0,0042$; вероятность гипотезы $P > 0,998$). Следует отметить, что дробный порядок реакции (близкий к единице) по N,N-диметиланилину определен и для реакции фенилглицидилового эфира с уксусной ($q = 0.71$) и бензойной ($q = 0.65$) кислотами в избытке α -оксида [122].

Так как значение порядка реакции по N,N-диметиланилину варьируется при изменении кислотных свойств реагента, то целесообразно было определить влияние на данный параметр основных свойств катализатора. С этой целью проведены кинетические исследования реакции бензойной кислоты с ЭХГ в присутствии замещенных N,N-диметиланилинов (табл. 20).

Таблица 20. Порядок реакции (q) по катализатору R'C₆H₄N(CH₃)₂ (b , моль/л) в реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s=12.3$ моль/л) при 60 °С.

R' в R'C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	pK_a [60]	q	R' в R'C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	pK_a [60]	q
4-CH ₃	5.85	0.77	3-NO ₂	2.63	0.49
4-CH ₃ O	5.63	0.77	4-CN	1.78	0.45
H	5.06	0.64	4-CHO	1.60	0.41
4-Br	4.23	0.58	4-NO ₂	0.61	0.35

Порядок по катализатору (замещенным N,N-диметиланилинам) близок к первому, однако его значение снижается с уменьшением основных свойств амина. Такой характер изменения порядка реакции по катализатору при варьировании его основности возможен при изменении скоростьопределяющей стадии в рамках единого механизма реакции.

Таким образом, порядок реакции по амину является функцией кислотно-основных свойств реагента и катализатора.

Исходя из зависимости $k_{наб}$ от b , рассчитанные константы скорости некаталитического потока реакции ($k_n \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$) очень малы по сравнению с каталитическими константами скорости. С учетом установленных порядков реакции по кислоте и катализатору в условиях избытка оксирана, а также соотношения между каталитическими и некаталитическими константами скорости, кинетическое уравнение реакции (схема 21) можно представить в следующем виде:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = (k_n + k_k \cdot b) \cdot (a-x)^0 \cdot s \approx k_k \cdot (a-x)^0 \cdot b \cdot s \quad (11)$$

Согласно уравнению (11) ацидолиз эпихлоргидрина имеет нулевой порядок реакции по кислотному реагенту, первый порядок реакции по катализатору. В условиях значительно избытка субстрата (эпихлоргидрина) каталитическая реакция имеет псевдопервый порядок.

2.3 Влияние структурно-температурных факторов

Установление механизма реакции раскрытия цикла оксирана ароматическими карбоновыми кислотами в присутствии органических оснований основывается на анализе количественных закономерностей, описывающих влияние температуры, структуры протодонорного реагента и катализатора на скорость процесса. Исследования по влиянию структуры компонентов системы на кинетические закономерности реакции проведены для реакционной серии бензойных кислот RC_6H_4COOH , pK_a которых варьируются в пределах 2–3 порядков, при катализе основаниями молекулярной природы – третичными аминами (триэтиламин, замещенные N,N-диметиланилины) и ионной природы – солями тетраалкиламмония.

Сравнение каталитических констант скорости реакции бензойных кислот при катализе третичными аминами (триэтиламин, N,N-

диметиланилин) (табл. 17) и тетраэтиламмоний бромидом (табл. 18) показывает, что каталитическая активность соли тетраэтиламмония выше, чем третичных аминов, тогда как основность бромид-иона ($pK_a = -9.0$ [40]) практически на 20 порядков ниже, чем у аминов. Каталитическая активность триэтиламина ($pK_a = 10.87$) несколько выше, чем более низкоосновного N,N-диметиланилина ($pK_a = 5.06$), в то время как их основность отличается на пять порядков.

Влияние заместителей в бензольном ядре карбоновых кислот на их реакцию при взаимодействии с ЭХГ в присутствии третичных аминов оценено по уравнению Гаммета (12) [123]:

$$\lg k_R = \lg k_H + \rho \cdot \sigma; \quad (12)$$

где: k_R и k_H – константы скорости реакции для кислот с заместителями R и H, соответственно;

ρ – чувствительность реакции к природе заместителя;

σ – константа заместителя в бензольном ядре.

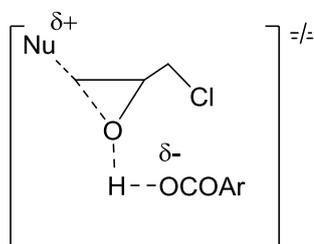
$$\begin{aligned} \text{PhNMe}_2: \quad \lg k_k &= -(3.69 \pm 0.03) + (0.39 \pm 0.08) \sigma, \\ (r &= 0.862; N = 9; SD = 0.0962, P \geq 0.998), \end{aligned} \quad (13)$$

где N – количество точек

$$\begin{aligned} \text{Et}_3\text{N}: \quad \lg k_k &= -(3.42 \pm 0.06) + (0.30 \pm 0.12) \sigma, \\ (r &= 0.998; N = 5; SD = 0.1144, P \geq 0.997) \end{aligned} \quad (14)$$

Из полученных уравнений (13, 14) видно, что положение заместителя (*орто* или *мета*) в бензойной кислоте не оказывает существенного влияния на их реакцию при взаимодействии с ЭХГ в присутствии третичных аминов. Реакция имеет невысокую чувствительность к структуре кислоты независимо от основности амина. Положительный знак величины ρ указывает, что электроноакцепторные заместители, повышающие кислотность реагента, ускоряют ацидолиз ЭХГ в присутствии как высокоосновного триэтиламина, так и низкоосновного N,N-диметиланилина. При этом образуется раннее переходное состояние с преобладанием развития отрицательного заряда на кислороде карбоксильной группы, возникновение которого указывает на

преобладание процессов диссоциации связи О-Н в карбоновой кислоте. Влияние этого процесса на скорость реакции может реализоваться при наличии содействия в разрыве связи С-О цикла карбоновой кислотой через переходное состояние:



При катализе бромидом тетраэтиламмония по уравнению (12) получена неудовлетворительная корреляция, хотя при введении электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро кислоты наблюдается тенденция к повышению их реакционной способности при взаимодействии с оксираном. В целом, реакция бензойных кислот с ЭХГ имеет низкую чувствительность к структуре кислотного реагента как при катализе третичными аминами, так и бромидом тетраэтиламмония.

Оценка влияния кислотных свойств карбоновых кислот на их реакционную способность при взаимодействии с ЭХГ проведена по уравнению Бренстеда [124]:

$$\lg k_k = \lg G + \alpha \cdot pK_a \quad (15)$$

где pK_a – константа кислотности сопряженных аминам кислот $[R_3NH]^+$,

α – константа, характеризующая чувствительность реакции к кислотным свойствам реагента.

При катализе $PhNMe_2$:

$$\lg k_k = -(2.85 \pm 0.08) - (0.22 \pm 0.02)pK_a \quad (16)$$

($r = 0.963$; $SD = 0.0509$; $P > 0.999$)

При катализе Et_3N :

$$\lg k_k = -(2.64 \pm 0.02) - (0.198 \pm 0.005)pK_a \quad (17)$$

($r = 0.998$; $SD = 0.00995$; $P > 0.999$)

Анализ уравнений (16) и (17) показывает, что при катализе как высокоосновным алифатическим амином, так и низкоосновным жирноароматическим амином реакция имеет сопоставимую, хотя и низкую,

чувствительность к кислотным свойствам реагента, при этом понижение последних замедляет реакцию.

Влияние структуры катализатора на их эффективность в реакции (схема 21) оценено для серии замещенных N,N-диметиланилинов (проставлен заместитель в бензольном ядре, табл. 21) и солей тетраалкиламмония (проставлены анионы и катионы, табл. 22). Как отмечалось ранее, в случае катализа замещенными N,N-диметиланилинами с $pK_a < 3$, кинетические кривые, описывающие изменение концентрации бензойной кислоты от времени, спрямляются после 20% степени конверсии реагента. Поэтому оценка каталитической активности (k_k) данных оснований проведена для прямолинейного участка кинетической кривой.

Таблица 21. Каталитические константы скорости (k_k) реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии $RC_6H_4NMe_2$ при $60^\circ C$.

R в $RC_6H_4NMe_2$	pK_a	σ_R	$k_k \cdot 10^4$, л/(моль·с)
4-CH ₃	5.85	-0.27	2.47±0.04
4-CH ₃ O	5.63	-0.17	2.41±0.11
H	5.06	0	2.06±0.04
4-Br	4.23	0.23	1.03±0.06
3-NO ₂	2.63	0.71	0.305±0.038
4-CN	1.78	0.66	0.172±0.030
4-CHO	1.60	0.45	0.228±0.025
4-NO ₂	0.61	0.78	0.072±0.005

Увеличение электроноакцепторных свойств заместителя в бензольном ядре N,N-диметиланилина существенно снижает их каталитическую активность. Так, сопоставление электронных свойств заместителей в N,N-диметиланилине на скорость ацидолиза ЭХГ в соответствии с уравнением Гаммета (12) дает прямолинейную зависимость (18) с высоким значением параметра чувствительности реакции к параметру σ . Отрицательное же значение величины ρ указывает на развитие положительного заряда на атоме

азота амина в переходном состоянии, что соответствует процессу кватернизации амина.

$$\lg k_k = (-3.85 \pm 0.09) + (-1.4 \pm 0.2)\sigma \quad (18)$$

$$(r = 0.950, SD = 0.197, P > 0.999)$$

Сопоставление каталитической активности аминов (см. табл. 21) по уравнению Бренстеда для оснований (уравнение 19) показывает, что увеличение основности аминов приводит к повышению скорости реакции, однако чувствительность реакции к изменению pK_a основания невелика и сопоставима с величиной α - чувствительностью реакции к кислотным свойствам реагента в уравнениях (16) и (17).

$$\lg k_k = \lg k^0 + \beta \cdot pK_a \quad (19)$$

$$\lg k_k = -(5.25 \pm 0.06) + (0.29 \pm 0.02)pK_a \quad (20)$$

$$\{r = 0.992; SD = 0.08123; P > 0.999\}$$

Как отмечалось ранее, каталитическая активность бромида тетраэтиламмония в реакции (схема 21) выше, чем третичных аминов, хотя основность аниона этой соли на несколько порядков меньше, чем аминов. Для оценки влияния структуры солей тетраалкиламмония на катализ в реакции (схема 21) проведена серия исследований для структур $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$, где в широких пределах проварьированы нуклеофильные свойства аниона, и структур Kat^+Br^- , катион которых содержит алкильные группы различной длины (проварьирован радиус катиона) (табл. 22).

Таблица 22. Каталитические константы скорости реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии солей $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$ и

Kat^+Br^- при 60 °С.

A^- в $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с ⁻¹	n^a	Kat^+ в Kat^+Br^-	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с ⁻¹
I^-	6.56 ± 0.32	7.42	Et_4N^+	6.05 ± 0.27
Br^-	6.05 ± 0.27	5.79	Bu_4N^+	5.85 ± 0.24
NO_2^-	5.94 ± 0.35	5.35	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{Me})_3\text{N}^+$	5.74 ± 0.31
Cl^-	5.59 ± 0.11	4.37		
PhCOO^-	4.18 ± 0.16	2.5		

NO_3^-	2.96 ± 0.33	1.5		
-----------------	-----------------	-----	--	--

^{a)} Нуклеофильность по Пирсону [113].

Увеличение нуклеофильности аниона соли повышает каталитическую активность катализатора. Однако чувствительность реакции к изменению параметра нуклеофильности (n) аниона соли катализатора, оцененная в соответствии с уравнением Свена-Скотта (21) [59], достаточно низкая (уравнение 22).

$$\lg k_k = \lg k^0 + s \cdot n \quad (21)$$

$$\lg k_k = -(3.55 \pm 0.05) + (0.06 \pm 0.01)n \quad (22)$$

$$(r = 0.936; SD = 0.0518)$$

Варьирование радиуса катиона соли тетраалкиламмония практически не оказывает влияния на их каталитическую активность.

Изучение влияния температуры на скорость реакции позволяет оценить активационные параметры реакции, что дает важную информацию о механизме реакции. Влияние температуры на ацидолиз ЭХГ бензойными кислотами в присутствии третичных аминов и бромида тетраэтиламмония исследовано в интервале температур 303÷343К (табл. 23).

Таблица 23. Наблюдаемые константы скорости реакции бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии третичных аминов и бромида тетраэтиламмония.

R в $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	T, °C	$k_{\text{набл}} \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$		
		Et_4NBr	PhNMe_2	Et_3N
3- CH_3O	70	6.34 ± 0.05	2.59 ± 0.03	
	60	2.67 ± 0.02	1.09 ± 0.10	
	50	1.21 ± 0.02	0.571 ± 0.006	
	40	0.506 ± 0.007	0.271 ± 0.005	
	30	0.186 ± 0.002	0.103 ± 0.001	
2- CH_3O	60	2.52 ± 0.04	0.892 ± 0.055	
	50	0.829 ± 0.011	0.433 ± 0.001	
	40	0.371 ± 0.012	0.185 ± 0.003	
	30	0.146 ± 0.005	0.097 ± 0.002	
3- CH_3	70	6.55 ± 0.04	2.61 ± 0.03	
	60	2.82 ± 0.04	1.01 ± 0.03	2.12 ± 0.04

	50	1.36±0.03	0.605±0.004	1.46±0.03
	40	0.491±0.008	0.279±0.002	0.540±0.008
2-CH ₃	60	3.99±0.15	1.14±0.10	2.59±0.09
	50	1.44±0.01	0.534±0.005	1.10±0.03
	40	0.731±0.10	0.280±0.007	0.387±0.006
	30	0.219±0.008	0.109±0.009	0.158±0.006
H	70	7.13±0.11	2.29±0.04	2.72±0.01
	60	3.33±0.06	1.23±0.11	1.79±0.01
	50	1.39±0.04	0.565±0.005	1.01±0.02
	40	0.567±0.007	0.258±0.003	0.442±0.009
	30	0.218±0.005	0.105±0.009	0.165±0.005
2-Cl	60	4.36±0.06	1.89±0.04	
	50	1.70±0.04	0.855±0.011	
	40	0.758±0.009	0.409±0.007	
	30	0.272±0.007	0.153±0.004	
2-Br	60	3.95±0.07	1.95±0.05	
	50	1.60±0.01	0.852±0.009	
	40	0.710±0.009	0.313±0.007	
	30	0.269±0.07	0.156±0.005	
3-NO ₂	70	6.37±0.06	3.32±0.03	
	60	2.90±0.04	1.80±0.02	2.56±0.10
	50	1.21±0.02	0.859±0.004	1.22±0.04
	40	0.469±0.009	0.393±0.005	0.558±0.011
2-NO ₂	70	9.33±0.07	6.98±0.08	
	60	4.33±0.08	2.78±0.02	4.71±0.10
	50	1.80±0.03	1.36±0.03	1.55±0.09
	40	0.692±0.006	0.568±0.006	0.803±0.005
	30	0.266±0.008	0.232±0.004	0.326±0.008

Анализ данных табл. 23 показывает, что скорость реакции (схема 21) увеличивается с повышением температуры для всех исследованных кислот и катализаторов. Значения каталитических констант скорости ($k_k = k_{набл}/b$, где $b = 0.005$ моль/л) суммарной реакции линеаризуются в координатах уравнения Эйринга (59) (см. экспериментальную часть) (рис. 10), что позволяет оценить энтальпию и энтропию активации.

Наличие прямолинейной зависимости в координатах Эйринга наблюдается для каждой из исследуемых реакционных серий, что свидетельствует о едином механизме катализа раскрытия оксиранового цикла бензойными кислотами в исследуемом интервале температур.

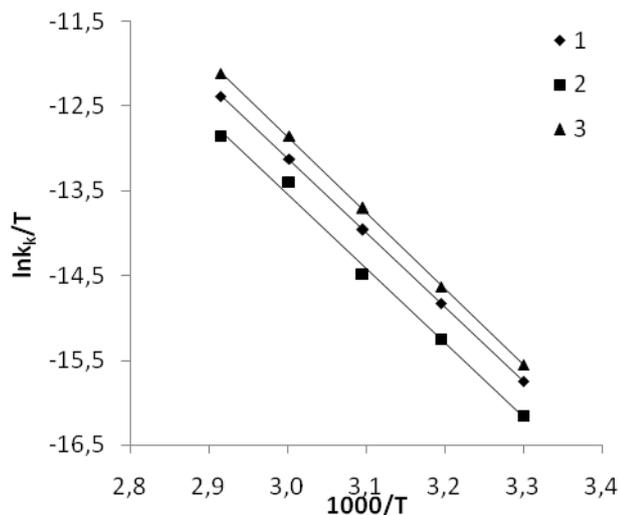


Рис. 10. Зависимость $\ln(k_f/T)$ от $1000/T$ для реакции ЭХГ с $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.3$ моль/л) в присутствии бромид тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л) ($r = 0,997 \div 0,999$): 1 – R = H, 2 – R = 2-OCH₃, 3 – R = 2-NO₂

Рассчитанные активационные параметры реакции (энтальпия, энтропия, энергия активации, энергия Гиббса) (табл. 24) соответствуют процессам, протекающим по S_N2 механизму [125]:

$$S_{N2}: E_a < 100 \text{ кДж/моль}, \Delta H^\ddagger \sim 48 \div 72 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\ddagger \sim -100 \div -176 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Таблица 24. Активационные параметры реакции $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ с ЭХГ в присутствии оснований ($r = 0.991 \div 0.999$; $SD = 0.012 \div 0.062$)

R в RC ₆ H ₄ -COOH	σ	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/ моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	ΔG_{333}^\ddagger , кДж/моль
PhNMe ₂					
2-CH ₃ O	-0.39	63±3	60±3	137±9	109±4
2-CH ₃	-0.17	65±2	62±3	129±8	108±4
3-CH ₃	-0.069	64±5	62±6	130±17	108±8
H	0	67±1	64±1	123±3	107±2
3-CH ₃ O	0.115	68±2	65±1	119±4	107±2
2-Cl	0.21	69±2	67±2	110±7	106±3
2-Br	0.21	72±4	69±4	107±12	106±6

3-NO ₂	0.71	64±1	61±1	129±3	107±2
2-NO ₂	0.80	73±2	70±2	99±6	104±3
Et ₃ N					
2-CH ₃	-0.17	79±2	76±2	79±6	103±5
3-CH ₃	-0.069	69±6	67±7	109±12	103±6
H	0	67±4	64±4	118±11	104±3
3-NO ₂	0.71	70±2	67±2	106±7	106±3
2-NO ₂	0.80	73±5	70±5	94±10	101±2
Et ₄ NBr					
2-CH ₃ O	-0.39	76±3	73±3	91±9	104±4
2-CH ₃	-0.17	79±5	76±5	86±16	102±8
3-CH ₃	-0.069	70±3	68±3	102±9	103±6
H	0	75.6±0,4	72±1	89±1	103±1
3-CH ₃ O	0.115	76±1	73±3	90±3	103±2
2-Cl	0.21	77±2	74±6	89±5	102±3
2-Br	0.21	74±1	72±4	90±5	102±2
3-NO ₂	0.71	77.5±0,4	75±1	83±1	103±1
2-NO ₂	0.80	77.4±0,7	75±2	80±2	102±1

Природа заместителя в бензольном ядре кислоты не оказывает существенного влияния на активационные параметры системы. В присутствии бромида тетраэтиламмония энергии и энтропии активации несколько выше, чем в присутствии третичных аминов.

Параметры энтальпии и энтропии активации линейно зависят друг от друга, то есть в изучаемой системе наблюдается энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект (рис. 11) [126]:

$$\Delta H^\ddagger = (97 \pm 1) \cdot 10^3 + (271 \pm 7) \cdot \Delta S^\ddagger \quad (23)$$

$$(r = 0.992; SD = 0.6367, N = 23)$$

Рассчитанное значение изокINETической температуры (271 ± 7) ниже экспериментально достижимой в условиях изучаемой системы.

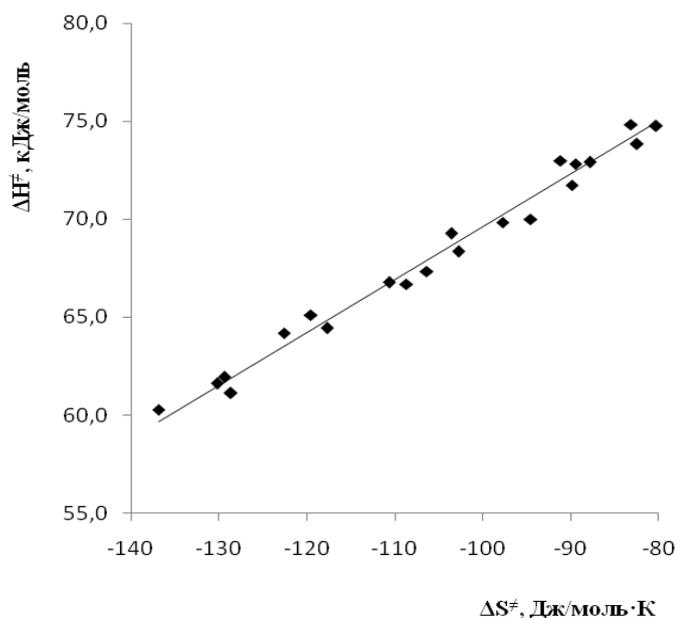


Рис. 11. Изокинетическая зависимость между активационными параметрами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для реакции ЭХГ с бензойными кислотами при катализе третичными аминами и бромидом тетраэтиламмония.

Для учета совместного влияния структуры реагента (заместителя R в бензойной кислоте) и температуры на скорость реакции (схема 21) использовано двухпараметровое уравнение:

$$\lg k_{\kappa} = \lg k_{\kappa}^{cm} + \rho\sigma + B_T^{cm} \cdot \frac{1000}{T}, \quad (24)$$

где $\lg k_{\kappa}^{cm}$ – каталитическая константа скорости в стандартных условиях ($\sigma = 0$, $T = \infty$), ρ и B_T^{cm} – параметры чувствительности реакции к влиянию заместителя и температуры, соответственно.

При расчете параметров уравнения (24) при катализе как N,N-диметиланилином, так тетраэтиламмоний бромидом получены удовлетворительные регрессионные зависимости:
при катализе PhNMe₂

$$\lg k_{\kappa} = (4.4 \pm 0.5) + (0.45 \pm 0.07)\sigma + (-3.4 \pm 0.2) \cdot \frac{1000}{T} \quad (25)$$

$$(r = 0.969; N = 31; SD = 0.121)$$

при катализе Et₄NBr

$$\lg k_{\kappa} = (8.3 \pm 0.3) + (0.12 \pm 0.04)\sigma + (-3.7 \pm 0.1) \cdot \frac{1000}{T} \quad (26)$$

$$(r = 0.981; N = 31; SD = 0.091)$$

Уравнения (25) и (26) показывают, что каталитический ацидолиз ЭХГ проявляет высокую чувствительность к изменению температуры и низкую к структуре бензойных кислот. Оценка совместного влияния заместителя R в бензойной кислоте и температуры на скорость реакции проведена по многопараметровому уравнению с перекрестным членом:

$$\lg k_{\kappa} = \lg k_{\kappa}^{cm} + \rho\sigma + B_T^{cm} \cdot \frac{1000}{T} + \varepsilon\sigma \cdot \frac{1000}{T} \quad (27)$$

где ε – коэффициент перекрестного взаимодействия.

Полученные значения ε статистически незначимы, что подтверждает аддитивность эффектов перекрестно варьируемых структурно-температурных факторов, то есть реакционная серия «ароматические кислоты – эпихлоргидрин – N,N-диметиланилин/бромид тетраэтиламмония» не относится к изокINETической, а наблюдаемая регрессионная зависимость ΔH^{\ddagger} от ΔS^{\ddagger} (уравнение 23) относится к статистическому артефакту.

Следует отметить, что активационные параметры, представленные в табл. 25, характеризуют суммарный процесс в системе «ароматические кислоты – эпихлоргидрин – основание», приводящий согласно реакции (схема 21) к образованию двух продуктов – «нормального» и «аномального». Для детализации механизма процесса, включающего параллельное образование продуктов *n*-P и *a*-P, было целесообразно рассчитать кинетические и активационные параметры каждой из этих реакций.

Так как продукты *n*-P и *a*-P образуются в параллельных реакциях, то с учетом найденных частных порядков по реагентам и катализатору, а также уравнений для расчета констант скорости параллельных реакций псевдопервого порядка (28) и (29) были найдены величины констант

скорости каталитической реакции образования «нормального» (k_{a-P}) и «аномального» (k_{n-P}) продуктов реакции (табл. 25).

$$k_k = k_{a-P} + k_{n-P} \quad (28)$$

$$\eta_{a-P}/\eta_{n-P} = k_{a-P}/k_{n-P} \quad (29)$$

Константы скорости образования «нормального» продукта выше, чем «аномального» для всех используемых катализаторов, что соответствует преимущественной атаке нуклеофила на более стерически доступный атом C_1 цикла оксирана. Полученные значения активационных параметров суммарного процесса (табл. 25) также соответствуют процессам, протекающим по S_N2 механизму [125].

