

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько, М. А. Синельникова

**НУКЛЕОФИЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

МОНОГРАФИЯ

Винница
ДонНУ
2015

УДК 547.51:547.311
ББК 24.235

Рецензенты:

академик НАН Украины, доктор химических наук,
профессор **А. Ф. Попов**
доктор химических наук, профессор **А. Н. Шендрик**

*Печатается по решению Ученого совета
Донецкого национального университета
Протокол № 4 от 24.04.2015 г.*

Швед Е. Н.

Нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла в присутствии органических оснований. Реакционная способность: [монография] – 2-е издание / Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько, М. А. Синельникова. – Винница: ДонНУ, 2015. – 129 с.

ISBN 978-966-639-573-6

Систематизовано дані щодо впливу природи нуклеофільного реагенту, каталізатора, структурно-температурних факторів на перебіг реакції розкриття оксиранового циклу. Особливу увагу приділено кислотно-основним взаємодіям в реакційній системі, а також можливості взаємодії між оксираном та основою.

Для науковців, викладачів, аспірантів та магістрів, які працюють у галузі дослідження механізмів та реакційної здатності епоксидних сполук, а також студентів, які поглиблено цікавляться здобутками сучасної фізико-органічної хімії.

**УДК 547.51:547.311
ББК 24.235**

ISBN 978-966-639-573-6

© Е. Н. Швед, 2015
© Ю. Н. Беспалько, 2015
© М. А. Синельникова, 2015
© ДонНУ, 2015

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ε	–	Диэлектрическая проницаемость при 20°C
a	–	Концентрация кислоты
b	–	Концентрация основания
s	–	Концентрация субстрата
ГЭ	–	Глицидиловый эфир
ДДС	–	2,2-бис(4-оксифенил)сульфон
ДМА	–	N,N-Диметиланилин
ДМСО	–	Диметисульфоксид
ДМФА	–	N,N-Диметилформамид
ДФП	–	2,2-бис(4-оксифенил)пропан
ТБДФП	–	2,2-бис(3,5-дибром-4-оксифенил)пропан
ТГФК	–	3-метил-3,4-тетрагидрофталева́я кислота
ТЭА	–	Триэтиламин
ФГЭ	–	Фенилглицидиловый эфир
ХГЭ	–	Хлоргидриновый эфир
ЭХГ	–	1-хлор-2,3-эпоксипропан, эпихлоргидрин
AcOH	–	Уксусная кислота
V	–	Нуклеофильность, основание
PhOH	–	Фенол
RCOOH	–	Карбоновая кислота
Py	–	Пиридин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Реакция α -окисей с гидроксилсодержащими нуклеофильными реагентами в присутствии катализаторов основной природы является одной из особых реакций органической химии, так как дает широкие возможности не только для развития теоретических представлений о реакционной способности соединений и механизмах реакций, но и имеет большое практическое значение, например, в химии полимеров для получения ряда технологически важных продуктов: эпоксидных смол, модифицированных компонентов покрытий и клеев, пластификаторов, оптически прозрачных материалов; в синтезе веществ медицинского назначения. В последние годы достаточно активно изучается раскрытие эпоксидного цикла в процессе детоксикации оксирановых соединений в биологических системах под действием ферментов эпоксигидролаз.

В связи с этим, представляет большой интерес исследование влияния природы нуклеофильного реагента, катализатора, структурно-температурных факторов на закономерности протекания данной реакции.

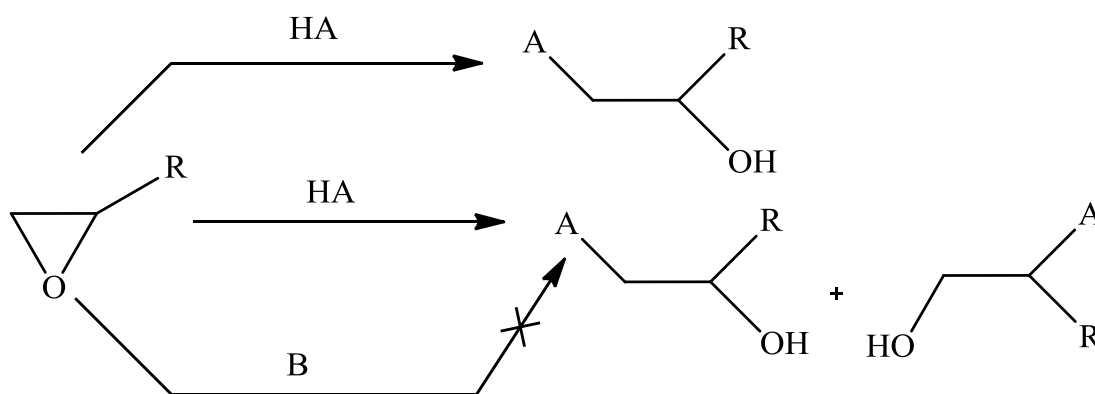
Особенности прохождения реакции раскрытия оксиранового цикла гидроксилсодержащими реагентами широко обсуждаются в литературе. Большинство исследований касается изучения влияния природы растворителя, катализатора, в отдельных случаях температуры, структуры реагента (фенолов, спиртов, карбоновых кислот) и оксирана. Попытки обобщения полученных результатов позволили установить ряд интересных закономерностей протекания реакции, которые, к сожалению, иногда противоречат друг другу. Анализ оригинальных исследований в этой области, их систематизация, собственные экспериментальные исследования позволили, мы надеемся, приблизиться к разгадке этой уникальной реакции – реакции раскрытия оксиранового цикла гидроксилсодержащими нуклеофилами, которую по праву можно отнести и к реакциям присоединения, и к реакциям замещения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ОКСИРАН-КИСЛОТА-ОСНОВАНИЕ

Реакции раскрытия оксиранового цикла под действием нуклеофилов являются одними из наиболее важных для данного класса соединений. Известно, что на стерео- и региоселективность раскрытия цикла, в первую очередь, влияют структура оксирана и условия протекания реакции [1–4].

Как правило, S_N2 реакции между оксиранами и сильными протонсодержащими нуклеофилами (кислотами — HA) происходят по крайнему, менее замещенному атому углерода вследствие минимальных пространственных затруднений:

Схема 1.1



В ряде случаев, весьма велика вероятность атаки нуклеофильного реагента на более замещенный атом углерода эпоксидного цикла с образованием «аномальных» продуктов [2–5]. В присутствии апротонных нуклеофилов (B) реакция идет по иному пути, не приводящему к образованию спиртов [6–8].

К факторам, определяющим особенности протекания реакций раскрытия оксирановых циклов под действием нуклеофильных реагентов, следует отнести: (1) напряженность цикла, (2) поляризацию С–О связи, (3) основность кислорода оксирана, (4) наличие или отсутствие протонсодержащего реагента (кислоты или нуклеофила). В присутствии кислот Бренстеда или Льюиса, электрофильная активация может привести к "пограничному S_N2 " (т.е. бимолекулярному замещению, имеющему в переходном состоянии значительный S_N1 характер) или S_N1 процессу [3].

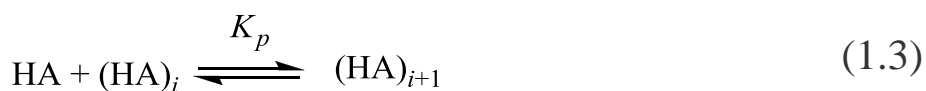
Следовательно, для глубокого понимания характера взаимодействия нуклеофилов и оксиранов в присутствии кислот, важным является рассмотрение ряда вопросов: (1) кислотно-основные взаимодействия между нуклеофилом (основанием), оксираном и кислотой; (2) особенности взаимодействия нуклеофилов и оксиранов в отсутствие кислот; (3) возможные механизмы нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла в присутствии кислот.

1.1. Кислотно-основные взаимодействия между кислотой, оксираном и амином в апротонных органических растворителях

Информация относительно взаимодействий между кислотными реагентами и основаниями в апротонных органических растворителях является важной для понимания сложных процессов раскрытия оксиранового цикла гидроксилсодержащими реагентами (кислотами, фенолами, спиртами и т.д.) в присутствии катализаторов основной природы (см. схема 1.1).

В апротонных растворителях взаимодействие между кислотой (НА) и основанием (В) представляет собой равновесный процесс. Перед обсуждением непосредственно кислотно-основных равновесий необходимо проанализировать сведения об индивиду-

альном поведении кислот и оснований в растворах. Так, согласно крио- и эбулиоскопическим исследованиям, УФ, ПМР, инфракрасной и рамановской спектроскопии [9–11] в органических растворителях карбоновые кислоты существуют в виде смеси мономера, циклического и линейного димеров, а также линейного полимера, которые участвуют в равновесных процессах [12]:



Первое равновесие включает в себя образование циклического димера из двух мономеров кислоты (K_c), второе – образование линейного димера (K_l), третье – присоединение мономера к существующему полимеру из i звеньев с образованием полимера с длиной цепи $i+1$ (K_p).

Значения констант равновесия K_c , определенных различными методами, для карбоновых кислот в апротонных малополярных растворителях приведены в табл. 1.1. Для одного и того же растворителя константы димеризации уменьшаются с ростом температуры и увеличением кислотных свойств кислоты, что приводит к повышению содержания мономерной формы в состоянии равновесия.

Таблица 1.1

Значения констант димеризации карбоновых кислот (K_c)
в апротонных малополярных растворителях

R' в R'COOH ($pK_a^{H_2O}$ [13])	T, °C	K_c	Растворитель (ϵ [14])	Метод исследования
1	2	3	4	5
C ₆ H ₅ (4,18)	5,4	$6,4 \cdot 10^4$	бензол (2,284)	криоскопия [15]
	25	$1,76 \cdot 10^4$	<i>n</i> -гексан (1,890)	ультрафиолетовая спектроскопия [15]
	25	$1,5 \cdot 10^4$	четырёххлористый углерод (2,238)	инфракрасная спектроскопия [15]

Закінчення табл. 1.1

1	2	3	4	5
	30	3660		инфракрасная спектроскопия [16]
	45	1560		
	60	710		
	35	5830	циклогексан (2,023)	
	47,5	2250		
	60	1210		
	30	456	бензол (2,284)	
	37,5	359		
	45	269		
	60	150		
CH ₃ (4,75)	25	2000	четырёххлористый углерод (2,238)	инфракрасная спектроскопия [10]
	25	250	хлороформ (4,806)	
CCl ₃ (0,70)	20	1071	четырёххлористый углерод (2,238)	инфракрасная спектроскопия [17]
	25	730		
	30	578		
	35	405		
	40	329		

Значение константы равновесия образования линейного димера из двух мономеров значительно отличается от константы равновесия присоединения мономера к n -полимеру ($n \geq 2$) [12]. Значения соответствующих констант равновесия и энтальпии процессов (1.1) – (1.3), полученные по данным ПМР спектроскопии, приведены в табл.1.2, из которой видно, что на состояние системы уксусная кислота – CCl₄ наибольшее влияние оказывают процессы димеризации (циклической и линейной). Причем прочность водородной связи в циклическом димере существенно меньше, чем в линейном димере (ср. ΔH), в то время как энергия стабилизации выше [10]. Так, при 40 °С в очень разбавленном растворе уксусной кислоты в CCl₄ (~0,01 мольных долей) содержится: ~58 % циклического димера, ~23 % линейного димера, 14 % мономера, 3 % линейного тримера (рис.1.1.).

Таблица 1.2

Значения констант равновесия (K_c , K_l и K_p) и энтальпии (ΔH) процессов ассоциации уксусной кислоты в растворе CCl_4 [12]

Процесс ассоциации	Константа равновесия, л/моль			ΔH , кДж/моль
	16,5 °C	31,0 °C	40,0 °C	
(1.1) – образование циклического димера	1130	650	475	–28
(1.2) – образование линейного димера	3550	1850	1250	–33
(1.3) – образование линейного полимера	59,0	44,0	37,1	–15

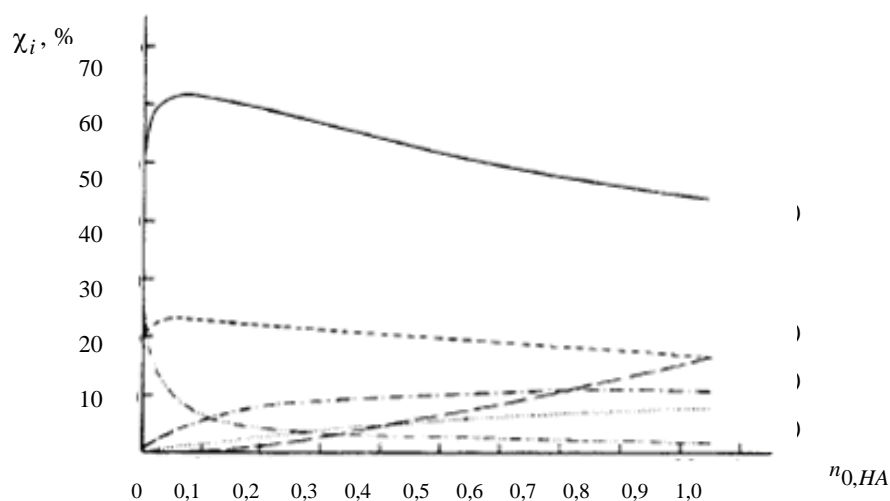


Рис. 1.1. Содержание различных форм ($\chi_i = n_i / n_{0,HA} \times 100\%$) в зависимости от мольной доли уксусной кислоты в растворе ($n_{0,HA}$) при 40 °C: — циклический димер (1); —··— мономер (2); —····— линейный димер (3); —·—·— тример (4); ····· тетрамер (5); ——— олигомеры (6) [12].

Анализ величин констант равновесия и энтальпии процессов ассоциации в разных средах показывает, что содержание различных ассоциатов и мономера кислоты зависит от природы растворителя [10, 12]. В апротонных протоинертных растворителях, таких как четыреххлористый углерод, бензол [10] проявляются лишь неспецифические взаимодействия. В то же время в апротонных протоактивных растворителях, таких как диэтиловый эфир [15, 18, 19], диоксан [20], ацетон, ДМСО [21], молекулы растворителя могут сами выступать в качестве участников кислотно-основного взаимодействия, предопределяя тем самым ряд особенностей механизма взаимодействия в них как в растворителе. Так, добавление небольшого количества диэтилового эфира [15, 18, 19] к раствору бензойной кислоты в петролейном эфире, циклогексане, четыреххлористом углероде, бензоле способствует диссоциации димерной формы бензойной кислоты и образованию комплекса мономера с эфиром за счет водородной связи:



Аналогичные процессы наблюдаются при замене бензола или хлороформа, как растворителя, на ацетон или ДМСО [21]. В диоксане [20] трихлоруксусная кислота находится в мономерном состоянии при всех изученных концентрациях, монохлоруксусная – незначительно димеризуется, начиная с концентрации 0,35 моль/л, а уксусная – с 0,25 моль/л, что также объясняется образованием комплексов мономера кислоты с диоксаном за счет водородной связи. Димеризация кислот в диоксане усиливается с ослаблением силы кислот в ряду: трихлоруксусная < монохлоруксусная < уксусная кислота [20].




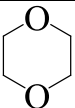
Изучение процессов ассоциации в различных системах кислота-эфир позволяют на основании экспериментальных данных оценить константы ассоциации подобных комплексов в случае, если они не устойчивы. Так, сравнение процессов ассоциации в системах фенол-эфир (табл. 1.3) и трихлоруксусная кислота-эфир (табл. 1.4) в

четырёххлористом углероде позволяет непосредственно определить константу ассоциации трихлоруксусной кислоты с таким эфиром как пропиленоксид, который способен далее реагировать с кислотой с раскрытием цикла [17].

Степень ассоциации фенола с циклическими эфирами снижается в ряду: тетрагидрофуран > тетрагидропиран > пропиленоксид. Ассоциация же фенола с дибутиловым и дипропиловым эфирами практически не различима. Аналогичные закономерности наблюдаются для системы трихлоруксусная кислота – эфир (табл. 1.4).

Таблица 1.3

Константы ассоциации и термодинамические параметры для системы фенол-эфир в четырёххлористом углероде по данным ИК-спектроскопии [17]



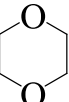
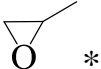
Эфир	K_S , л/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
	$11,9 \pm 0,4$	$21,1 \pm 1,1$	$50,1 \pm 4,0$
	$9,33 \pm 0,51$	$22,7 \pm 1,9$	$57,6 \pm 6,9$
	$6,33 \pm 0,08$	$17,3 \pm 0,5$	$42,7 \pm 1,7$
$(C_4H_9)_2O$	$5,00 \pm 0,30$	$22,8 \pm 1,8$	$63,1 \pm 6,6$
$(C_3H_7)_2O$	$5,16 \pm 0,16$	$23,5 \pm 1,1$	$65,0 \pm 4,0$
	$4,46 \pm 0,16$	$18,2 \pm 1,1$	$48,7 \pm 4,1$

Сопоставление значений K_S для системы фенол-эфир ($\lg K_S^{phenol}$) и трихлоруксусная кислота-эфир ($\lg K_S^{acid}$) (кроме 1,4-диоксана) описываются прямолинейной зависимостью (коэффициент корреляции 0,994): $\lg K_S^{acid} = 1,460 \lg K_S^{phenol} - 1,726$ (1.5) в температурном интервале 20–40 °С. Данное соотношение не зависит от структуры эфиров, как циклических, так и алифатических, даже в случае стерически затрудненного дибутилового эфира. С помощью уравнения (1.5) были рассчитаны константа ассоциации, энтальпия и энтропия ассоциации системы трихлоруксусная кислота-пропиленоксид (см. табл. 1.4). Тот факт, что данные для 1,4-диоксана

не подчиняются уравнению (1.5) можно объяснить наличием двух электронодонорных центров в 1,4-диоксане, свойства которых различаются, в случае, когда 1,4-диоксан уже связан с одной молекулой трихлоруксусной кислоты [17].

Таблица 1.4

Константы ассоциации и термодинамические параметры для системы трихлоуксусная кислота-эфир в четыреххлористом углероде по данным ИК-спектроскопии при 25 °С [17]

Эфир	$K_S \cdot 10^{-2}$, л/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль · К
	$21,9 \pm 0,8$	$38,5 \pm 1,0$	$65,2 \pm 3,5$
	$12,8 \pm 0,6$	$33,1 \pm 1,3$	$44,2 \pm 4,6$
$(C_4H_9)_2O$	$5,93 \pm 0,27$	$30,3 \pm 1,1$	$48,7 \pm 4,2$
$(C_3H_7)_2O$	$5,48 \pm 0,14$	$32,8 \pm 0,9$	$57,8 \pm 3,3$
	$2,95 \pm 0,18$	$33,0 \pm 1,9$	$63,5 \pm 6,9$
	7,87	25,2	29,3

* – рассчитанные значения

Для идентификации образующихся комплексов успешно применяют спектральные методы [9]. Так, по данным инфракрасной спектроскопии, являющейся одним из наиболее эффективных методов изучения водородной связи, наличие димера уксусной кислоты в апротонных протоинертных растворителях [22] подтверждается широкой полосой деформационного колебания $\delta(OH) = 935 \text{ см}^{-1}$ и вспомогательной полосой $\nu(C-O) = 1280 (1239) \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения карбонильной группы мономера $\nu(C=O) = 1770 \text{ см}^{-1}$ достаточно надежно указывает на наличие данной формы даже в малых концентрациях [10].

Аналогичное состояние системы наблюдается и для растворов бензойной кислоты [21] (табл. 1.5). По данным ^1H ЯМР спектроскопии наличие водородной связи характеризуется уширенным

сигналом в области слабых полей. Так для растворов бензойной кислоты в апротонных растворителях наблюдается химический сдвиг в области 12–13 м.д., благодаря сильной водородной связи. Сигнал является широким, из-за протонного обмена между донором (растворитель) и акцептором (кислота), а также следами воды, которые часто присутствует в апротонных средах.

Таблица 1.5

Химический сдвиг протонов карбоксильной группы (δ) в ^1H ЯМР спектрах, характеристические частоты колебания карбонильной групп в ИК спектрах и эффекты растворителя (Δ) для растворов бензойной кислоты при 298 К [21]

Растворитель	δ , м.д.	Δ , м.д.	$\nu(\text{CO})$, см^{-1}	Δ , см^{-1}
-	-	-	1688*	-
Бензол- d_6	13,125	-	1693	5
Хлороформ- d_6	12,504	0,621	1695	7
ДМСО- d_6	13,004	0,121	1704	16
Ацетон- d_6	-	-	1706	18

* – для твердой фазы

Характеристические частоты карбонильной группы в бензойной кислоте (твердая фаза) соответствуют димерным и полимерным формам комплексов бензойной кислоты. В апротонных протоинертных растворителях значения $\nu(\text{CO}) = 1693 - 1695 \text{ см}^{-1}$ отличаются от таковых в апротонных протоактивных средах $1704 - 1706 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании димера кислоты в первом случае и комплекса кислота-растворитель во втором. Образование димеров бензойной кислоты и комплексов кислота-растворитель в соответствующих средах подтверждается также данными УФ-спектров [18, 23].

