

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Синельникова Марина Анатольевна

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

1.4.3. Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2024

Работа выполнена на кафедре органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой органической химии
Гулевская Анна Васильевна
(ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, заведующий кафедрой
органической химии и технологий
Доценко Виктор Викторович
(ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет",
г. Краснодар)

кандидат химических наук, доцент
Салин Алексей Валерьевич
доцент кафедры высокомолекулярных и
элементорганических соединений
Химического института им. А.М. Бутлерова
(ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет»,
г. Казань)

Защита состоится «23» мая 2024 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.03 по химическим наукам при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж и на сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1326420/>

Отзыв (в нем укажите дату, а также полностью свою фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.03 при ЮФУ Душенко Галине Анатольевне по адресу: 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42, НИИ физической и органической химии ЮФУ (а также в формате .pdf – на e-mail: gadushenko@sfedu.ru).

Автореферат разослан “___” _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ЮФУ801.01.03,
доктор химических наук

Душенко Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 протоноактивными нуклеофильными реагентами лежит в основе получения эпоксидных материалов при производстве клеев, герметиков, стабилизаторов, модификации полимерных композиций и высокоактивных каталитических систем, а также синтеза лекарственных веществ. Оксирановый цикл является структурным элементом ряда биологически активных соединений природного и синтетического происхождения. Оксиалкилирование протонодонорных нуклеофилов играет важную роль как в метаболической детоксикации органических соединений, так и в образовании токсических интермедиатов. 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, температуры, структуры оксирана и протонодонорного реагента, природы катализатора. В качестве эффективных катализаторов применяют третичные амины, соли тетраалкиламмония, металлокомплексные органические соединения, 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 реакционную 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 работы заключалась в изучении кинетических аспектов реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла ароматическими карбоновыми кислотами, детализации схемы реакции и механизма катализа в присутствии органических оснований. В соответствии 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.
- 6) детализация механизма катализа в системе «ЭХГ – бензойные кислоты – соли тетраалкиламмония / третичные амины».

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 и ИК-спектроскопии, а также 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 $\text{S}_{\text{N}}2$ с вкладом «пограничного» $\text{S}_{\text{N}}2$ 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: при $C > 0.07$ моль/л – порядок нулевой, при $C < 0.07$ 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 $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму. Впервые изучена каталитическая активность серии замещенных бензоатов тетраэтиламмония. В реакционной системе «карбоновая кислота/фенол – ЭХГ – $\text{Et}_4\text{N}^+\text{X}^-$ » 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.

Практическая значимость работы. 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.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации, заключалось в планировании и проведении кинетических экспериментов, исследовании физико-химическими методами состояния реагентов в исходной системе, изучении региоселективности реакции, обсуждении результатов, систематизации данных и подготовке публикаций.

Апробация работы. Основные материалы диссертации докладывались на международных конференциях: Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (2016 г., Тверь, 2017 г., Великий Новгород, 2020 г. Великий Новгород); Международной научной конференции «Донецкие чтения. Образование, наука, инновации, культура 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.

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. Объем работы составляет 151 страницу, содержит 22 рисунка и 34 таблицы, приложение. Список литературы включает 163 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Анализ литературных данных показывает, что реакции несимметричных оксиранов с кислотными реагентами в присутствии органических оснований, таких как третичные амины и соли тетраалкиламмония, могут протекать по двум направлениям с образованием изомерных продуктов – «нормального» (I, *n*-P) и «аномального» (II, *a*-P) продуктов (схема 1):

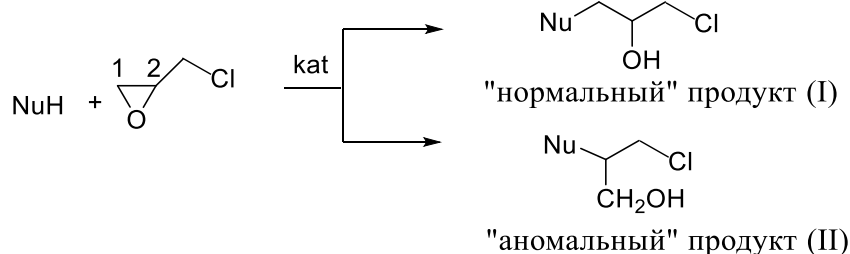
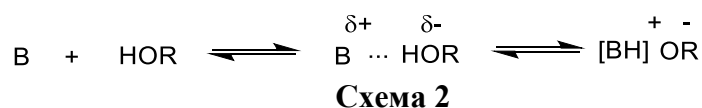


Схема 1

Региоселективность реакции (схема 1) зависит от ряда факторов: природы субстрата, нуклеофильного реагента, катализатора, температуры проведения процесса, электронных и стерических эффектов заместителей у атомов углерода эпиксидного цикла, а также от соотношения реагентов и природы растворителя. Проанализированы кинетические аспекты, позволяющие детализировать механизм реакции (схема 1). Рассмотрены предложенные в литературе механизмы раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами, объясняющие каталитическое действие аминов или галогенидов тетраалкиламмония. В обсуждаемых концепциях механизмов реакции по-разному трактуется роль кислот и оснований в процессе нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла. При реализации общесосновного механизма основание (B) – R₃N или анион X⁻ в R₄NX⁻ вначале реагирует с протонодонорным реагентом HOR (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), образуя интермедиат, существующий как комплекс с водородной связью или ионная пара (схема 2), который далее реагирует с оксираном с образованием продукта – гидринового эфира (P).



Общесловный 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 3).

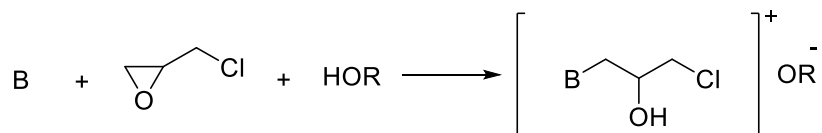


Схема 3

Далее карбоксилат/фенолят тетраалкиламмония реагирует с оксираном при участии кислоты с образованием продукта (Р). Существенным недостатком нуклеофильного механизма является допущение об одновременном взаимодействии трех молекул, что энергетически невыгодно и стерически маловероятно.

Механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой предусматривает возможность атаки основания В на неактивированный (R'_4NX) или активированный (R'_3N и R'_4NX) оксиранил с образованием карбоксилата тетраалкиламмония (схема 4), который далее в двух параллельных реакциях (с неактивированным и активированным оксираном) превращается в продукт реакции.

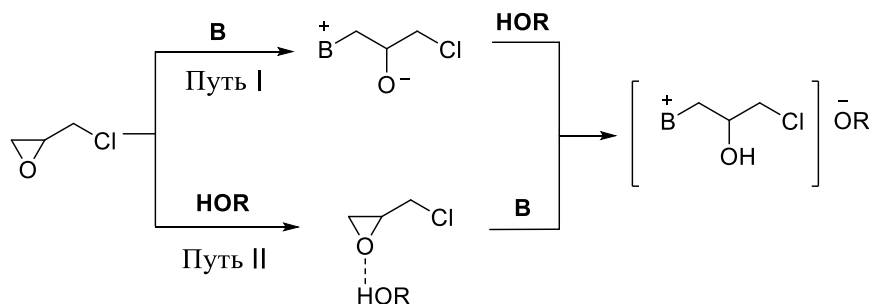


Схема 4

Анализ предложенных схем механизма катализа реакции (схема 1) показывает, что общей концепцией данных механизмов является предположение о промежуточном образовании карбоксилатов четвертичного аммония *in situ* в реакции протонодонорного реагента с оксиранами в присутствии оснований.