Таблица 25. Константы скорости параллельных каталитических реакций ($60\text{ }^\circ\text{C}$) образования «нормального» (k_{n-P}) и «аномального» (k_{a-P}) продуктов, активационные параметры суммарной реакции (схема 21) ЭХГ с бензойной кислотой в присутствии основных катализаторов ($30 \div 60\text{ }^\circ\text{C}$)

Катализатор	$k_k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	$k_{n-P} \cdot 10^4$, л/(моль·с)	$k_{a-P} \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль		$-\Delta S_{333}^\#$, Дж/(моль·К)
				эксп.	расч. а)	
$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	6.12 ± 0.40	4.60	1.52	75.6 ± 0.4	70.4	89
Et_4N^+ $^-\text{OOCPh}$	4.18 ± 0.16	3.59	0.59	71 ± 3	66.1	114
Et_3N	3.47 ± 0.14	3.09	0.38	67 ± 4	64.8	126
PhNMe_2	2.06 ± 0.01	2.02	0.04	67 ± 1	61.2	133

а) Расчетное значение энергии активации суммарной реакции (схема 21) получено на основе результатов квантово-химического моделирования [127].

Сопоставление рассчитанных значений констант скорости образования «нормального» и «аномального» продуктов с параметрами нуклеофильности анионов солей (табл. 22) и pK_a аминов (табл. 21) показывает, что повышение нуклеофильных и основных свойств катализатора является благоприятным фактором для протекания реакции.

Сопоставление кинетических данных (табл. 24) и квантово-химических исследований (табл. 25) позволило по уравнению (30) найти расчетное значение энергии активации образования продуктов *n*-Р и *a*-Р в суммарной реакции (схема 21), используя значения E_a образования наиболее энергетически выгодных переходных состояний (ПС) (табл. 26).

Таблица 26. Переходные состояния



для тыловой/фронтальной атаки аниона в конфигурации Z/E на пути реакции (схема 21) и расчетные энергии активации (E_a)

Продукт	ПС			E_a , кДж/моль
	№ п/п	Вид атаки	Конфигурация	
<i>n</i> -Р	1	тыловая атака на атом C ₁	Z	78.8
	2	тыловая атака на атом C ₁	E	60.4
	3	фронтальная атака на атом C ₁	Z	172.8
	4	фронтальная атака на атом C ₁	E	173.1
<i>a</i> -Р	5	тыловая атака на атом C ₂	Z	100.8
	6	тыловая атака на атом C ₂	E	102.2

Наиболее энергетически выгодным переходным состоянием для образования продукта *n*-Р является ПС2, когда бензоат-анион осуществляет тыловую атаку на C₁ и ПС имеет E конфигурацию. Для получения продукта *a*-Р наиболее выгоден путь через образование ПС5, в котором происходит тыловая атака на C₂ в конфигурации Z (табл. 26).

Используя значения энергий активации образования региоизомеров *n*-Р и *a*-Р через ПС2 и ПС5, соответственно, с помощью формулы (30) рассчитаны значения энергии активации суммарной реакции $E_{a(\text{расч})}$, которые хорошо коррелируют со значениями энергии активации $E_{a(\text{эксп.})}$ (см. табл. 25), найденной на основании кинетических исследований.

$$E_a = \frac{k_{n-P}E_{n-P} + k_{a-P}E_{a-P}}{k_{n-P} + k_{a-P}} = \frac{\eta_{n-P}E_{n-P} + E_{a-P}}{\eta_{a-P} + 1} \quad (30)$$

$$E_{a(\text{эксп.})} = (4 \pm 14) + (1.0 \pm 0.3)E_{a(\text{расч})} \quad (31)$$

$$(r = 0.929, SD = 1.858)$$

Поскольку для оценки $E_{a(\text{расч})}$ использованы активационные параметры переходных состояний, образование которых в результате нуклеофильной атаки на C_1 и C_2 требует минимальных энергетических затрат, то с учетом корреляции (уравнение 31) можно считать, что n -P является продуктом тыловой атаки на C_1 в E-конфигурации ПС2, а a -P – продуктом тыловой атаки на C_2 в Z/E-конфигурации ПС5/ПС6. Таким образом, оба продукта реакции являются продуктами бимолекулярного нуклеофильного замещения, обеспечивающего высокую стереоселективность реакции. Вместе с тем, образование двух продуктов позволяет сделать вывод, что раскрытие оксиранового цикла в изучаемой системе (схема 21) реализуется по механизму S_N2 с вкладом «пограничного» S_N2 механизма.

Сопоставление величин выхода продукта a -P со значениями как экспериментальной $E_{a(\text{эксп.})}$, так и расчетной $E_{a(\text{расч.})}$ энергий активации показывает хорошие корреляции (уравнения 32 и 33, соответственно), параметры которых отличаются между собой в пределах ошибки. Это позволяет заключить, что стадия нуклеофильной атаки на оксирановый цикл является лимитирующей. Однако на соотношение продуктов n -P и a -P влияет также реакционная способность исходного нуклеофила – третичного амина / аниона соли тетраалкиламмония.

$$\eta_{a-P} = (-136 \pm 42) + (2.12 \pm 0.59) \cdot E_{a(\text{эксп.})} \quad (r = 0.930) \quad (32)$$

$$\eta_{a-P} = (-150 \pm 1) + (2.48 \pm 0.01) \cdot E_{a(\text{расч.})} \quad (r = 0.9829) \quad (33)$$

Анализ каталитических констант скорости (табл. 22) показывает, что региоселективность реакции повышается с уменьшением нуклеофильности исходных оснований. Таким образом, для обеспечения высокой

региоселективности реакции и, соответственно, повышения вклада S_N2 механизма наиболее оптимальными являются катализаторы основной природы, имеющие не высокую нуклеофильность, однако достаточную для первоначальной атаки на оксирановый цикл с образованием интермедиатов – карбоксилатов четвертичного аммония.

2.4 Изучение механизма реакции

Проведенные кинетические исследования позволили получить важную информацию для установления и детализации механизма реакции (схема 21), а именно порядок реакции по реагенту и катализатору, а также низкую чувствительность реакции к их структуре и кислотно-основным свойствам.

Так, наблюдаемый нулевой порядок реакции по кислотному реагенту устанавливается при $C^0 > 0.07 \div 0.1$ моль/л в зависимости от природы катализатора, в то время как при очень низких концентрациях реагента порядок реакции по нему несколько выше нуля (см. табл. 15). Порядок реакции по катализатору – первый в случае бромида тетраэтиламмония, близок к единице в случае алифатических третичных аминов с $pK_a > 5$ и несколько меньше единицы в случае N,N-диметиланилина; чем меньше pK_a кислотного реагента, тем порядок реакции по катализатору ближе к 1 (табл. 19). Подобная зависимость порядка реакции от концентрации и кислотно-основных свойств компонентов системы характерна для сложных процессов, где в лимитирующей стадии реагирует активная форма реагента.

Полученный массив экспериментальных данных (табл. 1-11, Приложение) показывает, что реакция имеет низкую чувствительность к структуре реагентов и их кислотности. Каталитические константы скорости практически одинаковы для оснований, pK_a которых отличаются более, чем на 10 порядков (для Et_3N $pK_a = 10.65$; для Et_4NX $pK_a < 0$). Это соответствует наличию такой стадии, в которой протон реагента переносится к некоторому промежуточному основанию, кислотность которого практически не зависит от основности катализатора. Такое допущение соответствует быстрому

образованию промежуточного карбоксилата четвертичного аммония, являющегося истинным катализатором в данной реакции. Подтверждением наличия этой стадии являются исследования с низкоосновными аминами. В случае основания с $pK_a < 5$ скорость образования промежуточных карбоксилатов четвертичного аммония существенно снижается и наблюдается индукционный период (см. рис. 7). Экспериментальным подтверждением наличия стадии кватернизации аминов являются исследования системы « R_3N – протонодонорный реагент – эпихлоргидрин» [128], где методами спектрофотометрии и 1H ЯМР спектроскопии доказано наличие стадии кватернизации N,N-диметиланилина.

Предположение о промежуточном образовании карбоксилатов четвертичного аммония *in situ* в реакции карбоновых кислот с оксиранами в присутствии оснований, как было показано в разделе 1.3, является общим для обсуждаемых в литературе механизмов реакции: общесосновного [25, 45], нуклеофильного [108,109] и переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой [93]. При реализации общесосновного механизма основание (B) – R'_3N или X в R'_4NX – вначале реагирует с протонодонорным реагентом HOR (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), образуя интермедиат, существующий как комплекс с водородной связью или ионная пара (схема 23) [129, 130], который далее реагирует с оксираном с образованием продукта – гидринового эфира (P).

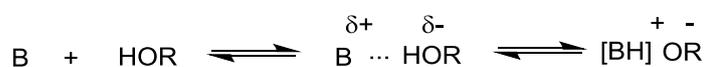


Схема 23

В избытке кислоты по отношению к основанию равновесие смещается вправо в сторону комплекса или ионной пары, что объясняет нулевой порядок реакции по кислоте. Первый порядок реакции по кислотному реагенту возможен при больших концентрациях кислоты, сольватирующей ионную пару. Общесосновный механизм не описывает в полной мере

наблюдаемые порядки реакции и подходит для систем, в которых одновременно используются слабые кислоты и основания.

В нуклеофильном механизме катализа основание В проявляет свойства нуклеофила и вначале взаимодействует с оксираном с промежуточным образованием тетраалкиламмониевой соли (схема 24):

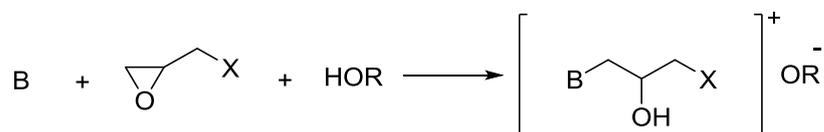


Схема 24

Далее карбоксилат/фенолят тетраалкиламмония реагирует с оксираном при участии кислоты с образованием продукта – гидринового эфира (P). Существенным недостатком нуклеофильного катализа является допущение об одновременном взаимодействии трех молекул, что энергетически невыгодно и стерически маловероятно, а, кроме того, соответствует только первому порядку по кислотному реагенту, что несогласуется с экспериментальными данными.

Механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой предусматривает возможность атаки основания В на неактивированный ($\text{R}'_4\text{NX}$) или активированный ($\text{R}'_3\text{N}$ и $\text{R}'_4\text{NX}$) оксиран с образованием карбоксилата тетраалкиламмония (схема 25), который далее в двух параллельных реакциях (с неактивированным и активированным оксираном) превращается в продукт реакции. Однако, несмотря на то, что механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой объясняет имеющиеся экспериментальные данные, в том числе наблюдаемые порядки реакции и их зависимость от условий проведения реакции [91,93], основной проблемой подтверждения данного механизма и детализации отдельных его стадий является сложность экспериментального исследования состояния реагирующих частиц в системе.

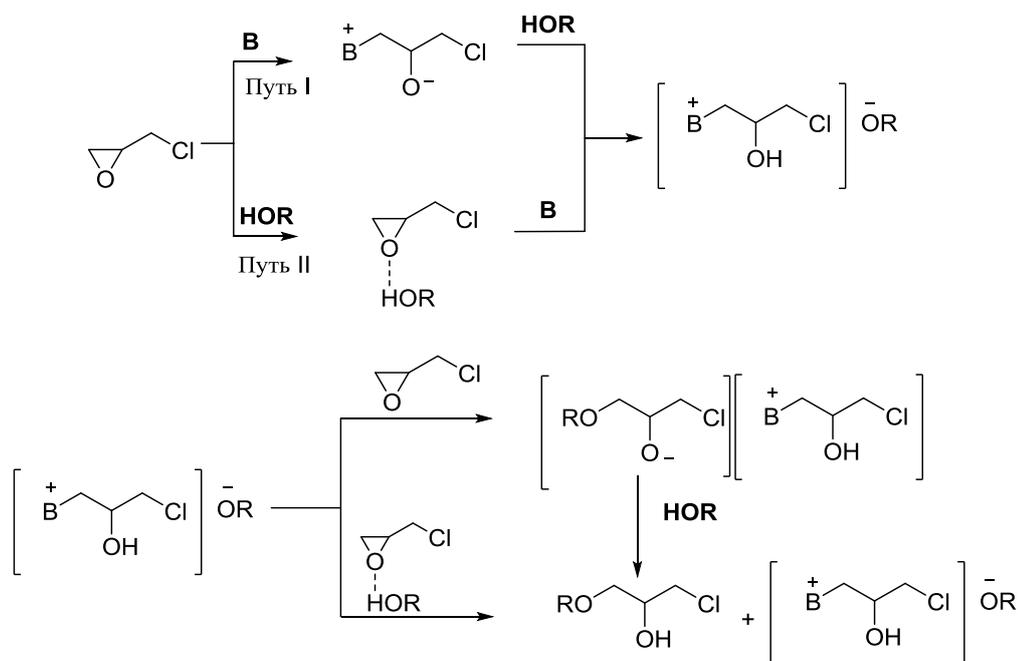


Схема 25

Результаты работ [90, 97, 128] по изучению системы «эпихлоргидрин – карбоновая кислота – R_3N », проведенных с помощью комплекса кинетических, спектральных, квантово-химических методов исследования показали, что, во-первых, каталитическая активность третичных аминов определяется, в первую очередь, их нуклеофильностью, а не основностью, во-вторых, установлено постепенное необратимое расходование основания R_3N – N,N -диметиланилина, которое может соответствовать участию амина в стадии кватернизации эпихлоргидрином с образованием соли $[R_3NCH_2CH(OH)CH_2Cl]^+A^-$, обеспечивающей генерирование аниона кислотного реагента (A^-), участвующего далее в циклическом процессе образования продукта P.

Реакция кватернизации амина (схема 24) не может считаться элементарной, так как в таком виде она является тримолекулярной и должна иметь кинетический порядок реакции по реагенту ROH первый, что не соответствует экспериментальным данным [131]. Это ограничение потребовало выяснения природы электрофильной компоненты – свободный или активированный протонодонором оксиран (схема 26).

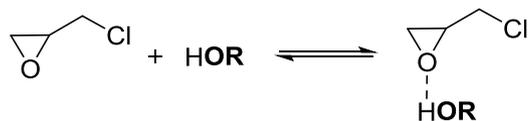


Схема 26

С целью определения состояния реагента, субстрата и катализатора в исходной системе были проведены исследования с помощью электронной и колебательной спектроскопии (табл. 27).

Таблица 27. Положение максимумов поглощения (λ , нм) в УФ спектрах; положение полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах в системе «бензойная кислота (I) – эпихлоргидрин (II) – триэтиламин (III)/бензоат тетраэтиламмония (IV)» в растворителе ($\text{CCl}_4/\text{ЭХГ}$)

Состав системы	УФ-спектр, λ , нм		ИК-спектр, ν , см^{-1}	
	CCl_4	ЭХГ (II)	CCl_4	ЭХГ (II)
I	260 276 284	239, 258; 268; 281	ν_{OH} (3530 сл. - мономер) $\nu_{\text{C=O}}$ (1720 – мономер и димер, 1660-1690 – ассоциат)	$\nu_{\text{O-H}}$ (3200-2900 уш., димер и комплекс кислота-оксиран) $\nu_{\text{C=O}}$ (1700, димер и комплекс кислота-оксиран)
II	235; 248	239	$\nu^{\text{as}}_{\text{C(O)C}}$ (1265) $\nu^{\text{s}}_{\text{C(O)C}}$ (960) $\nu_{\text{C-Cl}}$ (705)	
III	260-270	236	$\nu_{\text{C-N}}$ (1180-1040)	
IV	260, 277; 284	241; 275, 281		
I + II	270; 282		$\nu_{\text{O-H}}$ (3530 сл. – мономер) $\nu_{\text{O-H(O)}}$ (3500-2960 уш. – наблюдается уширение сигнала по сравнению с I – димер и комплекс кислота - оксиран)	

			$\nu_{C=O}$ (1720 ср. – мономер и димер) $\nu_{C(O)C}^s$ (980 - комплекс кислота-оксиран)	
I + III	появляется максимум 274	батохромный сдвиг 243; 275, сохраняются 268; 281	ν_{O-H} (3510 сл. – мономер) и $\nu_{O-H(O)}$ (3100-2860 уш. – димер) не наблюдаются $\nu_{O-H(N)}$ (2700-2340 ср. - комплекс кислота - амин) $\nu_{C=O}$ (1700 с – комплекс кислота - амин) ν_{C-N} (1210-1000)	
I + II + III	уширение сигнала 265-275	239; 243;	$\nu_{O-H(O)}$ (3200-2900 сл. – димер, комплекс кислота-оксиран) $\nu_{O-H(N)}$ (2700-2350 ср. - комплекс кислота-амин) $\nu_{C=O}$ (1760 ср. – димер и комплекс кислота-оксиран; 1710 с - комплекс кислота-амин) ν_{C-N} (1210-1000 ср.) $\nu_{C(O)C}^s$ (980 ср. - комплекс кислота-оксиран)	ν_{O-H} (3100-2800 уш., димер и комплекс кислота-оксиран) исчезает сигнал 1700 $\nu_{C=O}$ (1610-1560, 1370-1360 – взаимодействие между C=O и O-H, характерно для RCOO ⁻)

Положение характеристических частот колебаний в ИК спектрах поглощения и максимумов поглощения, наблюдаемых в УФ спектрах (табл. 27), свидетельствует о возможности одновременного присутствия в реакционной системе «оксиран – кислота – амин» трех типов водородно-связанных комплексов: кислота – оксиран (S'), кислота – амин (B'), кислота – кислота (ассоциаты) как в четыреххлористом углероде, так и в эпихлоргидрине:



Введение третичного амина в систему «оксиран – кислота» смещает положение полос (ИК спектр: $\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C=O}}$) и максимумов поглощения (УФ спектр: уширение сигнала, bathochromic shift), характерных для мономера, ассоциатов и S', в сторону более низких частот (ИК спектр) или длинных волн (УФ спектр), что соответствует образованию комплекса B' с большей степенью ассоциации частиц. Таким образом, спектрофотометрические и спектральные исследования показали, что в реакции ацидолиза оксиран может реагировать как в виде комплекса с кислотным реагентом S', так и в молекулярном виде без активации (S), от чего зависит порядок реакции по кислотному реагенту. Следует учитывать, что наблюдаемый порядок реакции зависит от вклада обоих потоков, что, в свою очередь, определяется соотношением концентраций оксиран – кислотный реагент (см. табл. 16, 19). В случае катализа галогенидами тетраалкиламмония на первой стадии атакующим нуклеофилом является анион соли, что приводит к образованию не только карбоксилата тетраалкиламмония, но и 1-галоген-3-хлорпропанола-2 согласно схеме 27.

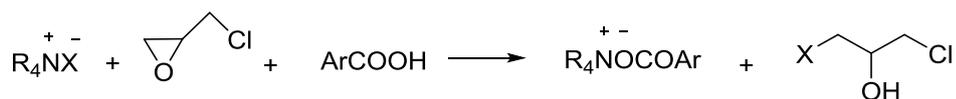


Схема 27

Так как зафиксировать образование карбоксилат-иона кинетическими методами не удастся, то косвенным подтверждением его образования в ходе реакции является изучение расходования аниона соли тетраалкиламмония на образование 1-галоген-3-хлорпропанола-2. Так, для реакции фенилоксиранов с бензойной кислотой, катализируемой галогенидами тетраэтиламмония [98] показано, что концентрация галогенид-ионов по ходу процесса меняется неоднозначно: в случае йодидов – уменьшается, а затем увеличивается, в случае хлоридов – снижается до нуля. Данный факт может быть связан как с особенностью поведения различных галогенид-анионов, так и механизмом

реакции. Изучение поведения солей тетраалкиламмония как катализаторов реакции ЭХГ с бензойной кислотой было проведено для бромида, бензоата, нитрата и нитрита тетраэтиламмония (табл. 12-16, Приложение). Определение концентрации анионов солей тетраэтиламмония (бромид, бензоат, нитрит) осуществлялось потенциометрическим аргентометрическим титрованием (рис. 12), а нитрат анион данным методом не определяется.

В случае бромида тетраэтиламмония (рис. 12 – А) наблюдается резкое уменьшение концентрации галогенид-иона и его исчезновение на начальных стадиях реакции (2-3 мин). После полного расходования кислотного реагента в реакционной системе вновь определяется галогенид-анион, при этом его концентрация достигает практически исходной концентрации бромида тетраэтиламмония. Аналогичная зависимость изменения концентрации наблюдается для бензоат-аниона (рис. 12 – Б): быстрое исчезновение на начальных стадиях реакции и накопление после полной конверсии бензойной кислоты. Следует отметить, что расход бромид-аниона на начальных стадиях происходит несколько быстрее, чем бензоат-аниона. Подобные закономерности поведения аниона соли наблюдаются и при катализе нитритом тетраэтиламмония. В случае катализа нитратом тетраэтиламмония, аргентометрическим методом определяется анион, который появляется в конце реакции после расходования кислоты. Подобные зависимости изменения концентрации аниона соли в ходе реакции наблюдались для реакции *o*-крезола с ЭХГ при катализе KCl [132]. Вначале концентрация хлорид-аниона резко уменьшалась почти до нуля, а затем при конверсии *o*-крезола 97-98 % возрастала до значения, соответствующего исходной концентрации катализатора.

Наблюдаемый характер изменения концентрации аниона соли катализатора вначале реакции согласуется со схемой 27 и косвенно подтверждает образование карбоксилата/фенолята тетраэтиламмония [102, 133]. Появление в системе галогенид-аниона в конце реакции связано, очевидно, со стадией превращения хлоргидринового эфира или 1,3-дизамещенного пропанола-2 в соответствующий эпоксид (схема 28), а также в случае регенерации исходного катализатора – соли тетраэтиламмония, либо *in situ* катализатора бензоата тетраэтиламмония [98, 127, 132].

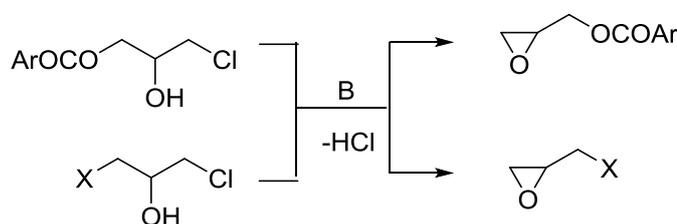


Схема 28

Для исключения стадии регенерации галогенид-аниона были проведены аналогичные исследования в системе «бутилглицидиловый эфир (БГЭ) – бензойная кислота – бромид / нитрат тетраэтиламмония», где в качестве субстрата выбран α -замещённый оксиран, не содержащий в своей структуре галогена.

Изучение поведения анионов солей тетраалкиламмония в этой системе показало, что концентрация бромид-аниона (рис. 13) вначале реакции резко уменьшается, однако после полной конверсии бензойной кислоты в системе появляется соль, максимум концентрации которой соответствует 20-25% от исходной концентрации катализатора. Это может быть связано со вторичной реакцией – дальнейшим взаимодействием карбоксилата с БГЭ, приводящим к раскрытию оксиранового цикла.

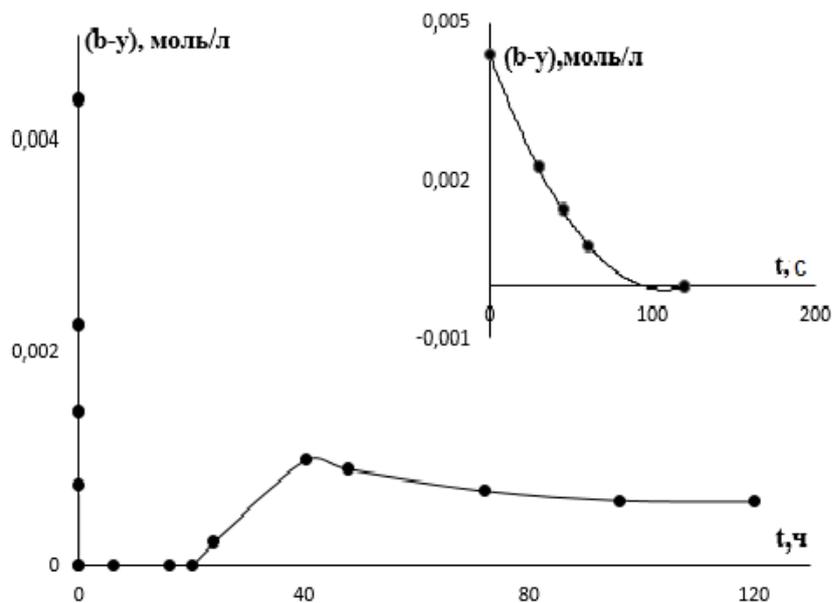


Рис. 13. Зависимость изменения концентрации бромид-иона ($b-y$, моль/л) от времени (t , ч) в реакции БГЭ ($s = 8.4$ моль/л) с бензойной кислотой ($a = 0.295$ моль/л) в присутствии Et_4NBr ($b = 0.00439$ моль/л), $T = 60^\circ\text{C}$

В случае нитрата тетраэтиламмония, который не идентифицируется аргентометрическим титрованием, в реакции БГЭ с бензойной кислотой появление соли, титруемой нитратом серебра, обнаруживается после полной конверсии кислоты также, как и при катализе бромидом тетраэтиламмония.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают расходование солей тетраалкиламмония на начальной стадии реакции, что соответствует процессу раскрытия цикла оксирана анионом соли с образованием *in situ* истинного катализатора – карбоксилата тетраалкиламмония ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{ } ^-\text{OOCR}'$), участвующего в дальнейших стадиях реакции.