Добавление основания в систему кислота – растворитель приводит к образованию новых комплексов. При этом взаимодействия в растворителях с невысокой диэлектрической проницаемостью носят сложный характер [11, 20, 24–27], в связи с чем, наряду с определением значений констант кислотно-основных равновесий,

актуальным является вопрос об установлении природы образующихся комплексов. Исследования, проведенные с помощью инфракрасной спектроскопии [11], фотоэлектронной спектроскопии [23], криоскопии [20], показывают, что при взаимодействии карбоновых кислот и аминов возможно образование ассоциатов типа:



Так как карбоновые кислоты в апротонных протоинертных средах ассоциированы, то возможно равновесие:



Степень образования комплексов по уравнениям (1.6) и (1.7) в значительной мере зависит от силы кислоты и основания (табл. 1.6). Например, взаимодействие между кислотой и хинолином в диоксане усиливается с увеличением силы кислот в ряду: уксусная < монохлоруксусная < трихлоруксусная кислота. Взаимодействие уксусной кислоты с триэтиламином намного эффективнее, чем с хинолином. Равновесие в реакции (1.6) сдвигается вправо, то есть в сторону комплекса ВНА при понижении температуры [24], (ср. взаимодействие бензойная кислота – триэтиламин) и уменьшении стерических препятствий у основного центра [20, 26] (ср. взаимодействие уксусная кислота – хинолин и диметиланилин). Переход от протоинертного растворителя (CCl_4 , CHCl_3) к протоактивному диоксану уменьшает степень образования комплексов ВНА [10, 20, 26, 27], что объясняется конкуренцией диоксана и амина за взаимодействие с кислотой по реакции (1.6).

В системе кислота-амин в органических апротонных растворителях, кроме комплексов состава 1:1, в избытке кислоты возможно также взаимодействие, приводящее к образованию комплексов состава 1:2 - $\text{B}(\text{HA})_2$ [20, 26]:

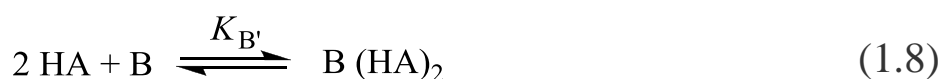


Таблица 1.6

Значения констант кислотно-основного равновесия (K_B)
в органических растворителях для процессов (1.6), (1.7)

Кислота ($pK_a^{H_2O}$ [13])	Основание ($pK_a^{H_2O}$ [13])	T, °C	K_B	Растворитель	Метод исследования
$HA + B \rightleftharpoons B \cdot HA$					
CH ₃ COOH (4,75)	(C ₂ H ₅) ₃ N (10,87)	25	800	CCl ₄	инфракрасная спектроскопия [11]
			$3,00 \cdot 10^3$	CHCl ₃	
		-	$7,14 \cdot 10^3$	бензол	криоскопия [26]
	C ₆ H ₅ NH ₂ (4,58)	-	Нет взаимодействия	диоксан	криоскопия [20]
	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅ (5,06)				
ClCH ₂ COOH (2,87)	хинолин (4,94)		0,91		криоскопия [26]
			1,5		
Cl ₂ CHCOOH (1,84)			15		
Cl ₃ CCOOH (0,70)	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅ (5,06)		184		
C ₆ H ₅ COOH (4,18)	(C ₂ H ₅) ₃ N (10,87)	20	$5,58 \cdot 10^3$	бензол	фотоэлектронная спектроскопия [24]
		25	$3,76 \cdot 10^3$		
		30	$3,00 \cdot 10^3$		
C ₆ H ₅ OH (9,98)	C ₂ H ₅ NH ₂ (10,73)	-	15	диоксан	криоскопия [26]
$(HA)_2 + 2 B \rightleftharpoons 2 B \cdot HA$					
CH ₃ COOH (4,75)	(C ₂ H ₅) ₃ N (10,87)	25	1,6	CCl ₄	инфракрасная спектроскопия [11]
			22	CHCl ₃	

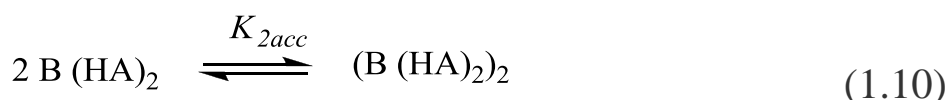
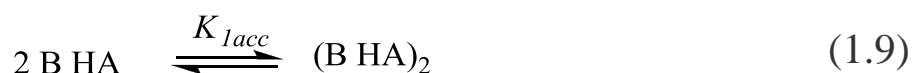
Значения констант равновесия процесса ассоциации (1.8) по данным криоскопических исследований (табл. 1.7), как и в случае комплексов ВНА, тем выше, чем основнее В и меньше стерические препятствия у атома азота амина [20, 26]. Однако повышение кислотности НА уменьшает количество комплексов В(НА)₂ в системе.

Таблица 1.7

Значения констант кислотно-основного равновесия (K_B')
в диоксане для процесса (1.8)

Кислота	Основание	K_B'
CH_3COOH	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	588 [26]
ClCH_2COOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,676 [20]
	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	0,260 [20]
Cl_3CCOOH	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	В области избытка кислоты нет взаимодействия[20]

Представленные выше кислотно-основные взаимодействия в бензоле, диоксане и пр. осложняются вторичным процессом – ассоциацией образовавшихся комплексов [20, 25–27]:



$$\text{где } K_{1acc} = \frac{[\text{ВАН}]^2}{[(\text{ВАН})_2]} \quad (1.11) \quad \text{и} \quad K_{2acc} = \frac{[\text{В(АН)}_2]^2}{[(\text{В(АН)}_2)_2]} \quad (1.12).$$

Крайне подвержены ассоциации продукты присоединения сильных кислот типа моно-, трихлоруксусной с аминами, либо сильных аминов, типа диэтиламина, триэтиламина с кислотами (табл. 1.8). Ассоциация особенно сильно проявляется в избытке кислоты. Ассоциация не наблюдается, если продукты присоединения образованы слабой кислотой и слабым основанием [20, 27].

Сравнение K_{1acc} и K_{2acc} показывает, что при ярко выраженных протонодонорных и протоноакцепторных свойствах компонентов ассоциаты, полученные по уравнению (1.9) более прочные, чем по (1.10). При увеличении кислотных и основных свойств компонентов, образующих комплексы, ассоциация комплексов состава 1:2 падает, в то время как для комплексов состава 1:1 ассоциация продолжает усиливаться.

Таблица 1.8.

Значения констант образования димерных продуктов присоединения (K_{acc}) в органических растворителях для процессов (1.9), (1.10)

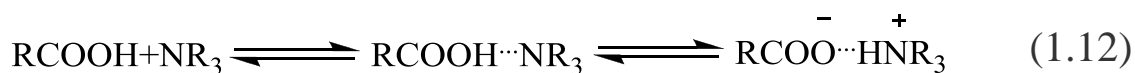
Кислота	Основание	K_{1acc}	K_{2acc}	Растворитель
ClCH ₂ COOH	CH ₃ NHC ₆ H ₅	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	бензол [27]
Cl ₂ CHCOOH		$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	
Cl ₃ CCOOH		$6,95 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	
CH ₃ COOH	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	
ClCH ₂ COOH		-	$3,03 \cdot 10^{-4}$	
Cl ₂ CHCOOH		-	$1,50 \cdot 10^{-2}$	
Cl ₃ CCOOH		$7,12 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	
	C ₆ H ₅ NH ₂	Вторичная ассоциация	-	диоксан [20]
	CH ₃ NHC ₆ H ₅	Вторичная ассоциация		

Так, у комплексов с метиланилином состава 1:2 ассоциация растет от хлоруксусной к трихлоруксусной кислоте, а у комплексов с диэтиламином того же состава она возрастает от уксусной к монохлоруксусной кислоте и падает для комплексов с дихлоруксусной и трихлоруксусной кислотами (см. табл. 1.8) Судя по K_{1acc} , ассоциация комплексов одного и того же амина коррелируется с протонодонорными свойствами кислот. Так, pK_{1acc} комплексов с метиланилином находится в линейной зависимости от $pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O}$ компонентов: $pK_{1acc} = (1,97 \pm 0,21) - (2,04 \pm 0,37) \times (pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O})$ (1.11). Для K_{2acc} такая зависимость не является линейной. Это может быть объяснено разницей в энергиях присоединения молекулы кислоты к амину и к комплексу состава 1:1, которая зависит от силы кислоты. Уменьшение протонодонорной способности кислоты ведет к уменьшению энергии ее связи с амином, а одновременное увеличение электронодонорной способности аниона кислоты приводит к возрастанию прочности водородной связи OH...O в комплексе 2:1. В системе кислота –

вторичный амин – растворитель следует учитывать, что наличие незамещенного водорода в аминогруппе усиливает ассоциацию [27].

Сопоставление констант равновесия процессов ассоциации первичных (1.6–1.8) и вторичных (1.9–1.10) (K_{1acc}^{-1} и K_{2acc}^{-1}) показывает, что преобладающим взаимодействием в протоинертном бензоле является первичная ассоциация [24, 25].

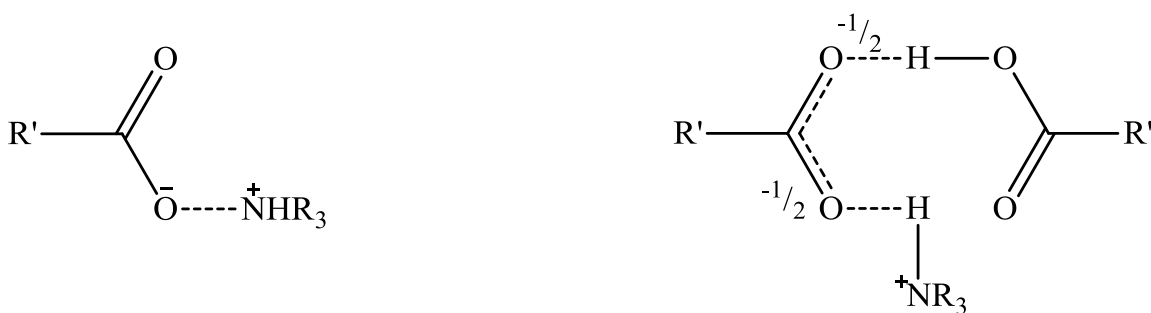
В системе кислота-амин, где амин является растворителем, внимание уделяется, в первую очередь, проблемам, связанным с переходом протона от кислоты к амину, которое приводит к равновесному образованию молекулярного комплекса, переходящего равновесно далее в ионную пару:



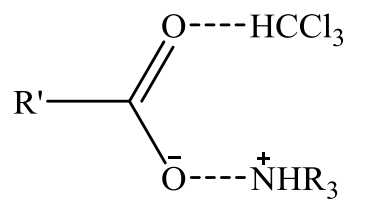
В избытке триэтил- и триоктиламина [22] по данным ИК-спектроскопии уксусная и изомасляная кислоты в растворе третичного амина существуют в форме молекулярного комплекса с амином [11]. Небольшая часть молекул кислоты находится в растворе в форме ионных комплексов состава 1:1 и 1:2, образовавшихся в результате перехода протона кислоты к амину (схема 1.2).

Структура комплекса состава 1:2 – $B(НА)_2$ для системы уксусная кислота – триэтиламин в четыреххлористом углероде [11] была установлена по данным ИК спектров образцов наполовину нейтрализованной кислоты. Присутствие полос поглощения при 4 и 4,1 мкм показывает, что триэтиламин принимает протон от димера кислоты с образованием ионной пары соли:

Схема 1.2



При переходе от раствора кислоты в аминe к раствору в тетрахлорэтилене, содержащему эквимольные количества изомасляной кислоты и триэтиламина, положение равновесия (1.12) качественно не отличается от раствора кислоты в аминe. Однако в растворителе создаются более благоприятные условия для образования комплекса 1:2 по сравнению с раствором в аминe. Так, изомасляная кислота, взаимодействуя с пиперидином, образует при комнатной температуре преимущественно ионные пары [22] ($\nu_{\text{CO}_2^-} = 1624 \text{ см}^{-1}$). Такая же картина наблюдается и для систем изомасляная кислота – диэтиламин и дибутиламин. Существование ионной пары, участвующей в образовании водородной связи с растворителем – HCCl_3 ($\nu_{\text{CO}_2^-} = 1609 \text{ см}^{-1}$) [22], наблюдается в системе изомасляная кислота - диэтиламин / дибутиламин – хлороформ. Влияние хлороформа на положение равновесия осуществляется по следующему механизму: образование водородной связи $\text{Cl}_3\text{CH}\dots\text{O}=\text{C}$ с карбонильной группы кислоты в молекулярном комплексе кислота-амин вызывает дополнительный сдвиг электронного облака карбоксильной группы к атому кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, который облегчает переход протона вдоль

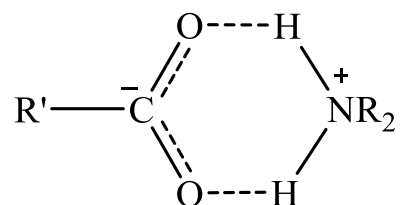


водородной связи $\text{OH}\dots\text{N}$, например:

Таким образом, в протоактивных растворителях (HCCl_3 , CH_3CN [22]) равновесие сдвигается в сторону ионной пары. Необходимо обратить внимание на различное поведение комплексов карбоновых кислот со вторичными и третичными аминами в полярных растворителях, не являющихся донорами протона. В случае третичного амина в растворе ДМСО, обладающего высокой протоноакцепторной способностью, не образуется заметного количества комплексов 1:2. Равновесие (1.12) комплекс-ионная пара смещается вправо по сравнению с инертным растворителем. В ацетонитриле и ДМСО для комплекса изомасляная кислота-

диизобутиламин положение равновесия практически не отличается от такового в инертном растворителе [22]. Можно предположить, что группа C=O молекулярного комплекса кислоты с третичным амином сильнее подвержена возмущениям со стороны диполей молекул растворителя, чем в случае комплекса со вторичным амином, в котором карбонильная группа участвует в образовании водородной связи с группой NH амина. Характер взаимодействия кислоты с аминами наглядно иллюстрируют спектроскопические исследования [22] растворов изомасляной кислоты в триэтиламинe, содержащие разные количества диэтиламина. Уже при эквимольном соотношении кислоты предпочтительным является образование ионной пары 1:2 кислота-вторичный амин. Это указывает на энергетическую предпочтительность взаимодействия изомасляной кислоты с диэтиламином по сравнению с триэтиламином. Кроме того, алифатические вторичные амины образуют со стандартным донором протона более прочную водородную связь, чем третичные [11]. По-видимому, фактором, стимулирующим образование ионной пары в случае вторичного амина, является существование второй водородной связи NH...O=C в молекулярном комплексе кислота-амин. Эта связь ведет к повышению электронной плотности на атоме азота и понижению ее на группе OH, что и облегчает переход протона по связи OH...N с образованием ионной пары [22]:

Схема 1.3



Состояние аммониевой соли в равновесии (1.12) (комплекс с водородной связью или ионная пара), было оценено [28] по значениям дипольных моментов солей три-*n*-бутиламмония и триэтиламмония в бензоле (табл. 1.9).

Таблица 1.9.

Значения дипольных моментов (μ)
для алкилзамещенных аммониевых солей в бензоле [28]

Анион соли	$pK_a^{H_2O}$ аниона	μ , Дб		
		три- <i>n</i> - бутиламмоний	тетра- <i>n</i> - бутиламмоний	триэтил- аммоний
бромид	-	8,50	12,2	-
хлорацетат	2,86	6,41	14,8	6,78
формиат	3,75	5,46	-	5,55
бензоат	4,20	4,27	12,1	4,40
ацетат	4,76	3,94	-	4,02
циклогексаноат	4,89	3,64	-	3,63

Обращает на себя внимание монотонное уменьшение μ соли при повышении основных свойств аниона в случае триалкиламмониевых солей. Для тетраалкиламмониевых солей дипольный момент практически не зависит от $pK_a^{H_2O}$ аниона. Кроме того, тетраалкиламмониевые соли значительно полярнее триалкиламмониевых. Удовлетворительное объяснение этим данным дает предположение об образовании водородной связи между катионом триалкиламмония и анионом (триалкиламмониевый ион преимущественно ориентирован N-H связью к аниону). Таким образом, расстояние между ионами становится короче, что и объясняет наблюдаемую разницу в дипольных моментах триалкил- и тетраалкиламмониевых солей [28].

В случае солей достаточно слабых кислот комплекс с водородной связью между кислотой и основанием (равновесие (1.12)) преобладает над ионной формой существования триалкиламмониевой соли. В целом же с увеличением разницы между ($pK_a^{H_2O}$) кислоты и основания ($pK_b^{H_2O}$) вклад ионной формы комплекса кислота-амин возрастает [9], а при повышении температуры равновесие между молекулярным комплексом и ионными комплексами смещается в сторону образования молекулярного комплекса [22].

1.2. Реакции оксиранов с третичными аминами

Взаимодействие оксиранов с аммиаком и аминами изучается с 1860 г., когда впервые было описано взаимодействие оксида этилена с аммиаком [29]. Большинство продуктов указанных реакций нашли разнообразное и широкое применение в различных отраслях промышленности. Например, целевой продукт взаимодействия третичных аминов и эпихлоргидрина – глицидиламмониевая соль – является реагентом с широким спектром применения в производстве антибактериальных препаратов, детергентов, анионообменных смол и пр. [30– 37].

Одним из способов получения глицидиламмониевой соли является реакция кватернизации — взаимодействие эпихлоргидрина и третичного амина [1] (схема 1.4.). Другой способ получения глицидиламмониевой соли — реакция третичного глицидиламина и галогенпроизводного [38] (схема 1.5.).

Схема 1.4.

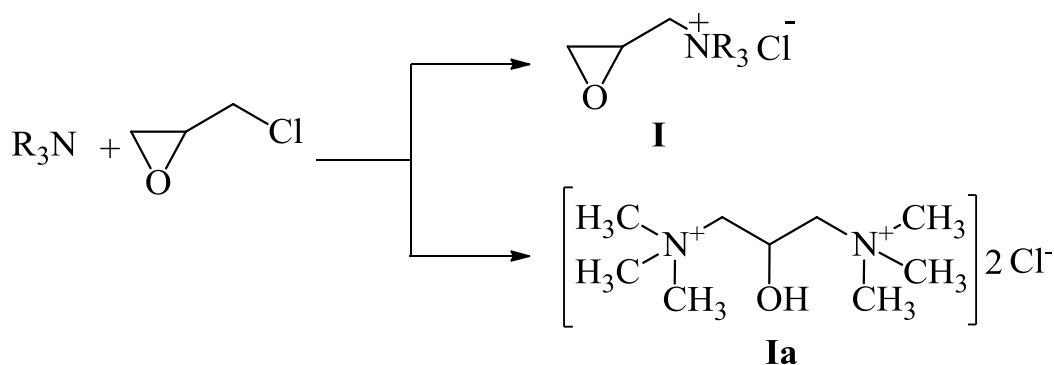
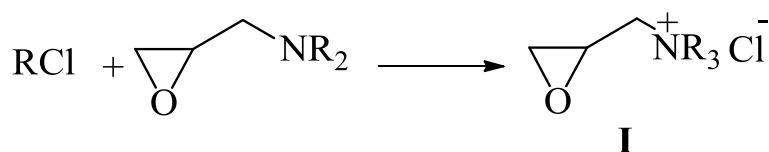


Схема 1.5.



Наиболее часто синтез глицидиламмониевых солей проводят прямым взаимодействием оксирана и амина. Так, хлористый триметил-2,3-эпоксипропиламмоний (**I**) получают [1] нагреванием эквимольных количеств эпихлоргидрина и триметиламина в запаянной ампуле при 100 °С на протяжении 6 часов с образованием **I** в виде вязкого сиропа. Соединение **Ia** с двумя четвертичными аммонийными группами получают по аналогичной методике в избытке амина [1]. Однако, в данном случае получение в качестве продукта именно соединения **I** является сомнительным, так как описываемый продукт в более поздних исследованиях представляет собой кристаллическое вещество [6, 39].

Более достоверно, синтез продукта **I** или его выделение из реакционной смеси проводят в среде органических растворителей [7, 8, 40–44]. Например, третичный алкиламин, каждая из алкильных групп в котором содержит 1–20 атомов углерода, вводят в реакцию с эпихлоргидрином или эписбромгидрином. Хлорид глицидилтриметиламмония (**I**) получают из эпихлоргидрина и триметиламина в ацетоне в избытке эпихлоргидрина при 25 °С в течение 5 часов (выход 98 %, Т. пл. 139–141 °С) [6]. Из эквимольных количеств эпихлоргидрина и триэтиламина (25 °С, 90 час.) получен глицидилтриэтиламмоний хлорид (**I**) (выход 95 %) [6]. Из эписбромгидрина и триметиламина в диметоксиэтилене (20 °С, 18 час.) синтезируют бромид глицидилтриэтиламмония (выход 92 %, Т. пл. 151–153 °С) [6].

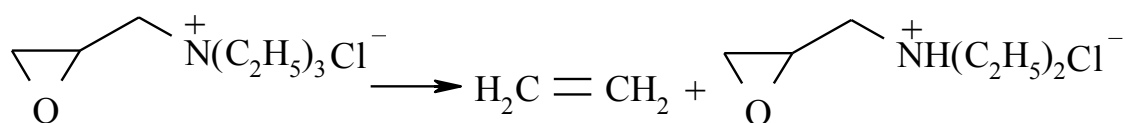
Реакционная способность аминов в реакциях с оксиранами зависит от их основности. В работе [42], при 110 °С за протеканием реакции ряда третичных аминов (триэтиламина, N,N-диметиланилина и N,N-диметилбензиламина) с эпихлоргидрином (мольное соотношение реагентов 0,05:1, соответственно) следили по изменению концентрации эпихлоргидрина и температуры кипения смеси. Через 10 часов нагревания реакционной смеси N,N-диметиланилина с эпихлоргидрином существенного изменения температуры кипения не наблюдалось, а при взаимодействии с более основным

триэтиламинол температура возрастала на 10 °С, N, N-диметилбензиламинол – на 30 °С [42].