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 1), содержащих два электрофильных реакционных центра (атомы C_1 и C_2), кислотными реагентами в присутствии органических оснований (В) протекает, как отмечалось ранее, по двум параллельным направлениям с образованием изомерных хлоргидриновых эфиров – продуктов «аномального» (*a*-Р) и «нормального» (*n*-Р) раскрытия гетерокольца, последний из которых способен к дальнейшей циклизации с образованием глицидиловых эфиров – мономеров эпоксидных смол. С целью детализации схемы процесса была исследована региоселективность реакции ЭХГ с бензойными кислотами ($pK_a = 2.17-4.49$) в присутствии третичных аминов и солей тетраэтиламмония. Реакцию проводили при температуре $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в условиях, аналогичных кинетическим исследованиям, моделирующим промышленный процесс получения глицидиловых эфиров карбоновых кислот: $C^0_{\text{PhCOOH}} = 0.3$ моль/л, $C^0_{\text{кат}} = 0.005$ моль/л в избытке ЭХГ ($C^0_{\text{ЭХГ}} \sim 12$ моль/л). Выход продуктов *n*-Р и *a*-Р оценивали 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 (табл. 1).

Таблица 1. Данные ^1H ЯМР спектров хлоргидриновых эфиров *a*-P и *n*-P (CDCl_3 , 400 МГц) в реакции бензойной кислоты с ЭХГ в присутствии R_4NBr , 60°C

3-Хлор-2-гидроксипропил)бензоат, <i>n</i> -P	2-Хлор-1-гидроксиметилэтил)бензоат, <i>a</i> -P
3.65 (д, 2H, ClCH_2), 4.05 (м, 1H, CH), 4.45 (м, 2H, CH_2), 7.3-8.0 (м, 5H, C_6H_5)	3.75 (д, 2H, ClCH_2), 5.15 (м, 1H, CH), 3.90 (м, 2H, CH_2), 7.4-8.0 (м, 5H, C_6H_5)

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), 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 взаимодействие бензойных кислот с ЭХГ по сравнению с солями тетраалкиламмония протекает более региоселективно.

Таблица 2. Количество (%) продукта «аномального» присоединения (*a*-P) в реакции ЭХГ с бензойными кислотами (*a*, моль/л).

R в $\text{RC}_6\text{H}_4(3)\text{COOH}$	T, $^\circ\text{C}$	<i>a</i> , моль/л	Катализатор	Выход продукта <i>a</i> -P, %
4- CH_3O	80	0.401 ^{a)}	Me_4NCl	17.8
H($\text{p}K_a = 4.18$)	60	0.300	Et_4NBr $n=5.79^{(6)}$, $\text{p}K_a = -9.0$ $r^- = 1.96^{(b)}$	24.8
	80	1.25 ^{a)}	Me_4NCl $n= 4.37^{(6)}$, $\text{p}K_a = -6.3$ $r^- = 1.81$	20.0
	60	0.289	Et_4NOOCPh $n=2.5^{(6)}$, $\text{p}K_a = 4.18$	14.0
	60	0.297	Et_4NNO_3 $n = 1.5^{(6)}$, $r^- = 1.65$	13.5
	60	0.304	Et_3N , $\text{p}K_a = 10.87$	10.9
	60	0.295	PhNMe_2 , $\text{p}K_a = 5.15$	2
3- NO_2 ($\text{p}K_a = 3.49$)	60	0.297	Et_4NBr	26.2
	60	0.297	PhNMe_2	19.4
4- NO_2 ($\text{p}K_a = 3.44$)	80	0.247 ^{a)}	Me_4NCl	25.3
2- NO_2 ($\text{p}K_a = 2.17$)	60	0.300	Et_4NBr	24.4
	60	0.300	PhNMe_2	18.0

^{a)} Данные из работы [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.].

⁽⁶⁾ Нуклеофильные константы n для аниона X^- соли R_4NX по данным Пирсона.

^{b)} Радиус галогенид-иона соли R_4NX r^- , Å.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что при катализе солями тетраалкиламмония количество образующегося изомера (*a*-P) в меньшей степени зависит от кислотности протонодонорного реагента и повышается с увеличением нуклеофильности аниона соли. Увеличение радиуса аниона соли тетраалкиламмония также приводит к снижению

региоселективности реакции, однако чувствительность реакции к изменению этого параметра невелика.

Согласно литературным данным, каталитическое действие третичных аминов и солей тетраалкиламмония предполагает первоначальную атаку амина или аниона соли (В) на оксиран согласно схеме 5. 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.

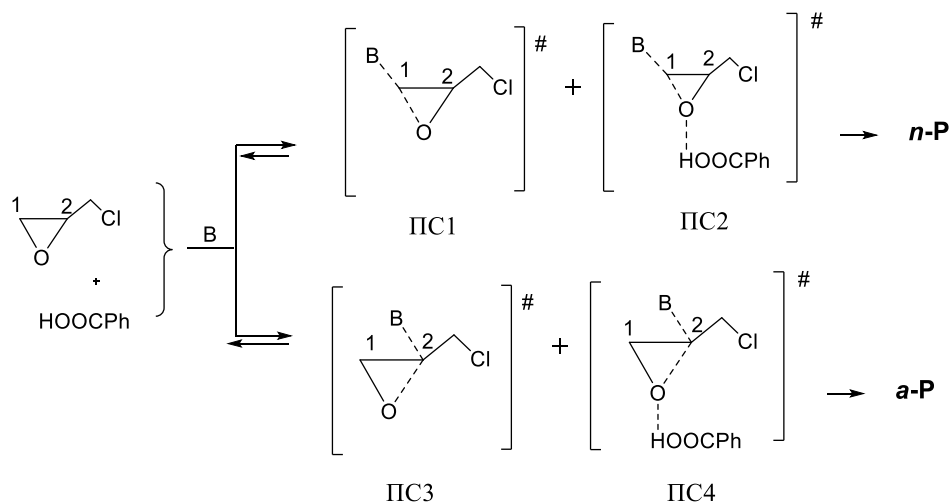


Схема 5

Образование продукта *n*-P проходит через переходное состояние ПС1 и ПС2 с атакой на первичный атом углерода (C₁), 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 (C₁) (ПС1, ПС2), так и на вторичный (C₂) (ПС3, ПС4) атомы углерода.

В изучаемой реакции (схема 1) 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. 2), S_N2 механизм с вкладом «пограничного» S_N2 механизма наиболее соответствует исследуемому взаимодействию.

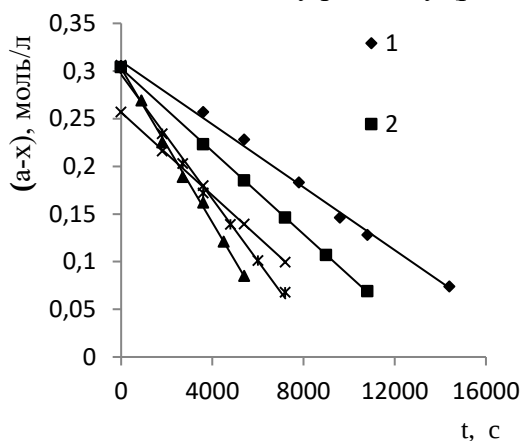
2.2. Формальная кинетика реакции ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами в присутствии третичных аминов и четвертичных аммониевых солей

Важную информацию о механизме реакции дают порядки реакции, для установления которых изучена формальная кинетика реакции. Из литературных данных известно, что порядок по оксирану –1, для кислотных реагента варьируется от 0 до 1 в зависимости от состава серии, кислотности реагента. Для установления порядка реакции проведена серия опытов для различных начальных концентраций кислоты в присутствии бромиды тетраэтиламмония и N,N-диметиланилина при разных температурах. Чтобы не усложнять кинетическую картину реакции за счет участия различных ассоциатов карбоновых кислот, исследования проведены в достаточно разбавленных растворах (0.01–0.6 моль/л), в которых ЭХГ является и реагентом, и растворителем (табл. 3). Нулевой порядок реакции по реагенту устанавливается при концентрации кислоты выше 0.07 М в случае катализа Et₄NBr, и от 0.1 М при катализе PhNMe₂. Поэтому кинетические исследования реакции проведены для концентрации кислоты C⁰_{PhCOOH} = 0.3 моль/л, при которой устанавливается постоянство констант при разных температурах для разных кислот и катализаторов.