Для проверки гипотезы [29] об образовании в ходе реакции соли типа $\text{R}_4\text{N}^+ \text{ } ^-\text{OOCR}'$, являющейся тем промежуточным соединением, которое катализирует раскрытие оксиранового цикла нуклеофильными реагентами, проведена серия исследований, где катализаторами реакции выбраны предварительно синтезированные карбоксилаты четвертичного аммония.

Для проведения данных исследований выбраны реакционные серии «бензойные кислоты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{R} = 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, \text{H}, 2\text{-Cl}, 2\text{-Br}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2$) – ЭХГ – бензоаты тетраэтиламмония $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO}^- \text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ($\text{R} = 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, \text{H}, 2\text{-Cl}, 2\text{-Br}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2$)». При варьировании начальных концентраций бензойной кислоты в реакции с ЭХГ в присутствии бензоата тетраэтиламмония проведен ряд опытов с целью установления порядка реакции по кислотному реагенту в условиях указанной реакционной серии. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты ($a-x$) от времени, полученные для реакций с исходной концентрацией кислотного реагента $0.1 \div 0.4$ моль/л, имеют вид прямых до глубоких степеней конверсии (рис. 14), что указывает на нулевой порядок реакции по кислоте. В случае, когда исходная концентрация бензойной кислоты меньше 0.1 моль/л, наблюдается нелинейная зависимость, то есть порядок реакции по кислотному реагенту больше, чем нулевой.

Для реакционной серии «замещенные бензойные кислоты – ЭХГ – бензоаты тетраэтиламмония» кинетические зависимости реакции в координатах изменения концентрации кислотного реагента ($a-x$) от времени (t) имеют вид прямых ($r = 0.992 \div 0.999$), что в условиях избытка ЭХГ также указывает на нулевой порядок реакции по реагенту (рис. 15). Наблюдаемые константы скорости с учетом найденного порядка реакции (общий – первый, по кислотному реагенту – нулевой) рассчитывали по уравнению (56) (Приложение, табл.17).

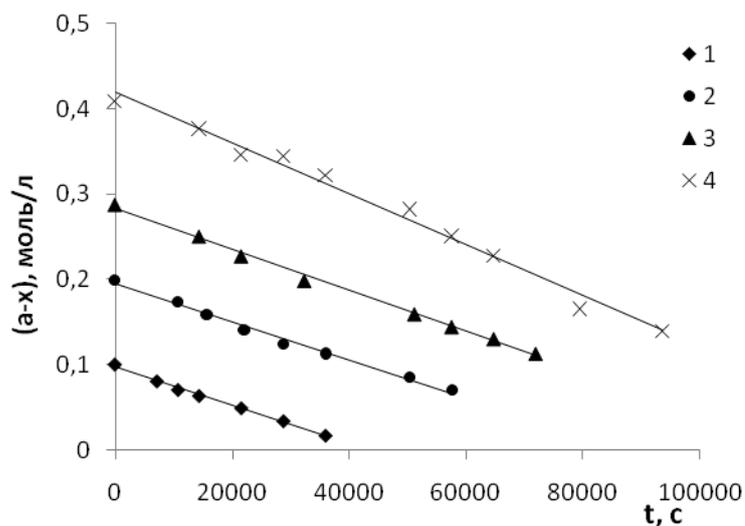


Рис. 14. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты ($0.1 \div 0.4$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12.3$ моль/л) в присутствии бензоата тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л), 30°C

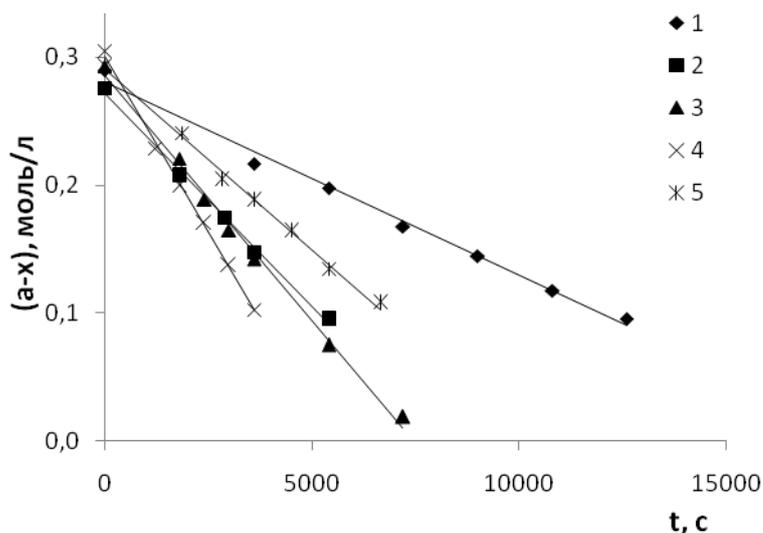


Рис. 15. Кинетические кривые расходования бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (моль/л) в реакции с ЭХГ ($s \approx 12.3$ моль/л) в присутствии основания ($b = 0.005$ моль/л): 1 - $\text{R} = \text{H}$ ($\text{B} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 2 - $\text{R} = \text{H}$ ($\text{B} = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 3 - $\text{R} = 3\text{-CH}_3$ ($\text{B} = \text{PhCOONEt}_4$), 4 - $\text{R} = 2\text{-NO}_2$ ($\text{B} = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 5 - $\text{R} = \text{H}$ ($\text{B} = 2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 60°C

Зависимости наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}$) от концентрации бензоатов тетраэтиламмония (b , моль/л) имеют вид прямых ($r = 0.989 \div 0.999$), что указывает на первый порядок реакции по катализатору (рис. 16).

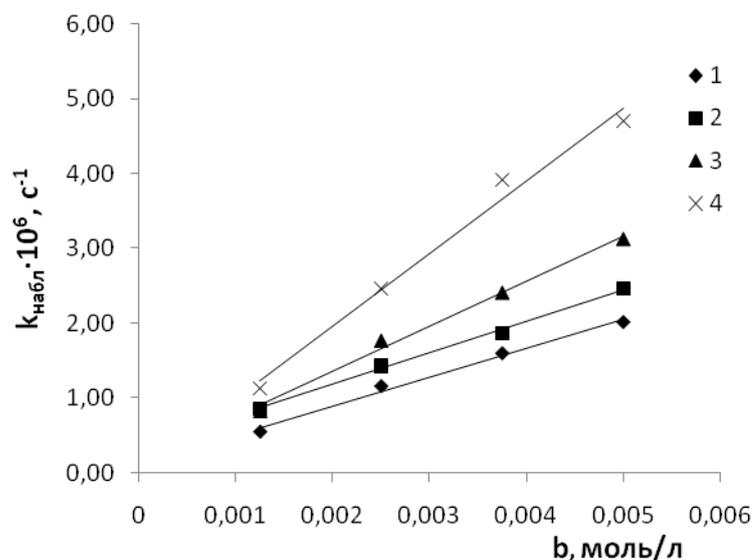


Рис.16. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл}}$) реакции бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12.3$ моль/л) от концентрации катализатора (В) (b , моль/л) при 60°C : 1 - R = H (В = 2- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 2 - R = H (В = 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$), 3 - R = 3- CH_3 (В = PhCOONEt_4), 4 - R = 2- NO_2 (В = 2- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONEt}_4$).

Сравнение каталитических констант скорости реакции (табл. 28), бензойной кислоты с ЭХГ при катализе замещенными бензоатами тетраэтиламмония показывает, что увеличение как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств заместителя в бензольном кольце аниона соли повышает каталитическую активность последних.

Менее однозначными оказались результаты исследования замещенных бензойных кислот с замещенными бензоатами тетраэтиламмония (табл. 29). В случае катализа бензоатами тетраэтиламмония с одноименным анионом относительно кислотного реагента для большей части реакций наблюдаются наименьшие константы скорости, причем для серии *o*-замещенных кислот значения k_k несколько выше, чем для *m*-замещенных кислот.

Таблица 28. Каталитические (k_k) константы скорости реакции бензойной кислоты ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{N}^+\text{Et}_4$) при 60°C

R	σ	$k_k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	R	σ	$k_k \cdot 10^4$, л/(моль·с)
2-CH ₃	-0.17	6.29±0.01	2-Br	0.21	4.50±0.11
3-CH ₃	-0.07	6.62±0.06	2-Cl	0.21	5.39±0.35
H	0	4.18±0.16	3-NO ₂	0.71	5.62±0.11
			2-NO ₂	0.8	5.81±0.48

Следует отметить, что уменьшение pK_a кислоты на 2 порядка приводит к росту констант скорости реакции почти в два раза в рамках одного катализатора.

Таблица 29. Каталитические (k_k) константы скорости реакции бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония при 60°C

R	$k_k \cdot 10^4$, л/(моль·с)			
	3-CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄	C ₆ H ₅ COO ⁻ N ⁺ Et ₄	3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄	2-NO ₂ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄
3-CH ₃ $pK_a = 4.29$	4.75±0.26	6.08±0.47		-
H $pK_a = 4.18$	6.62±0.06	4.18±0.16	5.62±0.11	5.81±0.50
3-NO ₂ $pK_a = 3.49$	-	3.91±0.16	4.14±0.38	5.22±0.23
2-NO ₂ $pK_a = 2.17$	-	11.5±0.4	8.58±0.67	9.26±0.54
	PhCOO ⁻ N ⁺ Et ₄	2-CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄	2-ClC ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄	2-BrC ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ Et ₄
H	4.18±0.16	6.29±0.01	5.39±0.35	4.50±0.11
2-CH ₃ $pK_a = 3.90$		6.02±0.06	-	-
2-Cl $pK_a = 2.94$		-	8.72±0.49	-
2-Br $pK_a = 2.85$		-	-	6.43±0.21

Такое поведение бензоатов тетраэтиламмония в реакции (схема 21), а именно, низкая чувствительность реакции как к природе реагента, так и катализатора, свидетельствует о многостадийном механизме реакции, когда бензоаты реагируют в быстрой стадии.

Каталитическая активность бензоатов тетраэтиламмония сопоставима с таковой для бромида тетраэтиламмония и выше, чем для N,N -диметиланилина (см. табл. 17).

Для получения более полной информации, позволяющей сопоставить реакционные серии реакции (схема 21) при катализе бензоатами, бромидом тетраэтиламмония и третичными аминами проведено изучение влияния температуры на скорость реакции (табл. 18, Приложение). Полученные экспериментальные данные линеаризуются в координатах Эйринга согласно уравнению (59) ($r = 0.977 \div 0.999$), что свидетельствует о неизменности механизма реакции в исследуемом интервале температур (рис. 17).

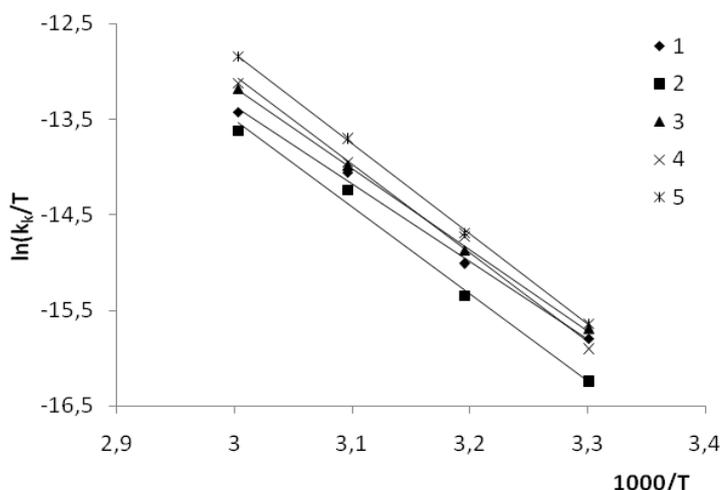


Рис. 17. Зависимость $\ln(k_k/T)$ от $1000/T$ для реакции ЭХГ с RC_6H_4COOH ($a = 0.3$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония (В): 1 – R = H (В = $PhCOONEt_4$), 2 – R = 3- NO_2 (В = $PhCOONEt_4$), 3 – R = 2- CH_3 (В = 2- $CH_3C_6H_4COONEt_4$), 4 – R = 2-Br (В = 2- $BrC_6H_4COONEt_4$), 5 – R = 2-Cl (В = 2- $ClC_6H_4COONEt_4$)

Активационные параметры реакции, рассчитанные по уравнениям (59) и (60), (табл. 30) имеют сопоставимые значения для разных кислот в рамках одного катализатора, то есть в большей степени зависят от структуры катализатора, чем кислоты. Энергии активации Гиббса одинаковы в пределах ошибки для всех исследованных бензойных кислот и бензоатов тетраэтиламмония, что указывает на энтальпийно-энтропийную компенсацию в системе.

Таблица 30. Активационные параметры реакции RC_6H_4COOH ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л).

R	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/ моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	ΔG_{333}^\ddagger , кДж/моль
$PhCOO^- N^+Et_4$				
H	71 ± 3	68 ± 3	105 ± 9	103 ± 6
3-CH ₃	73 ± 2	70 ± 2	95 ± 6	102 ± 4
3-NO ₂	78 ± 4	76 ± 2	83 ± 7	103 ± 4
2-NO ₂	69 ± 2	66 ± 1	104 ± 5	101 ± 3
2-CH ₃	70 ± 5	67 ± 4	103 ± 5	102 ± 6
$3-NO_2C_6H_4COO^- N^+Et_4$				
H	69.6 ± 0.1	66.9 ± 0.2	106.9 ± 0.4	102.5 ± 0.3
3-NO ₂	70 ± 2	66.8 ± 0.4	107 ± 3	102 ± 1
$2-NO_2C_6H_4COO^- N^+Et_4$				
2-NO ₂	66 ± 5	63 ± 2	114 ± 7	101 ± 4
$3-CH_3C_6H_4COO^- N^+(C_2H_5)_4$				
3-CH ₃	62 ± 4	60 ± 3	124 ± 8	102 ± 6
$2-CH_3C_6H_4COO^- N^+Et_4$				
2-CH ₃	73 ± 1	71 ± 1	99 ± 4	102 ± 2
$2-ClC_6H_4COO^- N^+Et_4$				
H	74 ± 2	71 ± 2	94 ± 5	103 ± 4
2-Cl	81 ± 1	79 ± 1	68 ± 7	101 ± 3
$2-BrC_6H_4COO^- N^+Et_4$				
H	78.3 ± 0.6	75.7 ± 0.4	82 ± 2	103 ± 1
Br	80 ± 4	77 ± 5	76 ± 9	102 ± 8

Действительно, сопоставление параметров ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger из табл. 30 по корреляционному уравнению (23) показывает наличие прямолинейной зависимости с высоким коэффициентом корреляции, что соответствует энтальпийно-энтропийному компенсационному эффекту и позволяет оценить изокINETическую температуру реакции ($T = 342 \pm 11$ К), которая выше таковой для реакционной серии «бензойные кислоты – ЭХГ – N,N-диметиланилин/тетраэтиламмоний бромид» ($T = 271 \pm 7$ К) и близка к значению 380 ± 30 К, рассчитанному для каталитического ацидолиза фенилглицидилового эфира уксусной кислотой [68].

$$\Delta H^\ddagger = (103 \pm 1) \cdot 10^3 + (342 \pm 11) \cdot \Delta S^\ddagger$$

$$(r = 0.994; SD = 0.7351, N = 14) \quad (34)$$

Сопоставление данных табл. 30 с аналогичными параметрами реакций, катализируемых третичными аминами – N,N-диметиланилином и триэтиламиноном (см. табл. 24) – показывает, что в присутствии бензоатов тетраэтиламмония активационные параметры несколько выше, а в присутствии бромида тетраэтиламмония несколько ниже. Значения энергии активации Гиббса сопоставимы для реакций, катализируемых солями тетраэтиламмония и ниже по сравнению с таковыми для третичных аминов. В целом активационные параметры реакций, катализируемых и солями, и аминами (табл. 24 и 30) соответствуют процессам, протекающим по S_N2 механизму.

При учете совместного влияния заместителя R в кислоте и температуры на скорость реакции в реакционной серии « RC_6H_4COOH – ЭХГ – $RC_6H_4COO^-N^+Et_4$ » по двухпараметровому уравнению (24), установлена высокая чувствительность реакции к изменению температуры, однако чувствительность реакции к константам Гаммета заместителей очень низкая (параметр $\rho = 0.09 \pm 0.05$, т.е. статистически незначим). Так, для бензоата тетраэтиламмония корреляция представлена уравнением (35).

$$\lg k_{\kappa} = (8 \pm 1) + (0.04 \pm 0.10)\sigma + (-3.8 \pm 0.4) \cdot \frac{1000}{T} \quad (35)$$

$$(r = 0.925; N = 20; SD = 0.1873)$$

При учете совместного влияния заместителя R в кислоте и температуры на скорость реакции по уравнению (27), содержащему перекрестный член, получены регрессионные зависимости для двух серий «RC₆H₄COOH – ЭХГ – PhCOO⁻N⁺Et₄» (уравнение 36) и «RC₆H₄COOH – ЭХГ – RC₆H₄COO⁻N⁺Et₄» (уравнение 37) со статистически незначимым перекрестным членом ε. Данный факт указывает на аддитивность эффектов перекрестно варьируемых структурно-температурных факторов, то есть исследуемые реакционные серии не относятся к изокинетическим, а наблюдаемая регрессионная зависимость ΔH[‡] от ΔS[‡] (уравнение 34) относится к статистическому артефакту.

$$\lg k_{\kappa} = (8 \pm 1) + (0.4 \pm 0.6)\sigma + (-3.7 \pm 0.5) \cdot \frac{1000}{T} + (-0.1 \pm 0.9)\sigma \cdot \frac{1000}{T} \quad (36)$$

$$(r = 0.925; N = 20; SD = 0.1929)$$

$$\lg k_{\kappa} = (8.1 \pm 0.6) + (0.9 \pm 1.1)\sigma + (-3.8 \pm 0.2) \cdot \frac{1000}{T} + (-0.3 \pm 0.5)\sigma \cdot \frac{1000}{T} \quad (37)$$

$$(r = 0.978; N = 27; SD = 0.09679)$$

Таким образом, поведение бензоатов солей тетраалкиламмония как катализаторов реакции раскрытия оксиранового цикла протонодонорными нуклеофилами характеризуется теми же кинетическими и термодинамическими закономерностями, что и галогенидов / нитратов тетраалкиламмония, что подтверждает единый механизм их действия. Вместе с тем, анализ реакционной системы, проводимый по Кинетической методике 2, как отмечалось выше, не предоставляет непосредственную информацию о состоянии аниона соли тетраалкиламмония ([R₄N]X, B = X⁻) на начальной стадии реакции, поскольку основан на измерении текущей концентрации кислотного реагента. Кроме того, определение концентрации именно PhCOO⁻ (истинный катализатор), присутствующего в системе в

каталитических количествах, на фоне гораздо более высокой концентрации протонодонора PhCOOH, затруднительно.

Для мониторинга поведения аниона соли в ходе реакции (схема 21) была предложена реакционная система «протонодонор (бензойная кислота, 4-нитрофенол) – эпихлоргидрин – Et₄NX (X = бензоат, нитрат)». Как было показано выше на схеме 25, возможны два пути раскрытия оксиранового цикла под действием присутствующих в системе нуклеофилов, которые различаются последовательностью стадий протонирования оксирана и атаки нуклеофилом. В то же время реализация схемы 24, когда В действует как нуклеофил, предполагает генерирование аниона протонодонорного реагента за счет первоначального раскрытия цикла оксирана анионом тетраалкиламмониевой соли (ЭХГ, по сути, выступает «посредником»). Предложенная система позволила разделить состояние аниона соли (Кинетическая методика 2) и самого нуклеофильного реагента (Кинетическая методика 3).

В соответствии со схемой 24 атака аниона X⁻ тетраалкиламмониевой соли на оксирановый цикл при участии 4-нитрофенола (ArOH) приводит к трансформации последнего в анион ArO⁻, образование которого можно зафиксировать с помощью УФ-спектроскопии. При переходе ArOH в ArO⁻ наблюдаются батохромный и гиперхромный эффекты за счет усиления сопряжения аниона O⁻ с бензольным ядром [131].

Эксперимент показал, что при добавлении растворов солей Et₄NOOCPh (рис. 18) и Et₄NNO₂ в ЭХГ к раствору 4-нитрофенола в ЭХГ происходит появление новой полосы в длинноволновой области УФ-спектра ($\lambda = 420$ нм), что соответствует образованию 4-нитрофенолят-аниона за счет атаки оксирана бензоатом или нитратом при участии ArOH (схема 24). Интенсивность этого поглощения постепенно возрастает по ходу реакции. Кроме того, наблюдается непрерывное уменьшение интенсивности полосы поглощения исходного 4-нитрофенола ($\lambda = 312$ нм).

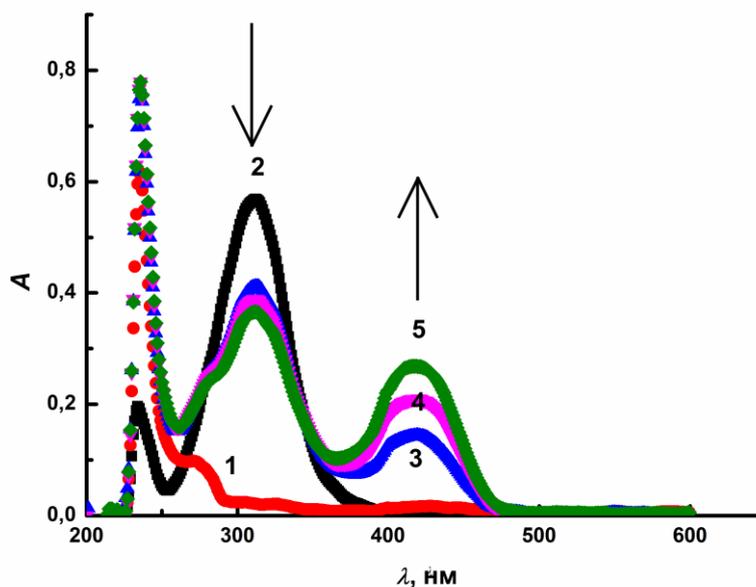


Рис. 18. УФ-спектры бензоата тетраэтиламмония ($1 - 5.17 \cdot 10^{-5}$ моль/л), 4-нитрофенола ($2 - 4.60 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и реакционной системы в ЭХГ ($3 - 5$) при 25°C

Возможность генерирования ArO^- за счет кислотно-основного взаимодействия по схеме 23 следует исключить, так как такие процессы по Бренстеду принадлежат к быстрым реакциям (практически мгновенным). Кроме того, поскольку pK_a 4-нитрофенола (7.18) существенно больше, чем бензойной (4.18) или азотной кислот, то равновесие реакции бензоат- / нитрат-анион + 4-нитрофенол сдвинуто влево, то есть депротонирование 4-нитрофенола не может быть существенным.

Для определения накопления образующегося в системе «4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ – эпихлоргидрин – Et_4NX)» 4-нитрофенолят-иона были проведены кинетические измерения при варьировании концентрации как исходной тетраэтиламмониевой соли, так и самого протонодонора – 4-нитрофенола (Методика кинетических измерений 3).

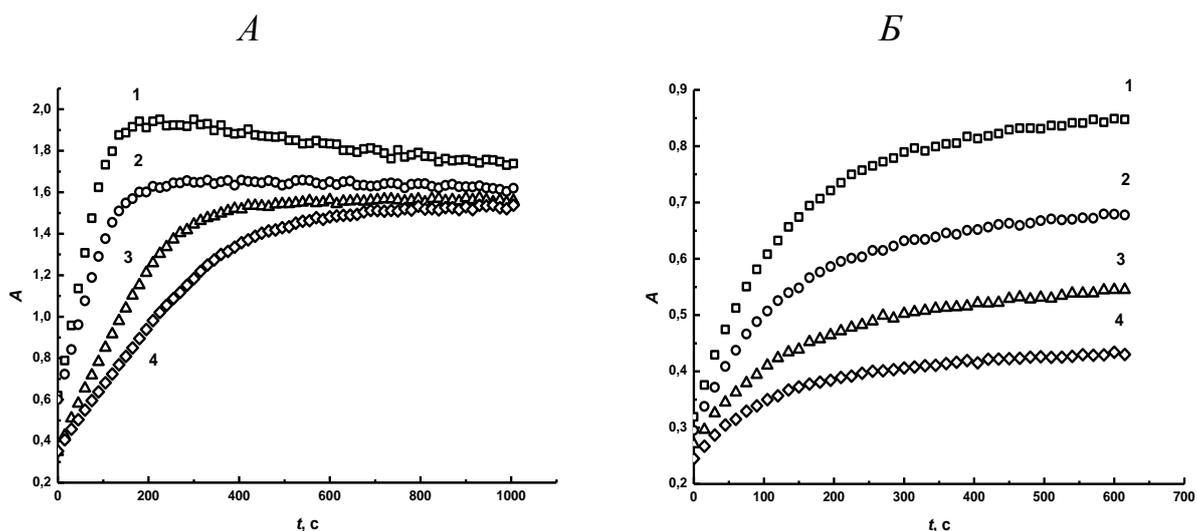


Рис. 19. Кинетические кривые накопления 4-нитрофенолята в реакции тетраэтиламмониевых солей с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола (0.109 моль/л) для различных начальных концентраций солей (25 °С):
A – бензоат, *B* – нитрат Et_4NX моль/л; 1 – 0.0250; 2 – 0.0200; 3 – 0.0143; 4 – 0.0100

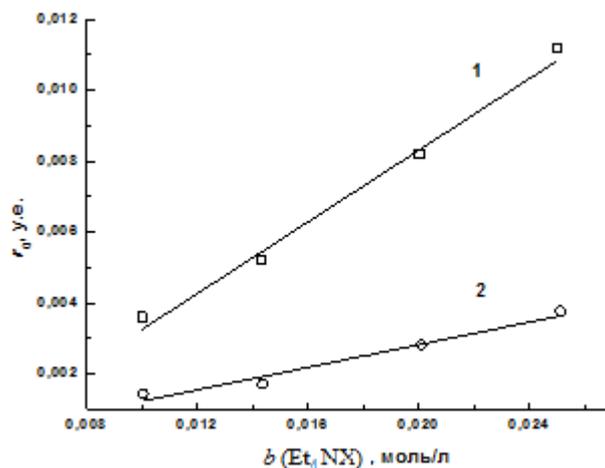


Рис. 20. Зависимость начальной скорости накопления 4-нитрофенолята от начальной концентрации тетраэтиламмониевой соли в реакции с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола (0.109 моль/л) при 25°С:
 1 – бензоат, 2 – нитрат

Анализ кинетических кривых (рис. 19) показывает, что понижение начальной концентрации соли Et_4NX приводит к уменьшению начальной

скорости накопления 4-нитрофенолят-иона (r_0 , тангенс угла наклона кривых в начальный момент времени) в случае как бензоата, так и нитрата тетраэтиламмония (рис. 20).