Таким образом, соли **I**, содержащие оксирановый цикл, получают при достаточно длительном нагревании в присутствии растворителя (менее 2 % воды) – простого насыщенного эфира C₂-C₂₀, диалкилкетона C₃-C₈, алкильного эстера карбоновой кислоты C₃-C₈ или смеси хлороформа с ациклическими насыщенными углеводородами C₅-C₁₀ [40–44].

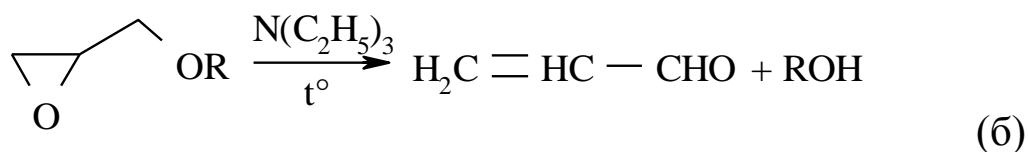
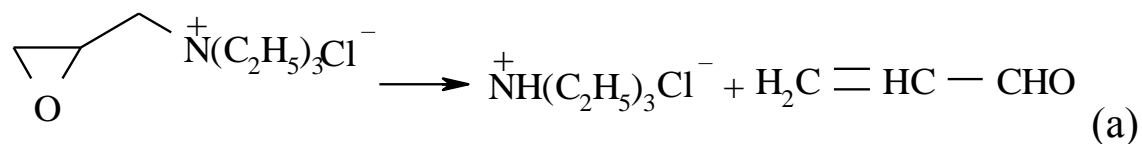
Вещества типа **I** нестабильны и способны к дальнейшим превращениям под действием кислот, оснований, температуры. Если соединение **I** содержит β-атом водорода, то при его нагревании возможен распад по Гофману. При расщеплении **I** (R-этил) продуктами являются диэтил-(2,3-эпоксипропил) аммоний хлорид и этилен [42]:

Схема 1.6.



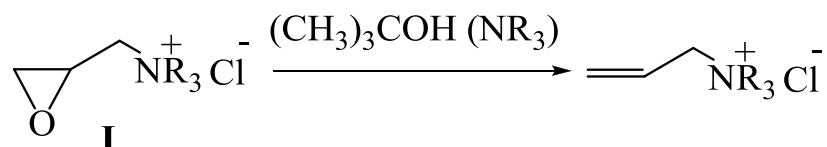
Другим возможным направлением распада **I** является изомеризация эпоксигруппы с образованием акролеина, аналогично распаду глицидилового эфира в присутствии третичных аминов [1,6]:

Схема 1.7.



В присутствии третичного бутилового спирта или амина глицидиламмоний хлорид превращается в N-(1-пропенил) триетиламмоний хлорид [6]:

Схема 1.8.



Исследования методов получения аддуктов триалкиламинов с длинными радикалами, например, N,N-диметил-N-октадецил, N,N-диметил-N-октиламинов, с эпихлоргидрином показали [43], что в избытке эпихлоргидрина образуется аддукт – смесь глицидилтриалкиламмоний и N-(1-пропенил)триалкиламмоний хлоридов (табл. 1.10).

Таблица 1.10

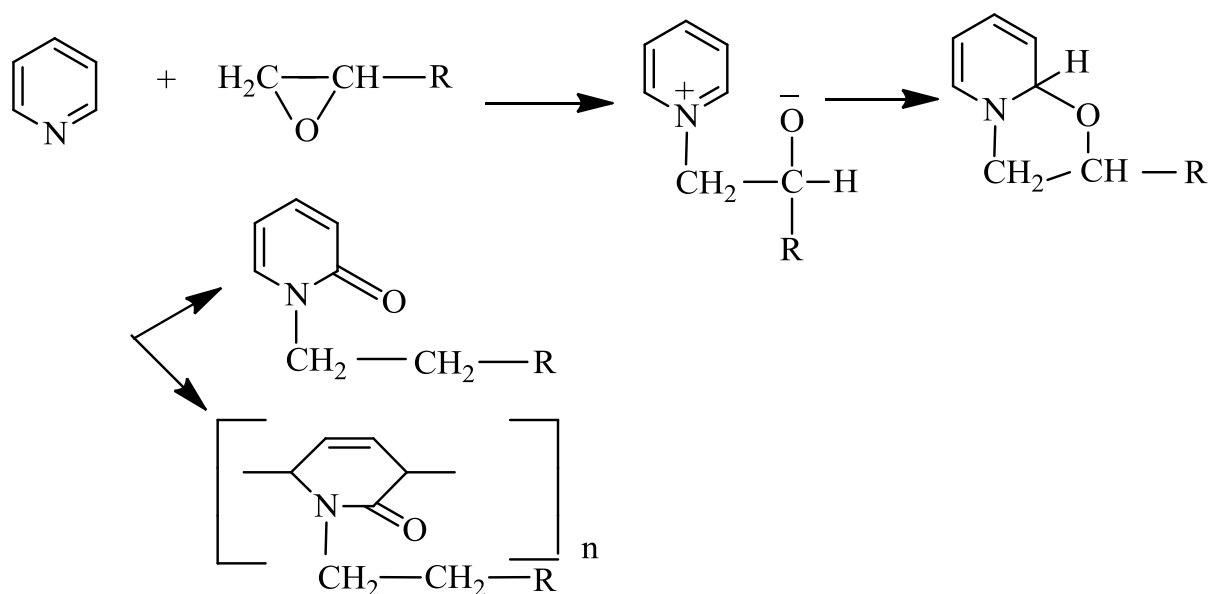
Состав продуктов взаимодействия аминов с избытком эпихлоргидрина через 48 часов взаимодействия при температуре 20–25 °С [41]

Характеристика пробы	Мольное соотношение амин:эпихлоргидрин								
	N,N-диметил-N-октиламин				N,N-диметил-N-октадециламин				
	1:1	1:1,5	1:2	1:3	1:1	1:3	1:5	1:10	1:15
Выход продукта, %	38,2	53,6	72,5	73,0	47,4	60,8	72,8	94,9	94,7
Содержание глицидил-аммониевых солей, %	66,8	66,3	67,7	66,5	60,4	61,3	62,1	61,8	61,5
Содержание пропенил-аммониевых солей, %	28,7	28,8	28,0	28,6	35,3	34,9	33,0	34,0	34,2

Причем, с увеличением содержания эпихлоргидрина в реакционной смеси увеличивается выход продукта реакции, однако состав продуктов остается неизменным. Преимущественному образованию пропениламмониевых производных способствует присутствие оснований в реакционной смеси, что также согласуется с данными [6].

Взаимодействие оксиранов с пиридинами идет более сложно. Так, ЭХГ с пиридином и его производными дает ряд соединений, которые в щелочной среде образуют красители [8]. Данные ПМР и ИК-спектров [8] показывают, что эпоксидные соединения в реакции с пиридином и его солями реагируют через раскрытие окиранового цикла, образуя олигомеры, характеризующиеся пониженным содержанием ароматических циклов:

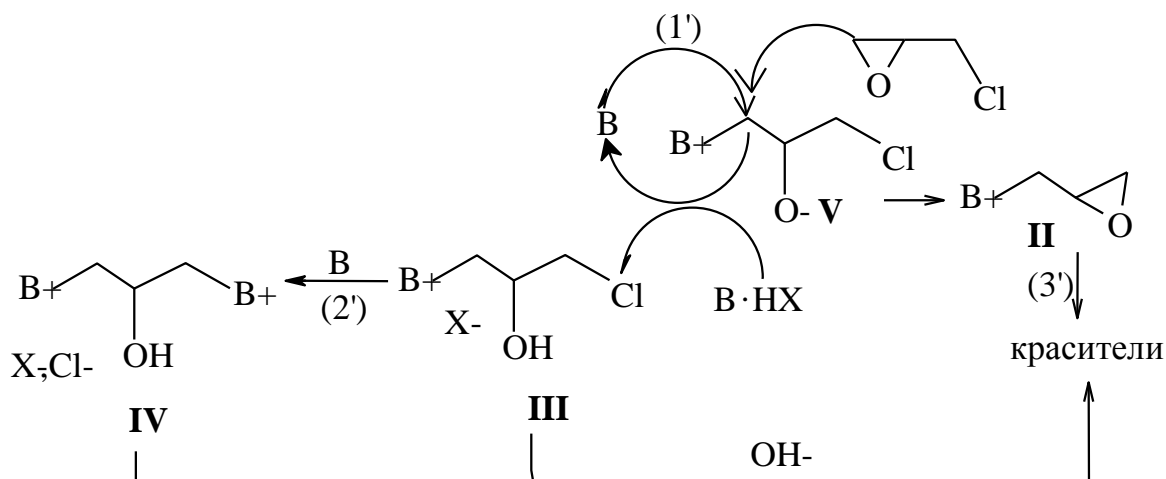
Схема 1.9.



Очевидно, подобные превращения возможны с α -незамещенными пиридинами. Действительно, для реакций 2,6-диметилпиридина с эпоксисоединениями уменьшение количества ароматических ядер не обнаружено [8]. Схема 1.9 позволяет сделать суждение о механизме взаимодействия оснований с оксиранами – вначале амин раскрывает эпоксидный цикл.

Более полно механизм реакции оксиранов с основаниями изучен [44] для системы эпихлоргидрин-перхлорат или тетрафторборат – пиридиния в присутствии небольшого количества свободного пиридина:

Схема 1.10.



Существенно, что с очень чистыми или слегка подкисленными перхлоратами эта реакция идет лишь с трудом или вовсе не идет. Первая стадия реакции (см. схему 1.10) – нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла каталитическим количеством свободного основания (В). Бетаин **V**, образующийся при условии невозможности его стабилизации в среде протонированием, непосредственно или через промежуточный оксиранин **II** превращается в краситель (маршрут 3'). В присутствии соли $B \cdot HX$ бетаин **V** стабилизируется как соль хлоргидрина **III**. При этом освобождается основание В, которое в избытке эпихлоргидрина продолжает цепь (маршрут 1') вплоть до полной конверсии эпихлоргидрина и соли $B \cdot HX$ в хлоргидрин **III**, а при отсутствии эпихлоргидрина кватернизируется хлоргидрином **V** до соли **IV** (маршрут 2'). Очевидно, что наиболее быстрым процессом (без учета, конечно, протонирования) является реакция $B + \text{эпихлоргидрин} \rightarrow V$, что позволяет, изменяя среду и стехиометрию, практически количественно направлять реакцию по каждому из трех маршрутов [44].

Библиографические ссылки к разделу 1

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен. – Л.: Госхимиздат. – 1962. – 963 с.
2. Направление раскрытия α -окисного кольца в реакции эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами при основном катализе / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, А. И. Кузьмин, Н. А. Новиков // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. – 1984. – № 6. – С. 658–661.
3. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Л. И. Касьян, А. О. Касьян, С. И. Оковитый, И. Н. Тарабара. — Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003. – 516 с.
4. Bukowska A. A study on the addition of some carboxylic acids to epichlorohydrin in the presence of salen chromium (III) complexes / A. Bukowska, W. Bukowski, Y. Noworol // Journal of Molecular Catalysis A. – 2003. – № 1. – P. 95–99.
5. 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. – № 6. – P. 432–436.
6. McClure J. D. Glycidyltrimethylammonium chloride and related compounds / J. D. McClure // J. Organ. Chem. – 1970. – № 6. – P. 2059–2061.
7. Sharif Saima. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2,3-epoxy-3-chloro-2-hydroxypropyl derivatives of quaternary ammonium salts: useful cationic fixing agents / S. Sharif, S. Ahmad, M. M. Izgar-ul-Haq // Chinese Journal of Chemistry. – 2008. – № 26. – P. 553–559.
8. Реакции пиридинов и их четвертичных солей с эпоксидными соединениями / Л. С. Шейнина, Ш. Г. Венгеровская, Т. С. Храмова и др. // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56. – № 6. – С. 642–647.

9. Orzechowski K. Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine+propionic acid system / K. Orzechowski, M. Pajdowska, J. Przybylski & etc. // PCCP. – 2000. – Vol. 2 – P. 4676–4681.

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

11. Barrow G. M. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acids and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform / G. M. Barrow, E. A. Yerger // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76. – P. 5211–5216.

12. Goldman M. A. Hydrogen-bonded species of acetic acid in inert solvents / M. A. Goldman, M. T. Emerson // The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77, No. 19. – P. 2295–2299.

13. Кузнецов А. Н. Свойства органических соединений. Справочник / А. Н. Кузнецов, Л. М. Кузнецова, Р. Л. Плечко и др. – Л.: Химия. – 1984. – 318 с.

14. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия. – 1978. – 392 с.

15. Mitsuo Ito. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives / Ito Mitsuo // Journal of molecular spectroscopy. – 1960. – № 4. – P. 144–154.

16. Allen G. An infra-red study of the association of benzoic acid in the vapour phase, and in dilute solution in non-polar solvents / G. Allen, J. G. Watkinson, K. H. Webb // Spectrochimica Acta. – 1966. – Vol. 22. – P. 807–814.

17. Takao Iuima. 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 / Iuima Takao, Kakiuchi Hiroshi / Tetrahedron. – 1979. – Vol. 35. – P. 299–302.

18. Mitsuo Ito. Effect of Temperature on Ultraviolet Absorption Spectra of Benzoic Acids and its Relation to Hydrogen Bonding / Ito

Mitsuo, Tsukioka Hideo, Imanishi Sunao // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – № 7. – P. 1559–1564.

19. Haruo Hosoya. Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid / Hosoya Haruo, Tanaka Jiro, Nagakura Saburo // Journal of molecular spectroscopy. – 1962. – № 8. – P. 257–275.

20. Деревянко Л. И. Исследование взаимодействия ароматических аминов с уксусной, моно- и трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом / Л. И. Деревянко, М. Н. Царевская, Ю. Я. Фиалков // Укр. хим. журнал. – 1973. – Т. 39. – № 5. – С. 430–434.

21. Novak P. Investigation of hydrogen bond structure in benzoic acid solutions / P. Novak, D. Vikić-Nopić, Z. Meić, S. Sekušak, A. Sabljic // Journal of molecular structure. – 1995. – № 356. – P. 131–141.

22. Гусакова Г. В. Спектроскопическое исследование взаимодействия уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами / Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский // Журнал прикладной спектроскопии. — 1972. – Т. 17. – № 4. – С. 667–671.

23. Ito Mitsuo. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives / Mitsuo Ito // Journal of molecular spectroscopy. – 1960. – № 4. – P. 144–154.

24. Davis M. M. Acid-base equilibria in benzene at three temperatures. The comparative reactivities of a phenolic acid and a carboxylic acid with triethylamine and with 1,3- diphenylguanidine / M. M. Davis, M. Paabo // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – P. 5081–5084.

25. Царевская М. Н. Ассоциация продуктов взаимодействия уксусной, моно- и трихлоруксусной кислот с диметил-, диэтиланилином и триэтиламином / М. Н. Царевская // Укр. хим. журнал. – 1967. – Т. 33. – № 1. – С. 21–25.

26. Деревянко Л. И. Взаимодействие аминов жирного ряда и хинолина с уксусной, моно-, ди-, трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом / Л. И. Деревянко, М. Н. Ца-

ревская, Ю. Я. Фиалков // Укр. хим. журнал. – 1972. – Т. 38. – № 8. – С. 771–774.

27. Царевская М. Н. Ассоциация комплексов уксусной и хлоруксусной кислот с метиланилином и диэтиламином состава 2:1 и 1:1 в бензоле / М. Н. Царевская // Укр. хим. журнал. – 1967. – Т. 39. – № 5. – С. 305–309.

28. Bauge K. The dipole moments of some tri-n-butylammonium and triethylammonium salts in benzene solution / K. Bauge, J. W. Smith // J. Chem. Soc. (A). – 1966. – P. 616–620.

29. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные / М. С. Малиновский. – М.: ГХИ. – 1951. – 553 с.

30. Ергожин Е. Е. Квантово-химические аспекты синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений / Е. Е. Ергожин, К. И. Иманбеков. – Алматы, 2007. – 238 с.

31. Ogata Yuzury. Reaction trialkylamines and epichlorohydrin / Yuzury Ogata // J. Pharm. Soc. Jap. – 1973. – № 10. – P. 1342–1348.

32. Leneuf A. Procédé de préparation des composés époxy ammonium quaternaires // Patent France, № 2125798. – 5 p.

33. Keen J. L., Elmquist L. F. Quaternary ammonium compounds // Patent USA, № 3510246. – 3 p.

34. Jaeger W. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes / W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 511–577.

35. Muñoz-Bonilla A. Polymeric materials with antimicrobial activity / A. Muñoz-Bonilla, M. Fernandez-Garcia // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 281–339.

36. Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue / B.-Y. Gao, X. Xu, Y. Wang, Q.-Y. & etc. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 165. – P. 461–468.

37. Беспалько Ю. М. Роль третинних амінів та амонійових солей в реакції фенолізу епіхлоргідрину / Ю. М. Беспалько,

О. М. Швед // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. – 2005. – Вип. 2. – С. 210–215.

38. Burness D. M. Anomalous reaction of epichlorohydrin with trimethylamine / D. M. Burness // J. Organ. Chem. – 1964. – № 7. – P. 1862–1864.

39. Зайнутдинов С. С. Синтез и исследование анионитов на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с дипиридилом / С. С. Зайнутдинов, А. Т. Джалилов, М. А. Аскарров // Узбекский химический журнал. – 1981. – № 3. – С. 34–37.

40. Dougty J. B. Process for making quaternary amines of epichlorohydrin / J. B. Dougty, R. E. Klem. // Patent USA, № 406673. – 3 p.

41. Maatschappij Maatschappij N. V. Werkwijze ter bereiding van een glycidultrialkylammoniumhalogenide / N. V. Maatschappij // Octrooiraad Nederland, № 6514023. – 7 p.

42. Fedke M. Zur Reaktion von Epichlorohydrin mit tertiären Aminen / M. Fedke, F. Domaratius, B. Scifert // Plaste und Kautsch. – 1986. – Vol. 33. – № 1. – P. 9–12.

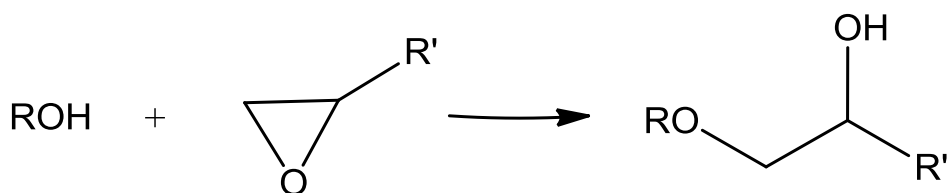
43. Bielowski P. Reakcja trzeciorzędowych długołańcuchowych amin alifatycznych z epichlorohydryną / P. Bielowski, Z. Dutkiewicz, M. Sosada // Polimery - tworzywa wielkocząsteczkowe. – 1982. – № 8. – С. 294–297.

44. Гаркуша-Божко В. С. О реакции пиридинов с эпихлоргидрином / В. С. Гаркуша-Божко, О. П. Швайка // Химия гетероциклических соединений. – 1990. – № 4. – С. 507–510.

РЕАКЦИИ ОКСИРАНОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, ФЕНОЛАМИ И СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ И СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Важными факторами, влияющими на кинетические характеристики реакции оксиранов с кислотными реагентами (гидроксилсодержащими нуклеофилами) (схема 2.1), являются природа кислотного реагента, катализатора, растворителя, температура.

Схема 2.1



Несмотря на широкое освещение в научной литературе проблемы раскрытия оксиранового цикла такими нуклеофильными реагентами как карбоновые кислоты, фенолы, спирты в присутствии оснований, лишь незначительное количество работ посвящено системному изучению закономерностей этой реакции [1–6]. Имеющиеся в литературе данные (в ряде случаев противоречивые) не позволяют составить общей картины, описывающей механизм каталитического раскрытия оксиранового цикла в присутствии органических оснований, который дает возможность прогнозировать поведение реагентов, оксиранов, оснований различной структуры в исследуемой системе.

Систематизация данных по реакционной способности гидроксилсодержащих нуклеофилов в реакции с оксиранами различного строения (схема 2.1) проведена по таким ключевым для

понимания механизма реакции направлениям как порядок реакции (общий и частные по реагенту, оксирану, основанию), установление кинетического уравнения реакции, влияние структурно-температурных факторов, природы растворителя.

2.1 Порядок реакции. Кинетическое уравнение

Порядки реакции как общий, так и частные являются в определенной степени функциями реакционной системы (соотношение реагентов, их природа, наличие растворителя). На порядок реакции могут оказывать влияние как концентрация ОН-реагента [7], так и степень его самоассоциации и ассоциации с оксиранами и катализаторами основной природы [7–10]. Для большинства исследованных реакционных серий порядок реакции по α -окиси является первым независимо от ее строения [11–14].

2.1.1 Кислотный реагент

2.1.1.1 Ацидолиз оксиранов

Ситуация относительно порядка реакции по кислотному реагенту весьма неоднозначна — для различных реакционных серий наблюдается разный порядок [7, 15–21]. Например, реакции фенилглицидилового эфира с капроновой кислотой (схема 2.2) в присутствии NaOH в среде эпоксисоединения [19], бензойной и уксусной кислотами (схема 2.3) в присутствии N,N-диметиланилина [17], реакция окиси этилена с уксусной кислотой (схема 2.4) в присутствии ацетата натрия (табл. 2.1) [18] в среде хлорбензола имеют первый порядок по кислотному реагенту, на что указывают расчеты по методу Вант-Гоффа (метод начальных скоростей) [22].