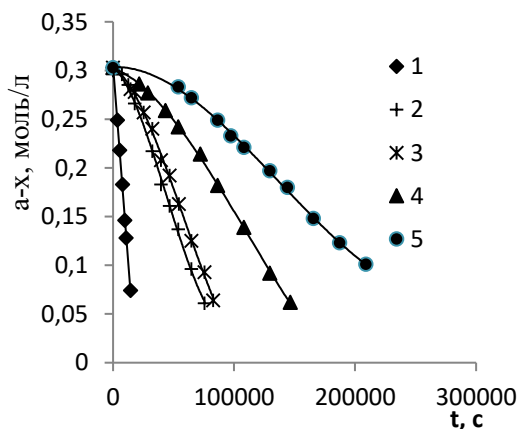
Таблица 3. Порядок по кислоте (q) для реакции бензойных кислот (a , моль/л) с ЭХГ ($s \sim 12.3$ моль/л) в присутствии оснований.

Реагент	T, °C	<i>a</i> , моль/л	<i>q</i>	T, °C	<i>a</i> , моль/л	<i>q</i>
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
		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, что указывает на нулевой порядок реакции по кислотному реагенту (рис. 1, а).



а)



б)

Рис.1. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты в реакции с ЭХГ в присутствии катализаторов, 60 °C:

а) 1 – Me₂NPh, 2 – Et₃N, 3 – Et₄Nl, 4 – Et₄NNO₃, 5 – Et₄NCl

б) R'C₆H₄NMe₂, (R'): 1 – H, 2 – 3-NO₂, 3 – 4-CHO, 4 – 4-CN, 5 – 4-NO₂

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. 1, б). Нулевой порядок реакции по кислоте устанавливается на прямолинейном участке. На основании установленного нулевого порядка реакции по кислотному реагенту и с учетом избытка ЭХГ, наблюдаемые константы скорости рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{наб}} = \frac{C_0(A) - C(A)}{C_0(S)t} \quad (1)$$

где $C_0(A)$ – начальная концентрация кислотного реагента, моль/л; $C(A)$ – текущая концентрация кислотного реагента, моль/л; $C_0(S)$ – начальная концентрация оксирана (12.3 моль/л); t – время реакции (с)

Наличие прямолинейной корреляции наблюдаемых констант скорости от концентрации катализатора (рис.2) указывает на 1-ый порядок реакции по катализатору. Так как порядок реакции определяется ее механизмом, то точное его значение (q) по катализатору оценено по уравнению: $\lg k_{\text{наб}} = C + q \lg b$. При катализе бромидом тетраэтиламмония значение величины q близко к единице ($q > 0.87$, $r \geq 0.960$, где r – коэффициент корреляции). Значение порядка реакции по N,N-диметиланилину дробное, но близкое к единице (табл. 4).

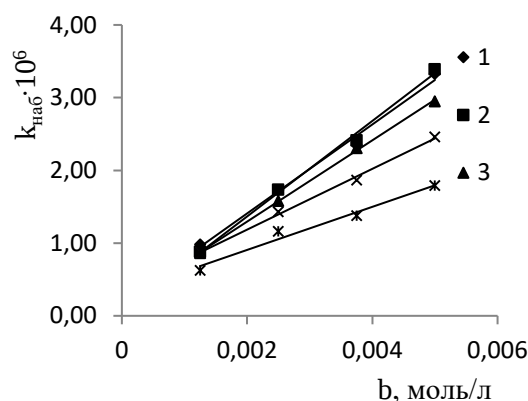


Рис. 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{наб}}$) реакции бензойной кислоты ($a=0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) от концентрации катализатора (b , моль/л) при 60°C :
1 – Et_4NBr , 2 – Et_4NI , 3 – Et_4NOOCPh ,
4 – Et_3N , 5 – PhNMe_2

Таблица 4. Порядок реакции (q) по катализатору N,N-диметиланилину (b , моль/л) в реакции бензойных кислот $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12.3$ моль/л) при 60°C .

R в $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	pK_a	q	R в $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	pK_a	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			

Для реакции бензойной кислоты с ЭХГ в присутствии замещенных диметиланилинов (табл.5) порядок по катализатору близок к первому, однако его значение снижается с уменьшением основных свойств амина, что возможно при изменении скоростьопределяющей стадии в рамках единого механизма реакции. Таким образом, порядок реакции по амину является функцией кислотно-основных свойств реагента и катализатора.

Таблица 5. Порядок реакции (q) по катализатору $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (b , моль/л) в реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) при 60°C .

R' в $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	pK_a	q	R' в $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	pK_a	q
4- CH_3	5.85	0.77	3- NO_2	2.63	
4- CH_3O	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

Для всех исследуемых катализаторов найдено, что некаталитические константы скорости (k_n) на 3-4 порядка меньше каталитических констант (k_k). С учетом установленных порядков

реакции по катализатору и кислоте, большого избытка оксирана, а также соотношения констант скорости каталитического и некаталитического потоков, кинетическое уравнение скорости суммарной реакции можно представить в следующем виде:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = (k_h + k_k \cdot b) \cdot (a-x)^0 \cdot s \approx k_k \cdot (a-x)^0 \cdot b \cdot s \quad (2)$$

2.3. Влияние структурно-температурных факторов

Оценка каталитической активности органических оснований проведена для реакционной серии «замещенные бензойные кислоты - ЭХГ» (табл. 6). При катализе бромидом тетраэтиламмония скорость реакции ацидолиза выше, чем в присутствии третичных аминов, тогда как основность бромид-аниона ($pK_a = -9.0$) практически на 20 порядков ниже, чем у аминов.

Таблица 6. Каталитические (k_k) константы скорости реакции карбоновых кислот RC_6H_4COOH (0.3 M) с ЭХГ (≈ 12 M) в присутствии катализаторов (0.005 M), 60 °C

RC_6H_4COOH			$k_k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{с}^{-1}$	
R	pK_a	σ	PhNMe ₂	E ₄ NBr
3-CH ₃ O	4.09	0.115	1.68±0.11	5.24±0.28
2-CH ₃ O	4.47	-0.39	1.43±0.06	4.97±0.21
3-CH ₃	4.27	-0.069	1.64±0.12	5.44±0.43
2-CH ₃	3.91	-0.17	1.86±0.27	7.92±0.05
H	4.18	0	2.06±0.04	6.05±0.27
2-Cl	2.94	0.21	3.36±0.33	7.73±0.13
2-Br	2.85	0.21	3.21±0.18	7.54±0.21
3-NO ₂	3.49	0.71	3.08±0.17	5.42±0.33
2-NO ₂	2.17	0.80	4.62±0.15	8.22±0.45

Влияние заместителей в бензольном ядре карбоновых кислот на их реакционную способность при взаимодействии с ЭХГ в присутствии третичных аминов оценено по уравнению Гаммета (3):

$$\lg k_R = \lg k_H + \rho \sigma \quad (3)$$

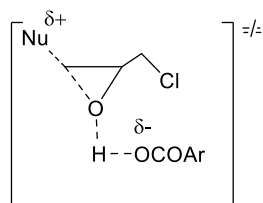
где k_R и k_H – константы скорости реакции для кислот с заместителями R и H, соответственно; ρ – чувствительность реакции к природе заместителя; σ – константа заместителя в бензольном ядре.

$$\begin{aligned} \text{PhNMe}_2: \quad \lg k_k &= -(3.69 \pm 0.03) + (0.39 \pm 0.08) \sigma \\ (r &= 0.862; N = 9; SD = 0.0962) \end{aligned} \quad (4)$$

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

где N – количество экспериментальных точек, SD – стандартное отклонение

Реакция имеет невысокую чувствительность к структуре кислоты независимо от основности амина. Положительный знак величины ρ указывает, что электроноакцепторные заместители 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, что соответствует диссоциативному ПС с активацией карбоновой кислотой.

При катализе бромидом тетраэтиламмония по уравнению (3) получена неудовлетворительная корреляция. В целом, реакция бензойных кислот с ЭХГ имеет низкую чувствительность к структуре кислотного реагента как при катализе третичными аминами, так и бромидом тетраэтиламмония. Также реакция проявляет низкую чувствительность и к изменению кислотных свойств реагента (pK_a).