Порядок реакции по соли определен методом Вант-Гоффа по наклону прямых в координатах $\lg r_0 - \lg(\text{Et}_4\text{NX})_0$. Для обеих солей порядок реакции близок к единице: бензоата тетраэтиламмония (1.24 ± 0.06), нитрата тетраэтиламмония (1.1 ± 0.2), что согласуется с реакцией нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла (схема 24), для которой скорость процесса линейно зависит от концентрации нуклеофила – аниона соли. Таким образом, показано, что исходный нуклеофил X, входящий в состав исходной соли Et_4NX , расходуется в быстрой реакции. Это приводит к образованию нового нуклеофила – аниона протонодонора, находящегося в реакционной системе.

Согласно схеме 25, раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофила возможно по двум путям. С целью установления наиболее предпочтительного пути реакции, то есть выяснения, с каким из электрофилов (свободный оксиран – *Путь I* или активированный протонодонором – *Путь II*) реагирует анион соли, было изучено влияние концентрации протонодонора на скорость реакции. В случае протекания реакции по *Пути I* образование 4-нитрофенолята происходит в быстрой стадии и не должно зависеть от начальной концентрации фенола, участвующего во второй стадии протонирования алкоколят-аниона, что соответствует нулевому порядку реакции по фенолу. Реализация *Пути II* предполагает быструю активацию оксирана протонодонором (электрофильная активация) и последующую атаку на него бензоат- или нитрат-иона, что обуславливает первый порядок реакции по фенолу [128]. Для этого случая кинетические зависимости в координатах «интенсивность поглощения – время» и «начальная скорость реакции – концентрация фенола» должны быть аналогичными кривым, представленным на рис. 19 и 20, соответственно.

Результаты экспериментальных кинетических исследований показали, что скорость накопления 4-нитрофенолят-иона зависит от начальной концентрации фенола, однако при этом наблюдалась неожиданная закономерность (рис. 21): при понижении исходной концентрации фенола начальная скорость образования фенолята возрастала (рис. 22).

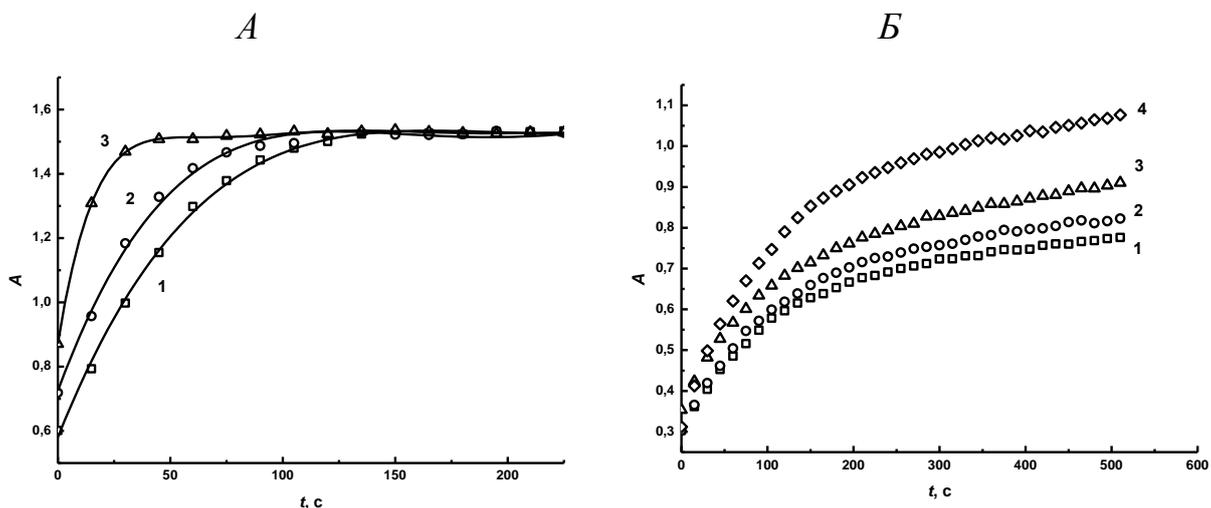


Рис. 21. Кинетические кривые накопления 4-нитрофенолята в реакции тетраалкиламмониевых солей (0.025 моль/л) с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола, полученные при различных начальных концентрациях фенола при 25°C: А – бензоат (ArOH, моль/л: 1 – 0.109, 2 – 0.087, 3 – 0.044), Б – нитрат (ArOH, моль/л: 1 – 0.109, 2 – 0.087, 3 – 0.062, 4 – 0.044)

Порядок реакции по фенолу оказался отрицательным для реакции ЭХГ и с бензоатом ($-(0.92 \pm 0.07)$), и с нитратом ($-(0.6 \pm 0.1)$) тетраэтиламмония (рис. 21 и 22). Полученные данные показывают, что в системе «ЭХГ – 4- $O_2NC_6H_4OH$ – Et_4NX », когда исходным нуклеофилом является анион соли, на скорость раскрытия оксиранового цикла влияет кислотно-основное взаимодействие протонодонорного реагента с анионом соли.

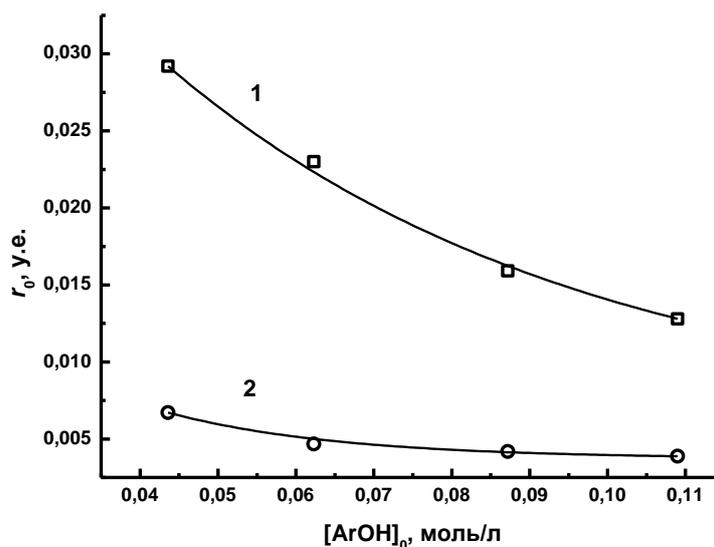


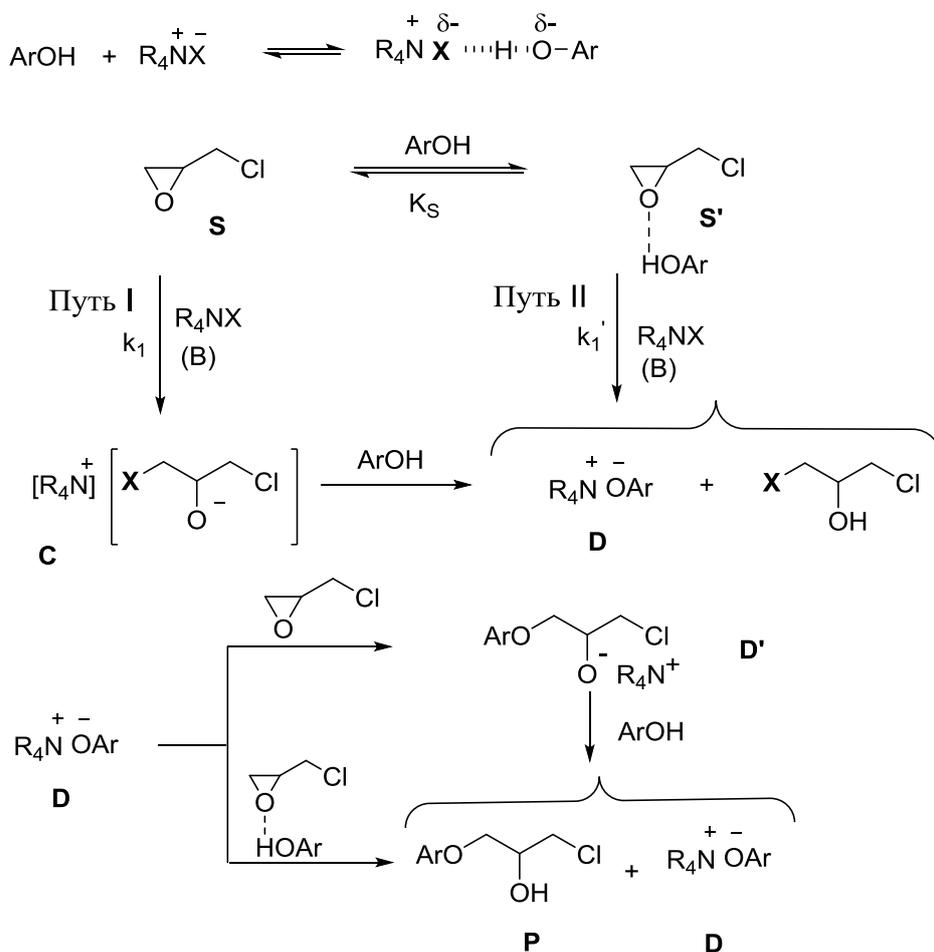
Рис. 22. Зависимость начальной скорости накопления 4-нитрофенолята от начальной концентрации 4-нитрофенола в реакции тетраэтиламмониевых солей (0.025 моль/л) с ЭХГ (12.5 моль/л) при 25°C: 1 – бензоат, 2 – нитрат

Действительно, абсолютное значение порядка реакции по фенолу в случае нитрата меньше. Это согласуется с тем, что основность нитрат-аниона ниже, чем бензоата, поэтому чувствительность к концентрации протонодонора и вклад такого связывания ниже.

Полученные данные дают возможность описать механизм катализа нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла 4-нитрофенолом в присутствии солей тетраалкиламмония схемой 29, когда ($[ЭХГ]_0 \gg [ArOH]_0$). С учетом наблюдаемого порядка реакции по фенолу следует предположить преимущественное протекание реакции по *Пути I* с последовательным образованием двух солей (схема 29). Первая соль **C** (алкоголят), первоначально образуется при взаимодействии исходного нуклеофила X^- (бензоат или нитрат тетраэтиламмония) с молекулой свободного оксирана, далее быстро реагирует с протонодонорным реагентом, что приводит к образованию продукта реакции – хлоргидринового эфира и фенолята тетраэтиламмония **D**. Вторая соль **D** образуется как на *Пути I*, так и на *Пути*

II, и участвует в последующих циклах раскрытия оксиранового цикла в присутствии протодонора, приводя к образованию продукта реакции – хлоргидриновых эфиров.

Если pK_a кислотного реагента ≥ 7 и реакция проходит в присутствии ионных катализаторов, то в общей схеме катализа 25 следует учитывать равновесие, которое приводит к частичной дезактивации фенола. Степень дезактивации зависит от основности X^- : чем меньше основность X^- (например, анион NO_3^-), тем меньше дезактивируется реагент.



В случае протодоноров с $pK_a < 5$, в частности карбоновых кислот, кислотно-основное взаимодействие с анионами солей сильных кислот не может быть существенным и экспериментально не подтверждено. В условиях избытка ЭХГ для реагентов, pK_a которых < 5 , следует учитывать стадию димеризации. В присутствии катализаторов ионной природы реализуется как

Путь I, так и Путь II. С учетом этих особенностей ацидолиза оксирана, катализируемого солями тетраалкиламмония, механизм реакции представлен на схеме 30.

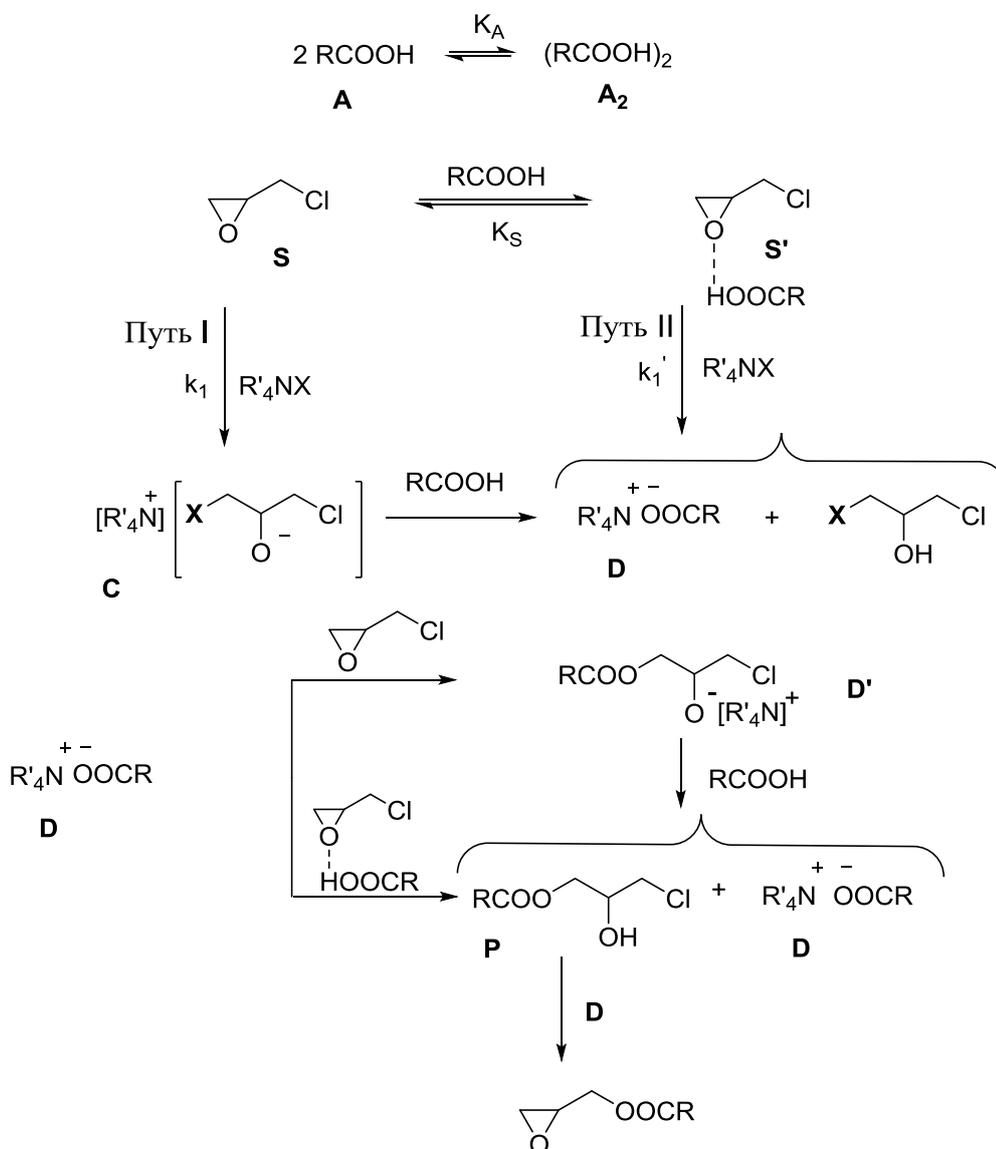


Схема 30

Ранее было показано [134], что в случае реакции карбоновых кислот с ЭХГ в присутствии катализаторов молекулярной природы (амины), амины могут раскрывать только активированный цикл оксирана, то есть реализуется Путь II. Также особенностью схемы катализа для этой системы является наличие равновесных стадий не только димеризации кислоты, но и образования комплекса кислота-амин В' (схема 31). Предыдущие исследования [134] показали, что количество комплекса В' в реакционной

системе незначительное (< 2%), и амин участвует в реакции в свободном виде.

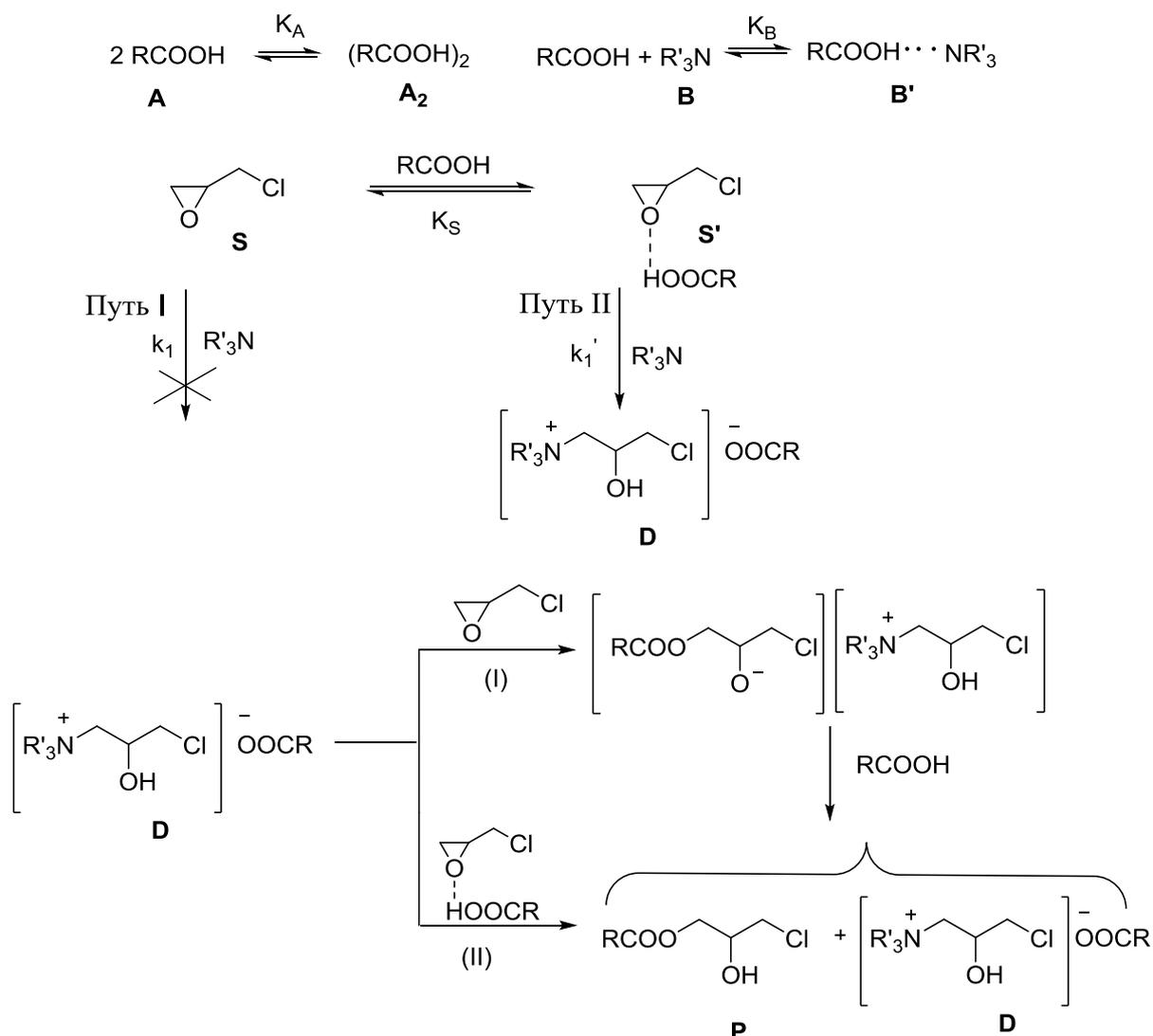


Схема 31

Предложенные схемы катализа (схемы 29, 30 и 31) включают по два цикла. В первом цикле исходный нуклеофил В (X^- , R'_3N) участвует в раскрытии эпоксидного кольца, что приводит к образованию соли **D**, анионом которой является анион кислотного реагента ($RCOO^-$ в случае карбоновых кислот и ArO^- в случае фенолов). Во втором цикле, где нуклеофилом, раскрывающим эпоксидное кольцо, является анион соли **D** ($RCOO^-$ или ArO^-), образуется продукт – хлоргидриновый эфир.

Для ответа на вопрос, какой из двух маршрутов реакции является предпочтительным, следует проанализировать кинетические уравнения

реакций (схемы 29, 30 и 31) и сопоставить их с экспериментальными. Необходимый анализ проведен приближенными методами кинетики с учетом равновесий, описываемых константами K_A , K_B , K_S , и уравнениями материального баланса по реагенту и катализатору.

Для Пути I, где нуклеофил $B = X^-$ для первого цикла и $RCOO^-$, ArO^- для второго, начальная скорость реакции описывается уравнением (38):

$$r_{1,0} = -\frac{dC_0(B)}{dt} = k_1[S]_0[B]_0 \quad (38)$$

Материальный баланс по В:

$$C_0(B) = [B]_0 + [B']_0 = [B]_0 + K_B[A]_0[B]_0, \quad (39)$$

$$\text{где } K_B = \frac{[B']_0}{[A]_0[B]_0}$$

Материальный баланс по кислотному реагенту А с учетом $[A]_0 \gg [B]_0$:

$$C_0(A) = [A]_0 + [S']_0 + [B']_0 \approx [A]_0 + [S']_0 = [A]_0 + K_S[A]_0[S]_0 \quad (40)$$

$$K_S = \frac{[S']_0}{[A]_0[S]_0}; \quad [S']_0 = K_S[A]_0[S]_0 \quad (41)$$

Из уравнений материального баланса следует:

$$[A]_0 = \frac{C_0(A)}{1 + K_S[S]_0} \quad (42)$$

$$[B]_0 = \frac{C_0(B)}{1 + \frac{K_B C_0(A)}{1 + K_S[S]_0}} = \frac{C_0(B)(1 + K_S[S]_0)}{1 + K_S[S]_0 + K_B C_0(A)} \quad (43)$$

Тогда:

$$r_{1,0} = \frac{k_1 C_0(B)[S]_0(1 + K_S[S]_0)}{1 + K_S[S]_0 + K_B C_0(A)} \quad (44)$$

С учетом значительного избытка ЭХГ по сравнению с кислотным реагентом (более, чем 40-кратный) $C_0(S) \gg C_0(A)$, поэтому $[S]_0 \approx C_0(S)$, реализуется соотношение: $1 + K_S[S]_0 \gg K_B C_0(A)$.

Тогда:

$$r_{1,0} = k_1 C_0(B) C_0(S) \quad (45)$$

Это соответствует нулевому порядку реакции по реагенту, первому по нуклеофилу В и субстрату S. Взаимодействие нуклеофила и субстрата происходит в первой лимитирующей стадии, кислота реагирует во второй быстрой стадии.

Для Пути II, где нуклеофил $B = X^-$, R'_3N для первого цикла и $RCOO^-$, ArO^- для второго, начальная скорость реакции описывается уравнением (46):

$$r_{II,0} = -\frac{dC_0(B)}{dt} = k_1[S']_0[B]_0 \quad (46)$$

Концентрация оксирана, активированного кислотой S' согласно принципу квазиравновесных концентраций описывается уравнением:

$$[S']_0 = K_S[A]_0[S]_0 \quad (47)$$

Уравнения материального баланса по амину:

$$C_0(B) = [B]_0 + [B']_0 = [B]_0 + K_B[B]_0[A]_0 \quad (48)$$

и по кислотному реагенту ($[B]_0 \ll [A]_0$):

$$C_0(A) = [A]_0 + [S']_0 + [B']_0 \approx [A]_0 + [S']_0 = [A]_0 + K_S[A]_0[S]_0 \quad (49)$$

Из уравнений материального баланса следует, что соответствует уравнениям (42) и (43):

$$[A]_0 = \frac{C_0(A)}{1 + K_S[S]_0}$$

$$[B]_0 = \frac{C_0(B)(1 + K_S[S]_0)}{1 + K_S[S]_0 + K_B C_0(A)}$$

Тогда уравнение (46) принимает вид, предполагающий порядок реакции по кислотному реагенту от 0 до 1:

$$r_{II,0} = \frac{k_1 K_S C_0(B) C_0(A) [S]_0}{1 + K_S [S]_0 + K_B C_0(A)} \quad (50)$$

С учетом значительного избытка ЭХГ: $1 + K_S[S]_0 \gg K_B C_0(A)$ уравнение начальной скорости упрощается:

$$r_{II,0} = \frac{k_1 \cdot K_S \cdot C_0(B) C_0(A) [S]_0}{1 + K_S [S]_0} \quad (51)$$

Полученному уравнению соответствует 1-й порядок реакции по катализатору, субстрату и реагенту.