Схема 2.2

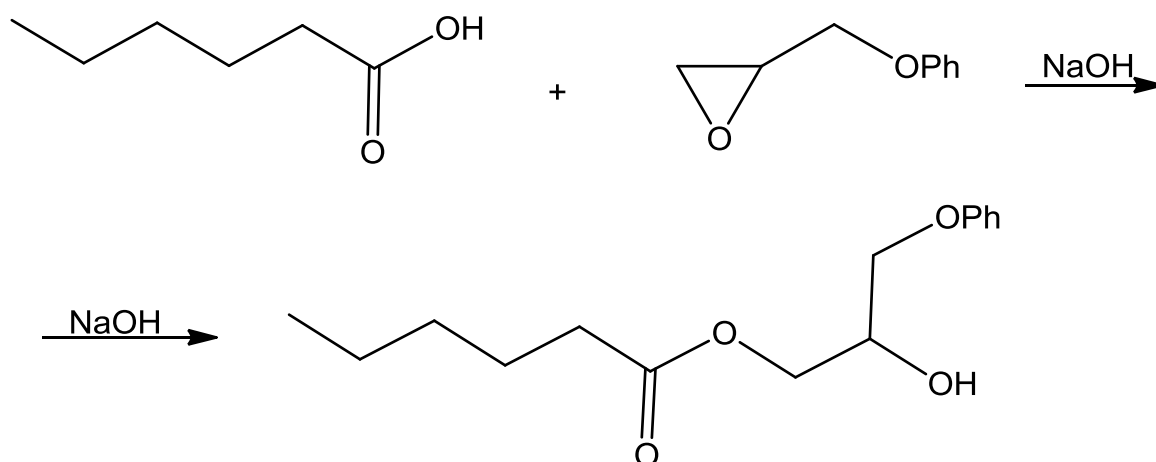


Схема 2.3

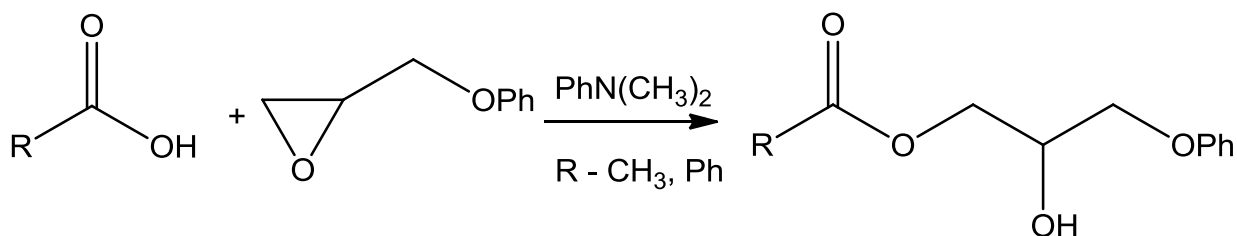


Схема 2.4

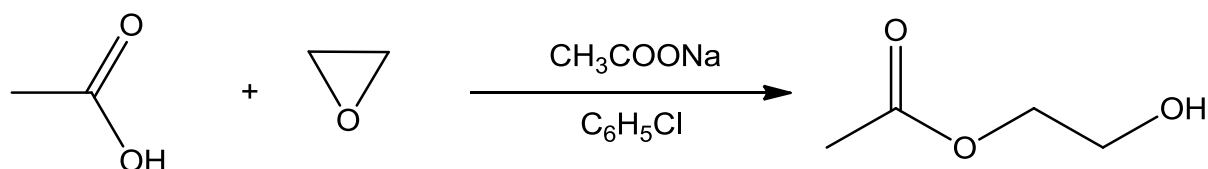


Таблица 2.1

Порядок реакции по кислоте в реакции уксусной кислоты
(a_0 , моль/л) с окисью этилена ($s = 0,495 \div 0,514$ моль/л)
в присутствии ацетата натрия ($b = 0,05$ моль/л)
в хлорбензоле при 410,5 К [18]

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

В то же время кинетические зависимости для реакции ТГФК (схема 2.5) [23] и уксусной (схема 2.6) [15, 24, 25] кислот с ЭХГ в среде последнего в присутствии четвертичных аммониевых солей, уксусной кислоты с ЭХГ в среде *n*-бутанола [7] в присутствии ацетата хрома имеют нулевой порядок реакции по кислоте, на что указывают линейные зависимости ($r = 0,999$) в координатах степень конверсии кислоты – время (рис. 2.1).

Схема 2.5

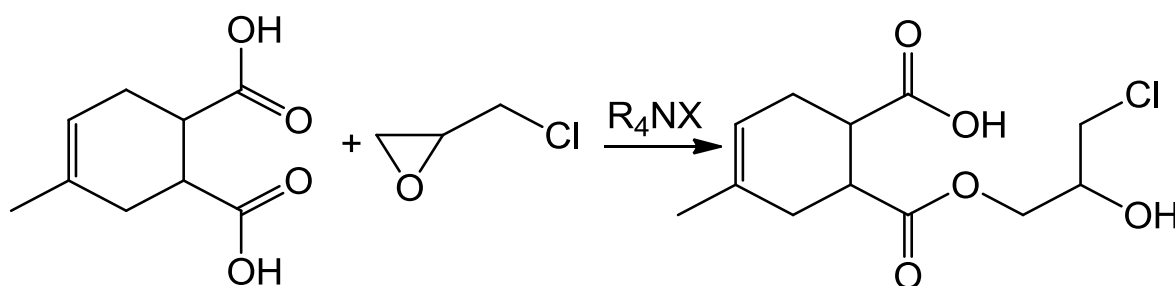
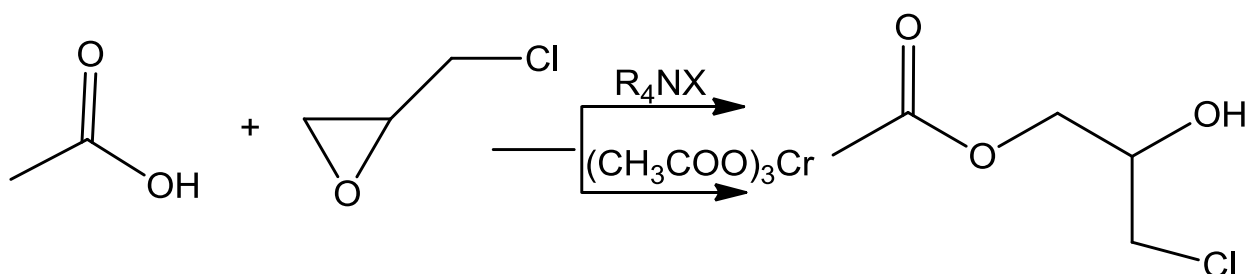


Схема 2.6



Таким образом, в избытке кислоты ($a \gg s$) каталитический ацидолиз имеет первый порядок реакции по кислоте и общий третий порядок реакции.

В избытке оксирана ($a \ll s$) аналогичная реакция имеет, чаще, нулевой порядок реакции по кислоте и общий второй порядок реакции. Интересно, что в реакции уксусной кислоты с ЭХГ в присутствии ацетата хрома (III) [7] варьирование концентрации кислоты по отношению к оксирану ($a \leq s$) (рис. 2.2) приводит к изменению порядка реакции по кислотному реагенту от нулевого до первого.

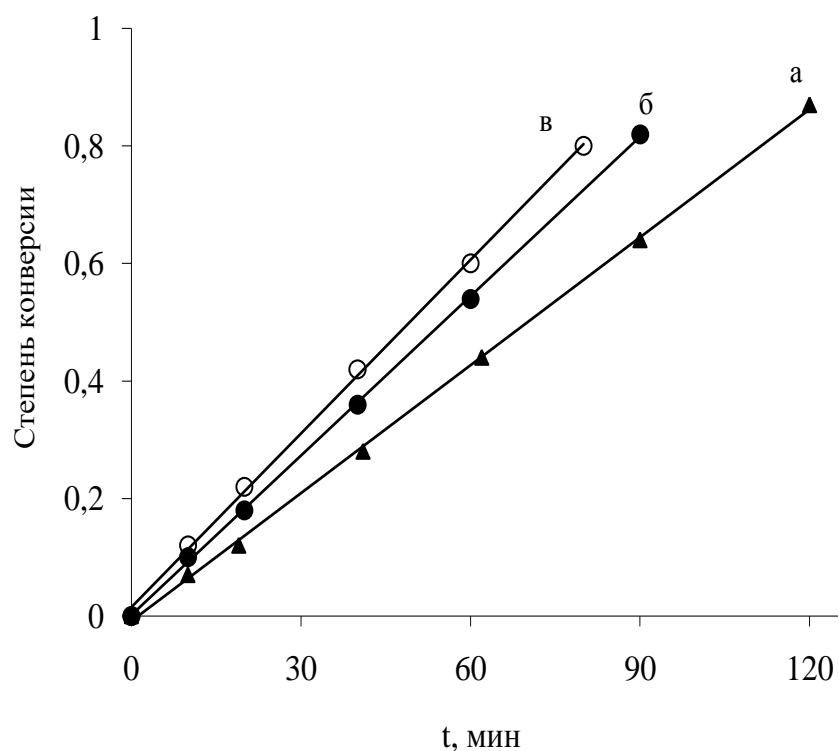


Рис. 2.1. Кинетические кривые реакции ТГФК (1,07 моль/л) с ЭХГ (10,94 моль/л) в присутствии катализаторов R_4NBr ($1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 353 К: а – $R = CH_3$, б – $R = C_2H_5$, в – $R = C_4H_9$ [23].

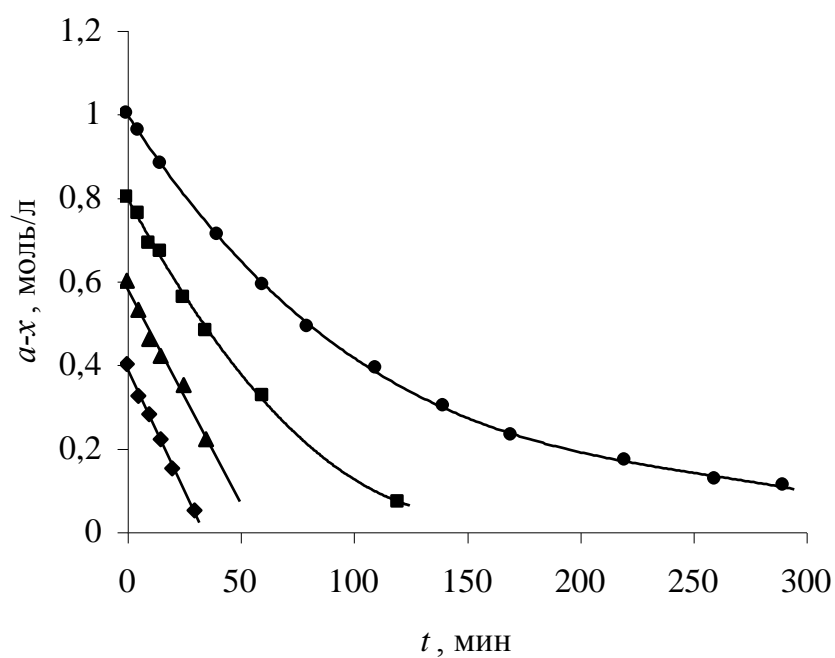


Рис. 2.2. Кинетические кривые реакции ацидолиза ЭХГ (1,00 моль/л) уксусной кислотой (0,4÷1,0 моль/л) в присутствии ацетата хрома (III) (0,01 моль/л) при 353 К [7].

Для установления порядка реакции уксусной кислоты с эпихлоргидрином в избытке последнего проведена серия опытов с различными начальными концентрациями кислотного реагента в присутствии бромида тетраэтиламмония (0,005 моль/л) при 60 °С (см. схема 2.6). Зависимости в координатах концентрация ($a-x$) от времени (t) имеют вид параллельных прямых до степени конверсии 60÷90 % (рис. 2.3), что указывает на нулевой порядок реакции по ОН-реагенту в исследуемом интервале концентраций. Нулевой порядок реакции по кислоте подтверждают расчеты по методу Вант-Гоффа для разных начальных концентраций кислоты.

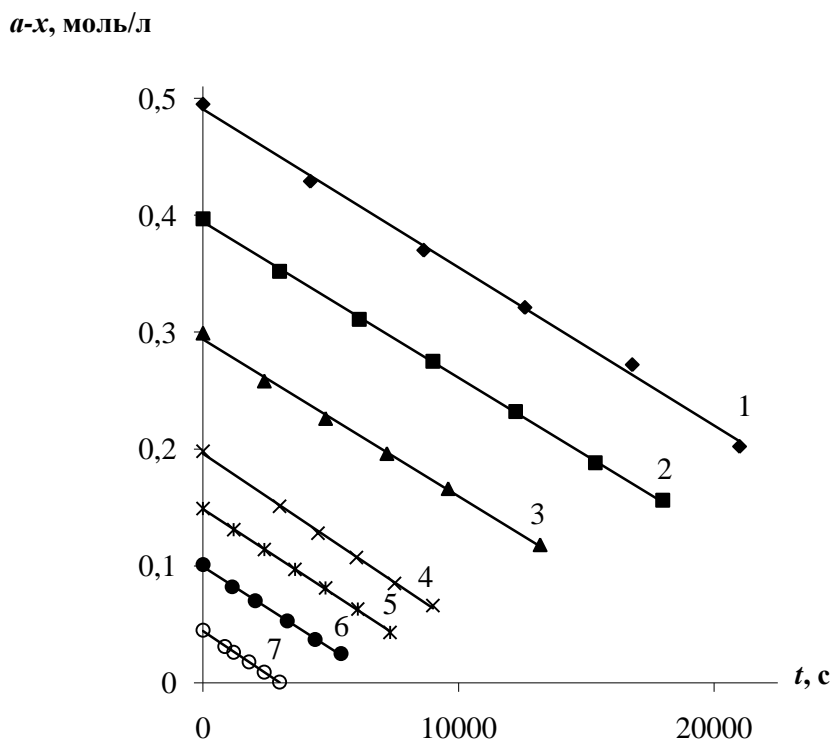


Рис. 2.3. Кинетические кривые расходования уксусной кислоты в реакции ацидолиза эпихлоргидрина ($s = 12,06 \div 12,62$ моль/л) в присутствии бромида тетраэтиламмония ($b = 0,005$ моль/л) при 333 К: 1 – 0,495 моль/л, 2 – 0,397 моль/л, 3 – 0,299 моль/л, 4 – 0,198 моль/л, 5 – 0,149 моль/л, 6 – 0,101 моль/л, 7 – 0,045 моль/л [26].

Для замещенных уксусных кислот ($pK_a = 2,47 \div 5,03$), кислотные свойства которых отличаются более, чем на два порядка, анализ кинетических данных [26] показывает, что в координатах:

степень конверсии (x) – время (t) (рис. 2.4) наблюдаются прямые ($r = 0,998 \div 0,999$), выходящие из начала координат, что указывает на нулевой порядок реакции по исследуемым кислотам, содержащим как электронодонорные (триметилуксусная – 1, изомасляная – 2, масляная – 3, пропионовая – 4 кислоты), так и с электроноакцепторными заместителями (фенилуксусная – 6, этоксиуксусная – 7, феноксиуксусная – 8, хлоруксусная – 9, циануксусная – 10 кислоты).

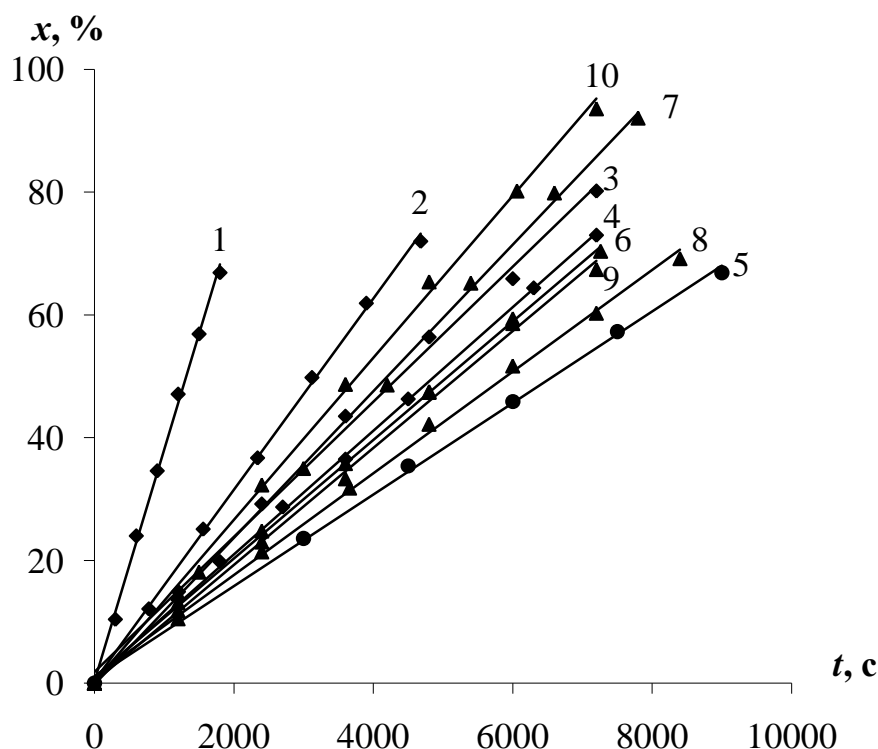


Рис. 2.4. Зависимость выхода (x , %) продукта реакции карбоновых кислот (RCOOH , $a = 0,170 \div 0,205$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,36 \div 12,55$ моль/л) в присутствии бромида тетраэтиламмония ($b = 0,005$ моль/л) при 333 К от времени: 1 – $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 2 – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 3 – $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4 – C_2H_5 , 5 – CH_3 , 6 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 7 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$, 8 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$, 9 – ClCH_2 , 10 – CNCH_2 [26].

Расчеты порядка реакции по периоду превращения кислотного реагента на определенную долю также показывают нулевой порядок реакции (табл. 2.2) по изученным кислотам в присутствии бромида тетраалкиламмония.

Таблица 2.2

Порядок реакции по карбоновой кислоте (n)
в реакции ацидолиза ЭХГ в присутствии бромида
тетраэтиламмония ($T = 333\text{ K}$), рассчитанный
по периоду превращения на определенную долю [26]

Кислота	Соотношение ^{a)}		n
	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	
триметилуксусная	2,01	1,51	0
нонановая	2,03	1,52	0
изомасляная	2,02	1,51	0
масляная	2,08	1,53	0
пропионовая	2,03	1,51	0
уксусная	2,04	1,51	0
фенилуксусная	2,04	1,52	0
этоксиуксусная	1,99	1,50	0
феноксиуксусная	2,04	1,52	0
хлоруксусная	2,01	1,50	0
циануксусная	2,01	1,50	0

а) $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2,00; \frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = 1,50$ – нулевой порядок реакции по реагенту [22, 27]

Зависимости в координатах степень конверсии (выход) – время, построенные для реакции ацидолиза ЭХГ в присутствии аминов, также имеют вид прямых ($r = 0,999$), выходящих из начала координат (рис. 2.5) до глубоких степеней конверсии реагента (60÷90 %), что соответствует нулевому порядку реакции по ОН-реагенту.

Расчеты порядка реакции по периоду превращения кислотного реагента на определенную долю показывают нулевой порядок реакции (табл. 2.3) по изученным кислотам и в присутствии аминов.

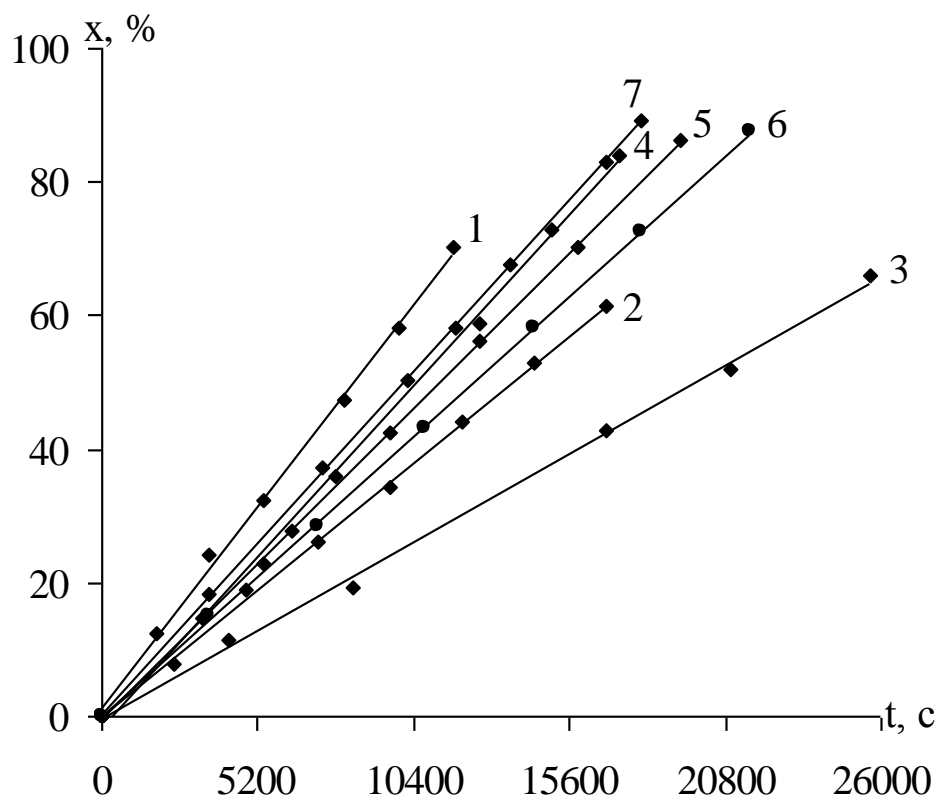


Рис. 2.5. Зависимость выхода (x , %) продукта реакции карбоновых кислот ($a = 0,170 \div 0,205$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,36 \div 12,55$ моль/л) в присутствии амина ($b = 0,005$ моль/л) при 333 К от времени (t):

- 1 – $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$;
- 2 – $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Py}$;
- 3 – $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- 4 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- 5 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- 6 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- 7 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [26].