Влияние структуры катализаторов на их каталитическую активность изучено для замещенных диметиланилинов. Сопоставление влияния донорно-акцепторных свойств заместителей в N,N-диметиланилине на скорость реакции в соответствии с уравнением Гаммета (3) дает прямолинейную зависимость (6) с высоким значением параметра чувствительности реакции к параметру σ .

$$\lg k_k = (-3.85 \pm 0.09) + (-1.4 \pm 0.2)\sigma, \quad (r = 0.950, N=8, SD = 0.197) \quad (6)$$

Отрицательное значение величины указывает на развитие положительного заряда на атоме азота амина в переходном состоянии, что соответствует процессу кватернизации амина.

Увеличение основности аминов приводит к повышению скорости реакции, однако чувствительность реакции (β) к изменению pK_a основания, оцененная по уравнению 7, невелика:

$$\lg k_k = \lg k^0 + \beta \cdot pK_a \quad (7)$$

$$\lg k_k = -(5.25 \pm 0.06) + (0.29 \pm 0.02)pK_a, \quad (r=0.992; SD=0.0812) \quad (8)$$

Оценка влияния структуры солей тетраалкиламмония на катализ в реакции (схема 1) проведена для серии солей тетраалкиламмония (табл. 7).

Таблица 7. Каталитические константы скорости реакции бензойной кислоты ($a = 0.3$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) в присутствии солей $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$ и Kat^+Br^- при 60°C .

A^- в $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с ⁻¹	n^a	A^- в $\text{Et}_4\text{N}^+\text{A}^-$	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с ⁻¹	n	Kat^+ в Kat^+Br^-	$k_k \cdot 10^4$, л/моль·с ⁻¹
I^-	6.56 ± 0.32	7.42	Cl^-	5.59 ± 0.11	4.37	Et_4N^+	6.05 ± 0.27
Br^-	6.05 ± 0.27	5.79	PhCOO^-	4.18 ± 0.16	2.5	Bu_4N^+	5.85 ± 0.24
NO_2^-	5.94 ± 0.35	5.35	NO_3^-	2.96 ± 0.33	1.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Me}_3\text{N}^+$	5.74 ± 0.31

^{a)} значения нуклеофильности по Пирсону

Увеличение нуклеофильности аниона соли повышает каталитическую активность катализатора. Однако чувствительность реакции к изменению параметра нуклеофильности (n) аниона соли катализатора, оцененная по уравнению Свена-Скотта (9), достаточно низкая (10).

$$\lg k_k = \lg k^0 + s \cdot n \quad (9)$$

$$\lg k_k = -(3.55 \pm 0.05) + (0.06 \pm 0.01)n \quad (r=0.936; SD=0.0518) \quad (10)$$

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

Важную информацию о механизме реакции позволяют получить активационные параметры, которые изучены для данной реакционной системы в интервале температур $303 \div 343\text{K}$. Скорость реакции увеличивается с повышением температуры для всех исследованных кислот и катализаторов (рис. 3). Значения каталитических констант скорости суммарной реакции линеаризуются в координатах уравнения Эйринга (11), что позволяет оценить энтальпию и энтропию активации (табл. 8).

$$\lg(k_k/T) = A + B_T(1000/T) \quad (11)$$

где $A = \lg(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/2,3R$, $B_T = -\Delta H^\ddagger/2,3R$, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 8. Значения активационных параметров (E_a , кДж/моль, $\Delta H^\ddagger$, кДж/моль; $\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К; $\Delta G_{353}^\ddagger$, кДж/моль) реакции бензойных кислот RC_6H_4-COOH с ЭХГ в присутствии R_4NBr (I) и $PhNMe_2$ (II)

R	σ	E_a	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_{353}^\ddagger$	E_a	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_{353}^\ddagger$
		I				II			
2-CH ₃ O	-0.39	76±3	73±3	91±9	104±4	63±3	60±3	137±9	109±4
2-CH ₃	-0.17	79±5	76±5	86±16	102±8	65±2	62±3	129±8	108±4
3-CH ₃	-0.069	70±3	68±3	102±9	103±6	64±5	62±6	130±17	108±8
H	0	75.6±0.4	72±1	89±1	103±1	67±1	64±1	123±3	107±2
3-CH ₃ O	0.115	76±1	73±3	90±3	103±2	68±2	65±1	119±4	107±2
2-Cl	0.21	77±2	74±6	89±5	102±3	69±2	67±2	110±7	106±3
2-Br	0.21	74±1	72±4	90±5	102±2	72±4	69±4	107±12	106±6
3-NO ₂	0.71	77.5±0,4	75±1	83±1	103±1	64±1	61±1	129±3	107±2
2-NO ₂	0.80	77.4±0.7	75±2	80±2	102±1	73±2	70±2	99±6	104±3

Природа заместителя R 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. Наблюдается линейная зависимость между изменением параметров $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ для всех исследованных серий, что указывает на существование единого механизма процесса для различных по природе кислот и оснований, включая галогениды тетраалкиламмония.

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

$$\lg k_\kappa = \lg k_\kappa^{cm} + \rho\sigma + B_T^{cm} \cdot \frac{1000}{T}, \quad (12)$$

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.

По уравнению (12) получена регрессионная зависимость:
при катализе $PhNMe_2$

$$\lg k_\kappa = (4,4 \pm 0,5) + (0,45 \pm 0,07)\sigma + (-3,4 \pm 0,2) \cdot \frac{1000}{T} \quad (13)$$

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

при катализе Et_4NBr

$$\lg k_\kappa = (8,3 \pm 0,3) + (0,12 \pm 0,04)\sigma + (-3,7 \pm 0,1) \cdot \frac{1000}{T} \quad (14)$$

($r = 0.981$; $N = 31$; $SD = 0,091$)

Каталитический ацидолиз ЭХГ проявляет высокую чувствительность к изменению температуры и низкую к структуре бензойных кислот.

Следует отметить, что активационные параметры, представленные в табл. 8, характеризуют суммарный процесс в системе «ароматические кислоты – эпихлоргидрин – основание», приводящий согласно реакции (схема 1) к образованию двух продуктов – «нормального» и «аномального». Для детализации механизма процесса, включающего параллельное образование продуктов *n*-Р и *a*-Р, рассчитаны кинетические и активационные параметры каждой из этих реакций (табл. 9).

Таблица 9. Константы скорости параллельных каталитических реакций (60 °С) образования «нормального» (k_{n-P}) и «аномального» (k_{a-P}) продуктов, активационные параметры суммарной реакции (схема 1) ЭХГ с бензойной кислотой в присутствии основных катализаторов (30÷60 °С)

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)	Е _а , кДж/моль		-ΔS [#] ₃₃₃ , Дж/(моль·К)
				эксп.	расч. ^{а)}	
Et ₄ N ⁺ Br ⁻	6.12 ± 0.40	4.60	1.52	75.6 ± 0.4	70.4	89
Et ₄ N ⁺ -OOCPh	4.18 ± 0.16	3.59	0.59	71 ± 3	66.1	114
Et ₃ N	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 1) получено на основе результатов квантово-химического моделирования.

Найденные экспериментальные значения Е_а для ряда реакций, катализируемых солями и аминами, сопоставимы с аналогичными Е_а, рассчитанными квантово-химически при моделировании региоселективности раскрытия цикла оксирана бензоат-анионом (приближение B3LYP/6-31+G**, газовая фаза). Расчеты показывают, что наиболее энергетически выгодной является тыловая атака на первичный атом С₁ в конфигурации *E*, а на С₂ в конфигурации *Z*, что соответствует процессам S_N2 и подтверждается рассчитанными значения Е_а для определенных ПС. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных параметров показывает хорошую корреляцию. Константы скорости образования «нормального» продукта выше, чем «аномального» для всех используемых катализаторов, что соответствует преимущественной атаке нуклеофила на более стерически доступный атом С₁ цикла оксирана.