Анализ уравнений для $r_{I,0}$ и $r_{II,0}$ представляется возможным провести с использованием известных [117, 121, 135] констант K_B , K_S , установленных для подобных равновесий. Так, для равновесия $S + HA \rightleftharpoons S'$ в случае, когда $HOR =$ фенол, $K_S = 0,66$, а в случае $HOR =$ трихлоруксусная кислота $K_S = 787$.

Для кислотно-основного равновесия $B + HA \rightleftharpoons BHA$ в случае, когда HOR = 4-нитрофенол, а B = пиридин, $K_B = 400$; HOR = фенол, а B – триэтиламин, $K_B = 90,5$; HOR = уксусная кислота, а B = N-метилпиперидин, $K_B = 170$; HOR = хлоруксусная кислота, а B = пиридин, $K_B = 544$.

Тогда для RCOOH: $K_s[S]_0 \approx 787 \cdot 12.75 = 10035 \approx 1 \cdot 10^4$,

для фенолов: $K_s[S]_0 \approx 0,66 \cdot 12.75 = 8.4$.

Учитывая соотношения реагентов в эксперименте $C_0(S) \gg C_0(A) \gg C_0(B)$, в уравнении начальной скорости по *Пути I* для карбоновых кислот (44) реализуется соотношение: $1 + K_s[S]_0 \gg K_B C_0(A)$, и тогда:

$r_{I,0} = k_1 C_0(B) C_0(S)$. В случае фенолов становится также возможным соотношение $1 + K_s[S]_0 \approx K_B C_0(A)$, объясняющее отрицательный порядок реакции по фенолу.

Для *Пути II* соотношение $1 + K_s[S]_0 \gg K_B C_0(A)$, реализуемое для карбоновых кислот в уравнении (50), приводит к уравнению (51), когда наблюдается 1-й порядок реакции по кислоте. В случае фенолов $1 + K_s[S]_0 \approx K_B C_0(A)$, порядок реакции по кислотному реагенту больше нуля, но меньше единицы.

Исходя из наблюдаемого в эксперименте порядка реакции по фенолу, а именно: $-1 < q < 0$, следует, что, как указывалось выше, реакция протекает преимущественно по *Пути I*. Вместе с тем, поскольку скорость лимитирующей стадии выше по *Пути II*, когда реагирует активированный оксиран, то это делает возможным протекание реакции по обоим путям как для фенолов, так и для карбоновых кислот в присутствии тетраалкиламмониевых солей. Действительно, в случае карбоновых кислот порядок реакции по реагенту близок к нулю, что соответствует протеканию реакции по двум потокам. И хотя скорость лимитирующей стадии по *Пути II* выше, вклад *Пути I* в суммарную реакцию больше из-за значительного избытка оксирана по отношению к кислоте: $C_0(S) \gg C_0(A)$.

Сопоставление установленных закономерностей нуклеофильной реакционной способности солей тетраалкиламмония и третичных аминов [29,

68] в системах «протонодонор – эпихлоргидрин – соль тетраалкиламмония/третичный амин» показывает, что природа исходного нуклеофила (анион или молекула) влияет на преимущественно реализуемый путь реакции. Так, в случае, когда исходными катализаторами являются третичные амины, раскрытие оксиранового цикла возможно лишь по *Пути II*, в котором участвует активированный электрофилом субстрат. В случае, когда исходными катализаторами являются соединения ионной природы, анион соли может атаковать как неактивированный (*Путь I*), так и активированный (*Путь II*) оксиран, однако с учетом значительного избытка оксирана следует ожидать большего вклада *Пути I* в суммарную реакцию. Кроме того, в случае солей роль электрофильного активатора в определенной степени выполняет противоион – катион тетраалкиламмония, который стабилизирует алкоголят, образующийся в ходе нуклеофильного раскрытия свободного оксирана [136]. На наблюдаемый порядок реакции по кислотному реагенту влияют кислотно-основные взаимодействия с оксираном, амином, а в случае фенолов с анионом соли, а также соотношение концентраций субстрата, реагента и катализатора.

2.5 Механизм ангидридного и кислотного отверждения

Полимерные композиции, полученные на основе эпоксидиановых смол, обладают высокими физико-механическими свойствами, что обуславливает широкий спектр их применения в различных отраслях промышленности, например, в составе лакокрасочных материалов, заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков и связующих для армированных пластиков в электротехнической и радиоэлектронной промышленности, авиа-, судо- и машиностроении, а также строительстве [137, 138]. Свойства эпоксидных композиций зависят от ряда факторов, в частности природы отвердителя, соотношения композитов, температуры и длительности процесса отверждения [139, 140, 141]. Карбоновые кислоты и

их ангидриды благодаря своей конформационной гибкости, доступности и низкой стоимости широко используются в качестве отвердителей эпоксидных смол [142]. Основной реакцией, протекающей в системе «карбоновая кислота - смола», является этерификация (схема 32).

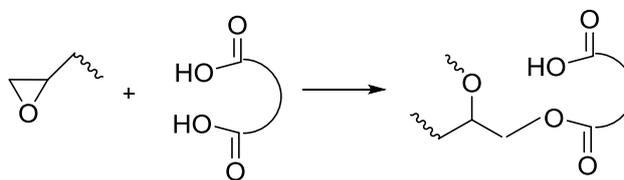


Схема 32

В системе «ангидрид - смола», благодаря содержащимся в смоле остаткам спирта или олигомерного полиэфира (массовая доля НО-групп не более 1.7 %), сперва образуются моноэфиры, которые далее взаимодействуют с эпоксидной группой смолы (схема 33).

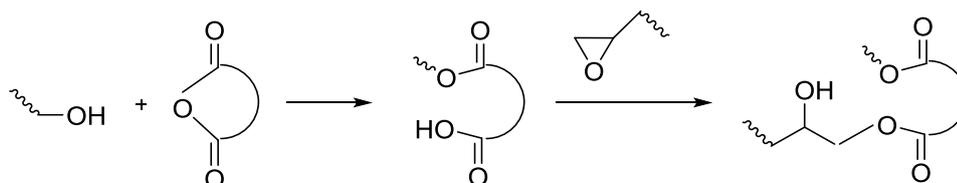


Схема 33

Кислотные отвердители обладают невысокой реакционной способностью, поэтому отверждение обычно проводят в присутствии катализаторов полимеризации эпоксидных смол - аминов или комплексов кислот Льюиса с азотсодержащими соединениями [140, 143]. В зависимости от условий проведения процесса, природы ускорителя, а также активности катализаторов отверждение может быть достигнуто за время от нескольких секунд до нескольких часов в разном температурном интервале (323-373 К) [139, 141].

В настоящее время нет единого мнения о механизме кислотного/ангидридного отверждения эпоксидных смол в присутствии комплексов трифторида бора с аминами. Согласно литературным данным, если реакционная система содержит соединения и кислотной (электрофильной, E), и основной (нуклеофильной, Nu) природы, то можно

выделить два основных пути раскрытия оксиранового цикла: 1) первоначальная атака Nu на циклический атом углерода и последующий быстрый перенос E; 2) активация эпоксида электрофилом E с последующей атакой Nu (схема 34) [144].

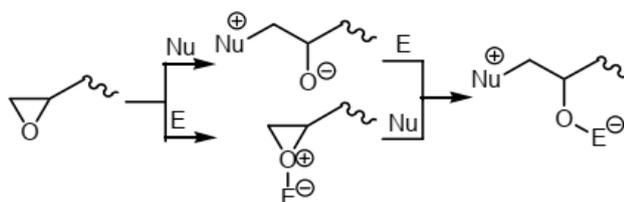


Схема 34

Для детализации механизма реакции концентрации исходных веществ взяты в моль-эквивалентном соотношении эпоксидная смола ЭД-20 (диглицидиловый эфир 2,2-бис(4-оксифенил)пропана) – кислотный реагент (s:a) 1:2, 1:1, 2:1 (табл. 31). Кинетические исследования позволили определить второй порядок реакции – первый по кислотному реагенту и первый по оксирану. На основании экспериментальных и литературных [145] данных, которые указывают на первый порядок реакции по эпоксиду и первый порядок реакции по ангидриду, по уравнению второго порядка были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции (табл. 31).

Таблица 31. Наблюдаемые константы скорости ($k_{\text{набл}}$) реакции ЭД-20 (s) с ангидридами (a) в диметилформамиде в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином

T, °C	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$		
	s : a = 1 : 2	s : a = 1 : 1	s : a = 2 : 1
	Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА)		
100	-	1.30±0.34	-
90	1.39±0.39	1.11±0.05	0.459±0.033
80	0.817±0.106	0.322±0.043	0.289±0.025
70	0.411±0.033	-	0.174±0.011

Фталевый ангидрид (ФА)			
90	0.816±0.053	0.698±0.067	1.30±0.20
80	0.154±0.014	0.334±0.033	0.709±0.117
70	0.110±0.008	0.131±0.011	0.563±0.050
Янтарный ангидрид (ЯА)			
90	2.44±0.07	0.993±0.157	0.423±0.037
80	1.50±0.07	0.804±0.082	0.298±0.034
70	0.301±0.024	0.347±0.030	0.190±0.015

Анализ данных табл. 31 показывает, что в случае отверждения ЭД-20 ИМТГФА и ЯА константы скорости уменьшаются при увеличении концентрации эпоксидного соединения по отношению к ангидриду. Для ФА наблюдается противоположная зависимость – понижение скорости отверждения при увеличении концентрации эпоксидного соединения. Для соотношений ЭД-20 – отвердитель 1:2 и 1:1 скорость отверждения выше для алифатических ангидридов (ИМТГФА, ЯА) по сравнению с ФА. В избытке эпоксидного соединения, напротив, ФА более реакционноспособный, чем ИМТГФА и ЯА.

Возможной причиной влияния соотношения эпоксидное соединение – ангидрид на наблюдаемые константы скорости отверждения может быть изменение порядка реакции по реагентам. Однако построенные графические зависимости наблюдаемых констант скорости от значения s:a при различных концентрациях ЭД-20 имеют прямолинейный характер с тангенсами угла наклона прямой близкой к нулю, что свидетельствует в пользу наблюдаемого второго порядка реакции.

Одним из важных аспектов в изучении механизма реакции являются энергетические параметры, полученные при оценке влияния температуры на скорость реакции (схема 33) (табл. 32).

Значения энергии активации для каждого ангидрида сопоставимы для соотношений ЭД-20 : отвердитель = 1:2; 1:1. Обращает на себя внимание, что

значения энергии активации, полученные для моль-эквивалентных соотношений ЭД-20 : отвердитель ($\approx 1:1$), одинаковы в пределах ошибки эксперимента и не зависят от природы ангидрида.

Таблица 32 . Энергетические параметры отверждения ЭД-20 в растворе ДМФА в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином.

s:a ^{a)}	E_a , кДж/моль	$\Delta H_{353}^\#$, кДж/моль	$-\Delta S_{353}^\#$, Дж/моль•К
ИМТГФА			
1 : 2	59.7±2.5	53.9	153
1 : 1	69.9±3.6	66.9	132
2 : 1	47.4±0.2	41.6	197
ФА			
1 : 2	96.9±9.8	91.0	57.6
1 : 1	81.8±3.2	75.9	98.4
2 : 1	40.2±3.8	34.3	208
ЯА			
1 : 2	109±32	103	11.9
1 : 1	54.7±17.9	48.8	169
2 : 1	41.5±2.3	35.6	213

a) соотношение концентраций эпоксидной смолы ЭД-20 (s) и отвердителя (a)

При проведении отверждения в избытке эпоксидной смолы наблюдаются низкие значения E_a как в случае ИМТГФА, ЯА, так и ФА, что может быть связано с изменением лимитирующей стадии в механизме процесса. Отрицательные значения энтропии активации свидетельствуют об упорядоченности переходных состояний процесса отверждения по сравнению с исходными реагентами.

Для объяснения каталитического действия аминов и их комплексов с BF_3 в реакциях кислотного отверждения эпоксидной смолы изучена кинетика

взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с янтарной кислотой и изометилтетрагидрофталевым ангидридом ($a : s = 0.8 : 1$) (табл. 33).

Таблица 33. Наблюдаемые константы скорости реакции отверждения ЭД-20 янтарной кислотой (I) и ИМТГФА (II) в присутствии аминов и их комплексов с трифторидом бора ($s:a:b=1:0,8:0,4$) в диметилформамиде, 100 °С.

Амин	pK_a	$k \cdot 10^4$, л/моль·с		
		Амин	Амин·BF ₃	Амин·BF ₃
		I		II
BnNH ₂	9.62	2.08±0.18	5.20±0.53	2.87±0.11
PhNMe ₂	5.15	1.44±0.80	8.87±0.86	3.28±0.17
PhNH ₂	4.58	1.27±0.06	10.3±1.2	-
4-Cl-C ₆ H ₄ NH ₂	3.98	1.07±0.14	17.4±1.9	-
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ NH ₂	1.85	-	-	14.6±0.28

При уменьшении основности амина наблюдаемые константы скорости отверждения увеличиваются как для реакции эпоксида с янтарной кислотой, так и для ИМТГФА. В присутствии комплексов амина с трифторидом бора скорость реакции выше, чем при катализе амином независимо от природы амина. При катализе аминами скорость отверждения понижается с уменьшением их основности, а при катализе комплексами аминов с BF₃ - увеличивается. Понижение основности аминов приводит к увеличению разности наблюдаемых констант скорости, катализируемых комплексами и аминами.

Подтверждением влияния основности амина на скорость реакции отверждения эпоксидной смолы являются данные о скорости отверждения эпоксидного соединения ЭД-20 изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии комплексов амин·BF₃ (табл. 34).

В случае реакционной серии жирноароматических аминов (ср. (10)-(13) в табл. 34) скорость отверждения уменьшается при понижении основности

амина в исследуемом диапазоне температур, в то время как для аминов алифатического ряда наблюдается обратная зависимость (ср. (14) и (15)).

Таблица 34. Время желатинизации (t_g , мин) реакции отверждения ЭД-20 : ИМТГФА в присутствии комплексов амин·BF₃ при разных температурах.

Амин в комплексе амин·BF ₃	pK_a	T, °C	t_g , мин	Амин в комплексе амин·BF ₃	pK_a	T, °C	t_g , мин
BnNH ₂ (1)	9.33	100	9	PhNHMe (9)	4.85	100	3.5
		80	40			85	18
		70	75			70	35
BnNMe ₂ (2)	9.02	120	35	PhNMe ₂ (10)	5.06	120	50
		110	55			100	70
		100	85			70	180
PhNH ₂ (3)	4.58	70	6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ NMe ₂ (11)	5.85	120	55
		60	35			100	85
		50	65			70	270
4-ClC ₆ H ₄ NH ₂ (4)	4.15	60	8	4-BrC ₆ H ₄ NMe ₂ (12)	4.23	120	35
		50	18			100	55
		40	49			70	210
4-BrC ₆ H ₄ NH ₂ (5)	3.91	90	3	3-NO ₂ C ₆ H ₄ NMe ₂ (13)	2.63	50	2
		80	7			40	7
		70	13			30	12
3-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ (6)	2.5	50	2	Пиперидин (14)	11.22	120	30
		40	6.2			110	45
		30	11.7			100	70
4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ (7)	1.02	50	1.67	N-Метилпиперидин (15)	10.08	120	40
		40	4.33			110	70
		30	21			100	95
2-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂ (8)	-0.29	50	1	Изохинолин (16)	5.42	100	120
		40	3				
		30	4				

Для оценки влияния природы амина на каталитическую активность их комплексов с BF_3 на основе данных таблицы 34 рассчитано эмпирическое соотношение Бренстеда:

$$\lg(1/t_g) = \lg G + \beta pK_a \quad (52)$$

Известно, что уравнение (52) выполняется, как правило, в случае соединений сходного строения. Поэтому последующую оценку влияния основности амина в комплексе проводили для отдельных реакционных серий.

Зависимость, полученная для ряда первичных ароматических аминов (3), (4), (6)-(8) при 50°C имеет линейный характер с удовлетворительным коэффициентом корреляции:

$$\lg(1/t_g) = (-1.7 \pm 0.3) + (-0.348 \pm 0.085)pK_a \quad (53)$$

$$r = 0.920, SD = 0.351, N = 5$$

Невысокое значение β в уравнении (53) указывает на незначительную чувствительность реакции ангидридного отверждения к изменению основности анилинов.

В случае третичных ароматических аминов (10)-(12) скорость реакции не зависит от основности диметиланилинов (70°C):

$$\lg(1/t_g) = (-3.8 \pm 0.4) + (-0.066 \pm 0.088)pK_a \quad (54)$$

$$r = 0.602, SD = 0.100, N = 3$$

Различное влияние основности аминов в комплексе может быть объяснено стерическими затруднениями у атома азота. Для оценки вклада стерического фактора проведена корреляция для ряда аминов: первичный (3) - вторичный (9) - третичный (10) анилины при 70°C :

$$\lg(1/t_g) = (11.5 \pm 0.8) + (-3.07 \pm 0.16)pK_a \quad (55)$$

$$r = 0.999, SD = 0.053, N = 3$$

Высокое значение коэффициента β позволяет судить о существенном вкладе стерического фактора у атома азота по сравнению с его нуклеофильностью.

Таким образом, наибольшую каталитическую активность в реакции (схема 33) проявляют комплексы с низкоосновными стерически

затрудненными аминами. Полученные корреляции: структура катализатора - температура позволяют составлять эпоксидные композиции с заданным температурно-временным режимом отверждения и необходимым набором физико-механических свойств.

Каталитическое отверждение эпоксидных смол кислотными реагентами является еще одним видом процесса, кинетические закономерности которого описываются в рамках единого механизма катализа, предложенного в разделе 2.4.

3 Экспериментальная часть

3.1 Физико-химические измерения

Кислотно-основное рН-потенциометрическое титрование (контроль концентрации карбоновой кислоты) проводили на универсальном иономере рН-150 М ($\Delta\text{pH} = \pm 0.05$) при 25°C с использованием комбинированного электрода ЭСК-10301, $\delta \pm 0.2$ рН.

Аргентометрическое потенциометрическое титрование (определение количества аниона соли тетраалкиламмония) осуществляли на цифровом мультиметре Щ 4313 с использованием серебряного и стандартного (хлорсеребряный с электролитическим мостиком) электродов.

Спектры ЯМР ^1H смеси продуктов и синтезированных реагентов записывали на спектрометре Bruker Avance II с рабочей частотой 400 МГц с внутренним стандартом тетраметилсиланом при температуре 25 °С, растворитель ДМСО- d_6 .

УФ-спектры пропускания реакционных систем (мониторинг состояния реагентов в исходной системе, концентрации нуклеофила AgO^-) получали на регистрирующем спектрофотометре СФ-2000 в растворах ЭХГ и CCl_4 при комнатной температуре.

ИК-спектры исходных реакционных систем регистрировали на приборе Spectrum BX фирмы Perkin–Elmer, диапазон длин волн 400–4000 cm^{-1} с разрешающей способностью 2 cm^{-1} .

3.2 Синтез и очистка исходных соединений

Протонодонорные реагенты

Бензойные кислоты

Синтез 3-метоксибензойной кислоты

Синтез 3-метоксибензойной кислоты проведен по аналогии с известной методикой метилирования галловой кислоты [146]:

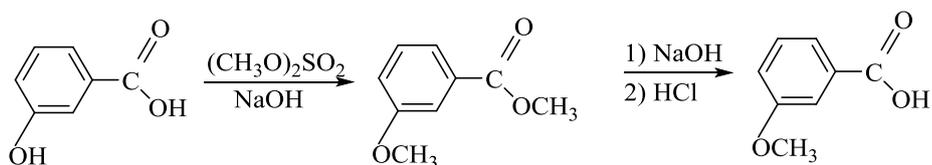


Схема 35

В колбу, содержащую раствор 80 г (2 моль) гидроксида натрия в 500 мл воды, помещали 36.7 г (0.266 моль) 3-оксибензойной кислоты. В полученный раствор добавляли 30 г (0.24 моль) диметилсульфата, перемешивали в течение 20 мин при охлаждении. Температура смеси не должна превышать 30-35 °С. Затем добавляли вторую порцию диметилсульфата 30 г (23 мл, 0.24 моль) с последующим перемешиванием в течение 10 мин. После этого колбу соединяли с обратным холодильником и кипятили в течение 2 часов. Для омыления небольшого количества образовавшегося сложного эфира добавляли раствор 30 г гидроксида натрия в 30 мл воды. Полученный раствор охлаждали и подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выпавшую в осадок 3-метоксибензойную кислоту отфильтровывали и тщательно промывали холодной водой. Полученную кислоту перекристаллизовывали из воды (на 1 г кислоты брали 30 мл воды). Выход 82%, $T_{пл} = 108-110\text{ °C}$ (лит. $T_{пл} = 107-108\text{ °C}$ [100]).

Синтез 2-метоксибензойной кислоты

Синтез проведен по модифицированной методике [147] получения простых эфиров фенолов и их производных:

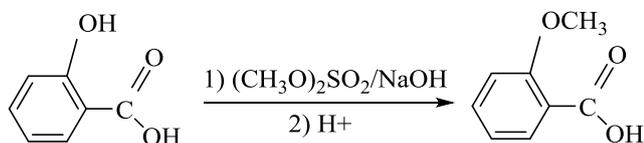


Схема 36

В круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 15 г (0.109 моль) салициловой кислоты и 13 г (0.325 моль) гидроксида натрия, растворенного в 250 мл воды. Раствор салицилата натрия охлаждали и при постоянном перемешивании в течение 60 мин порциями добавляли 36 мл (0.380 моль) диметилсульфата. После этого

реакционную смесь перемешивали еще 60 мин при комнатной температуре. Затем к раствору добавляли 15-20 мл соляной кислоты и отфильтровывали образовавшийся осадок 2-метоксибензойной кислоты. 2-Метоксибензойную кислоту перекристаллизовывали из воды (на 1 г кислоты берут 10 мл воды). Выход 75%, $T_{пл} = 99-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 100-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

Очистка бензойной кислоты

Бензойную кислоту очищали методом возгонки $T_{возг} = 99-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{возг} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

Очистка замещенных бензойных кислот

3-Нитро-, 3-метил-, 2-нитро-, 2-метил-, 2-хлор-, 2-бромбензойные кислоты перекристаллизовывали из воды с применением активированного угля. Чистоту кислот определяли по температурам плавления [100]:

3-нитробензойная кислота $T_{пл} = 141-142\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 140-141\text{ }^{\circ}\text{C}$);

3-метилбензойная кислота $T_{пл} = 108-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 109-112\text{ }^{\circ}\text{C}$);

2-нитробензойная кислота $T_{пл} = 147-148\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 147,5\text{ }^{\circ}\text{C}$);

2-метилбензойная кислота $T_{пл} = 104,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 104-105\text{ }^{\circ}\text{C}$);

2-хлорбензойная кислота $T_{пл} = 140-141\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$);

2-бромбензойная кислота $T_{пл} = 148-149\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 147-149\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4-Нитрофенол

4-Нитрофенол очищали кристаллизацией из бензола (на 1 г вещества брали 5 мл растворителя) $T_{пл} = 114-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

Катализаторы

Третичные амины

N,N-Диметиланилин

Промышленно выпускаемый *N,N*-диметиланилин кипятили с уксусным ангидридом (соотношение амина к ангидриду 5:1) в течение 3 часов и перегоняли [148]. Сушили в течение суток над NaOH (на 100 мл амина брали 10 г гранулированного гидроксида натрия) и перегоняли при пониженном

давлении, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} 105 - 107 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ мм рт.ст.}$; $n_D 1.5550$ (лит. $n_D 1.5556$ [149]).

Синтез 4-бром-N,N-диметиланилина

4-Бром-N,N-диметиланилин синтезировали по известной методике [150] согласно схеме:

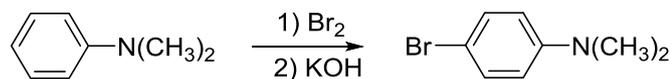


Схема 37

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром (реакционная колба не должна быть герметично закрытой), помещали раствор 12.1 г (0.10 моль) N,N-диметиланилина в 30.0 мл диоксана и 5.6 г (0.10 моль) гидроксида калия в 30 мл воды и при интенсивном перемешивании прибавляли из капельной воронки раствор 16.0 г (0.10 моль; 5.1 мл) брома в 160 мл диоксана. Температура реакционной смеси не должна превышать $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Органический слой отделяли и промывали 15 мл 40 % раствора гидроксида калия. Затем отгоняли в вакууме диоксан. Продукт очищали кристаллизацией из 70 % этилового спирта (на 1 г вещества брали 3 мл растворителя). Выход 75,0 %. $T_{\text{пл}} = 54-55 \text{ }^\circ\text{C}$ (лит. $T_{\text{пл}} = 54.5^\circ\text{C}$ [151]).