Таким образом, независимо от природы заместителя в уксусной кислоте, структуры и природы катализатора, каталитический ацидолиз имеет нулевой порядок реакции по замещенной уксусной кислоте.

Таблица 2.3

Порядок реакции по карбоновой кислоте (n) в реакции ацидолиза ЭХГ в присутствии аминов ($T = 333 \text{ K}$), рассчитанный по периоду превращения на определенную долю [26]

Катализатор или кислота	Соотношение		n
	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	
<i>катализатор</i>	<i>уксусная кислота</i>		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	2,06	1,52	0
Pu	2,00	1,50	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,98	1,49	0
<i>кислота</i>	<i>катализатор: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$</i>		
триметилуксусная	1,96	1,48	0
нонановая	1,98	1,49	0
изомасляная	1,99	1,50	0
этоксиуксусная	1,99	1,50	0
феноксиуксусная	2,02	1,51	0

Одним из надежных методов установления порядка реакции [22] является варьирование начальной концентрации реагента. Для реакции уксусной кислоты с эпихлоргидрином в избытке последнего проведен ряд опытов для различных начальных концентраций кислотного реагента в присутствии триэтиламина при 80°C . Зависимости в координатах $(a-x)$ от t имеют вид прямых до степени конверсии $60\div 70\%$ (рис. 2.6), что указывает на нулевой порядок реакции по ОН-реагенту в исследуемом интервале концентраций.

Для производных уксусной кислоты различного строения кинетические зависимости реакции ацидолиза эпихлоргидрина в присутствии триэтиламина в координатах степень конверсии кислоты (x) от времени (t) имеют вид прямых ($r = 0,958\div 0,998$), что при избытке эпихлоргидрина ($a \ll s$) указывает на нулевой порядок реакции по кислотному реагенту (рис. 2.7) [28].

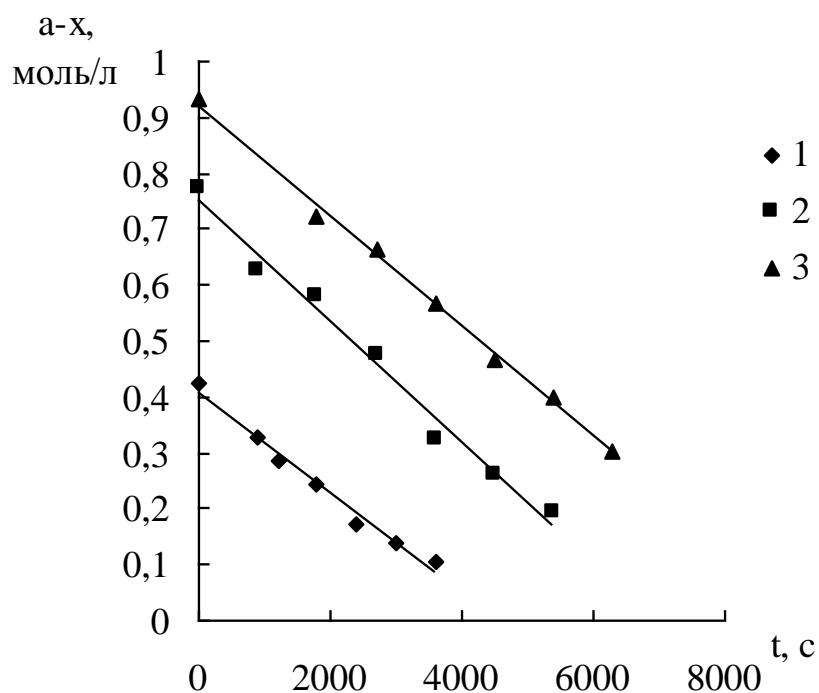


Рис. 2.6. Кинетические кривые расходования уксусной кислоты ($a-x$ от t) в реакции ацидолиза эпихлоргидрина ($s = 12,5$ моль/л) в присутствии триэтиламина ($b = 0,00900$ моль/л) при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – $0,424$ моль/л, 2 – $0,775$ моль/л, 3 – $0,933$ моль/л [28].

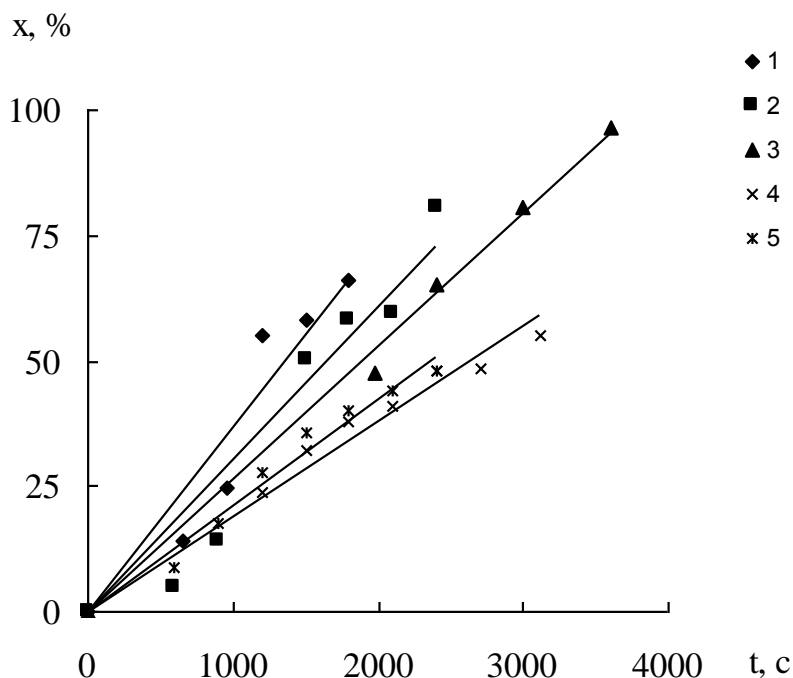


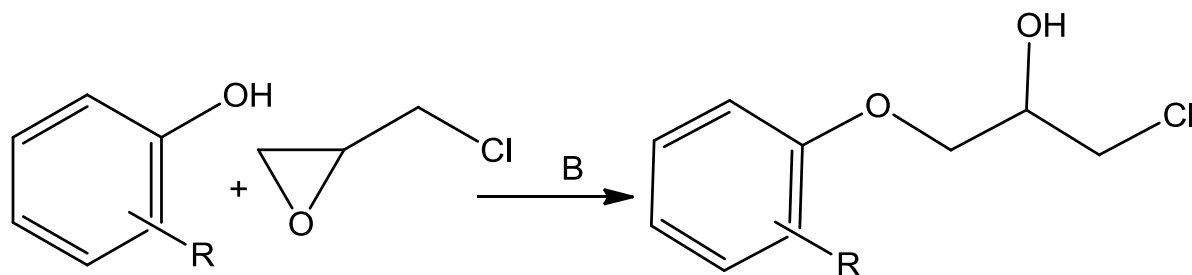
Рис. 2.7. Зависимость степени конверсии (x , %) карбоновых кислот (RCOOH), ($a \approx 0,2$ моль/л) с ЭХГ ($s \approx 12,5$ моль/л) в присутствии триэтиламина ($b = 0,00300$ моль/л) от времени (t) при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, где R: 1 – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 2 – $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, 3 – $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4 – CH_3 , 5 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ [28].

Наблюдаемые константы скорости реакции (k_n), рассчитанные по уравнению первого порядка (нулевой порядок реакции по кислоте и первый – по субстрату) остаются постоянными до глубоких степеней конверсии карбоновых кислот (60÷75 %), что подтверждает нулевой порядок реакции по кислотному реагенту [28].

2.1.1.2 Фенолиз оксиранов

Как отмечалось ранее, кинетические характеристики реакции (схема 2.1) зависят от ряда факторов: порядок реакции по гидроксилсодержащему компоненту весьма чувствителен к его концентрации и структуре [29, 30], степени самоассоциации [31, 32], а также степени ассоциации с катализатором [29, 33]. Однако имеющиеся данные по этому вопросу не дают возможности в достаточной степени оценить взаимосвязь между состоянием реагента в растворе и порядком реакции. Для описания кинетики фенолиза оксиранов (схема 2.7) проведено установление порядка реакции по фенолу как в каталитическом, так и некаталитическом процессах [34].

Схема 2.7



Чтобы не усложнять кинетическую картину реакции за счет участия различных ассоциатов фенолов между собой [31], исследования фенолиза ЭХГ [34] выполнены в достаточно разбавленных растворах (0,020÷0,500 моль/л), в которых ЭХГ является и реагентом, и растворителем. В качестве катализатора использован

бромид тетрапропиламмония ($b = 0,005$ моль/л). Исходя из условий проведения реакции (псевдопорядок по ЭХГ), наблюдаемые константы скорости (k_n) рассчитаны по уравнениям для первого и второго порядков (табл. 2.4–2.6).

Расчет порядка реакции согласно известным методам Вант–Гоффа, Нойса–Оствальда [22], а также по периоду полупревращения показывает порядок близкий к первому для 3-хлорфенола и для 3-нитрофенола в некаталитической реакции (см. табл. 2.4).

Исследование каталитической реакции и расчет порядка реакции показывает, что при варьировании концентрации в 10 раз порядок реакции по фенолам (бисфенолам) зависит от их кислотности (pK_a) (см. табл. 2.5, 2.6). Так, незамещенный фенол и 3-хлорфенол ($pK_a^{H_2O} > 9$) имеют порядок близкий к первому; 3-нитрофенол ($pK_a^{H_2O} < 9$) – близкий к нулевому.

Таблица 2.4

Константы скорости второго – (л/моль·с)
и первого – (с⁻¹) порядков реакции фенолов (a , моль/л) с ЭХГ
($s = 12,75$ моль/л) при 80 °С [34]

a , моль/л	$k_n^1 \times 10^8$, л/моль·с	$k_n \times 10^8$, с ⁻¹
3-Хлорфенол ($pK_a^{H_2O} = 9,02$ [35])		
0,538	$4,32 \pm 0,49$	$1,64 \pm 0,12$
0,269	$5,24 \pm 0,22$	$0,99 \pm 0,07$
3-Нитрофенол ($pK_a^{H_2O} = 8,40$ [35])		
0,555	$6,59 \pm 0,84$	$2,38 \pm 0,22$
0,379	$5,05 \pm 0,29$	$1,42 \pm 0,08$
0,258	$5,33 \pm 0,43$	$1,04 \pm 0,07$

Таблица 2.5

Наблюдаемые константы скорости второго – (л/моль·с)
и первого – (с⁻¹) порядков реакции фенолов (а, моль/л) с ЭХГ
(*s* = 12,75 моль/л) в присутствии основных катализаторов
при 80 °С [34]

<i>a</i> , моль/л	$k_n^1 \times 10^5$, л/моль·с	$k_n \times 10^6$, с ⁻¹
Фенол ($pK_a^{H_2O} = 10,0$ [35]) (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₄ NBr (<i>b</i> = 0,0025 моль/л)		
0,159	2,04 ± 0,10	2,65 ± 0,18
0,118	2,37 ± 0,17	2,18 ± 0,08
0,086	2,13 ± 0,07	1,63 ± 0,18
0,040	2,23 ± 0,17	0,791 ± 0,071
	$k_{cp} = 2,19 \pm 0,11$	
3-Хлорфенол ($pK_a^{H_2O} = 9,02$ [35]) Пиридин (<i>b</i> = 0,005 моль/л)		
0,318	1,04 ± 0,03	1,73 ± 0,06
0,150	1,12 ± 0,02	0,84 ± 0,05
0,075	1,19 ± 0,02	0,466 ± 0,003
0,050	1,24 ± 0,03	0,318 ± 0,001
0,030	1,27 ± 0,04	0,196 ± 0,001
	$k_{cp} = 1,17 \pm 0,07$	
3-Нитрофенол ($pK_a^{H_2O} = 8,40$ [35]) (<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₄ NBr (<i>b</i> = 0,005 моль/л)		
0,200	0,801 ± 0,008	1,22 ± 0,07
0,096	2,02 ± 0,06	1,56 ± 0,13
0,066	2,68 ± 0,07	1,34 ± 0,09
0,047	4,08 ± 0,10	1,36 ± 0,07
0,035	5,58 ± 0,19	1,27 ± 0,06
0,0251	7,66 ± 0,21	1,58 ± 0,05
		$k_{cp} = 1,39 \pm 0,12$

Таблица 2.6

Наблюдаемые константы скорости второго – (л/моль·с) и первого – (с⁻¹) порядков реакции бисфенолов (*a*, моль/л) с ЭХГ (*s* = 12,75 моль/л) в присутствии бромида тетрапропиламмония (*b* = 0,0025 моль/л) при 80 °С [34]

<i>a</i> , моль/л	$k_n^1 \times 10^5$, л/моль·с	$k_n \times 10^6$, с ⁻¹
ДФП ($pK_a^{DMSO} = 13,1$ [36])		
0,100	$2,16 \pm 0,06$	$1,68 \pm 0,04$
0,067	$2,03 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,04$
0,049	$2,05 \pm 0,05$	$0,854 \pm 0,052$
0,029	$2,23 \pm 0,05$	$0,538 \pm 0,036$
0,011	$2,24 \pm 0,10$	$0,219 \pm 0,002$
	$k_{cp} = 2,14 \pm 0,08$	
ТБДФП ($pK_a^{DMSO} = 8,90$ [36])		
0,096	$2,46 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,04$
0,065	$3,53 \pm 0,06$	$1,78 \pm 0,08$
0,033	$6,55 \pm 0,07$	$1,74 \pm 0,11$
0,014	$12,6 \pm 0,4$	$1,44 \pm 0,05$
		$k_{cp} = 1,70 \pm 0,13$
ДДС ($pK_a^{DMSO} = 8,47$ [36])		
0,097	$0,179 \pm 0,008$	$0,132 \pm 0,003$
0,053	$0,345 \pm 0,022$	$0,140 \pm 0,004$
0,031	$0,627 \pm 0,019$	$0,155 \pm 0,008$
0,022	$1,38 \pm 0,01$	$0,227 \pm 0,009$
0,016	$1,57 \pm 0,05$	$0,201 \pm 0,007$
0,011	$2,48 \pm 0,15$	$0,204 \pm 0,008$
		$k_{cp} = 0,177 \pm 0,034$

Порядок реакции по бисфенолам также уменьшается с понижением pK_a последних. Так, порядок реакции по ДФП – первый, по ТБДФП (схема 2.8) и ДДС (схема 2.9) – нулевой.

Схема 2.8

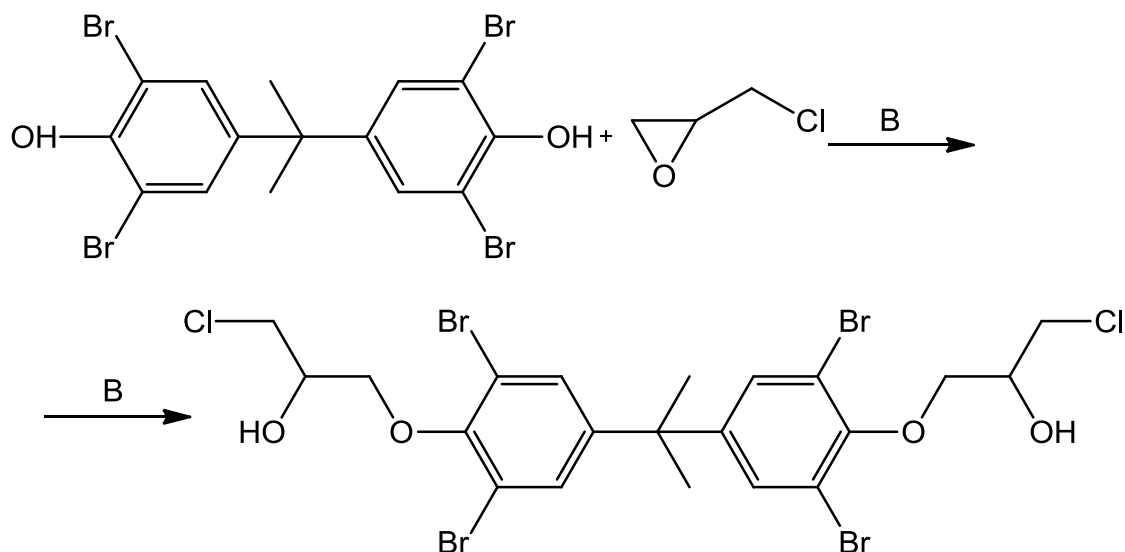
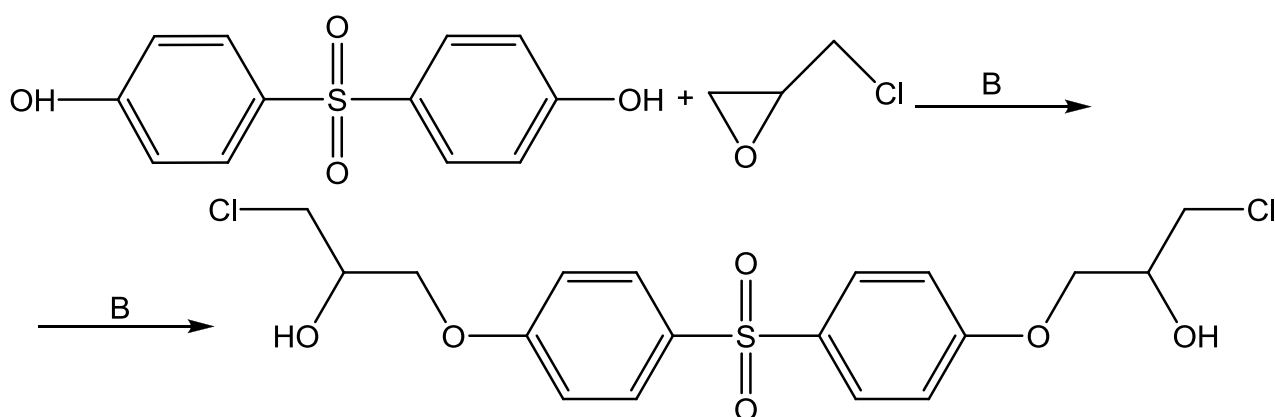


Схема 2.9



Аналогично для α - и β -нафтолов ($pK_a > 9$) в избытке ЭХГ наблюдается первый порядок по нафтолам [2]. Интересно, что в реакции фенола с ЭХГ, проводимой в избытке фенола, наблюдается переменный порядок по фенолу – с увеличением концентрации фенола до 2 моль/л порядок уменьшается от первого до нулевого [37]. Подобная зависимость порядка реакции по гидроксилсодержащему реагенту может быть объяснена как различиями в механизме каталитического взаимодействия в присутствии аминов и галогенидов тетраалкиламмония, так и изменением скоростью определяющей стадии в рамках единого механизма.

2.1.2 Катализатор

Чаще всего в качестве катализаторов в реакции α -окисей с карбоновыми кислотами применяют соединения основного характера [19, 38], так как при их использовании, в отличие от кислотных катализаторов (HCl , HClO_4 , *n*-толуолсульфокислота) [39, 40], снижается доля побочных процессов, приводящих к уменьшению выхода целевого продукта [41]. Среди наиболее часто используемых оснований являются гидроксид натрия [42], ацетаты металлов и тетраалкиламмония [40, 43–48], галогениды тетраалкиламмония [33, 49–55], алифатические и ароматические амины [4, 30, 37, 49, 56–61].

Так, для реакции окиси этилена [18, 46, 62], окиси пропилена [63] (рис. 2.8) с уксусной кислотой, эпихлоргидрина с карбоновыми кислотами [7, 15, 64, 65] при катализе ацетатами металлов и тетраалкиламмония скорость реакции повышается пропорционально увеличению концентрации катализатора (рис. 2.8), что указывает на первый порядок реакции по нему.