2.4. Изучение механизма реакции

Как было показано ранее (см. раздел 1), общим для обсуждаемых в литературе механизмов реакции является предположение о промежуточном образовании карбоксилатов четвертичного аммония *in situ* в реакции карбоновых кислот с оксиранами в присутствии органических оснований (схемы 2-4). Однако дискутируется механизм образования этого карбоксилата. Так, в основоном механизме первоначальным является взаимодействие с кислотным реагентом, в нуклеофильном – тримолекулярное раскрытие оксиранового цикла, что энергетически невыгодно. Механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой предусматривает возможность атаки основания В на неактивированный (R'₄NX) или активированный (R'₃N и R'₄NX) оксиран с образованием карбоксилата тетраалкиламмония (схема 4), который далее в двух параллельных реакциях (с неактивированным и активированным оксираном) превращается в продукт реакции. Подтверждением образования водородных связей в нашей системе между оксираном и кислотой, основанием и кислотой являются данные ИК- и УФ-спектроскопии. В реакционной системе «оксиран – кислота – амин», согласно полученным данным электронной и колебательной спектроскопии, возможно одновременное присутствие трех типов водородно-связанных комплексов: кислота – оксиран (S'), кислота – амин (B'), кислота – кислота (ассоциаты) как в четыреххлористом углероде, так и в эпихлоргидрине:



Таким образом, 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. 3,4).

Для установления возможного расходования аниона соли катализатора и установление существования карбоксилата в системе исследованы серии солей тетраэтиламмония с различными анионами.

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 (схема 6).

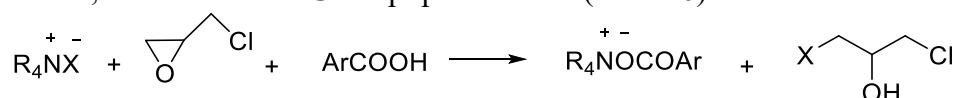


Схема 6

Так как зафиксировать образование карбоксилат-аниона 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. Определение концентрации анионов солей осуществлялось потенциометрическим аргентометрическим титрованием (рис. 3), а нитрат-ион данным методом не определяется.

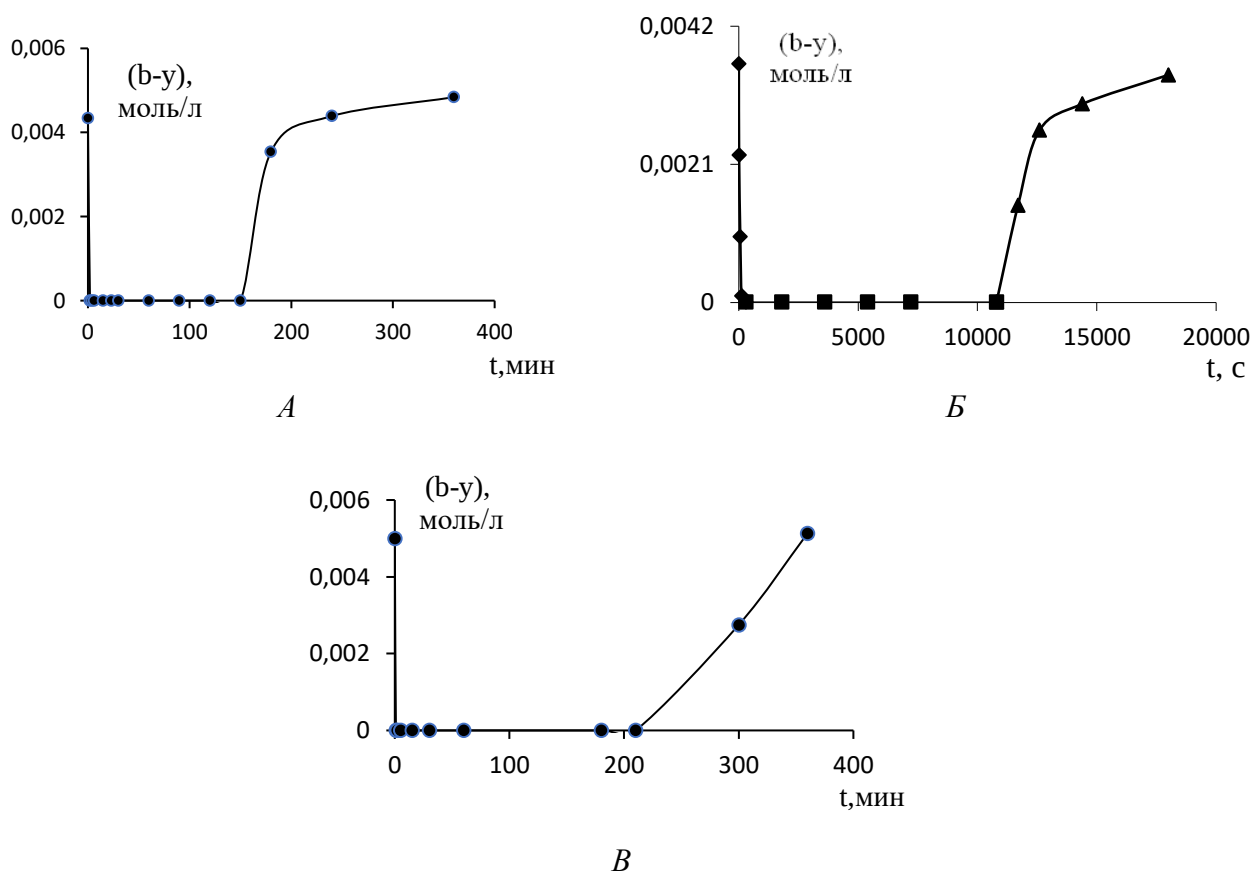


Рис. 3. Изменение концентрации аниона в реакции эпихлоргидрина (12.3 моль/л) с бензойной кислотой (0.3 моль/л) при катализе солью тетраэтиламмония ($b \approx 0.005$ моль/л) при 60 °C:
 A – Et₄NBr, B – Et₄NOOCPh, B – Et₄NNO₃.

В случае бромида тетраэтиламмония 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-ион, при этом его концентрация достигает практически исходной концентрации Et_4NBr . Аналогичная зависимость изменения концентрации наблюдается для бензоат-иона. В случае катализа нитратом тетраэтиламмония, аргентометрическим методом определяется анион, который появляется в конце реакции после расходования кислоты. Наблюдаемый характер изменения концентрации аниона соли катализатора вначале реакции согласуется со схемой 6 и косвенно подтверждает образование карбоксилата.

Появление в системе галогенид-иона в конце реакции связано, очевидно, со стадией превращения хлоргидринового эфира или 1,3-дизамещенного пропанола-2 в соответствующий эпексид (схема 7), а также в случае регенерации исходного катализатора-соли тетраэтиламмония, либо *in situ* катализатора – бензоата тетраэтиламмония. Для исключения стадии регенерации галогенид-иона 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.

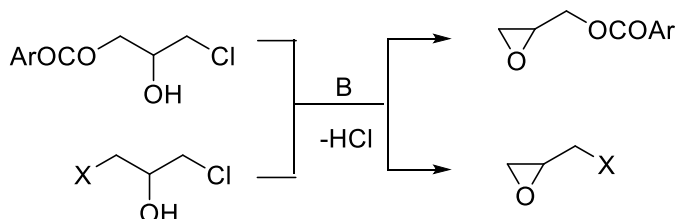


Схема 7

Концентрация бромид-иона вначале реакции резко уменьшается, однако после полной конверсии бензойной кислоты в системе появляется соль, максимум концентрации которой соответствует 20-25% от исходной концентрации катализатора (рис. 4). Аналогично в случае нитрата тетраэтиламмония, появление соли, титруемой нитратом серебра, обнаруживается после полной конверсии кислоты, что соответствует процессу раскрытия цикла оксирана анионом соли с образованием *in situ* истинного катализатора – карбоксилата тетраалкиламмония ($\text{R}_4\text{N}^+\text{-OOCR}'$), участвующего в дальнейших стадиях реакции.

Для проверки гипотезы об образовании в ходе реакции соли типа $\text{R}_4\text{N}^+\text{-OOCR}'$, являющейся тем промежуточным соединением, которое катализирует раскрытие оксиранового цикла нуклеофильными реагентами, выбраны реакционные серии «бензойная кислота $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{R} = 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, \text{H}, 2\text{-Cl}, 2\text{-Br}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2$) – ЭХГ», где в качестве катализаторов выступают предварительно синтезированные бензоаты тетраэтиламмония $\text{Et}_4\text{N}^+\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ($\text{R} = 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, \text{H}, 2\text{-Cl}, 2\text{-Br}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2$).