Синтез 4-нитро-N,N-диметиланилина

Синтез 4-нитро-N,N-диметиланилина проводили в 2 стадии:

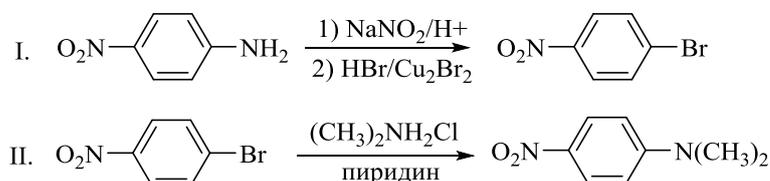


Схема 38

I стадия. Синтез *n*-нитробромбензола проводили по модифицированной методике получения *o*-нитробромбензола [152]. К охлажденной смеси 15 г (0.11 моль) 4-нитроанилина и 54 мл (0.87 моль) 40% водного раствора HBr при перемешивании добавляли 7.6 г (0.11 моль) NaNO₂ в 14 мл воды. Диазотирование проводили при температуре не выше $10 \text{ }^\circ\text{C}$. К

кипящей смеси 3.5 г (0.055 моль) CuBr и 16 мл (0.11 моль) 40% водного раствора HBr порциями в течение 30 мин прибавляли холодный раствор diaзониевой соли. Полученную смесь выливали в воду со льдом и отфильтровывали выпавший в осадок 4-нитробромбензол. Очистку продукта проводили кипячением в этаноле с последующим горячим фильтрованием. Высаживали 4-нитроброманилин из фильтрата водой. Выход 75 %, $T_{пл} = 125-126\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

II стадия. Синтез 4-нитро-N,N-диметиланилина проводили на основе методики [152]. В колбу объемом 100 мл, содержащую 8 г (0.04 моль) 4-нитробромбензола и 9.5 г (0.11 моль) гидрокарбоната натрия в 57 мл пиридина добавляли раствор 5.7 г (0.07 моль) гидрохлорида диметиламина в 2 мл воды и кипятили 10 часов. Затем отфильтровывали выделившийся NaBr и промывали его 50 мл ацетона. Фильтрат вместе с промывным ацетоном нагревали до кипения и добавляли 100 мл воды. Кристаллы 4-нитро-N,N-диметиланилина отфильтровывали и кристаллизовали из смеси этанол : ацетон 15:1 (на 1 г вещества брали 15 мл растворителя). Выход 72 %, $T_{пл} = 163-164\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

Синтез 4-циано-N,N-диметиланилина

Синтез проводили на основе методики получения 2-нитробензонитрила [152] согласно схеме:

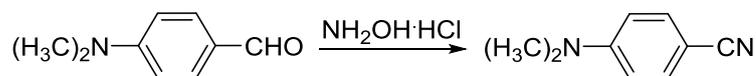


Схема 39

В колбе емкостью 100 мл растворяли 5 г (0.034 моль) 4-формил-N,N-диметиланилина в 30 мл пиридина и 4 г (0.058 моль) гидрохлорида гидроксиламина. К полученному раствору небольшими порциями прибавляли 13 мл (0.13 моль) уксусного ангидрида, при этом температура раствора повышалась до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную массу нагревали в течение 1 ч на кипящей водяной бане, затем охлаждали и выливали на 400 г льда. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой. Очищают

продукт кристаллизацией из этанола (на 1 г вещества брали 5 мл растворителя). Выход 78 %, $T_{пл} = 72-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 74\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]).

4-Метокси-N,N-диметиланилин перекристаллизовывали из толуола (на 1 г вещества брали 10 мл растворителя) с последующим высаждением петролейным эфиром. Процесс проводили дважды. $T_{пл} = 47-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 47.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [148, 149]).

3-Нитро-N,N-диметиланилин перекристаллизовывали из петролейного эфира (на 1 г вещества брали 10 мл растворителя). $T_{пл} = 59-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [151]).

4-Метил-N,N-диметиланилин кипятили с уксусным ангидридом в течение 3 часов и перегоняли. Перегнанный амин сутки выдерживали над щелочью, кипятили над цинковой пылью в течение 2 часов и перегоняли, собирая фракцию с $T_{кип} = 210-212\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $211\text{ }^{\circ}\text{C}$ [151]).

4-Формил-N,N-диметиланилин очищали многократной перекристаллизацией из смеси петролейный эфир – бензол в соотношении 2:1 (на 1 г вещества брали 10 мл растворителя). $T_{пл} = 73-74\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $74\text{ }^{\circ}\text{C}$) [100].

Триэтиламин [148]

Триэтиламин очищали от содержащихся в нем примесей первичных и вторичных аминов кипячением с уксусным ангидридом (на 100 мл амина брали 20 мл уксусного ангидрида) с последующей перегонкой. Затем сушили в течение суток над гидроксидом натрия (10% по массе амина) и перегоняли при пониженном давлении: $T_{кип} = 89-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4014$ (лит. $T_{кип} = 89,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4010$ [148]).

Четвертичные аммониевые соли

Синтез тетраэтиламмоний иодида

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 45 мл сухого бензола, 12.9 г (0.13 моль) перегнанного триэтиламина и 12.6 г (0.08 моль) иодистого этила, полученного по методике [153]. Смесь нагревали на водяной бане до

температуры кипения бензола и кипятили при перемешивании в течение 1 часа. Образующийся при этом тетраэтиламмоний иодид выпадал в осадок. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, а осадок отфильтровывали на фильтре Шотта.

Полученный тетраэтиламмоний иодид дважды перекристаллизовывали из кипящего абсолютного этанола (на 1 г вещества брали 5 мл спирта). Сушили под вакуумом. $T_{пл} = 248-249\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$ [148]).

Тетраэтиламмоний бромид

Тетраэтиламмоний бромид кристаллизовали из смеси бензол : этанол в соотношении 3:2 (на 1 г вещества брали 5 мл растворителя). $T_{пл} = 298-299\text{ }^{\circ}\text{C}$, плавится с разложением (лит. $T_{пл} = 299\text{ }^{\circ}\text{C}$, разл. [154]).

Тетраэтиламмоний хлорид

Тетраэтиламмоний хлорид растворяли в горячем ацетонитриле (на 1 г вещества брали 5 мл растворителя), затем экстрагировали безводным диэтиловым эфиром, охлаждали и отфильтровывали полученные кристаллы. Перекристаллизацию повторяли дважды. Очищенный тетраэтиламмоний хлорид сушили и хранили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . $T_{пл} = 224-226\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 226\text{ }^{\circ}\text{C}$ [154]).

Тетра-*n*-бутиламмоний бромид

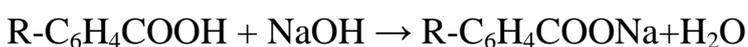
Промышленно выпускаемый (*n*- C_4H_9) $_4\text{NBr}$ ("ч") кристаллизовали из бензола (на 1 г вещества берут 2 мл растворителя). $T_{пл} = 103-108\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 104-106\text{ }^{\circ}\text{C}$ [148, 155]).

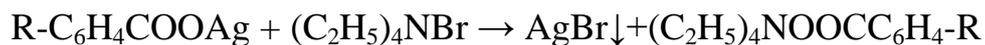
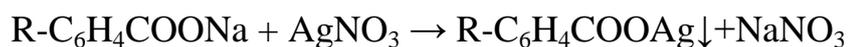
Цетилтриметиламмоний бромид

Промышленный цетилтриметиламмоний бромид дважды переосаждали из этанольного раствора диэтиловым эфиром. $T_{пл} = 248-251\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 249-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [156]).

Синтез тетраэтиламмоний бензоатов

Синтез тетраэтиламмоний бензоатов осуществляли по модифицированной методике [157] согласно схеме:





В стакане на 200 мл растворяли 0.04 моль бензойной кислоты (или замещенной бензойной кислоты) в 75 мл воды и добавляли 25 мл водного раствора NaOH (0.04 моль). К полученному раствору бензоата натрия приливали 25 мл водного раствора AgNO₃ (0.04 моль). Выпавший в осадок бензоат серебра отфильтровывали, промывали на фильтре и высушивали. В колбу емкостью 250 мл, оснащенную магнитной мешалкой, помещали 100 мл дистиллированной воды, бензоат серебра (0.03 моль) и водный раствор тетраэтиламмоний бромида (0.028 моль). Выпавший в осадок AgBr отфильтровывали, фильтрат упаривали до момента начала кристаллизации соли. Полученный тетраэтиламмоний бензоат кристаллизовали из бензола (на 1 г вещества брали 15 мл растворителя). Структура полученных солей была доказана методом ¹H ЯМР спектроскопии (например, спектр бензоата тетраэтиламмония (C₂H₅)₄NOOCC₆H₅: 1.15 (т, 12H, CH₃), 3.30 (кв, 8H, CH₂), 7.15 (м, 2H), 7.8 (м, 3H)).

Синтез тетраэтиламмоний нитрата

Смешивали 0.1 М раствор AgNO₃ с 0.1 М раствором тетраэтиламмоний бромида. Выпавший в осадок AgBr отфильтровывали, фильтрат упаривали. Полученный тетраэтиламмоний нитрат кристаллизовали из бензола (на 1 г вещества брали 5 мл растворителя). T_{пл} = 234-236 °С (лит. T_{пл} = 236 °С [154154]).

Синтез тетраэтиламмоний нитрита

Смешивали растворы AgNO₃ и NaNO₂ в эквимольном соотношении. Выпавший осадок AgNO₂ промывали декантацией водой, сушили при 100 °С. К 0,1 М раствору тетраэтиламмоний бромида добавляли 0,1 М раствор AgNO₂. Осадок тетраэтиламмоний нитрита отфильтровывали и сушили. T_{пл} = 238-239 °С (лит. T_{пл} = 240 °С [158154]).

Электрофильные реагенты

Эпихлоргидрин

Промышленно выпускаемый эпихлоргидрин кипит при 110-118 °С и имеет желтую окраску. Для очистки его сушили над гранулированным гидроксидом натрия в течение суток. Полученный безводный эпихлоргидрин перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию с $T_{\text{кип.}} = 115-116^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4375$ (лит. $T_{\text{кип.}} = 116^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4380$ [149]).

Бутилглицидиловый эфир

Бутилглицидиловый эфир сушили над гранулированным гидроксидом натрия и перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с $T_{\text{кип.}} = 163-165^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{\text{кип.}} = 164-166^{\circ}\text{C}$ [56]).

3.3 Методики кинетических измерений

Реакцию карбоновых кислот проводили в избытке эпихлоргидрина (молярное соотношение реагентов $\sim 1:43$). Необходимые кинетические растворы готовили по точной навеске реагентов.

Кинетическая методика I (расход кислотного реагента).

Реакционную способность карбоновых кислот при каталитическом ацидолизе ЭХГ исследовали по кинетике расходования карбоновой кислоты методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Кинетические исследования проводились в специальных колбах с двумя отростками. В один из отростков вносили 2 мл раствора карбоновой кислоты в ЭХГ, во второй отросток – 1 мл раствора катализатора в ЭХГ соответствующих концентраций. Колбу термостатировали при необходимой температуре ($30 \div 70^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$) в течение 10 мин, после чего растворы быстро смешивали. Через определенные промежутки времени реакцию останавливали, применяя метод охлаждения и разбавления: при быстром перемешивании добавляли в реакционную массу 10 мл охлажденного до $0 \div 5$

°С водного раствора изопропилового спирта (1:1 по объему). Содержимое колбы количественно переносили дистиллированной водой в ячейку для титрования. Количество кислотного реагента, не вступившего в реакцию, определяли методом потенциометрического кислотно-основного титрования 0,2 М раствором NaOH.

Текущую концентрацию кислоты ((a-x), моль/л) рассчитывали по формуле:

$$(a - x) = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{V_{np}}, \quad (55)$$

где (a-x) – текущая концентрация кислотного реагента, моль/л;

V_{NaOH} - объем щелочи, который пошел на титрование, мл;

C_{NaOH} - концентрация раствора щелочи, моль/л;

V_{np} – общий объем реакционной смеси = 3 мл.

Расчет констант скорости реакции

Наблюдаемые константы скорости реакции рассчитаны по уравнениям первого и второго порядков реакции в условиях, когда $a \gg s$, соответственно:

$$k = \frac{a - (a - x)}{st}, \quad (56)$$

$$k = \frac{1}{st} \ln \frac{a}{a - x}, \quad (57)$$

a – исходная концентрация карбоновой кислоты, моль/л;

$a - x$ – текущая концентрация карбоновой кислоты, моль/л;

s – исходная концентрация эпихлоргидрина, моль/л;

t – время протекания реакции, с.

Константы скорости каталитического и некаталитического потоков реакции рассчитаны по методу наименьших квадратов при сопоставлении наблюдаемой константы скорости с концентрацией катализатора по уравнению:

$$k_{набл} = k_0 + k_k b, \quad (58)$$

$k_{набл}$ - наблюдаемая константа скорости;

k_0 - константа скорости некаталитической реакции;

k_k - константа скорости каталитической реакции;

b - концентрация катализатора, моль/л.

Расчет активационных параметров.

Для оценки влияния температуры на скорость реакции (схема 21) применялось уравнение Эйринга [126]:

$$\lg(k_k/T) = A + B_T(1000/T), \quad (59)$$

где $A = \lg(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/2,3R$, $B_T = -\Delta H^\ddagger/2,3R$, k_B - постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; h - постоянная Планка, $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; R - универсальная газовая постоянная, $8,314$ Дж/моль·К⁻¹.

Энергию активации находили из уравнения Аррениуса [123]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (60)$$

Статистическая обработка результатов

Экспериментальные данные обрабатывают с применением методов математической статистики. Оценку точности рассчитанных констант скорости находят по формуле [159, 160]:

$$k = \bar{k} \pm \sqrt{\frac{\sum(k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}, \quad (61)$$

\bar{k} - среднее арифметическое полученных констант;

k_i - константа i -опыта;

n - количество опытов.

Обработка экспериментальных данных проводится по методу наименьших квадратов [159, 160]. Стандартное отклонение (s) и коэффициент корреляции (r) рассчитывают по формулам [160]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(y_i)^2 - A\sum y_i - B\sum x_i y_i}{n-2}}, \quad (62)$$

$$r = \frac{n\sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n\sum(x_i)^2 - \sum(x_i)^2)(n\sum(y_i)^2 - \sum(y_i)^2)}}, \quad (63)$$

x, y - переменные величины регрессионного уравнения: $y = A + Bx$;

n - число пар значений (x_i, y_i) ($n > 2$).

Кинетическая методика II (расход аниона соли тетраалкиламмония).

Поведение анионов тетраалкиламмониевых солей исследовано для реакции бензойных кислот с оксиранами – ЭХГ и бутилглицидиловым эфиром. Кинетические исследования проводили согласно методике I. Количество аниона соли, содержащееся в реакционной системе в данный момент времени, определяли методом потенциометрического аргентометрического титрования 0,02 М раствором AgNO_3 .

Кинетическая методика III (мониторинг накопления фенолят-аниона).

Приготовленные согласно кинетической методике I растворы 4-нитрофенола (2 мл) и Et_4NX (1 мл) в ЭХГ быстро смешивали и помещали в кварцевую кювету ($l = 1$ см) спектрофотометра СФ-2000. Для регистрации УФ-спектра измеряли оптическую плотность реакционной смеси непосредственно в кювете при 25°C относительно раствора сравнения – чистого ЭХГ.

Методика выделения продуктов реакции

Продукты реакции (схема 21) – хлоргидриновые эфиры n -Р и a -Р получали в условиях, аналогичных кинетическим измерениям. Для этого смешивали 100 мл 0.3 М раствора карбоновой кислоты в эпихлоргидрине и 50 мл 0.005М раствора катализатора в эпихлоргидрине, перемешивали и помещали в термостат при $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Через необходимый промежуток времени реакцию останавливали, помещая колбу в охлажденную до $\sim 0^\circ\text{C}$ воду, реакционную массу промывали три раза дистиллированной водой по 100 мл. После этого при пониженном давлении отгоняли ЭХГ при температуре не более 50 - 60°C . К оставшейся массе добавляли 20 мл изопропилового спирта и снова отгоняли растворитель под вакуумом.

Количественный состав полученной смеси исследовали методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Методика квантово-химического моделирования

Для исследования пути нуклеофильной атаки на атомы оксирана C_1 и C_2 проведены квантово-химические расчеты с использованием программного комплекса PC FIREFLY 7.1.G [161]. Все полученные геометрии были полностью оптимизированы с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием гибрида нелокального трехпараметрического функционала обмена и корреляции Бекке с функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) на уровне 6-31+G**. Все переходные состояния (ПС) имеют одну воображаемую частоту в соответствии с частотным анализом. Оптимальные энергетические пути были определены путем выполнения расчетов внутренних координат реакции (IRC) от переходных состояний до соответствующих минимумов "реагента" и "продукта".

Энергию активации реакции рассчитывали по уравнению:

$$E_a = \sum_i (E_{tot} + ZPE)^\ddagger - \sum_i (E_{tot} + ZPE)_{\text{реаг}}. \quad (64)$$

где E_{tot}^\ddagger – полная энергия переходного состояния без учета энергии нулевых колебаний,

ZPE – энергия нулевых колебаний переходного состояния.

Порог по градиенту энергии в расчетах составлял 10^{-4} (a.u/bohr), масштабирующий множитель – 0.96 [162, 163].

Выводы

1. Установлено, что основным продуктом ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами является соответствующий (3-хлор-2-гидроксипропил)бензоат. Доказано, что галогениды и карбоксилаты тетраалкиламмония, а также третичные амины эффективно катализируют ацидолиз. Каталитическая активность солей тетраалкиламмония выше, чем третичных аминов. Региоселективность реакции увеличивается при понижении кислотности карбоновых кислот и повышении нуклеофильности карбоксилат-анионов. Региоселективность ацидолиза при катализе третичными аминами выше, чем при использовании в качестве катализаторов галогенидов тетраалкиламмония.

2. Установлено, что порядок реакции ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами по кислотному реагенту зависит от концентрации последнего: при $C > 0.07$ моль/л порядок реакции нулевой, а при $C < 0.07$ моль/л порядок реакции увеличивается до 0.5. Порядок указанной реакции по амину - первый и является функцией кислотно-основных свойств реагента и катализатора.

3. Впервые методами квантовой химии установлено, что раскрытие цикла оксирана бензоат-ионом относится к процессам, протекающим по S_N2 механизму. Оценена регио- и стереоселективность реакции. Впервые рассчитаны константы скорости образования продуктов нормального и аномального раскрытия оксиранового цикла, оценены энергии активации стадии их образования.

4. Оценены активационные параметры реакции ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами при катализе солями тетраалкиламмония и третичными аминами, соответствующие процессам, протекающим по S_N2 механизму. Установлено наличие энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта, оценена изокINETическая температура.

5. Впервые изучено поведение аниона соли тетраалкиламмония в реакционной системе «бензойные кислоты – оксиран – соль тетраалкиламмония». Показано, что анионы исходной соли тетраалкиламмония быстро расходятся вначале реакции. Впервые доказано, что для всех солей тетраалкиламмония, включая нитрат, на завершающей стадии реакции в системе появляется анион, титруемый нитратом серебра, что указывает на регенерацию аниона кислотного реагента в ходе реакции.

На примере 4-нитрофенола впервые доказано присутствие в реакционной системе «карбоновая кислота (или фенол) – эпихлоргидрин - Et_4NX » аниона кислотного реагента, образующегося в результате раскрытия гетерокольца эпихлоргидрина исходным нуклеофилом.

6. Показано, что установленные закономерности раскрытия оксиранового цикла для реакционной системы «бензойные кислоты – эпихлоргидрин – соли тетраалкиламмония/третичные амины» соответствуют механизму переноса аниона кислотного реагента ионной парой. Впервые предложена схема катализа реакции раскрытия оксиранового цикла при участии фенола, включающая стадию дезактивации фенола. Предложены кинетические уравнения фенолиза и ацидолиза оксирана в присутствии разных оснований, соответствующие кинетическим параметрам эксперимента.

Список литературы

1. Сорокин М.Ф. Получение хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, А.И. Кузьмин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 4. – С. 4-7.
2. Pat. 20030004281A1 USA/ Smits J., Marx E., Kooijmans P., Smits M. – Publ. 2003.
3. Pat. 2951825 USA/ Reinking N.H., Barth V.P., Castner F.J. – Publ. 1960.
4. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / В.А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – №5. – С.8-11.
5. Ненасыщенные эфиры эпоксидных смол в качестве связующих / Р.В. Молотков, О.М. Левицкая, Д.И. Шрагина, В.Б. Голынкина // Пластмассы. – 1969. - №8. - С. 18–21.
6. Трофимов Д.М. Новые гидрокси- и аминосодержащие соединения – Модификаторы эпоксидных композиций / Д.М. Трофимов, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Пластические массы. – 2003. – №10. – С. 34-35.
7. Итагаки Кэйдзи. Эпоксидные смолы, пользующиеся возрастающим спросом в области электротехники // JETI: Japan Energy and Technol. Intell. - 1991. – V.39, №8. – P. 41-42.
8. Боярский В.П. Кобальткатализируемое карбонилирование малоактивных арилгалогенидов. / В.П. Боярский // Автореферат диссертции на соискание ученой степени доктора химических наук. – Санкт-Петербург, 2009. – 40 с.
9. Швайка О.П. Основы синтеза лекарственных веществ и их промежуточных продуктов (на укр. языке). – Донецк, 2004. – 552 с.
10. Дрюк В.Г. Оксираны – синтез и биологическая активность / В.Г. Дрюк, В.Г. Карцев, М.А.Войцеховская // М., 1999. – 527 с.
- 11 Lau E.Y. A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide

hydrolases / E.Y. Lau, Z.E. Newby, Th.C. Bruice // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 14 – P. 3350-3375.

12. Biochemical evidence for the involvement of tyrosine in epoxide activation during the catalytic cycle of epoxide hydrolase. / T. Yamada, Ch. Morisseau, J.E. Maxwell, M.A. Argiriadi, D.W. Christianson, B.D. Hammock // *The Journal of Biological Chemistry.* – 2000. – No. 30. – P. 23082-23088.

13. Conchillo A. 3,4-Epoxyprococenes as models of cytotoxic epoxides: synthesis of the cis adducts occurring in the glutathione metabolic pathway / A. Conchillo, F. Camps, A. Messeguer // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55. – P. 1728-1735.

14. Wadugu B.A. DNA Interstrand Cross-Linking Activity of (1-Chloroethenyl)oxirane, a Metabolite of β -chloroprene / B.A. Wadugu, B.L. Bartley, R.J. Rowe, J.T. Millard // *Chem. Res. Toxicol.* – 2010. – Vol. 23. – P. 235–239.

15. Málek J. Kinetics and mechanism of the reaction of aromatic carboxylic acids with ethylene oxide in protic and aprotic dipolar solvents in the presence of tertiary amines / J.Málek, P. Šilhavý // *Collection Czechoslovak Chemical Communications.* – 1976. – Vol. 41, No. 1. – P.84–99.

16. Bukowski W. Reactivity of some carboxylic acids in the addition to epichlorohydrin in the presence of chromium (III) acetate. The effect of some organic solvents / W. Bukowski // *Journal of Molecular Lipids.* – 2004. – No. 1. – P. 47-52.

17. Клебанов М.С. Реакции α -окисей с алкилоловоацилатами. VII. Сравнительное изучение реакционной способности дибензоата дибутилолова и бензойной кислоты с α -окисями в апротонных средах / М.С. Клебанов // *Журнал общей химии.* – 1986. – № 7. – С. 1596-1601.

18. Влияние растворителей на реакцию бисфенолов с α -оксидами при основном катализе / М.Ф. Сорокин, Э.Л. Гершакова, Л.И. Волкова, Л.В.

Молчанова // Химия и хим. технология. Московский химико-технологич. ин-т им. Д.И. Менделеева. – Иваново. – 1987. – С. 29-32.

19. Kucharski M. Kinetics and mechanism of reaction between acrylic acid or metacrylic acid and some oxiranes in presence of N,N-dimethylaniline catalyst / M. Kucharski, R. Lubczak // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1998. – No. 72. – P. 117-124.

20 Perepichka I.V. Quantitative regularity in the epoxidation reaction of phenols by epichlorohydrine / I.V. Perepichka, E.N. Shved // Chemistry. Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brun. – 1996. – Vol. 26. – P. 15-19.

21 Shpanko I.V. Enthalpy –entropy compensation in reactions of oxirane ring opening / I.V. Shpanko, I. V. Sadovaya // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2022. – Vol. 96, No. 11. – P. 2307–2317.

22 Сорокин М.Ф. Реакция фенилглицилового эфира с третичными аминами в растворе фенола // М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде // ЖОрХ. – 1968. – Т. 4, №.4. – С.666-669.

23 Usachov V.V Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide / V.V. Usachov, E.N. Shved // Mendeleev Commun. – 2002. – Vol. 2 – P. 113–114.