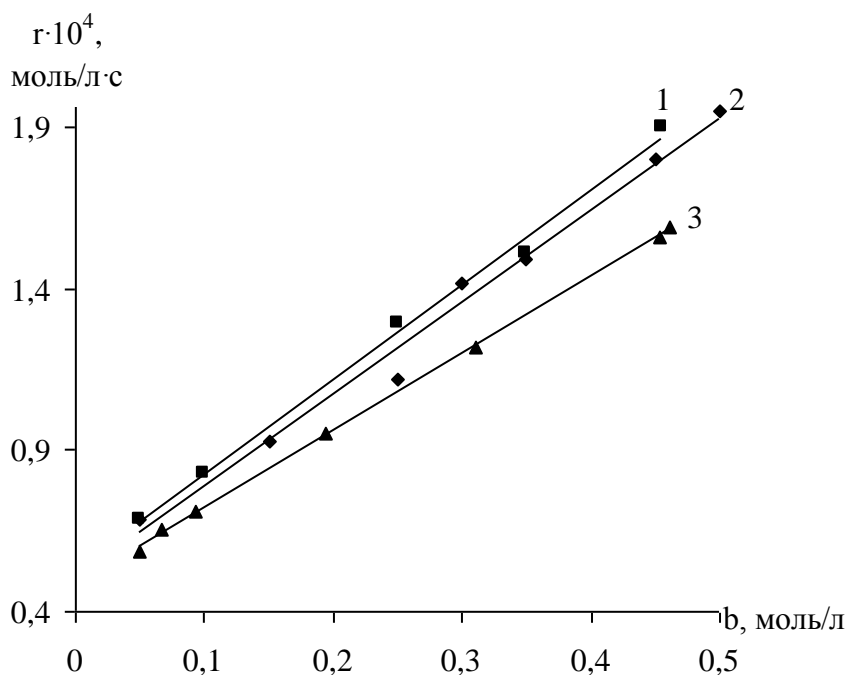
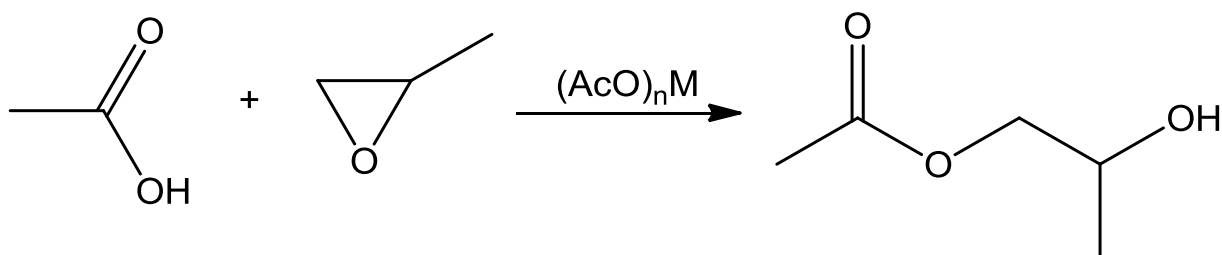


Рис. 2.8. Зависимость скорости реакции (r) окиси пропилена с уксусной кислотой (1:1) при 323 К от концентрации катализатора (b): 1 – ацетат калия, 2 – ацетат лития, 3 – ацетат натрия [63].

Схема 2.10



При экстраполяции экспериментальных значений наблюдаемых констант скорости к точке, соответствующей нулевой концентрации катализатора, для всех исследуемых ацетатов (см. рис. 2.8) получается одно и то же значение, соответствующее константе скорости некаталитической реакции, достаточно медленно протекающей параллельно каталитической быстрой реакции [18, 23, 49, 46, 66]. Соотношение между k_k и k_0 описывается уравнением $k_n = k_0 + k_k b$ (2.1).

Порядок реакции по катализатору в присутствии оснований гидроксид натрия [19], соли тетраалкиламмония [23, 46, 67], алифатические [17, 41] и ароматические амины [49, 67, 66] в указанных реакционных сериях является первым.

Большая серия катализаторов различных по структуре и основным свойствам (галогениды тетраалкиламмония, алифатические и жирноароматические амины, пиридины) исследована в реакции уксусной кислоты с ЭХГ в избытке последнего [26]. Для установления порядка реакции по катализатору изучено влияние его концентрации на скорость ацидолиза [26]. Зависимости, построенные в координатах: наблюдаемая константа скорости от концентрации катализатора, носят прямолинейный характер, что соответствует первому порядку реакции по катализатору (рис. 2.9).

Анализ кинетических данных по уравнению (2.1) с использованием метода наименьших квадратов позволил рассчитать константы скорости для каталитического и некаталитического потоков реакции (табл. 2.7).

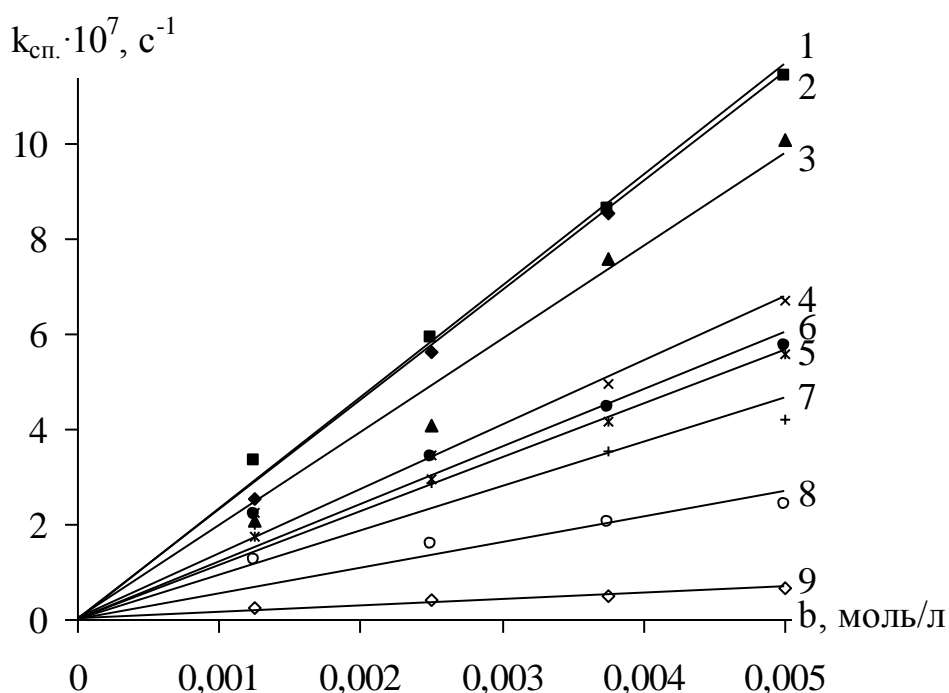


Рис. 2.9. Зависимость наблюдаемых констант скорости (k_n) реакции уксусной кислоты ($a = 0,185 \div 0,210$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12,48 \div 12,63$ моль/л) от концентрации катализатора (b) при $60\text{ }^\circ\text{C}$:
 1 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$; 2 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$; 3 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; 4 – 4- CH_3 -Py;
 5 – 4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 6 – Py; 7 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 8 – 4-Br- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 9 – 3- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [26].

Как видно из данных табл. 2.7, константа k_0 очень мала и более, чем на три порядка меньше k_k , что указывает на очень низкую скорость некаталитического ацидолиза эпихлоргидрина.

Таблица 2.7

Каталитические (k_k) и некаталитические (k_0) константы скорости реакции уксусной кислоты ($a = 0,185 \div 0,210$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12,48 \div 12,63$ моль/л) в присутствии катализатора, 333 К [26]

Катализатор	$k_0 \cdot 10^8, \text{c}^{-1}$	$k_k \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	r
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	$6,80 \pm 2,50$	$2,52 \pm 0,07$	0,999
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	$5,95 \pm 0,83$	$2,15 \pm 0,03$	0,999
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$9,10 \pm 5,16$	$2,20 \pm 0,15$	0,995

Закінчення табл. 2.7

1	2	3	4
4-CH ₃ -Py	6,35 ± 2,25	1,18 ± 0,06	0,997
4-CH ₃ O- C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	4,35 ± 1,09	1,02 ± 0,03	0,999
Py	10,2 ± 1,8	0,960 ± 0,005	0,996
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	13,5 ± 1,1	0,584 ± 0,032	0,997
4-Br-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	8,04 ± 0,36	0,316 ± 0,011	0,999
3-NO ₂ -C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	1,35 ± 0,23	0,104 ± 0,007	0,996

Это позволяет уравнение (2.1) в дальнейшем использовать в упрощенном виде:

$$k_n \approx k_k b \quad (2.2)$$

Первый порядок реакции по катализатору — триэтиламину — установлен для ацидолиза ЭХГ карбоновыми кислотами различной структуры, кислотные свойства которых варьируются в широких пределах [28] (табл. 2.8).

Обработка данных табл. 2.8 по уравнению (2.1) дает прямолинейные зависимости с удовлетворительными коэффициентами корреляции ($r = 0,937 \div 0,991$), что указывает на постоянный порядок реакции по катализатору равный единице.

Исходя из зависимости k_n от b по уравнению (2.1) были рассчитаны константы скорости некаталитического потока реакции ($k_0 \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$), которые очень малы по сравнению с константой скорости каталитического потока реакции (табл. 2.8). Это позволяет установить, что основной вклад в реакцию вносит каталитический поток, и представить кинетическое уравнение реакции с учетом избытка оксирана в виде:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = (k_0 + k_k \cdot b) \cdot (a-x)^0 \cdot s \approx k_k \cdot (a-x)^0 \cdot b \cdot s \quad (2.3)$$

Таблица 2.8.

Наблюдаемые (k_n) и каталитические (k_k) константы скорости реакции карбоновых кислот RCOOH ($a \approx 0,200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12,5$ моль/л) при различных концентрациях катализатора (b) – триэтиламина, 80 °C [28]

R в RCOOH	$pK_a^{H_2O}$ [68]	σ^* [69]	E_S^0 [70]	b , моль/л	$k_n \cdot 10^6$, с ⁻¹	$k_k \cdot 10^3$, л/моль · с ⁻¹
(CH ₃) ₂ CH (1)	4,86	-0,190	-0,47	0,00133	2,49 ± 0,13	1,67 ± 0,16
				0,00167	3,40 ± 0,11	
				0,00233	4,46 ± 0,45	
				0,00300	5,35 ± 0,56	
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ (2)	4,83	-0,162 [71]	-0,40	0,00133	1,75 ± 0,095	1,97 ± 0,38
				0,00167	3,38 ± 0,12	
				0,00233	4,09 ± 0,12	
				0,00300	5,37 ± 0,21	
<i>n</i> -C ₃ H ₇ (3)	4,81	-0,115	-0,36	0,00133	1,37 ± 0,10	2,98 ± 0,36
				0,00167	2,27 ± 0,21	
				0,00233	4,98 ± 0,20	
				0,00300	6,12 ± 0,17	
CH ₃ (4)	4,75	0,000	0,00	0,00100	1,61 ± 0,01	0,545 ± 0,060
				0,00167	1,83 ± 0,04	
				0,00233	2,22 ± 0,09	
				0,00300	2,69 ± 0,03	
C ₆ H ₅ OCH ₂ (5)	3,17	0,850	-0,33	0,00133	1,31 ± 0,12	1,74 ± 0,27
				0,00167	2,33 ± 0,07	
				0,00233	3,26 ± 0,06	
				0,00300	4,30 ± 0,13	

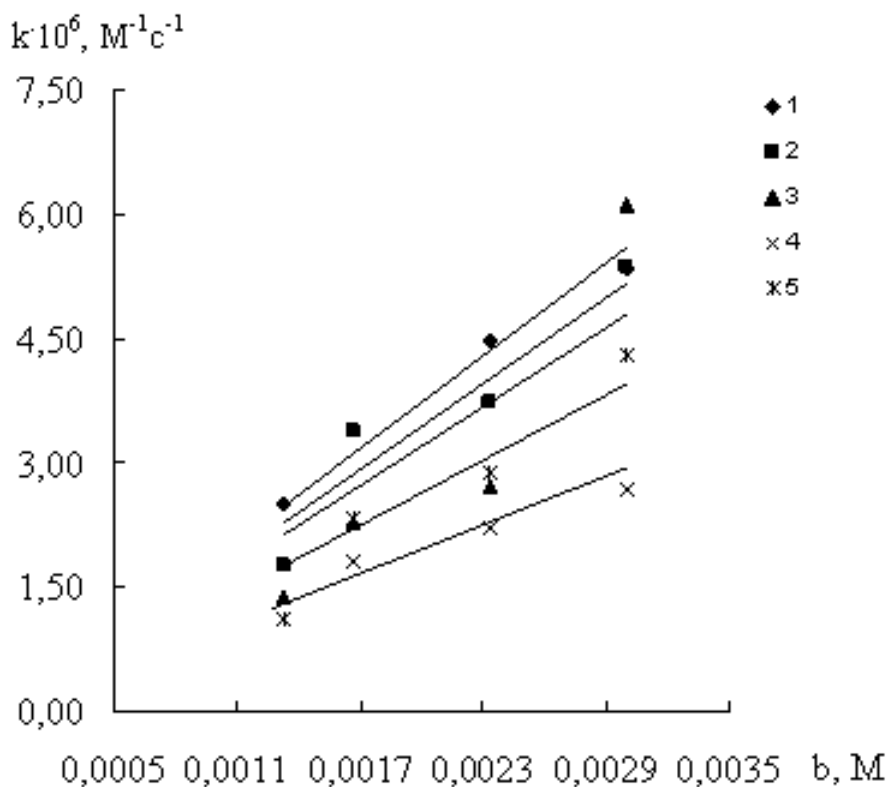


Рис. 2.10. Зависимость наблюдаемых констант скорости (k_n) реакции карбоновых кислот RCOOH ($a \approx 0,200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s \approx 12,5$ моль/л) от концентрации триэтиламина (b , моль/л), 80°C : 1 – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 2 – $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, 3 – $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4 – CH_3 , 5 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$ [28].

Исходя из зависимости k_n от b по уравнению (2.1) были рассчитаны константы скорости некаталитического потока реакции ($k_0 \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$), которые очень малы по сравнению с константой скорости каталитического потока реакции (табл. 2.8). Это позволяет установить, что основной вклад в реакцию вносит каталитический поток, и представить кинетическое уравнение реакции с учетом избытка оксирана в виде:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = (k_0 + k_k \cdot b) \cdot (a-x)^0 \cdot s \approx k_k \cdot (a-x)^0 \cdot b \cdot s \quad (2.3)$$

Аналогичные исследования по установлению порядка реакции по катализатору проведены для серии фенолов в реакции с ЭХГ в присутствии катализатора – бромид тетрапропиламмония

[34]. Исследуемый ряд фенолов подобран таким образом, чтобы они включали *мета*- и *пара*- производные (*орто*-замещенные фенолы исключены для устранения стерического влияния заместителей).

Результаты исследования (табл. 2.9, рис. 2.11, 2.12) показывают наличие прямолинейной зависимости константы скорости реакции от концентрации катализатора для всех исследуемых фенолов.

Таблица 2.9

Наблюдаемые константы скорости реакции фенолов
($a = 0,300$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,75$ моль/л) в присутствии
бромид тетрапропиламмония различной концентрации
(b , моль/л) при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34]

R в RPhOH	b , моль/л				
	0,00075	0,001	0,0025	0,00375	0,005
	$k_n^1 \times 10^6$, л/моль·с				
3-CH ₃	—	$9,03 \pm 0,04$	$18,5 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,2$	$37,3 \pm 0,4$
H	—	$5,32 \pm 0,06$	$12,7 \pm 0,1$	$19,7 \pm 0,1$	$27,5 \pm 0,1$
4-Cl	$3,45 \pm 0,15$	$4,83 \pm 0,25$	$12,1 \pm 0,7$	$16,8 \pm 0,8$	$22,1 \pm 0,9$
3-Cl	—	$3,35 \pm 0,07$	$8,20 \pm 0,56$	$12,5 \pm 0,4$	$15,7 \pm 0,4$
	$k_n \times 10^7$, с ⁻¹				
3-NO ₂	—	$2,73 \pm 0,06$	$7,04 \pm 0,33$	$9,50 \pm 0,36$	$12,3 \pm 0,1$
4-NO ₂	—	$1,81 \pm 0,06$	$3,13 \pm 0,11$	$4,40 \pm 0,73$	$6,46 \pm 0,38$
3,5-(NO ₂) ₂	—	$0,680 \pm 0,041$	$1,47 \pm 0,16$	$2,80 \pm 0,29$	$3,52 \pm 0,32$

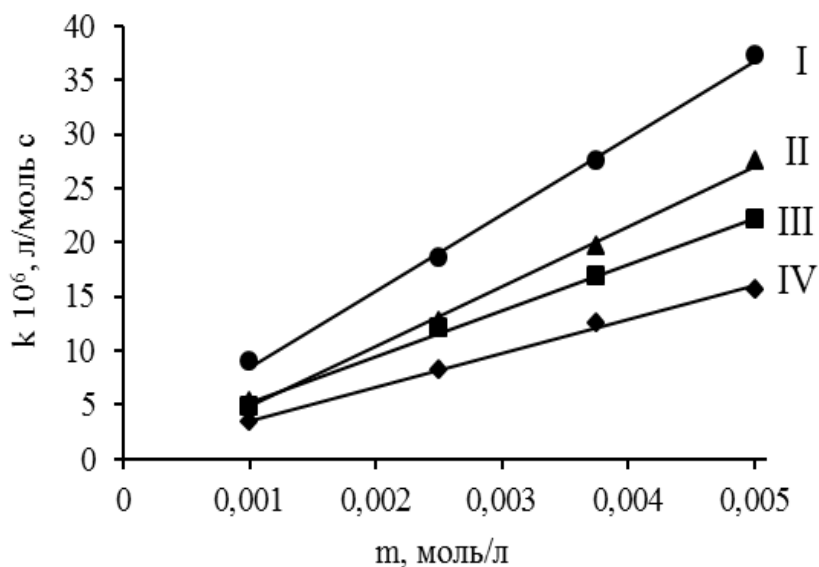


Рис. 2.11. Зависимость k_n^1 (л/моль·с) реакции фенолов ($pK_a^{H_2O} > 9$) с ЭХГ от концентрации (b) катализатора ($n\text{-C}_3\text{H}_7$)₄NBr при 80 °C: I – 3-CH₃PhOH; II – PhOH; III – 4-ClPhOH; IV – 3-ClPhOH [34].

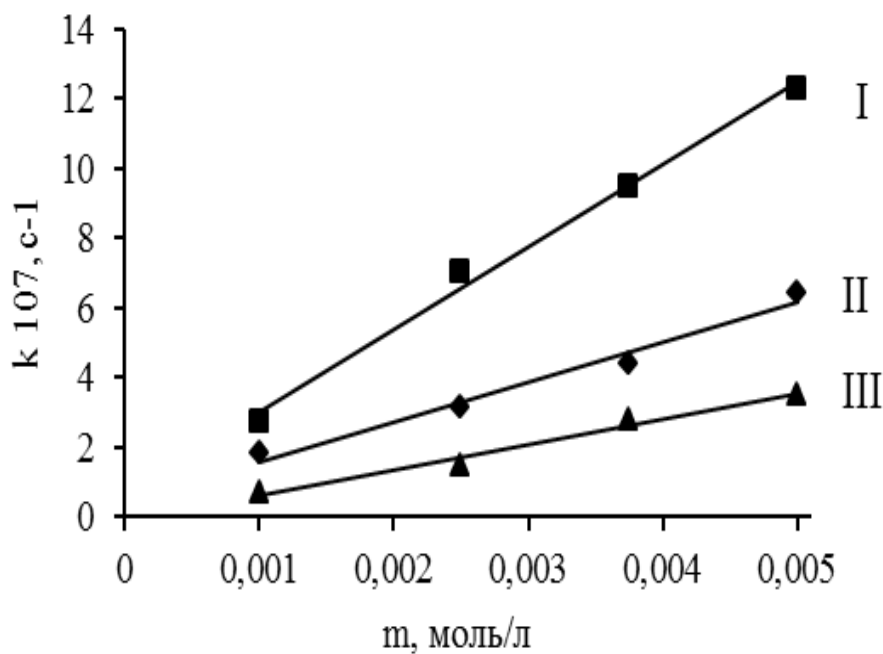


Рис. 2.12. Зависимость k_n (с⁻¹) реакции фенолов ($pK_a^{H_2O} < 9$) ($a = 0,300$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,75$ моль/л) от концентрации (b) катализатора ($n\text{-C}_3\text{H}_7$)₄NBr при 80 °C: I – 3-NO₂PhOH; II – 4-NO₂PhOH; III – 3,5-(NO₂)₂PhOH [34].

Обработка данных табл. 2.9 по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением (2.1) позволяет оценить константы скорости некаталитического и каталитического потоков реакции (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Каталитические (k_k^1 , k_k) и некаталитические (k_0) константы скорости реакции фенолов с ЭХГ в присутствии бромида тетрапропиламмония при 80 °С [34]

R в RPhOH	σ [35]	$k_0 \times 10^7$, л/моль·с	$k_k^1 \times 10^3$, л ² /моль ² ·с	r
3-CH ₃	-0,07	14,5 ± 8,6	7,06 ± 0,25	0,995
H	0	6,65 ± 7,39	5,54 ± 0,22	0,998
4-Cl	0,227	6,35 ± 5,50	4,36 ± 0,18	0,997
3-Cl	0,373	3,68 ± 4,27	3,13 ± 0,13	0,998
		$k_0 \times 10^8$, с ⁻¹	$k_k \times 10^4$, л/моль·с	
3-NO ₂	0,71	6,61 ± 4,73	2,36 ± 0,13	0,997
4-NO ₂	0,78	4,52 ± 4,28	1,14 ± 0,12	0,988
3,5-(NO ₂) ₂	1,42	—	0,741 ± 0,070	0,991

Расчетная величина k_0 практически равна нулю, что свидетельствует об относительно низкой скорости некаталитической реакции и справедливости уравнения (2.1) в случае фенолиза ЭХГ. Из сопоставления k_k и k_0 следует, что бромид тетраалкаммония является эффективным катализатором фенолиза эпихлоргидрина, ускоряющим реакцию в $\approx 1 \times 10^4$ раз (при $b = 1$ моль/л).