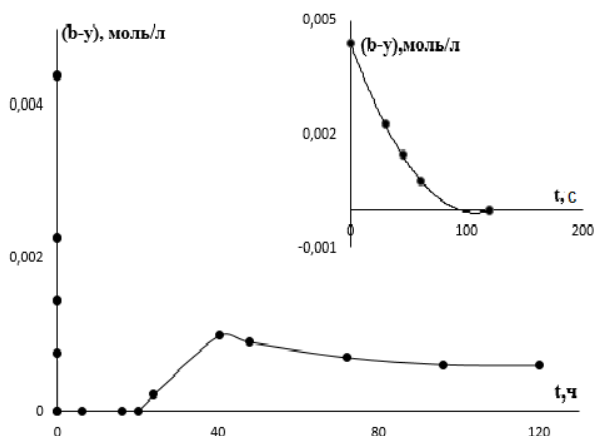


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации бромид-иона ($b-y$, моль/л) от времени (t , ч) в реакции БГЭ ($s = 8.4$ моль/л) с бензойной кислотой ($a = 0.295$ моль/л) в присутствии Et_4NBr ($b = 0.00439$ моль/л), $T = 60^\circ\text{C}$

Установлен нулевой порядок реакции по кислотному реагенту и первый по катализатору. Увеличение как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств заместителя в бензольном кольце аниона соли повышает его каталитическую активность (табл. 10).

Таблица 10. Каталитические (k_k) константы скорости реакции бензойной кислоты ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) 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

В случае катализа бензоатами тетраэтиламмония с одноименным анионом относительно кислотного реагента для большей части реакций наблюдаются наименьшие константы скорости. Каталитическая активность бензоатов тетраэтиламмония сопоставима с таковой для бромида тетраэтиламмония и выше, чем для N,N-диметиланилина. Низкая чувствительность реакции (схема 1) как к природе реагента, так и катализатора, свидетельствует о многостадийном механизме реакции, когда бензоаты реагируют в быстрой стадии.

Влияние температуры исследовано в интервале $30 \div 60^\circ\text{C}$ при варьировании R в кислоте и анионе соли катализатора. Полученные экспериментальные данные линеаризуются в координатах Эйринга. Активационные параметры реакции имеют сопоставимые значения для разных кислот в рамках одного катализатора, то есть в большей степени зависят от структуры катализатора, чем кислоты (табл. 11). 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.

Таблица 11. Активационные параметры реакции $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($a = 0.300$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12$ моль/л) в присутствии бензоатов тетраэтиламмония ($b = 0.005$ моль/л).

R	E_a , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	$\Delta G_{333}^\ddagger$, кДж/моль
$\text{Et}_4\text{N}^+\text{PhCOO}^-$				
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
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{N}^+\text{Et}_4$				
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
$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{N}^+\text{Et}_4$				
2-NO ₂	66 ± 5	63 ± 2	114 ± 7	101 ± 4
$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4$				
3-CH ₃	62 ± 4	60 ± 3	124 ± 8	102 ± 6
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{N}^+\text{Et}_4$				
2-CH ₃	73 ± 1	71 ± 1	99 ± 4	102 ± 2

	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{2-ClC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$			
H	74 ± 2	71 ± 2	94 ± 5	103 ± 4
2-Cl	81 ± 1	79 ± 1	68 ± 7	101 ± 3
	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$			
H	78.3 ± 0.6	75.7 ± 0.4	82 ± 2	103 ± 1
Br	80 ± 4	77 ± 5	76 ± 9	102 ± 8

Для мониторинга поведения аниона соли в ходе реакции была предложена реакционная система «протонодонор (бензойная кислота, 4-нитрофенол) – эпихлоргидрин – Et_4NX (X: бензоат, нитрат)». В случае, когда В действует как нуклеофил (схема 3), происходит генерирование аниона протонодонорного реагента за счет первоначального раскрытия цикла оксирана анионом тетраалкиламмониевой соли (ЭХГ, по сути, выступает «посредником»). Предложенная система позволила отдельно определить состояние самого нуклеофильного реагента и аниона соли.

Добавление растворов солей Et_4NOOCPh и Et_4NNO_3 в ЭХГ к раствору 4-нитрофенола в ЭХГ приводит к появлению новой полосы в длинноволновой области УФ-спектра ($\lambda = 420$ нм), что соответствует образованию 4-нитрофенолят-иона за счет атаки оксирана бензоатом или нитратом при участии AgOH (рис. 5). Кроме того, наблюдается непрерывное уменьшение интенсивности полосы поглощения исходного 4-нитрофенола ($\lambda = 312$ нм).

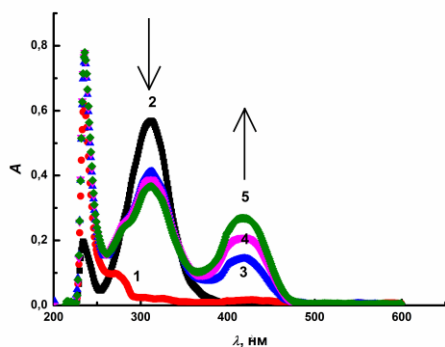


Рис. 5. УФ-спектры: бензоата тетраэтиламмония (1 – $5.17 \cdot 10^{-5}$ моль/л), 4-нитрофенола (2 – $4.60 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и реакционной системы в ЭХГ (3 – 5) при 25°C

Для определения накопления образующегося в системе «4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – эпихлоргидрин – Et_4NX » 4-нитрофенолят-аниона были проведены кинетические измерения при варьировании концентрации как исходной тетраэтиламмониевой соли, так и самого протонодонора – 4-нитрофенола (рис. 6). Понижение начальной концентрации соли Et_4NX приводит к уменьшению начальной скорости накопления 4-нитрофенолят-иона. Скорость реакции линейно зависит от концентрации нуклеофила – аниона соли. Таким образом, 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.

Как отмечалось выше, раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофила возможно по двум путям (схема 4). Для установления наиболее предпочтительного пути было изучено влияние концентрации протонодонора на скорость реакции. Результаты экспериментальных кинетических исследований показали, что скорость накопления 4-нитрофенолят-иона зависит от начальной концентрации фенола, однако наблюдалась неожиданная закономерность: при понижении исходной концентрации фенола начальная скорость образования фенолята возрастала (рис. 7). 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. Таким образом, в системе «ЭХГ – 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – Et_4NX », когда исходным нуклеофилом является анион соли, на скорость раскрытия оксиранового цикла влияет кислотно-основное взаимодействие протонодонорного реагента с анионом соли. 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 протодонора и вклад такого связывания ниже.

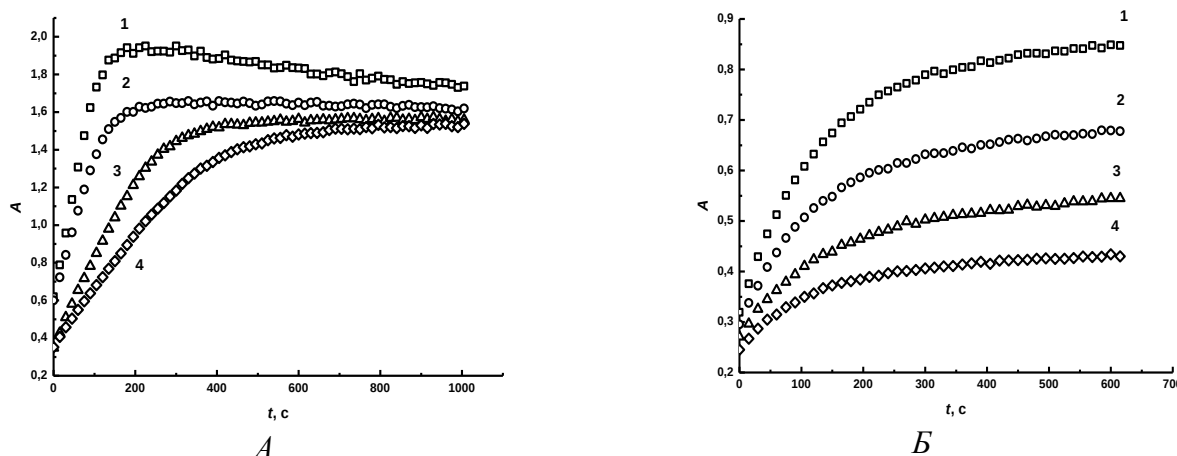


Рис. 6. Кинетические кривые накопления 4-нитрофенолята в реакции Et_4NX с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола (0.109 моль/л) для различных начальных концентраций солей (25 °C): *А* – бензоат, *Б* – нитрат Et_4NX моль/л; 1 – 0.0250; 2 – 0.0200; 3 – 0.0143; 4 – 0.0100