24 Шпанько И.В. Совместное влияние структуры и температуры на скорость реакций 3,5-динитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами. Компенсационный эффект. Явление изопараметричности / И.В. Шпанько, И.В. Садовая // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 662-669.

25 Сорокин М.Ф. О механизме реакции моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / М.Ф. Сорокин, Э.Л. Гершанова // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, №. 3. – С. 512-519.

26 Dumitriu E. Catalysis by polymers. IV. The effect of solvent in the esterification reaction of oxiranes with α,β -unsaturated acids / E. Dumitriu, S. Oprea // Revue Roumaine de Chimie. – 1983. – No. 5. – P. 535-542.

27. Enantioselective catalytic ring opening of epoxides with carboxylic asides / E.N. Jacobsen, F. Kakiuchi, R.G. Konsler, J.F. Larrow // *Tetrahedron Letters*. – 1997. – Vol. 38, No. 5. – P. 773-776.

28. Простые галогенированные эфиры. XIV. Кинетика взаимодействия замещенных фенолов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном / Ю.О. Голубок, К.А. Вьюнов, О.А. Подзолкова. // *Журн. орган. химии*. – 1979. – Т.15, №10. – С. 2106–2112.

29. Беспалько Ю.Н. Влияние строения карбоновых кислот на активационные параметры каталитического ацидолиза эпихлоргидрина / Ю.Н. Беспалько, Е.Н. Швед, Н.М. Олейник // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2010. – Т.46, № 3. – С. 184-189.

30. Chlebicki J. The kinetics of chloromethyloxirane reaction with alcohols and their adducts in the presence of stannic chloride / J. Chlebicki, R. Pozniak // *Polish Journal of Chemistry*. – 2000. – No. 1. – P. 79-88.

31. Козлов В.М. Реакции α -окисей. XI. Кинетика реакции окиси этилена со спиртами, катализируемой фтористым бором и некоторыми галогенидами металлов / В.М.Козлов, Н.Н. Лебедев // *Кинетика и катализ*. – 1967. – Т.8, №1. – С. 18-23.

32. Беспалько Ю.М. Роль третинних амінів та амонійових солей в реакції фенолізу епіхлоргідрину / Ю.М. Беспалько, О.М. Швед // *Вісник Донецького університет, Сер. А: Природничі науки* – 2005. – Вип.2. – С. 210-215.

33. Сорокин М.Ф. Изучение реакции α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. I. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом в присутствии третичных аминов / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде // *ЖОрХ*. – 1966. – Т. 2, №. 8. – С.1463-1468.

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

35. Сорокин М.Ф. Изучение реакции α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. IV. Механизм реакции фенилглицидилового эфира со спиртами, катализируемой третичными аминами / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шодэ // Кинетика и катализ. – 1968. – Т.9, №3. – С. 548-550.

36. Взаимодействие метакриловой кислоты с эпихлоргидрином при катализе третичными аминами / А.Ф. Маслюк, Г.К. Березницкий, В.К. Грищенко, В.А. Дегтярев // Украинский химический журнал. – 1984. – Т. 50, №. 1. – С.92-97.

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

38. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом хрома / Р.А. Козловский, М.Г. Макаров, В.Ф. Швец, Н.А. Максимова // Кинетика и катализ. – 2000. – Т.41, №6. – С. 814-819.

39. Bukowska A. Reactivity of some carboxylic acids in reactions with some epoxides in the presence chromium (III) ethanoate / A. Bukowska, W. Bukowski // Organic process research. – 2002. – Vol. 6. – P. 234-237.

40. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Изд-во «Сов. энцикл.», 1990. – Т.2. – 673с.

41. Сорокин М.Ф. Химические методы получения глицидиловых эфиров карбоновых кислот / М.Ф. Сорокин, М.Г.Шодэ, А.И. Кузьмин // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982, – №4. – С.4.

42. Направление раскрытия α -оксидного кольца в реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами при основном катализе / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шодэ, А.И. Кузьмин, Н.А. Новиков. // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». – 1984. – №27. – Вып.6. – С.658-661.

43. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. VI. Исследование реакции образования хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот / И.М. Шологон, М.С. Клебанов, В.А. Алдошин, О.Н. Карпов // Кинетика и катализ. – 1985. – Т.26, №5. – С.1059-1061.

44. Механизм реакций сложных глицидиловых эфиров с карбоновыми кислотами / М.С. Клебанов, Ф.Ю. Кирьязов, А.Ю. Червинский, И.М. Шологон // Журн. орг. химии, 1984. – №11. – С. 2407-2411.

45. Швец В.Ф. Кинетика и стереохимия некаталитической реакции α – оксидов со спиртами и карбоновыми кислотами // В.Ф. Швец, Н.Н. Лебедев, О.А. Тюкова // Журн. орг. химии, 1971. – Т.7, № 9. – С. 1851-1856.

46. Шологон И.М. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. I. Катализ реакции эпихлоргидрина с 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислотой галогенидами тетраалкиламмония / И.М. Шологон, М. С.Клебанов, В.А Алдошин // Кинетика и катализ. – 1982. – Т.23, №4. – С.841-846.

47. О направлении раскрытия цикла окиси пропилена / Н.Н. Лебедев, Е.Б. Соколова, О.А. Тюкова, В.Ф. Швец. // Журн. орг. химии. – 1969. – Т.5. – № 4. – С.608-612.

48. Isaacs Neil S. The reactivities of propylene sulfide and propylene oxide towards acetic acid / Neil S. Isaacs, K. Neelakantan // Canadian Journal of Chemistry. – 1968. – Vol. 46, No. 7. – P. 1043-1046.

49. Исследование направления раскрытия эпоксидного цикла в некаталитическом взаимодействии α -окисей с фенолами и спиртами методом ЯМР ^{19}F / Комаров Б.А., Волков В.П., Бойко Г.Н., Е.С. Найдовский, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 25, № 7. – С. 1431-1435.

50. Shpan'ko I.V. Cross correlation analysis of the reactions of 4-nitrophenyloxirane with arylsulfonic acids in dioxane / I.V. Shpan'ko, I.V.

Sadovaya, A.M. Kitaigorodskii // *Mendeleev Commun.* – 2001. – Vol.11, No. 2. – P. 83-84.

51. Шпанько И.В. Влияние структуры реагентов на скорость и механизм реакций арилоксиранов с бензойными кислотами / И.В. Шпанько, И.В. Садовая // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2002. – Т.38, № 2. – С. 116-119.

52. Шпанько И.В. Влияние структурных факторов на скорость и механизм реакций арилоксиранов с N-ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле / И.В. Шпанько, И.В. Садовая // *Укр. хим. ж.* – 2005. – Т.71, № 3. – С. 60-63.

53. Шпанько И.В. Неаддитивные эффекты структурных факторов в реакциях арилоксиранов с аренсульфовыми кислотами. Наблюдение феномена изопараметричности / И.В. Шпанько, И.В. Садовая, Н.В. Куликова // *Журн. орган. химии.* – 2011. – Т. 47, вып. 5. – С.685-691.

54. Kayser M.M. An analysis of the factors contributing to the regioselectivity observed in the opening of oxiranes / M.M. Kayser, P. Morand // *Can. J. Chem.* – 1980. – Vol. 58. – P. 302-306.

55. Otera J. A Convenient Synthesis of Glycidyl Esters (2,3-Эпохупропил Алканоаты) / J. Otera, S. Matsuzaki // *Synthesys.* – 1986. – Vol. 12. – P. 1019-1020

56. Взаимодействие глицидоловых эфиров с 1-бутанолом / Ю.Г. Ятлук, А.Т. Суворов, Е.А. Хрусталева, С.В. Черняк // *Журн. орг. химии.* – Т. 40, вып. 6. – 2004. – С. 810-813.

57. Khalafi-Nezhad A. An Efficient method for the chemoselective preparation of benzoylated 1,2-diols from epoxides / A. Khalafi-Nezhad, M. N. Soltani Rad, A. Khoshnood // *Synthesis.* – 2003. – P. 2552-255

58. Margaret M. An analysis of the factors contributing to the regioselectivity in the opening of oxiranes / Margaret M. Kayser, Peter Morand // *Can. J. Chem.* – 1980. - Vol. 58. – P. 302-306

-
59. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. – 360 с.
60. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
61. Bukowski W. Reactivity of some carboxylic acids in the addition to epichlorohydrin in the presence of chromium (III) acetate. The effect of some organic solvents / W. Bukowski // J. of molecular liquids. – 2004. – Vol. 111. – P. 47-52.
62. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Ленинград, «Химия», 1990. – 238 с.
63. Лебедев Н.Н. Реакции α -окисей. II. Кинетика реакции окиси этилена с уксусной и монохлоруксусной кислотами / Н.Н. Лебедев, К.А. Гуськов // Кинетика и катализ. – 1963. – № 1. – С. 116-127.
64. Kakiuchi H. Study of epoxy compounds. VII. Base-catalyzed reaction of substituted phenyl glycidyl ethers with benzoic acid / H.Kakiuchi, Y.Tanaka // J.Org. Chem., 1966. – Vol. 31– p.1559-1564.
65. Tanaka Y. Dielectric and hydrogen-bonding effects of solvents on the base-catalysed reaction of phenyl glycidyl ether with benzoic acid / Y. Tanaka, H. Takeuchi // Tetrahedron. – 1968. – No. 21. – P. 6433-6448.
66. Bukowska A. A highly regioselective catalyst of epichlorohydrin acidolysis/ A. Bukowska, W. Bukowski // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1998. – No. 73. –P. 341-344
67. Bukowska A. Kinetics of addition of acrylic and metacrylic acids to epichlorohydrin in the presence of chromium (III) ethanoate / A. Bukowska, W. Bukowski // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1999. – No. 7. – P. 675-678.
68. Bukowska A. Kinetics study of addition of some carboxylic acids to 1,2-epoxy-3-phenoxypropane / A. Bukowska, W. Bukowski // Organic Process Research & Development. – 1999. – No. 6. – P. 432-436.

69. Bukowska A. Catalytic activity of salenCo(III)OAc complex in the reaction of addition of carboxylic acids to terminal epoxides / A.Bukowska, W. Bukowski, J. Noworol. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 225. – P. 7-10.

70. Iranpoor N. Highly efficient, region- and stereoselective alcoholysis of epoxides catalyzed with iron(III) chloride / N. Iranpoor, P. Salehi. // *Synthesis*. – 1994. – P. 1152-1154.

71. Efficient region- and stereoselective ring opening of epoxides with alcohols, acetic acid and water catalyzed by ammonium decatungstocerate(IV) / V.Mirkhani, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, L. Alipanah // *Tetrahedron* 59. – 2003. – P. 8213-8218

72. Клебанов М.С. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. VIII. Реакции N-глицидиламинов с карбоновыми кислотами / М.С. Клебанов, Ф.Ю. Кирьязов, О.Н. Карпов. // *Украинский научно-исследовательский институт пластмасс*. – Донецк, 1987. – С. 1493-1497.

73. Muresan E.I. Studies concerning the anion exchange resins catalyzed esterification of epichlorohydrin with organic acids / E.I.Muresan, T. Malutan. // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. – 2009. – Vol.15, No. 3. – P.169-174.

74. Bepalko Y.N. Experimental and theoretical study on the kinetics and mechanism of the amine-catalyzed reaction of oxiranes with carboxylic acids / Y.N. Bepalko, E.N. Shved // *Reaction Kinetics, Mech. Catal.* 2019 – Vol.126. – P. 903–919.

75. Blank W. Catalysis of the Epoxy-Carboxyl Reaction / W.Blank, Z. He // *Journal of Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 74, No. 926. – P. 33-41.

76. Velez A.O. Cure Behavior and Kinetic Study of Diglycidyl Ether of Bisphenol A With a Tertiary Amine Salt by Differential Scanning Calorimetry /

A.O. Velez, S.S. Alvarado, J.R. Avendaño-Gomez // *Polymer Engineering and Science*. – 2017. – Vol. 58, No. 5. – P. 784-792.

77. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. / Л.И.Касьян, А.О.Касьян, С.И. Оковитый, И.Н.Тарабара // Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского университета, 2003. – 516с.

78. Лебедев Н.Н. Реакции α -окисей. IV. Исследование кислотного катализа и промежуточных соединений реакции окиси этилена с карбоновыми кислотами / Н.Н. Лебедев, К.А. Гуськов // *Кинетика и катализ*. – 1964. – Т.5, вып. 3. – С.446-453.

79. Szakacs S. Kinetic investigation of the reaction between propylene oxide and acetic acid / S. Szakacs, S. Gobolos, F. Nagy // *J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. – 1983. – No.4. – P.417-420.

80. Батог А.Е. Кинетика взаимодействия алициклических моноэпоксидов с карбоновыми кислотами / А.Е. Батог, О.П. Степко, Л.П. Никонова // *Журн. орг. химии*. – 1980. – Т.16, вып. 6. – С.1126-1131.

81. Определение константы равновесия реакции образования комплекса 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислоты с эпихлоргидрином и константы скорости реакции раскрытия эпоксидного кольца / И.М. Шологон, М.С. Клебанов, В.А. Алдошин, А.Ю. Червинский // *Кинетика и катализ*. – 1988. – Т.29, вып. 2. – С.509-510. Деп. В ВИНТИ, № 998-В88.

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

83. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. Реакция глицидилфенилкарбаматов с бензойной кислотой / М.С. Клебанов, А.Ю. Червинский, Ф.Ю. Кирьязов, М.Ю. Зубрицкий // *Кинетика и катализ*. – 1993. – №1. – С. 11-13.

84. Kucharski M. Reactions of trithiocyanuric acid with oxiranes. II. Kinetics and mechanism of reactions / M. Kucharski, E. Chmiel-Szukiewicz. // *J. of Applied Polymer Science* – 2000. – Vol. 78. – P. 2081-2088.

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

86. Bukowski W. The effect of diglyme on the kinetics of chromium (III) ethanoate-catalyzed reactions of carboxylic acids with epichlorohydrin / W. Bukowski // *Organic process research & development*. – 2002. – No. 1. – P. 10-14.

87. Исследование реакции фенилглицидилового эфира и эпихлоргидрина с моно- и дифенолами в присутствии основных катализаторов в безводных средах / М. А. Щербланова, С. З. Роговина, Л. В. Владимиров // *Докл. АН СССР*. – 1976. – Т. 226, № 2. – С. 390-393.

88. Bukowski W. The Solvent Effects in the Reactions of Carboxylic Acids with Oxiranes. 1. Kinetics of the Reaction of Acetic Acid with Epichlorohydrin in Butan-1-ol. / W. Bukowski. // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2000. – Vol. 32, No. 6. – P. 378-387.

89. Швец В.Ф. Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислотой при катализе галогенидами тетраалкиламмония/ В.Ф. Швец, А.В. Ромашкин, В.В. Юдина // *Кинетика и катализ*, 1973. – Т. 14, № 4. – С. 928-932.

90. Bakhtin S.G. Are Amines Basic or Nucleophilic Catalysts for Oxirane Ring Opening by Proton Donating Nucleophiles/ S.G. Bakhtin, E.N.Shved, Yu.N.Bespalko // *Kinetics and Catalysis*, 2016. – Vol. 57, No. 1. – P. 49-53.

91. Yutilova K. Behavior of epichlorohydrin catalytic acidolysis reaction with the variation of solvent polarity. / K.Yutilova, E.Shved, S. Shuvakin // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018. – Vol. 125, No. 1. – P. 15-24.

92. Esterification of palmitic acid with epichlorohydrin on anion exchange resin catalyst / E.Muresan, S. Oprea, T Malutan, Mihai Vata // Central European J. of Chem. – 2007. – Vol. 5, No. 3. – P. 715-726.

93. Усачов В.В. Ацидолиз эпихлоргидрина насыщенными монокарбоновыми кислотами в присутствии органических оснований: дис. ...канд. хим. наук : 02.00.03 / В.В. Усачов. – Донецк, 2008.– 170 с.

94. Перепичка И.В. Фенолиз эпихлоргидрина в условиях катализа органическими основаниями: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.03 / И.В. Перепичка. – Донецк, 2001. – 139 с.

95. Kinetics of Addition of Acetic Acid to Epichlorohydrin in the Presence of Alkali Metal Acetates / A. Bukowska, K. A.Guskov, M.G. Makarov, Rokaszewski E., V.F. Svets //Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1995. – V. 63. – P. 374–378.

96. Tanaka Y. Catalytic effects of substituted pyridines and quinolines on the reaction of phenyl glycidyl ether and benzoic acid./ Y. Tanaka //J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32, № 8. – P. 2405-2409.

97. Bakhtin S. Catalytic activity of tertiary amines with antisymbatic change of basic and nucleophilic properties in the chloroxypropylation reaction of acetic acid / S. Bakhtin, Yu. Bepal'ko, E. Shved //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – V. 119, № 1. – P. 139-148.

98. Шпанько И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония / И.В. Шпанько, И.В. Садовая // Укр. хим. журн. – 2006. – Т.72, №9. – С.42-46.

99. Влияние структуры алифатических карбоновых кислот на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина / В.В. Усачов, Е.Н. Швед, Е.И. Козорезова, А.А. Пономарев // Укр. хим. журн, 2006 – Т. 72, № 4. – С. 108-112.

100. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского – М.-Л.: Химия, 1971. – Т. 3. – 1008 с.

101. Влияние строения ониевых солей на кинетику взаимодействия орто-крезола с эпихлоргидрином./ Кобзев С.П., Романцевич А.М., Симонов М.А., Опейда И.А. // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 2. – С. 219-224.

102. Карат Л.Д. Кинетика реакции сульфонамидов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, катализируемой галогенидами тетраалкиламмония / Л.Д. Карат, В.И. Стрельцов, О.Н. Карпов // Журн. орг. Химии, 1992. – Т. 28, №12. – С.2459-2463.

103. Кинетика реакции вторичных амидов карбоновых кислот с эпихлоргидрином, катализируемой галогенидами тетраалкиламмония / М.С. Клебанов, Л.Д. Карат, В.И. Стрельцов, И.М. Шологон и др. // Кинетика и катализ, 1991. – Т. 32, №3. – С.50-54.

104. Катализ некоторых реакций α -окисей третичными аминами / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, А.Б. Штейнпресс, В.Н. Стокозенко // Пластические массы. – 1973. – № 3. – С. 20-23.

105. Садовая И.В. Каталитические эффекты солей в присутствии дибензо-18-краун-6 в реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле / И.В. Садовая // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 5. – С. 31-34.

106. Rafizadeh M. Kinetic modeling of esterification of epoxy resin in the presence of triphenylphosphine for producing vinyl ester resin: mechanistic rate equation. / M. Rafizadeh, H. Ghasemi, V. Haddadi-Asl // Chinese Journal of Polymer Science. – 2006. – Vol. 24, No. 6. – P. 599-608.

107. Литвиненко Л.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ: монография / Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник; Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР. — К.: Наук. думка, 1984. – 264 с

108. Bepal'ko, Y. N. Peculiarities of catalytic behavior of bases in the reaction of aliphatic carboxylic acids with epoxide / Y. N. Bepal'ko, E. N. Shved, N. M. Oleinik // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – Vol. 44. – P. 300-306.

109. Hetflejs, J. Reactions of carboxylic acids with ethylene oxide. II. Concerning the mechanism of reaction / J. Hetflejs, F. Mares, V. Bazant // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1969. – Vol. 34. – P. 3098-3109.

110. Швец В.Ф. Кинетика и механизм реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты при катализе основаниями / В.Ф. Швец, А.В. Ромашкин // *Кинетика и катализ.* – 1972. – Т. 13, № 4. – С. 885 - 890.

111. Muresan E.I. Kinetic studies for the esterification of acetic acid with epichlorohydrin over an anion exchange resin catalyst / E.I.Muresan, S. Oprea, V.Hulea et al. / *Cent.Eur. J. Chem.* – 2008. – Vol. 6, No. 3. – P. 419-428.

112. Перепичка І.В. Фенолиз эпихлоргидрина в условиях катализа органическими основаниями / И.В. Перепичка (на укр. языке) // Автореферат диссертации на соискание научной степени кандидата химических наук. – Донецк, 2001. – 18 с.

113. Pearson Ralph G. Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-[Pt(py)₂Cl₂] / Ralph G.Pearson, H.Sobel, J.Songstad // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 17. – P. 319-326.

114. Ohm P.B. Isotherm-Based Thermodynamic Model for Electrolyte and Nonelectrolyte Solutions Incorporating Long- and Short-Range Electrostatic Interactions / Ohm P.B., Asato C., Wexler A. S., Dutcher C. S. // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2015. – No. 119. – P. 3244-3252.

115. Hall Jr. Correlation of alkylaminonucleophilicities with their basicities / Jr. Hall, R Bates // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – No. 53: – P. 1830-1832.

116. Bepalko Y. Experimental and computational studies of the mechanism of base-catalyzed ring opening of 2-(chloromethyl)oxirane by benzoic acid / Y.Bepalko, M.Sinel'nikova, E.Shved, E.Bakhalova // *International J. of Chem. Kinet.* – 2021. – Vol. 53, No. 3. – P. 356-368.

117. Iijuma T. The relationship between the association constants of phenol with ethers and those of trichloroacetic acid with ethers. Estimation of association constants of trichloroacetic acid with oxirane / T. Iijuma, H. Kakiuchi // *Tetrahedron*. – 1979. – No. 3.– P. 299-302.

118. Ассоциация в растворах фенола и ее влияние на кислотность среды / В.М. Закошанский, А.М. Добротворский, В.В. Пинсон, В.П. Чулков // *Журн. общ. химии*. – 1986. – Т.56, №3. – С. 665-670.

119. Trant J. F. Ring-opening of hindered cyclic epoxides with potassium carboxylates in the presence of conjugate acids./ J. F. Trant, T. Hudlicky // *Can. J. Chem.* – 2013. – Vol. 91. – P. 1179-1185.

120. Bassampour Z.S. Degradable epoxy resins based on bisphenol A diglycidyl ether and silyl ether amine curing agents / Z.S. Bassampour, S.M.Budy, D.Y. Son // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134, No. 12. – P. 44620.

121. Билобров В.М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия / В.М. Билобров. – К.: Наук. думка. – 1993. – 520 с.

122. Катализ реакции α -оксидов с карбоновыми кислотами жирноароматическими третичными аминами / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, В.В. Веслов, Л.П. Петрова // *Химия и химическая технология*. – 1980. – Т.23, № 8. – С.963-967.

123. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 391 с.

124. Жданов Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю.А. Жданов, В.И. Минкин – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов.ун-та, 1966. – 470 с.

125. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541с.

126. Днепровский А.С. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.И Темникова. - Ленинград: Химия, 1991. – 560с.

127. Bespalko Y. Experimental and computational studies of the mechanism of base-catalyzed ring opening of 2-(chloromethyl)oxirane by benzoic acid / Y. Bespalko, M. Sinel'nikova, E. Shved // *International J. Chem. Kinetics*. – 2020 – Vol. 53, No.3. – P. 356-368.

128. Detailing the elementary stages in the oxirane ring opening reactions with carboxylic acids catalyzed by tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bespalko, T. Tyurina // *J PhysOrgChem*. – 2020. – Vol. 33, No. 9. – P. 4071.

129. Lubczak J. Hydroxyalkylation of Cyclic Imides with Oxiranes Part III. Mechanism of the Reaction in Presence of Sodium Hydroxide Catalyst/ J. Lubczak, R. Lubczak, D. Naróg // *Open J. Phys. Chem*. – 2018, Vol. 8. – P. 67-79.

130. Tanaka Y. Reactivities of ions and ion-pairs in the base-catalyzed reaction of phenyl glycidyl ether and benzoic acid in various solvents / Y. Tanaka, A.Okada, M.Suzuki // *Can. J. Chem*. – 1970. – Vol. 48. – P. 3258-3264.

131. Bakhtin S. Behavior modeling of organic bases in the oxyalkylation reaction of proton-containing nucleophiles/ S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bespalko, Y. Stepanova // *Prog. React. Kinet. Mec*. – 2018. – V.43. – С. 121–135.

132. О превращениях катализатора в реакции орто-крезола с эпихлоргидрином при катализе галогенидами щелочных металлов / А.М. Романцевич, С.П. Кобзев, М.А. Симонов, Л.И. Опейда // *Вестник Донецкого университета: Серия А. Природные науки*. – Донецк, 2001. – №2. – С.172-176.

133. Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates/ Z. Yan, Z. Ma, J. Deng, G. Luo // *Chem. Engineering Science*. – 2021. – Vol. 242. – P. 1-9.

134. Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами / М.А. Синельникова, Е.Н. Швед, В.В.Усачев, Н.М. Олейник // *Теорет. и эксперим. химия*, 2010. – Т. 46, № 3. – С. 164-170.