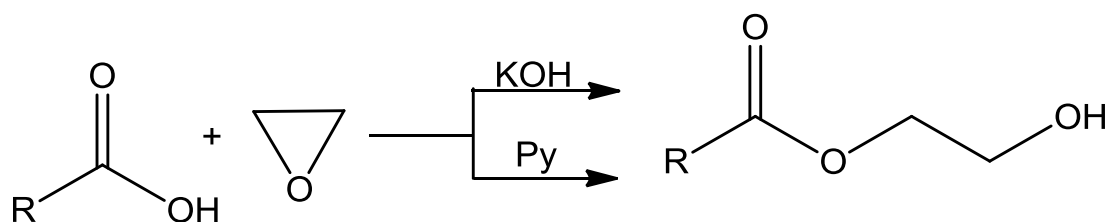
Интересно, что каталитическая активность (n -C₃H₇)₄NBr в реакции фенолов с ЭХГ уменьшается при повышении электроноакцепторных свойств заместителя в феноле, т.е. при увеличении их кислотных свойств. Вместе с тем в случае ацидолиза подобная зависимость (см. табл. 2.13) имеет V-образный характер с минимальной каталитической константой скорости для уксусной кислоты.

2.2 Влияние структурных факторов на закономерности раскрытия оксиранового цикла

2.2.1 Ацидолиз оксиранов

Влияние строения карбоновых кислот на их реакционную способность при взаимодействии с эпокисоединениями представляется возможным рассмотреть для серии как алифатических, так и ароматических кислот. Так, исследования ацидолиза окиси этилена в присутствии KOH (табл.2.11, I) [72] и в присутствии пиридина (табл. 2.11, II) [73] в среде нитробензола (схема 2.11) в избытке карбоновых кислот указывают на увеличение скорости реакции при возрастании кислотных свойств реагента.

Схема 2.11



Обращает на себя внимание более высокая реакционная способность алифатических карбоновых кислот по сравнению с ароматическими, за исключением уксусной. Обработка данных табл. 2.11 по уравнениям Тафта (2.4) для алифатических карбоновых кислот [74, 75] и Гаммета (2.5) для ароматических карбоновых кислот [22, 76]:

$$\lg(k_x/k_0) = \rho^* \sigma^* \quad (2.4)$$

$$\lg(k_x/k_0) = \rho \sigma \quad (2.5)$$

дает следующие результаты:

производные уксусной кислоты (табл. 2.11, I)

$$\lg k_x = (-2,39 \pm 0,04) + (1,09 \pm 0,05) \sigma^* \quad (2.6)$$

$$\{r = 0,997; SD = 0,058\}$$

производные бензойной кислоты (табл. 2.11, I)

$$\lg k_k = (-2,29 \pm 0,09) + (0,54 \pm 0,18)\sigma \quad (2.7)$$

$$\{r = 0,951; SD = 0,097\}$$

производные бензойной кислоты (табл. 2.11, II)

$$\lg k_k = (-3,46 \pm 0,01) + (0,61 \pm 0,01)\sigma \quad (2.8)$$

$$\{r = 0,999; SD = 0,007\}$$

Таблица 2.11

Каталитические константы скорости реакции окиси этилена
(I: 0,2÷0,3 моль/л; II: 0,685 моль/л) с карбоновыми кислотами
(I: 0,8÷1,5 моль/л; II: 0,517 моль/л) в присутствии гидроксида калия
(I: 0,02÷0,1 моль/л) и пиридина (II: 0,026÷0,140 моль/л)
в среде нитробензола при 393 К (I [72]) и 358 К (II [49])

Кислота	pK_a	$k_k \cdot 10^2, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с (I)}$	$k_k \cdot 10^4, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с (II)}$
уксусная	4,75	0,418	—
фенилуксусная	4,31	0,665	—
бензойная	4,21	0,471	0,35
<i>n</i> -хлорбензойная	3,99	—	0,47
<i>m</i> -бромбензойная	3,81	1,00	0,59
<i>m</i> -нитробензойная	3,45	—	0,92
<i>n</i> -нитробензойная	3,43	1,23	1,01
йодуксусная	3,13	4,12	—
салициловая	2,98	2,73	—
хлоруксусная	2,81	5,08	—
фторуксусная	2,66	6,27	—

Значения ρ в уравнениях (2.7) и (2.8), когда катализ осуществляется гидроксидом калия и пиридином, соответственно, отличаются друг от друга в пределах ошибки, что указывает на низкую чувствительность реакции к природе основания. В случае ароматических кислот реакционная серия имеет более низкую

чувствительность к структуре нуклеофильного реагента, чем в случае алифатических кислот. Обработка данных табл. 2.11 по корреляционному уравнению Бренстеда [22, 77, 78]:

$$\lg k = \lg G \mp \alpha(\beta) pK_a \quad (2.9)$$

дает прямолинейные зависимости, как для ароматических, так и для алифатических карбоновых кислот и позволяет оценить константы α (β), характеризующие чувствительность реакционной серии к изменению кислотности реагента (или сопряженной ему кислоты) в реакции окиси этилена с различными карбоновыми кислотами (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Константы α из уравнения (2.9) для реакции окиси этилена с алифатическими (см. табл. 2.11, I) и ароматическими (см. табл. 2.11, II) карбоновыми кислотами

Кислоты	Катализатор	α
алифатические [72]	КОН	–0,58
ароматические [72]	КОН	–0,60
ароматические [49]	пиридин	–0,58

Полученные значения практически одинаковы для исследуемой реакции как с алифатическими, так и с ароматическими карбоновыми кислотами в присутствии неорганических и органических оснований, что позволяет сделать суждения об идентичности поведения указанных реагентов и катализаторов в реакции ацидолиза оксиранов в условиях избытка реагента.

Для оценки влияния структуры кислотного реагента на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина в условиях избытка оксирана были выбраны производные уксусной кислоты с диапазоном pK_a от 2,47 (циануксусная кислота) до 5,03 (триметилуксусная кислота) в присутствии катализатора — бромид тетраэтиламмония — в интервале температур 30÷60°C (табл. 2.13) [26].

Таблица 2.13

Наблюдаемые константы скорости реакции
 ЭХГ($s = 12,36 \div 12,52$ моль/л)
 с карбоновыми кислотами ($a = 0,170 \div 0,205$ моль/л)
 в присутствии бромидов тетраэтиламмония ($b = 0,005$ моль/л)
 при 333 К [26]

R в RCOOH	σ^*	$pK_a^{H_2O}$ [77, 78]	$k_n \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-0,300	5,03	$5,15 \pm 0,09$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$	-0,200	4,96	$1,63 \pm 0,14$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	-0,190	4,85	$2,45 \pm 0,01$
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	-0,115	4,82	$1,93 \pm 0,04$
C_2H_5	-0,100	4,87	$1,64 \pm 0,02$
CH_3	0	4,75	$1,21 \pm 0,04$
PhCH_2	0,215	4,31	$1,49 \pm 0,03$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	0,650	3,55	$1,90 \pm 0,02$
PhOCH_2	0,850	3,17	$1,33 \pm 0,02$
ClCH_2	1,05	2,92	$1,32 \pm 0,03$
NCCH_2	1,30	2,47	$1,86 \pm 0,03$

Сопоставление наблюдаемых констант скорости с параметрами Тафта σ^* по уравнению (2.4) дает график с двумя явно выраженными участками (рис. 2.13): прямолинейный – для кислот с электронодонорными заместителями ($\sigma^* = -0,300 \div 0$; без нонановой кислоты $r = 0,982$, с нонановой кислотой $r = 0,870$) и нелинейный – для кислот с электроноакцепторными заместителями ($\sigma^* = 0 \div 1,30$; $r = 0,426$).

Для прямолинейного участка скорость реакции падает с увеличением кислотных свойств ОН-реагента:

$$\lg k_n = (-5,95 \pm 0,04) + (-2,09 \pm 0,22)\sigma^* \quad (2.10)$$

{ $r = 0,982$; $N = 5$; $SD = 0,052$ } (без нонановой кислоты)

$$\lg k_n = (-5,96 \pm 0,09) + (-1,83 \pm 0,52)\sigma^* \quad (2.11)$$

{ $r = 0,870$; $N = 6$; $SD = 0,119$ } (с нонановой кислотой)

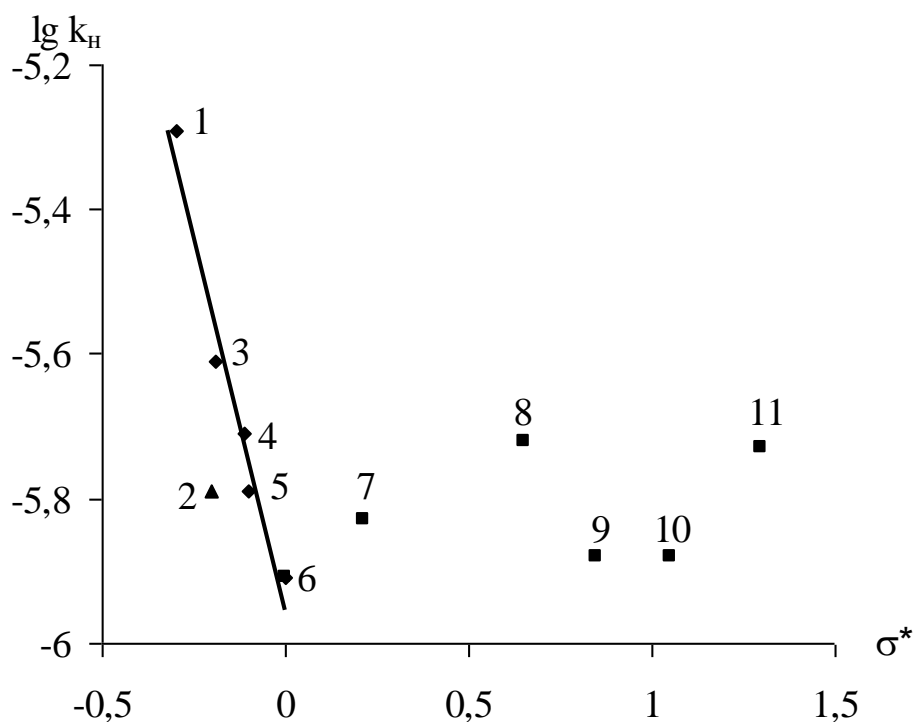


Рис. 2.13. Зависимость $\lg k_H$ от σ^* в реакции RCOOH с ЭХГ в присутствии бромиды тетраэтиламмония при 333 К, где R: 1 – $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 2 – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$, 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 4 – $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 5 – C_2H_5 , 6 – CH_3 , 7 – PhCH_2 , 8 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$, 9 – PhOCH_2 , 10 – ClCH_2 , 11 – NCCH_2 [26].

Отрицательный знак величины ρ^* указывает, что увеличение эффективного отрицательного заряда на кислороде карбоксильной группы приводит к повышению скорости ацидолиза эпихлоргидрина. В рамках механизма нуклеофильного замещения (S_N) отрицательное значение ρ указывает на преобладание в переходном состоянии разрыва связи между углеродом и кислородом в оксирановом цикле над образованием новой связи C–O. В случае кислот с электроноакцепторными заместителями подобной прямолинейной зависимости не получено ($r = 0,426$). При этом скорость реакции незначительно увеличивается с ростом σ^* : соотношение k_R/k_H (что такое R) (соответственно наблюдаемые константы скорости реакции кислот RCOOH и CH_3COOH с ЭХГ) колеблется от 1,09 до 1,57, в то время, как $pK_a^{\text{H}_2\text{O}}$ этих кислот изменяются более, чем на два порядка.

Известно, что реакционная способность карбоновых кислот может зависеть от индукционной (σ^*) и стерической (E_s^0) характеристик заместителя [3, 79, 80]. Для количественного учета влияния заместителей в монокарбоновых алифатических кислотах на скорость процесса целесообразно использовать основанное на принципе полилинейности модифицированное двухпараметровое уравнение Тафта (2.12), учитывающее совместное влияние характеристик заместителя σ^* и E_s^0 [3, 79, 80]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* - \delta E_s^0 + \alpha \sigma^* E_s^0 \quad (2.12)$$

Учет стерического влияния заместителя в кислотах, проведенный по уравнению [76]: $\lg k = \lg k_0 - \delta E_s^0$ (2.13) дает лучшие результаты в случае отдельного рассмотрения кислот 1, 3–6 и 6–11: соответственно $\delta = 3,49$ и $4,22$. При использовании двухпараметрового уравнения (2.12), учитывающего совместное влияние характеристик заместителя σ^* и E_s^0 [76] получена удовлетворительная корреляция ($r = 0,969$):

при катализе бромидом тетраэтиламмония для всех кислот 1–11 (без учета нонановой кислоты, т.к. для нее параметр E_s^0 в литературе отсутствует):

$$\begin{aligned} \lg k_n = & (-5,89 \pm 0,03) + (-0,14 \pm 0,08) \sigma^* - (0,26 \pm 0,03) E_s^0 + \\ & + (0,01 \pm 0,07) \sigma^* E_s^0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\{r = 0,969; N = 10; SD = 0,054\}$$

Из полученного уравнения (2.14) видно, что значимыми являются параметры ρ^* и δ , параметр α – незначимый, вероятность такой корреляции $P > 99,9\%$. Это дает возможность пренебречь перекрестным членом, а уравнение (2.12) преобразовать [77]:

$$\lg k + \delta E_s^0 = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* \quad (2.15)$$

Обработка экспериментальных данных по уравнению (2.15) дает прямолинейную зависимость в координатах $\lg k + \delta E_s^0$ от σ^* (рис. 2.14):

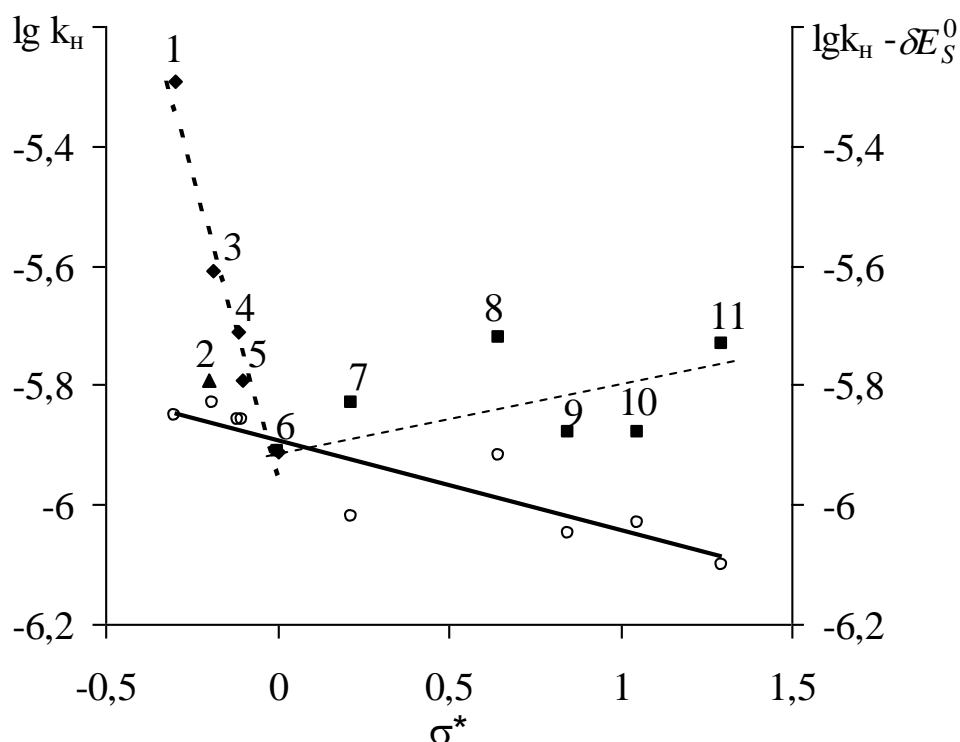


Рис. 2.14. Зависимость $lg k_H(\blacksquare)$ и $lg k_H + \Delta E_S^0$ (○) от параметра Тафта (σ^*) для R в реакции RCOOH с ЭХГ в присутствии бромида тетраэтиламмония при 333 К, где R: 1 – $(CH_3)_3C$, 2 – $CH_3-(CH_2)_7$, 3 – $(CH_3)_2CH$, 4 – $n-C_3H_7$, 5 – C_2H_5 , 6 – CH_3 , 7 – $PhCH_2$, 8 – $C_2H_5OCH_2$, 9 – $PhOCH_2$, 10 – $ClCH_2$, 11 – $NCCCH_2$ [26].

которая описывается уравнением (2.16).

$$lg k_H + \Delta E_S^0 = (-5,89 \pm 0,02) + (-0,15 \pm 0,03)\sigma^* \quad (2.16)$$

$$\{r = 0,895; N = 10; SD = 0,275\}$$

В данном случае, несмотря на недостаточно высокий коэффициент корреляции, уместно говорить о единой зависимости для всех кислот.

Таким образом, реакционная способность карбоновых кислот в реакции (схема 2.1) слабо зависит как от индукционных, так и от стерических характеристик заместителя в кислоте. При этом, чувствительность реакции к стерическим параметрам выше, чем к индукционным, а низкие величины постоянных ρ^* и δ указывают на то, что переходное состояние реагентоподобное.

Как уже отмечалось ранее, увеличение эффективного заряда на кислороде карбоксильной группы приводит к повышению ско-

рости ацидолиза эпихлоргидрина, поэтому отрицательный знак величины ρ^* (уравнение 2.15) свидетельствует о том, что реакционная способность карбоновых кислот в большей степени определяется их нуклеофильностью (нейтральных молекул или карбоксилат анионов), чем кислотными свойствами.

Подобная рис. 2.13 зависимость наблюдается (рис. 2.15) при сопоставлении данных табл. 2.13 по уравнению Бренстеда (2.9):

Для карбоновых кислот с электронодонорными заместителями:

$$\lg k_n = (-16,0 \pm 2,3) - (-2,15 \pm 0,48) pK_a^{H_2O} \quad (2.17)$$

{ $r = 0,932$; $N = 10$; $SD = 0,098$ } (без нонановой кислоты)

$$\lg k_n = (-13,5 \pm 3,6) - (-1,60 \pm 0,73) pK_a^{H_2O} \quad (2.18)$$

{ $r = 0,739$; $N = 11$; $SD = 0,163$ } (с нонановой кислоты)

Для карбоновых кислот с электроноакцепторными заместителями ($r = 0,434$).

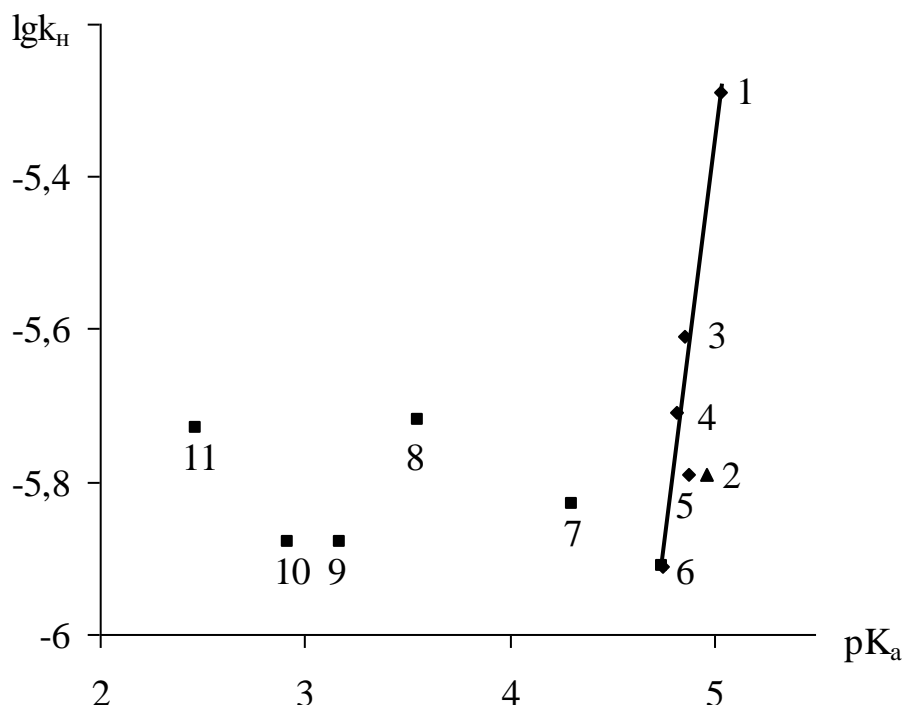


Рис. 2.15. Зависимость $\lg k_n$ от $pK_a^{H_2O}$ в реакции $RCOOH$ с ЭХГ в присутствии бромида тетраэтиламмония при 333 К: 1 – $(CH_3)_3C$, 2 – $CH_3-(CH_2)_7$, 3 – $(CH_3)_2CH$, 4 – $n-C_3H_7$, 5 – C_2H_5 , 6 – CH_3 , 7 – $PhCH_2$, 8 – $C_2H_5OCH_2$, 9 – $PhOCH_2$, 10 – $ClCH_2$, 11 – $NCCH_2$ [26].