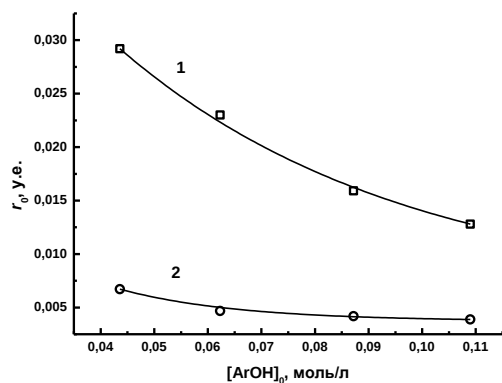


Рис. 7. Зависимость начальной скорости накопления 4-нитрофенолята от начальной концентрации 4-нитрофенола в реакции тетраэтиламмониевых солей (0.025 моль/л) с ЭХГ (12.5 моль/л) при 25 °C: 1 – бензоат, 2 – нитрат

Таким образом, полученные данные соответствуют механизму переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой и позволяют его детализировать для изучаемой системы. Так, механизм катализа нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла протодонорными реагентами в присутствии катализаторов ионной природы (схема 8, а) предусматривает возможность атаки основания **В** на неактивированный (Путь I) и активированный (Путь II) оксиран. Взаимодействие свободного оксирана с основанием (R_4NX) по Пути I приводит первоначально к образованию соли **С**. Далее соль **С** быстро реагирует с протодонорным реагентом, что приводит к образованию алкохоля тетраалкиламмония (соль **Д**). Соль **Д** 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.

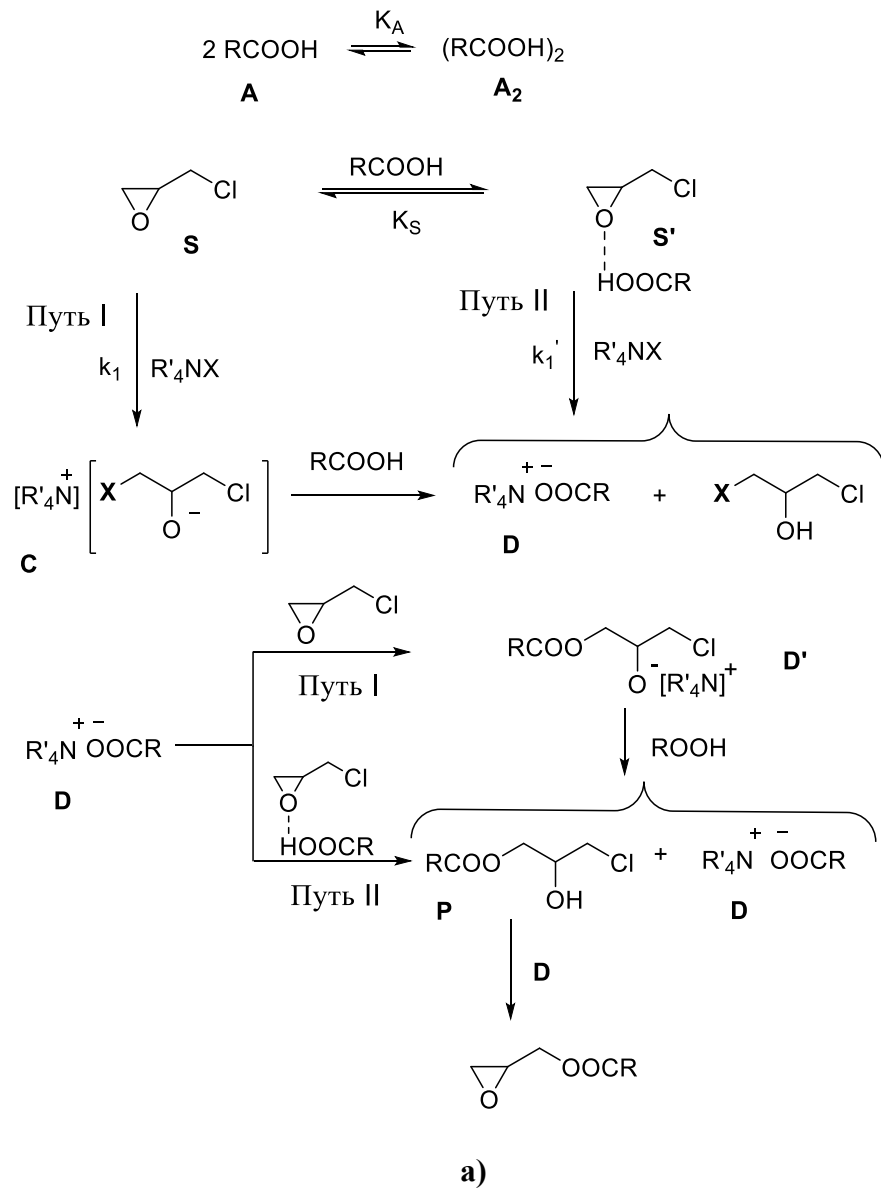
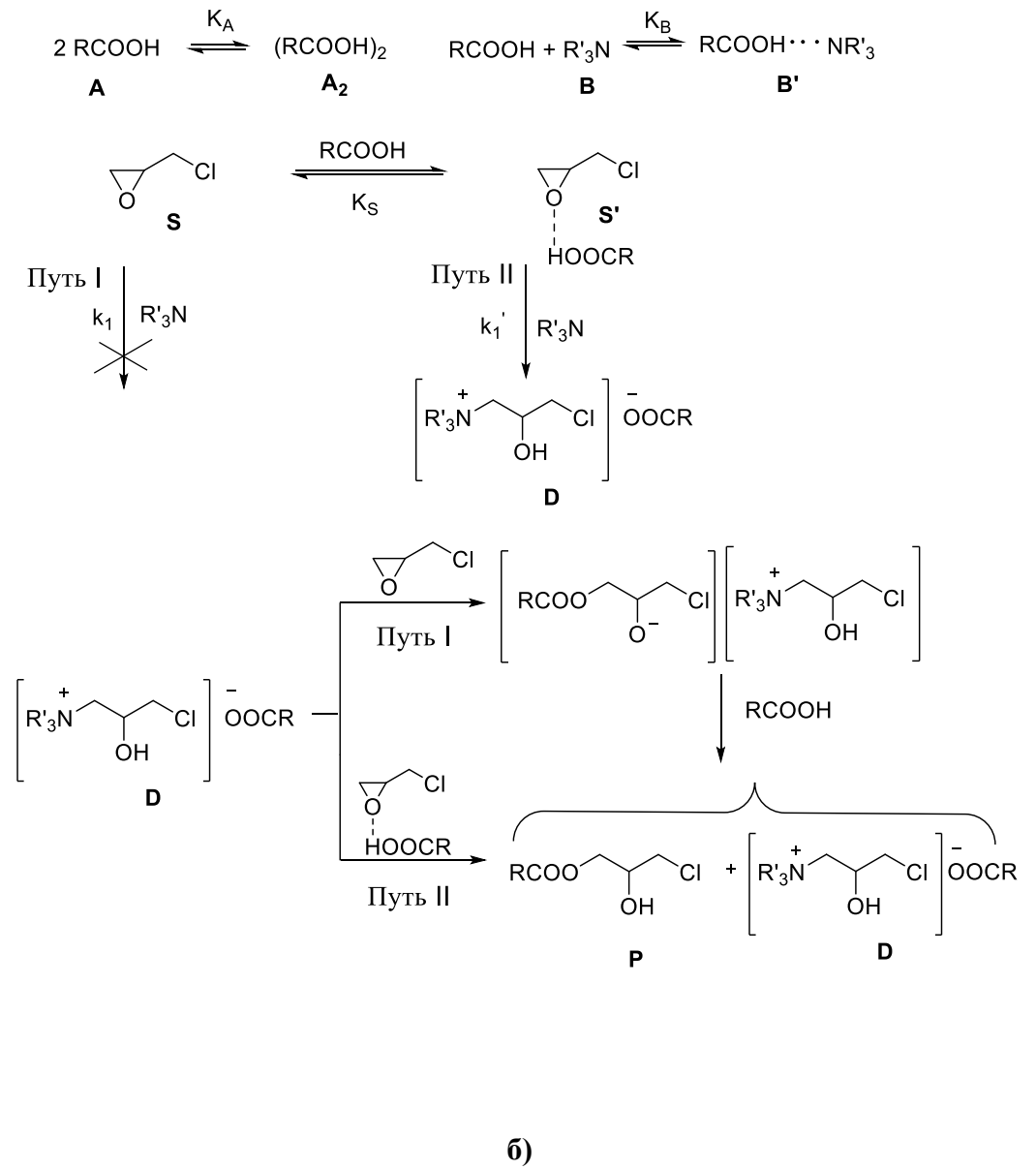