-
135. Goldman M. Hydrogen-bonded Species of acetic acid in inert solvents / M.Goldman, M.T.Emerson // *The journal of physical chemistry*. – 1973. – No. 19. – P. 2295-2299.
136. Yutilova K. A computation alstudy of 2-(chloromethyl)oxiran ering opening by bromide and acetate anions considering electrophilic activation with cations of alkalimetals/ K. Yutilova, Yu. Bespal'ko, E. Shved. // *Croatica Chemica Acta*, 2019. – V. 92, No. 3. – P. 357-367.
137. Лапицкая Т.В. Эпоксидные материалы. / Т.В. Лапицкая, В.А. Лапицкий // *Композитный мир*. –2006. – Т. 7, № 4. – С. 16-17.
138. Кочергин Ю.С. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол. / Ю.С. Кочергин, Т.А. Кулик, Т.И. Григоренко // *Пластические массы*. – 2005. – № 10. – С.9-16.
139. Chang I. Kinetics of Anhydride Curing of Epoxy: Effect of Chain Length of Anhydride / I. Chang, J. Lee // *Elastomer*, 2005. – Vol. 40. No. 1. – P. 3-11.
140. *Chemistry and technology of epoxy resins* // Edited by B. Ellis. – London-Glasgow-New York-Tokyo-Melborn-Madras, 1993. – P. 61-63.
141. Acid/epoxy reaction catalyst screening for low temperature (120 °C) powder coatings / G. Merfelda, C. Molaisona, R. Koenigera et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2005. – Vol.52. – P. 98-109.
142. *Epoxy polymers: new materials and innovations* / Edited by Pascault J.-P., Williams R.J.J. – Weinheim: WILEY-VCH. Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010. – 357 p.
143. *Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology* / Edited by Herman F. Mark. – Willey, 2004. – 3005 p.
144. Кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кисолтными отвердителями / Е.Н. Швед, Н.М. Олейник, М.А. Синельникова, Ю.Н. Беспалько , Л.А. Колодина // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 1. – С. 63-66.

-
145. Эпоксидные композиции «холодного» ангидридного отверждения на основе ЭД-20 / Е.Н. Швед, М.А. Синельникова, Н.М. Олейник, Ю.Н. Беспалько, А.В. Карась, Л.А. Колодина, А.Н. Затирка // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 8-10.
146. Синтезы органических препаратов / под ред. Б.А. Казанского. М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1949. – Т.1. – С. 406.
147. Беккер Х. Органикум / Х. Беккер, Г. Домшке, Э.Фангхенель / – М.: Мир, 1992. – Т.1. – 487 с.
148. Smallwood I. Handbook of organic solvent properties / I. Smallwood – London: Arnold; New York: Halsted Press, 1996. – 243p.
149. Amarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Amarego, C. Chai. – 3rd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. – 752 p.
150. Аграномов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Аграномов, Ю.С. Шабаров. – М.: изд-во «Химия», 1974. – С. 160-161.
151. Fikling M.M. Hammet substituted constants for electron-withdrawing substituents: dissociation of phenols, anilinium ions and dimethylanilinium ions / M.M. Fikling, A. Fisher, B.R. Mann // Journal of American Chemical Society – 1959. – Vol. 81. – P. 4226–4230.
152. Вейгант-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейгант-Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
153. Гиттис С.С. Практикум по органической химии / С.С. Гиттис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М.: Высшая школа, 1991. – 303 с.
154. Вольский К.П. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в полярографии / К.П. Вольский, И.В. Хвостов – М.: НИИТЭхим, 1975. – 8 с.
155. Свойства органических соединений. Справочник под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
156. Журавлева Л.А. Солубилизирующая способность бромида триметицетиламмония по отношению к этилолеату в водной среде/ Л.А.

Журавлева, В.Н. Ушакова, В.В. Крайник // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. – 2013. – №5. – С.43-48.

157. Halperin V.I. Additio of iodine (I) 3,5-dinitrobenzoate to simple olefins / V.I. Halperin, H.V. Donahoe, J. Kleinberg // J. Org. Chem. – 1952. – Vol. 17, No. 4. – P. 623-629.

158. Ангелов И.И. Чистые химические вещества / И.И. Ангелов, Ю.В. Карякин. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1974. – 408 с.

159. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений / Ю.В. Линник. – М.: Физматиздат, 1962. – С. 304-343.

160. Батунер Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л.: Госхимиздат, 1971. – С. 488-501.

161 Granovsky, A. A. Firefly version 7.1.G [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>.

162. Scott A.P. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, moller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors / A.P. Scott, L. Radom Harmonic // J. Phys. Chem. – 1996. – No. 100. – P.16502–16513.

163. Bouteiller Y. Transferable specific scaling factors for interpretation of infrared spectra of biomolecules from density functional theory / Y. Bouteiller, J.-C. Gillet, G. Gre'goire, J.P. Schermann // J. Phys. Chem. A. – 2008. – No. 112. – P. 11656–11660.

Приложение

Часть массива первичных экспериментальных данных, представленных в работе, отражена в табл.1-18.

Таблица 1. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a = 0.303$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.31$ моль/л) в присутствии катализатора N,N-диметиланилина (b , моль/л) при $60\text{ }^\circ\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
3600	15.4	1.05	7200	25.4	0.869
5400	24.8	1.13	9000	34.2	0.939
7800	39.6	1.25	10800	41.8	0.955
9600	51.9	1.33	14400	58.1	0.993
10800	57.9	1.32	16200	63.9	0.973
14400	75.5	1.29	18000	71.6	0.979
$k_{\text{ср}}$		1.23 ± 0.11	$k_{\text{ср}}$		0.951 ± 0.044
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
7200	19.1	0.659	10800	18.8	0.428
9000	25.3	0.694	14400	26.2	0.445
10800	30.5	0.691	18000	34.2	0.469
14400	42.9	0.733	21600	40.9	0.466
18000	54.2	0.740	25200	48.5	0.473
21600	64.6	0.737	28800	54.1	0.462
$k_{\text{ср}}$		0.709 ± 0.013	$k_{\text{ср}}$		0.457 ± 0.0

Таблица 2. Кинетика реакции 2-метилбензойной кислоты ($a = 0.291$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.26$ моль/л) в присутствии катализатора N,N-диметиланилина (b , моль/л) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
3600	17.5	1.16	5400	21.6	0.954
4800	24.7	1.23	7440	30.9	0.989
7200	33.0	1.09	9000	37.8	0.999
9300	45.0	1.15	10800	50.9	1.12
10800	48.8	1.08	12600	55.7	1.05
12780	61.9	1.15	14400	60.8	1.01
k_{cp}		1.14 ± 0.10	k_{cp}		1.01 ± 0.08
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
5400	14.1	0.620	7680	15.5	0.478
7200	19.6	0.647	10800	22.7	0.499
9000	23.0	0.608	14400	29.9	0.493
12600	33.7	0.635	18000	36.1	0.476
18000	47.8	0.631	21600	44.0	0.484
25200	68.0	0.642	25200	53.6	0.505
28800	77.8	0.643	28860	60.1	0.495
k_{cp}		0.633 ± 0.024	k_{cp}		0.491 ± 0.020

Таблица 3. Кинетика реакции 2-хлорбензойной кислоты ($a = 0.303$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.25$ моль/л) в присутствии катализатора N,N-диметиланилина (b , моль/л) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
2700	18.2	1.66	3600	27.1	1.86
3600	26.4	1.81	5400	38.9	1.78
4800	38.9	2.01	7200	50.5	1.73
6000	48.5	2.00	9000	59.1	1.62
7200	57.8	1.98	10600	68.6	1.60
9000	69.0	1.90			
10800	77.9	1.78			
11400	89.4	1.94			
$k_{\text{ср}}$		1.88 ± 0.12	$k_{\text{ср}}$		1.71 ± 0.11
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
3600	21.8	1.49	3600	10.2	0.608
5400	28.1	1.28	5400	14.7	0.585
6300	32.3	1.27	7200	21.5	0.642
7200	36.6	1.26	10800	33.6	0.668
9000	45.5	1.25	14400	45.3	0.675
10800	49.5	1.13	18000	55.1	0.657
12600	61.1	1.20	21600	63.4	0.630
$k_{\text{ср}}$		1.26 ± 0.11	$k_{\text{ср}}$		0.638 ± 0.033

Таблица 4. Кинетика реакции 3-нитробензойной кислоты ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.26$ моль/л) в присутствии катализатора N,N-диметиланилина (b , моль/л) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
2700	19.0	1.73	3600	21.7	1.48
3720	27.7	1.83	4800	30.7	1.57
4800	36.0	1.84	6000	37.0	1.51
6000	45.3	1.85	7200	43.7	1.49
7200	53.0	1.81	9000	55.3	1.51
9240	67.0	1.78	10800	63.7	1.44
10800	78.3	1.78	12600	75.0	1.46
$k_{\text{ср}}$		1.80 ± 0.02	$k_{\text{ср}}$		1.49 ± 0.04
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
3660	16.0	1.07	5460	17.3	0.677
5400	26.3	1.19	7800	22.3	0.699
7200	33.3	1.13	10800	30.7	0.693
10800	47.7	1.08	14400	37.3	0.633
12720	56.7	1.09	18600	47.3	0.621
14400	62.7	1.06	21600	55.3	0.625
16200	70.3	1.06	25200	64.3	0.623
$k_{\text{ср}}$		1.10 ± 0.05	$k_{\text{ср}}$		0.652 ± 0.035

Таблица 5. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a = 0.304$ моль/л) с ЭХГ ($s=12.32$ моль/л) в присутствии катализатора триэтиламина (b , моль/л) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
3600	26.6	1.82	3600	21.4	1.47
5400	39.1	1.79	5400	31.6	1.44
7200	52.0	1.78	7200	37.8	1.30
9000	64.8	1.78	9120	49.7	1.34
10800	77.3	1.76	10980	55.6	1.25
			14400	70.4	1.21
$k_{\text{ср}}$		1.79 ± 0.01	$k_{\text{ср}}$		1.33 ± 0.04
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
5400	21.1	0.963	10800	21.3	0.482
7800	31.3	0.989	14400	27.7	0.467
10800	43.1	0.985	18000	35.3	0.479
14400	55.6	0.953	21600	43.3	0.489
18120	70.7	0.964	27000	55.0	0.459
21600	83.2	0.951	30600	59.7	0.409
$k_{\text{ср}}$		0.968 ± 0.006	$k_{\text{ср}}$		0.465 ± 0.004

Таблица 6. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a = 0.305$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.24$ моль/л) в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромида (b , моль/л) при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} 10^6, \text{c}^{-1}$
$b = 0.005$ моль/л			$b = 0.00375$ моль/л		
1800	26.3	3.51	2700	26.6	2.37
2700	37.4	3.33	3600	37.4	2.49
3600	50.2	3.35	4800	48.8	2.44
4500	61.3	3.27	6000	59.3	2.37
5400	71.4	3.18	7200	66.5	2.22
			9000	81.8	2.18
k_{cp}		3.33 ± 0.05	k_{cp}		2.35 ± 0.05
$b = 0.0025$ моль/л			$b = 0.00125$ моль/л		
3600	26.9	1.80	5400	21.9	0.973
4500	34.3	1.83	7200	30.0	0.999
5400	40.4	1.80	9000	36.4	0.970
7200	51.5	1.72	10800	45.5	1.01
9000	62.0	1.65	12600	51.2	0.975
10800	71.7	1.59	14400	58.2	0.971
			18000	72.9	0.973
k_{cp}		1.73 ± 0.04	k_{cp}		0.982 ± 0.006

Таблица 7. Кинетика реакции 2-нитробензойной кислоты ($a = 0.287 \div 0.257$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.36 \div 12.32$ моль/л) в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромида (b , моль/л) при 60 °С

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
b = 0.005 моль/л			b = 0.00375 моль/л		
600	12.5	4.31	1380	25.0	4.14
1200	26.8	4.65	1800	31.6	4.00
1800	37.0	4.27	2700	45.9	3.88
2400	53.3	4.62	3600	61.3	3.89
3000	61.9	4.29	4200	69.1	3.76
$k_{\text{ср}}$		4.43±0.08	$k_{\text{ср}}$		3.93±0.06
b = 0.0025 моль/л			b = 0.00125 моль/л		
1800	20.5	2.61	2700	16.4	1.41
2700	29.7	2.52	3600	22.3	1.44
3600	41.8	2.66	5400	33.8	1.46
5400	56.5	2.40	7200	43.2	1.40
7200	74.5	2.37	9000	52.3	1.35
			10800	62.5	1.35
$k_{\text{ср}}$		2.51±0.05	$k_{\text{ср}}$		1.40±0.02

Таблица 8. Кинетика реакции 2-бромбензойной кислоты ($a = 0.383$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.11$ моль/л) в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромида ($b = 0,005$ моль/л)

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
30 °С			40 °С		
25200	23.4	0.296	8100	17.6	0.686
60600	53.4	0.280	10800	25.1	0.736
72000	61.0	0.269	14460	33.2	0.726
82560	67.0	0.258	19020	43.8	0.729
87900	70.0	0.253	21600	47.3	0.692
99600	80.7	0.258	25200	55.0	0.691
$k_{\text{ср}}$		0.269 ± 0.007	$k_{\text{ср}}$		0.710 ± 0.009
50 °С			60 °С		
5400	27.6	1.62	1800	23.2	4.08
7200	36.6	1.61	2700	35.7	4.19
9000	44.6	1.57	3600	42.3	3.73
10800	54.9	1.61	4500	56.7	4.00
12600	64.6	1.63	5400	64.6	3.79
14400	73.7	1.63	7200	88.4	3.89
$k_{\text{ср}}$		1.60 ± 0.01	$k_{\text{ср}}$		3.95 ± 0.07

Таблица 9. Кинетика реакции 2-нитробензойной кислоты ($a = 0.266 \div 0.283$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.36$ моль/л) в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромида ($b = 0.005$ моль/л)

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
30 °C			40 °C		
22560	29.5	0.287	5400	15.9	0.674
28800	38.4	0.292	7200	21.9	0.697
36000	42.3	0.258	10800	32.2	0.682
50400	58.6	0.255	14400	44.5	0.708
64800	73.9	0.250	18000	53.7	0.683
72000	82.6	0.252	21600	66.8	0.708
$k_{\text{ср}}$		0.266±0.007	$k_{\text{ср}}$		0,692±0,006
50 °C			60 °C		
1800	15.4	1.84	600	12.5	4.31
3600	30.5	1.82	1200	26.8	4.65
4500	39.5	1.89	1800	37.0	4.27
5400	45.1	1.80	2400	53.3	4.62
7200	60.5	1.81	3000	61.9	4.29
9000	69.2	1.65			
$k_{\text{ср}}$		1.80±0.03	$k_{\text{ср}}$		4,43±0,08
70 °C					
600	24.4	9.30			
900	37.1	9.44			
1200	50.2	9.57			
1500	61.1	9.33			
1800	71.4	9.08			
2100	84.8	9.25			
$k_{\text{ср}}$		9.33±0.07			

Таблица 10. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a = 0.303$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии катализатора N,N-диметиланилина ($b = 0.005$ моль/л)

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
30 °C			40 °C		
57600	24.7	0.106	21600	21.1	0.248
72000	30.7	0.105	28800	30.5	0.259
86400	37.5	0.107	36000	39.1	0.266
100800	44.3	0.108	43200	47.0	0.267
144000	59.6	0.102	50400	52.4	0.256
162000	68.2	0.104	57600	59.2	0.252
k_{cp}		0.105 ± 0.009	k_{cp}		0.258 ± 0.003
50 °C			60 °C		
11700	25.4	0.549	3600	15.4	1.05
15000	34.8	0.569	5400	24.8	1.13
18000	41.3	0.567	7800	39.6	1.25
21600	52.4	0.579	9600	51.9	1.33
28800	68.2	0.578	10800	57.9	1.32
36000	80.1	0.553	14400	75.5	1.29
k_{cp}		0.565 ± 0.005	k_{cp}		1.23 ± 0.11
70 °C					
2700	21.1	2.17			
3600	31.9	2.19			
4920	46.6	2.33			
5400	51.3	2.33			
6300	61.0	2.39			
7200	69.5	2.37			
k_{cp}		2.29 ± 0.04			

Таблица 11. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a = 0.297$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.36$ моль/л) в присутствии катализатора тетраэтиламмоний бромида ($b = 0.005$ моль/л)

Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Время, с	Выход, %	$k_{\text{наб}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
30 °C			40 °C		
21600	22.1	0.240	10800	26.6	0.577
32400	31.0	0.225	14400	35.9	0.584
50400	45.2	0.210	16200	39.0	0.564
57600	52.1	0.212	18000	41.4	0.539
64800	59.7	0.216	21600	50.0	0.543
72000	63.4	0.207	23400	55.5	0.557
k_{cp}		0.218 ± 0.005	k_{cp}		0.567 ± 0.007
50 °C			60 °C		
3600	23.6	1.57	1800	26.3	3,51
5700	34.0	1.43	2700	37.4	3,33
7200	40.4	1.35	3600	50.2	3,35
9540	53.2	1.34	4500	61.3	3,27
10800	60.6	1.35	5400	71.4	3,18
12600	66.7	1.27			
k_{cp}		1.39 ± 0.04	k_{cp}		3.33 ± 0.05
70 °C					
600	18.2	7.28			
930	29.0	7.48			
1200	36.0	7.21			
1500	44.8	7.17			
1800	51.9	6.92			
2400	66.8	6.69			
k_{cp}		7.13 ± 0.11			

Таблица 12. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a=0.286$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s=12.3$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромида ($b=0.00434$ моль/л), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$: x –убыль концентрации кислоты в %, y – убыль концентрации бромид-аниона соли в %, $k_{расх}$ – константа скорости расходования бромид-аниона соли.

t , мин	x , %	$k_{наб} \cdot 10^6$, с^{-1}	b , моль/л	y , %	$k_{расх} \cdot 10^3$, л/моль·с
	PhCOOH		Et ₄ NBr		
0	-	-	0.00434	-	-
0,5	-	-	0.00115	73.5	5.02
1	-	-	0.00076	82.5	3.47
2	-	-	0.0001	97.7	4.16
15	7	3.64	-	100	
23	12	3.17	-	100	
30	24	2.87	-	100	
60	47	2.48	-	100	
90	69	2.95	-	100	
120	86	2.77	-	100	
150	98	2.53	-	100	
180	100	-	0.00354	18.4	
240	100	-	0.00439	9.2	
360	100	-	0.00484	0.4	

Таблица 13. Кинетика реакций бензойной кислоты ($a=0.277$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s=12.3$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бензоата ($b=0.00363$ моль/л), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$: x –убыль концентрации кислоты в %, y –убыль концентрации бромид-аниона соли в %, $k_{расх}$ – константа скорости расходования бензоат-аниона соли

t , мин	x , %	$k_{наб} \cdot 10^6$, с^{-1}	b , моль/л	y , %	$k_{расх} \cdot 10^3$, л/моль·с
	PhCOOH		Et ₄ NOOCPh		
0	-	-	0.00363	-	-
2	-	-	0.0001	97.2	2.4
5	-	-	-	100	
30	21.7	2.57	-	100	
60	46.2	2.44	-	100	
90	53.0	2.42	-	100	
120	74	2.32	-	100	
180	98	2.04	-	100	
240	-	-	0.00302	5.5	
300	-	-	0.00346	4.6	

Таблица 14. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a=0.302$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s=12.36$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний нитрата ($b=0.005$ моль/л), $60\text{ }^\circ\text{C}$: x –убыль концентрации кислоты в %, y –убыль концентрации аниона соли в %

t , мин	x %	$k_{наб} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	b , моль/л	y , %
	PhCOOH		Et ₄ NNO ₃	
0	-	-	0,005	-
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
5	-	-	-	-
15	49	-	-	-
30	62	13.0	-	-
60	70	40.0	-	-
180	92	98.5	-	-
210	100	98.4	-	-
300	100	-	0.00275	45.0
360	100	-	0.00513	100

Таблица 15. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a=0.295$ моль/л) с БГЭ ($s=8.40$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромид ($b=0.00439$ моль/л) при 60°C : x —убыль концентрации кислоты в %, y —убыль концентрации бромид-аниона соли в %, $k_{расх}$ — константа скорости расходования бромид-аниона соли

$t, \text{мин}$	$x \%$	$k_{наб} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	$b, \text{моль/л}$	$y, \%$	$k_{расх} \cdot 10^3, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
	PhCOOH		Et ₄ NBr		
0	-	-	0.00439	-	-
0,5	-	-	0.00226	48.5	2.42
0,75	-	-	0.001452	66.9	2.51
1	-	-	0.0007652	82.6	2.85
2	-	-	0.0001795	95.9	2.53
3	-	-	-	100	
360	38.9	0.466	-	100	
960	91.0	0.408	-	100	
1200	97.1	0.348	-	100	
1440	99.3	0.297	0.0002136	95.1	
2420	-	-	0.0009908	90.4	
2880	-	-	0.0009025	86.2	
4320	-	-	0.0007063	83.9	
5760	-	-	0.0006082	79.4	

Таблица 16. Кинетика реакции бензойной кислоты ($a=0.295$ моль/л) с БГЭ ($s=8.40$ моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний нитрата ($b=0.005$ моль/л) при 60°C : x – убыль концентрации кислоты в %, y – убыль концентрации бромид-аниона соли в %

t , мин	x %	$k_{наб} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	b , моль/л	y , %	$k_{расх} \cdot 10^3, \text{л/моль} \cdot \text{с}$
	PhCOOH		Et ₄ NNO ₃		
0	-	-	0.005	-	
0,5	-	-	-	-	
300	6.2	0.0149	-	-	
360	13.8	0.165	-	-	
840	77.7	0.399	-	-	
1440	93.8	0.281	-	-	
4320	100	-	0.0000883	90.4	0.00221
5760	100	-	0.000481	97.3	0.00121
7200	100	-	0.000137	98.2	0.00123

Таблица 17. Наблюдаемые ($k_{наб}$) и каталитические (k_k) константы скорости реакции бензойных кислот (RC_6H_4COOH) ($a=0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s=12.35$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($RC_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$) при разных b , $60^\circ C$

R	b , моль / л			
	0.00125	0.0025	0.00375	0.005
	$k_{наб} \cdot 10^6 \cdot c^{-1}$			
	PhCOO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄			
H	0.863±0.007	1.43±0.05	1.87±0.03	2.46±0.04
3-NO ₂	0.544±0.03	1.16±0.03	1.60±0.06	2.02±0.03
2-NO ₂	1.22±0.03	2.85±0.05	4.10±0.06	5.59±0.09
3-CH ₃	0.940±0.009	1.90±0.03	2.38±0.06	3.35±0.04
3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
H	0.784±0.011	1.53±0.03	2.23±0.02	2.89±0.09
3-NO ₂	0.754±0.013	1.41±0.03	1.73±0.02	2.38±0.09
2-NO ₂	0.889±0.002	1.25±0.02	2.35±0.05	-
2-NO ₂ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
	0.00125	0.00250	0.00375	0.0050
H	0.643±0.009	1.61±0.04	2.46±0.08	2.92±0.11
3-NO ₂	0.55±0.02	1.30±0.03	1.83±0.08	2.70±0.20
2-NO ₂	1.13±0.02	2.46±0.03	3.92±0.09	4.70±0.08
3-CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
3-CH ₃	0.694±0.013	1.39±0.04	1.71±0.05	2.56±0.08
H	0.636±0.03	1.26±0.05	2.38±0.09	3.02±0.16
2-CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
2-CH ₃	0.826±0.010	1.77±0.07	2.41±0.03	3.13±0.07
H	0.923±0.07	1.75±0.07	2.48±0.12	3.30±0.13
2-ClC ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
H	0.723±0.023	1.58±0.04	2.13±0.06	2.79±0.11
2-Cl	1.24±0.04	2.26±0.04	3.58±0.08	4.43±0.09
2-BrC ₆ H ₄ COO ⁻ N ⁺ (C ₂ H ₅) ₄				
H	0.697±0.011	1.29±0.04	1.87±0.05	2.38±0.04
Br	0.864±0.004	1.64±0.02	2.30±0.05	3.33±0.07

Таблица 18. Наблюдаемые константы скорости реакции бензойных кислот RC_6H_4COOH ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л) при $30 \div 60$ °C

R	$k_{наб} \cdot 10^6, c^{-1}$			
	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C
	$PhCOO^-N^+(C_2H_5)_4$			
H	2.46±0.04	1.27±0.03	0.473±0.007	0.208±0.005
3-NO ₂	2.02±0.03	1.06±0.03	0.339±0.006	0.232±0.008
2-NO ₂	5.59±0.09	2.69±0.04	1.10±0.02	0.492±0.003
3-CH ₃	3.35±0.04	1.58±0.04	0.674±0.010	0.246±0.004
2-CH ₃	3.25±0.06	1.56±0.06	1.17±0.02	0.226±0.006
	$3-NO_2C_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
H	2.89±0.09	1.33±0.09	0.580±0.009	-
3-NO ₂	2.38±0.09	1.63±0.06	0.578±0.009	0.215±0.007
	$2-NO_2C_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
2-NO ₂	4.70±0.08	1.97±0.05	1.02±0.05	-
	$3-CH_3C_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
3-CH ₃	2.56±0.08	2.04±0.05	0.718±0.009	0.309±0.006
	$2-CH_3C_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
2-CH ₃	3.13±0.07	1.36±0.04	0.545±0.002	0.231±0.010
	$2-ClC_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
H	2.79±0.11	1.38±0.02	0.527±0.002	0.204±0.003
2-Cl	4.43±0.09	1.79±0.07	0.650±0.009	0.245±0.003
	$2-BrC_6H_4COO^-N^+(C_2H_5)_4$			
H	2.38±0.04	0.967±0.002	0.393±0.008	0.143±0.003
Br	3.33±0.07	1.42±0.04	0.630±0.015	0.186±0.002