Схема 8



Если pK_a кислотного реагента ≥ 7 и реакция проходит в присутствии ионных катализаторов, то в общей схеме катализа следует учитывать равновесие, которое приводит к частичной дезактивации фенола (схема 9). Степень дезактивации зависит от основности X^- : чем меньше основность X^- (например, анион NO_3^-), тем меньше происходит дезактивация реагента. С учетом наблюдаемого порядка реакции по фенолу следует предположить преимущественное протекание реакции по Пути I.

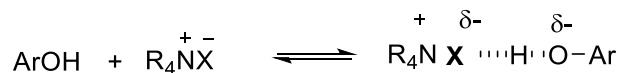


Схема 9

В случае протонодоноров 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 таких систем следует учитывать стадию димеризации.

Для реакции карбоновых кислот с ЭХГ в присутствии катализаторов молекулярной природы (амины) последние могут раскрывать только активированный цикл оксирана, то есть реализуется Путь II (схема 8, б). Также особенностью схемы катализа для этой системы является наличие равновесных стадий не только димеризации кислоты, но и образования комплекса кислота-амин (**В'**). Проведенные исследования показали, что количество комплекса **В'** в реакционной системе незначительное ($< 2\%$) и амин участвует в реакции в свободном виде.

Таким образом, предложенные схемы катализа (схемы 8, а и б) включают по два цикла. В первом цикле исходный нуклеофил **В** (X^- , R'_3N) участвует в раскрытии эпоксидного кольца, что приводит к образованию соли **Д**, 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 **Д** ($RCOO^-$ или ArO^-), образуется продукт – хлоргидриновый эфир.

Для ответа на вопрос, какой из двух маршрутов реакции является предпочтительным, были проанализированы кинетические уравнения реакций (схемы 8, а и б) и сопоставлены 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 **В** - X^- для первого цикла и $RCOO^-$, ArO^- для второго, начальная скорость реакции (r_0) описывается уравнением

$$r_{I,0} = \frac{k_1 C_0(B)[S]_0(1 + K_S[S]_0)}{1 + K_S[S]_0 + K_B C_0(A)} \quad (15)$$

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:

$$r_{I,0} = k_1 C_0(B) C_0(S) \quad (16)$$

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 **В** = X^- , R'_3N для первого цикла и $RCOO^-$, ArO^- для второго, начальная скорость реакции описывается уравнением (17).

$$r_{II,0} = \frac{k_1 K_S C_0(B) C_0(A) [S]_0}{1 + K_S[S]_0 + K_B C_0(A)} \quad (17)$$

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

$$r_{n,0} = \frac{k_1' \cdot K_s \cdot C_0(B) C_0(A) [S]_0}{1 + K_s[S]_0} \quad (18)$$

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

Таким образом, сопоставление установленных закономерностей нуклеофильной реакционной способности солей тетраалкиламмония и третичных аминов в системах «протонодонор – эпихлоргидрин – соль тетраалкиламмония/третичный амин» показывает, что природа исходного нуклеофила (анион или молекула) влияет на преимущественно реализуемый путь реакции.

2.5. Механизм ангидридного и кислотного отверждения

Модификация эпоксидных смол карбоновыми кислотами и их ангидридами позволяет создавать полимерные композиции, которые имеют высокие диэлектрические свойства, высокую термо- и влагостойкость. Основной реакцией, протекающей в системе «карбоновая кислота - смола», является этерификация (схема 10).

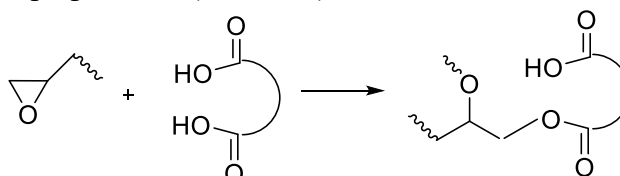


Схема 10

В системе «ангидрид - смола», благодаря содержащимся в смоле остаткам спирта или олигомерного полиэфира, сперва образуются моноэфиры, которые далее взаимодействуют с эпоксидной группой смолы (схема 11).

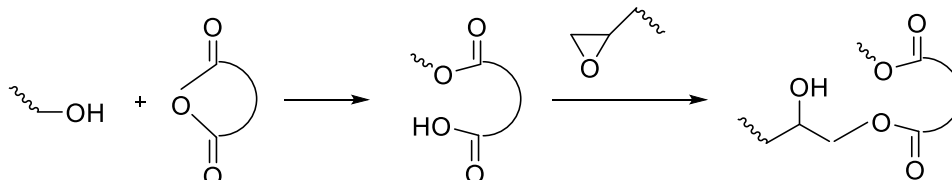


Схема 11

Таким образом, кислотные реагенты выступают одновременно и модификаторами, и отвердителями, взаимодействуя по механизму полиприсоединения. Данные процессы катализируются комплексами BF_3 -амин (соединениями типа электрофил-нуклеофил). В настоящее время нет единого мнения о механизме кислотного/ангидридного отверждения эпоксидных смол в присутствии комплексов трифторида бора с аминами.

Для детализации механизма реакции проведены исследования кислотного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 органическими кислотами и ангидридами в присутствии аминов и их комплексов с BF_3 (табл. 12). 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 BF_3 — увеличивается. Понижение основности аминов приводит к увеличению разности наблюдаемых констант скорости, катализируемых комплексами и аминами.

Таблица 12. Наблюдаемые константы скорости реакции отверждения ЭД-20 (s) янтарной кислотой (I) и изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) (II) (a) в присутствии аминов и их комплексов с трифторидом бора (b) (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
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	9.62	2.08±0.18	5.20±0.53	2.87±0.11
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	5.15	1.44±0.80	8.87±0.86	3.28±0.17
C ₆ H ₅ NH 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

Подтверждением влияния основности амина на скорость реакции отверждения эпоксидной смолы являются полученные в работе данные о скорости отверждения эпоксидного соединения ЭД-20 ИМТГФА в присутствии комплексов амин·BF₃. Реакция проявляет низкую чувствительность к изменению основности катализаторов – замещенных анилинов, и не зависит от основности диметиланилинов. Экспериментальные исследования показали, что на каталитическую активность аминов и их комплексов с BF₃ большее влияние оказывает стерический фактор у атома азота катализатора по сравнению с его нуклеофильностью – самую большую каталитическую активность проявляют комплексы с низкоосновными стерически затрудненными аминами. С учетом двойной природы комплексов трифторида бора с аминами (кислота и основание Льюиса) их каталитическое действие сводится к активации оксиранового кислорода электрофильным фрагментом и повышению основанием реакционной способности атакующего нуклеофила. Каталитическое отверждение эпоксидных смол кислотными реагентами является еще одним видом процесса, кинетические закономерности которого можно описывать в рамках предложенного единого механизма катализа.

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 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.

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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

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, C08G 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_trifloridom_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
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. Bepalko, 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. Bepalko // 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 региоселективность 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.