Коэффициент α указывает на высокую чувствительность исследуемой реакции (рис. 2.15) к структуре кислот 1–6 с электронодонорными заместителями (уравнения (2.17) и (2.18)) и низкую чувствительность к структуре кислот 6–11 с электроноакцепторными заместителями ($\alpha = -0,041$). Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее стерически затрудненная триметилуксусная кислота является самой реакционноспособной. Рассмотренное влияние структуры карбоновых кислот на скорость ацидолиза ЭХГ вполне может быть связано с равновесием $2\text{RCOOH} \rightleftharpoons (\text{RCOOH})_2$, когда с ростом силы кислоты и повышением стерических препятствий у реакционного центра уменьшается ее способность к димеризации [10]. С учетом этого факта можно объяснить изменение реакционной способности нонановой кислоты (рис. 2.13 и 2.15) в сравнении с другими производными уксусной кислоты с электронодонорными заместителями. Так, нонановая кислота имеет $pK_a^{H_2O} = 4,96$, близкое к триметилуксусной кислоте ($pK_a^{H_2O} = 5,03$) и существенно меньшие стерические препятствия у реакционного центра по сравнению с триметилуксусной. Соответственно для нонановой кислоты следует ожидать значительно большую димеризацию, чем у стерически затрудненной триметилуксусной кислоты. Вероятно, поэтому нонановая кислота имеет такую же реакционную способность, как производные уксусной кислоты с электроноакцепторными заместителями. Этот факт позволяет считать, что в данной серии карбоновая кислота реагирует в мономерной форме.

Аналогичная оценка влияния структуры кислотного реагента на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина в условиях избытка оксирана для серии производных уксусной кислоты с диапазоном pK_a от 3,17 (феноксиуксусная кислота) до 5,03 (триметилуксусная кислота) была проведена и в присутствии третичного амина – N,N-диметиланилина при 60 °C (табл. 2.14) [26].

Таблица 2.14

Наблюдаемые константы скорости реакции
 ЭХГ ($s = 12,36 \div 12,52$ моль/л)
 с карбоновыми кислотами ($a = 0,170 \div 0,205$ моль/л)
 в присутствии N,N-диметиланилина ($b = 0,005$ моль/л)
 при 333 К [26]

R в RCOOH	σ^*	$pK_a^{H_2O}$	$k_H \cdot 10^7, c^{-1}$
$(CH_3)_3C$	-0,300	5,03	$8,82 \pm 0,20$
$CH_3-(CH_2)_7$	-0,200	4,96	$4,80 \pm 0,12$
$(CH_3)_2CH$	-0,190	4,85	$6,40 \pm 0,03$
C_2H_5	-0,100	4,87	$5,63 \pm 0,14$
CH_3	0	4,75	$4,20 \pm 0,11$
$PhCH_2$	0,215	4,31	$5,71 \pm 0,10$
$C_2H_5OCH_2$	0,650	3,55	$6,03 \pm 0,05$
$PhOCH_2$	0,850	3,17	$8,08 \pm 0,05$

Как и в случае катализа бромидом тетраэтиламмония, сопоставление наблюдаемых констант скорости производных уксусной кислоты с параметрами Тафта σ^* (рис. 2.16) дает V-образный график с двумя участками: один – для кислот с электронодонорными заместителями ($\sigma^* = -0,300 \div 0$):

$$\lg k_H = (-6,37 \pm 0,02) + (-1,06 \pm 0,08)\sigma^* \quad (2.19)$$

{ $r = 0,994$; $N = 4$; $SD = 0,019$ } (без нонановой кислоты)

$$\lg k_H = (-6,39 \pm 0,06) + (-0,94 \pm 0,34)\sigma^* \quad (2.20)$$

{ $r = 0,850$; $N = 5$; $SD = 0,078$ } (с нонановой кислотой)

другой – для кислот с электроноакцепторными заместителями ($\sigma^* = 0 \div 0,850$):

$$\lg k_H = (-6,35 \pm 0,05) + (-0,28 \pm 0,08)\sigma^* \quad (2.21)$$

{ $r = 0,919$; $N = 4$; $SD = 0,057$ }

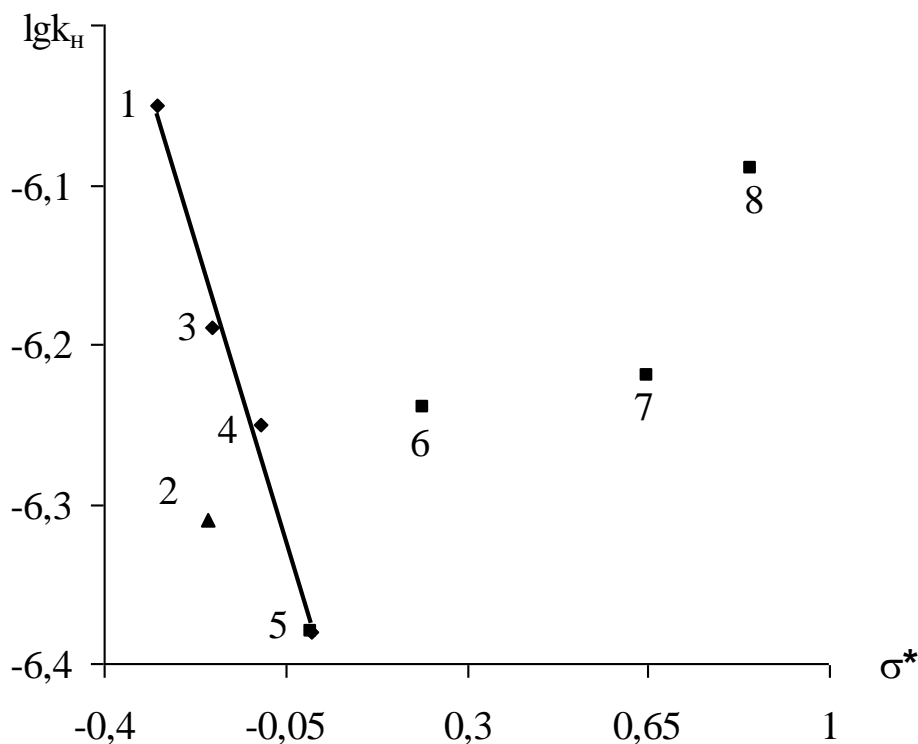


Рис. 2.16. Зависимость $\lg k_H$ от σ^* в реакции RCOOH с ЭХГ в присутствии N,N-диметиланилина при 333 К: 1 – $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 2 – $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$, 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 4 – C_2H_5 , 5 – CH_3 , 6 – PhCH_2 , 7 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$, 8 – PhOCH_2 [26].

Как и в случае бромиды тетраэтиламмония, учет только индукционного влияния заместителя в кислотах дает лучшие результаты в случае отдельного рассмотрения кислот 1, 3–5 и 5–8: соответственно $\delta = 6,63$ и $2,32$. С использованием двухпараметрового корреляционного уравнения (2.12) для всех кислот (1–8) получено уравнение (2.22):

$$\lg k_H = (-6,33 \pm 0,06) + (-0,09 \pm 0,36)\sigma^* - (0,15 \pm 0,11)E_S^0 + (0,004 \pm 0,459)\sigma^* E_S^0 \quad (2.22)$$

$$\{r = 0,885; N = 7; SD = 0,071\}$$

(без учета нонановой кислоты, т.к. для нее, как уже отмечалось, параметр E_S^0 в литературе отсутствует).

Обработка данных по уравнению (2.15) позволила получить корреляционную зависимость, показывающую, как и в случае уравнения (2.23), низкую чувствительность реакционной серии к

параметрам заместителя в карбоновых кислотах при катализе низкосновым третичным амином – N,N-диметиланилином:

$$\lg k_n + \delta E_s^0 = (-6,33 \pm 0,02) + (-0,09 \pm 0,05)\sigma^* \quad (2.23)$$

$$\{r = 0,639; N = 7; SD = 0,054\}$$

Однако использование в аналогичной реакционной серии высокоосновного третичного амина – триэтиламина (см. табл. 2.15) повышает в значительной мере чувствительность реакции к структуре реагента:

при катализе триэтиламином для кислот 1–5 из табл. 2.15

$$\lg k_n = (-3,26 \pm 0,08) + (-6,9 \pm 2,1)\sigma^* - (2,0 \pm 0,3)E_s^0 + (20 \pm 6)\sigma^* E_s^0 \quad (2.24)$$

$$\{r = 0,988; N = 5; SD = 0,08329\}$$

Из полученного уравнения видно, что значимыми являются параметры ρ^* , δ и α . Таким образом, реакционная способность карбоновых кислот в реакции с эпихлоргидрином в присутствии триэтиламина зависит как от индукционных, так и от стерических характеристик заместителя в кислоте, причем влияние этих факторов не является аддитивным. Отрицательные знаки величин ρ^* и δ указывают на то, что увеличение эффективного отрицательного заряда на кислороде карбоксильной группы, приводящее к росту нуклеофильности карбоксильной группы, и увеличение стерических препятствий повышают скорость ацидолиза эпихлоргидрина.

Сопоставление кислотных свойств карбоновых кислот и их реакционной способности в реакции с ЭХГ в присутствии третичного амина – N,N-диметиланилина (табл. 2.14, уравнение (2.9)) показывает более низкую чувствительность к величине pK_a , чем при катализе галогенидом тетраалкиламмония (ср. уравнения (2.17), (2.25)):

для карбоновых кислот с электронодонорными заместителями:

$$\lg k_n = (-11,8 \pm 1,1) - (-1,14 \pm 0,23)pK_a^{H_2O} \quad (2.25)$$

$\{r = 0,961; N = 4; SD = 0,047\}$ (без нонановой кислоты)

$$\lg k_n = (-10,4 \pm 2,3) - (-0,86 \pm 0,46) pK_a^{H_2O} \quad (2.26)$$

{ $r = 0,731$; $N = 5$; $SD = 0,099$ } (с нонановой кислотой)

для карбоновых кислот с электроноакцепторными заместителями:

$$\lg k_n = (-5,63 \pm 0,17) - (0,15 \pm 0,04) pK_a^{H_2O} \quad (2.27)$$

{ $r = 0,929$; $N = 4$; $SD = 0,054$ }

Таким образом, для реакционных серий с участием как галогенида тетраалкиламмония, так и третичного амина наблюдаются сходные закономерности. Заместители и электронодонорной, и электроноакцепторной природы повышают реакционную способность алифатических монокарбоновых кислот в реакции с ЭХГ. Объяснение этого факта является одним из ключевых моментов для понимания механизма реакции.

При обсуждении количественных закономерностей раскрытия оксиранового цикла актуальным является изучение влияния перекрестно варьируемых факторов (структура и температура) на скорость процесса [81–83].

Так, при увеличении температуры в интервале $60 \div 90$ °C наблюдаемые константы скорости реакции каталитического ацидолиза эпихлоргидрина (табл. 2.15) возрастают.

Таблица 2.15

Наблюдаемые константы скорости реакции карбоновых кислот $RCOOH$ ($a \approx 0,200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s \approx 12,5$ моль/л) в присутствии триэтиламина ($b = 0,00233$ моль/л), $60 \div 90$ °C [28]

R в RCOOH	$T, ^\circ C$	$k_n \cdot 10^6, c^{-1}$	R в RCOOH	$T, ^\circ C$	$k_n \cdot 10^6, c^{-1}$
1	2	3	4	5	6
(CH ₃) ₂ CH (1)	80	$4,46 \pm 0,45$	CH ₃ (4)	80	$2,22 \pm 0,09$
	70	$1,69 \pm 0,03$		70	$1,364 \pm 0,005$
	60	$0,899 \pm 0,024$		60	$0,538 \pm 0,014$
	50	$0,243 \pm 0,012$		50	$0,263 \pm 0,020$

1	2	3	4	5	6
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ (2)	80	4,09 ± 0,12	C ₆ H ₅ OCH ₂ (5)	80	3,26 ± 0,06
	70	3,08 ± 0,02		70	1,43 ± 0,02
	60	2,11 ± 0,03		60	0,733 ± 0,016
	50	1,28 ± 0,01		50	0,460 ± 0,017
<i>n</i> -C ₃ H ₇ (3)	80	4,98 ± 0,02	CH ₃ OCH ₂ (6)	80	3,09 ± 0,08
	70	2,94 ± 0,08		70	0,990 ± 0,026
	60	1,58 ± 0,01		60	0,541 ± 0,006
	50	0,836 ± 0,013		50	0,370 ± 0,005

Для получения количественных параметров влияния температуры на скорость каталитического ацидолиза оксиранов по данным табл. 2.15 с учетом уравнения $\lg(k_{\kappa}/T) = A + B_T(1000/T)$ (2.28) построены зависимости в координатах Эйринга $\lg(k_{\kappa}/T)$ от $1000/T$ (рис. 2.17).

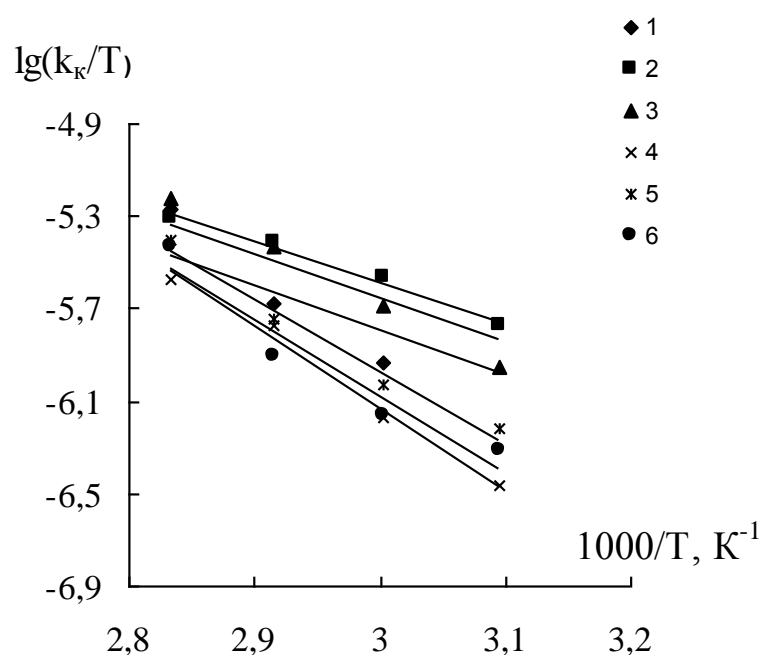


Рис. 2.17. Зависимость $\lg(k_{\kappa}/T)$ от $1000/T$ для реакции карбоновых кислот RCOOH ($a \approx 0,200$ моль/л) с эпихлоргидрином ($s \approx 12,5$ моль/л) в присутствии триэтиламина ($b = 0,00233$ моль/л), $50 \div 80$ °C: 1 – (CH₃)₂CH, 2 – *n*-C₅H₁₁, 3 – *n*-C₃H₇, 4 – CH₃, 5 – C₆H₅OCH₂, 6 – CH₃OCH₂ [28].

Наблюдаемые температурные зависимости в координатах Эйринга в пределах исследуемой реакционной серии монокарбоновых алифатических кислот имеют вид прямых, что свидетельствует о неизменности механизма в изучаемом интервале температур.

Рассчитанные по уравнениям $A = \lg(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/2,3R$ (2.29), $B_T = -\Delta H^\ddagger/2,3R$ (2.30), значения энтальпии ΔH^\ddagger , энтропии ΔS^\ddagger активации и энергии Гиббса ΔG^\ddagger , приведены в табл. 2.16.

Анализ значений энтропии и энтальпии активации показывает, что активационные параметры реакции ацидолиза оксиранов сопоставимы по своей величине как $Ad\ 2$, так и $S_N\ 2$ процессам [79]:

Таблица 2.16

Значения коэффициентов уравнения (2.28) и активационные параметры реакции карбоновых кислот $RCOOH$ с эпихлоргидрином в присутствии триэтиламина [28]

R в RCOOH	A	$-B_T$	ΔH^\ddagger , кДж/ моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/ моль·К	ΔG_{353}^\ddagger , кДж/ моль	r	SD
$(CH_3)_2CH$	$7,5 \pm 1,2$	$4,5 \pm 0,4$	86 ± 8	55 ± 22	105 ± 22	0,992	0,078
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	$-0,3 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,5$	34 ± 9	202 ± 8	106 ± 12	0,994	0,027
<i>n</i> -C ₃ H ₇	$2,7 \pm 0,2$	$2,80 \pm 0,05$	54 ± 1	145 ± 3	105 ± 2	0,999	0,010
CH ₃	$4,4 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,3$	67 ± 5	112 ± 15	107 ± 11	0,994	0,053
C ₆ H ₅ OCH ₂	$3,3 \pm 1,0$	$3,1 \pm 0,3$	59 ± 7	135 ± 19	106 ± 13	0,988	0,067
CH ₃ OCH ₂	$3,7 \pm 2,0$	$3,3 \pm 0,7$	63 ± 13	125 ± 37	107 ± 26	0,962	0,130

$Ad\ 2: \Delta S^\ddagger \sim -70 \div -150$ Дж/моль·К

$S_N\ 2: \Delta H^\ddagger \sim 48 \div 72$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger \sim -100 \div -176$ Дж/моль·К

Природа заместителя оказывает существенное влияние на энтальпию и энтропию активации реакции, которые снижаются в следующем ряду кислот: $(CH_3)_2CH$ (1) > CH₃ (4) > CH₃OCH₂ (6) > C₆H₅OCH₂ (5) > *n*-C₃H₇ (3) > *n*-C₅H₁₁ (2). Между изменением параметров ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger под влиянием заместителей R в кислотах наблюдается линейная зависимость (компенсационный эффект), что

указывает на наличие изокINETической температуры и позволяет оценить ее:

$$\Delta H^\ddagger = (106 \pm 2) \cdot 10^3 + (352 \pm 11) \Delta S^\ddagger \quad (2.31)$$

$$\{r = 0,998; N = 6; SD = 388\}$$

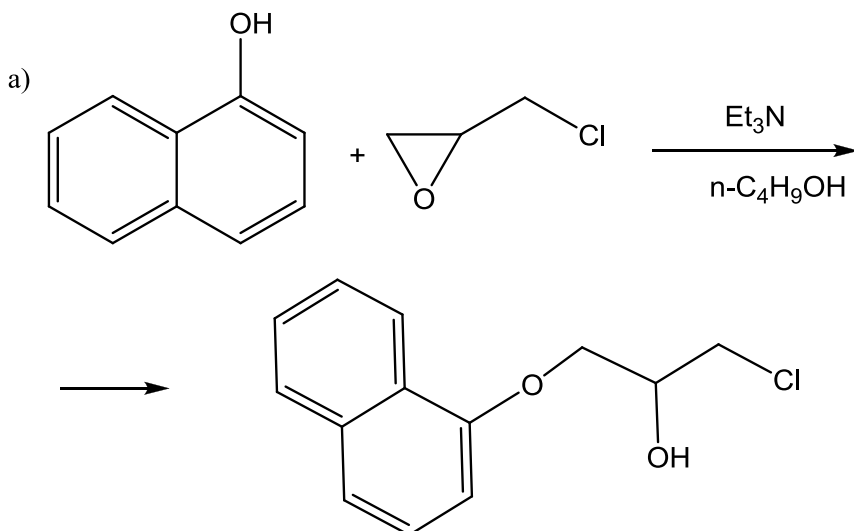
Найденное значение изокINETической температуры (352 ± 11) К близко к значению (380 ± 30) К, рассчитанному для каталитического ацидолиза фенилглицидилового эфира уксусной кислотой [84].

2.2.2 Фенолиз оксиранов

В литературе имеется небольшое число экспериментальных данных по количественному влиянию заместителей в бензольном ядре на реакционную способность фенолов при взаимодействии с оксиранами [1, 44, 56].

Так, изучение реакции α - и β -нафтолов с ЭХГ [44, 85] в присутствии раствора триэтиламина в бутаноле показывает, что при одинаковых условиях проведения синтеза константы скорости увеличиваются при переходе от более кислого β -нафтола ($pK_a = 9,63$; $k = 3,07 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) к менее кислому α -нафтолу ($pK_a = 9,85$; $k = 6,90 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) (схема 2.12). Аналогичная зависимость получена при исследовании реакций замещенных фенолов с ФГЭ (схема 2.13) (табл. 2.17) [56].

Схема 2.12



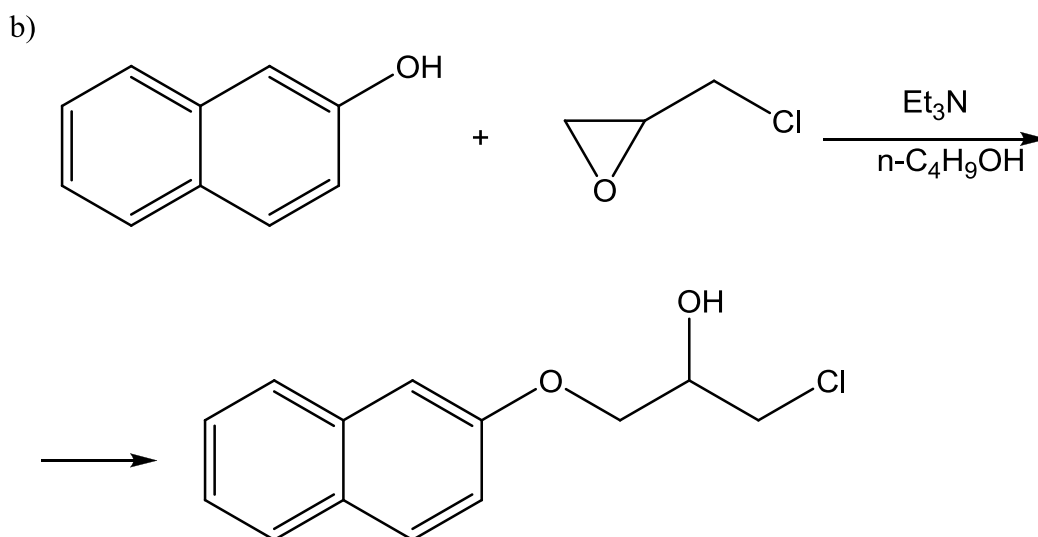


Схема 2.13

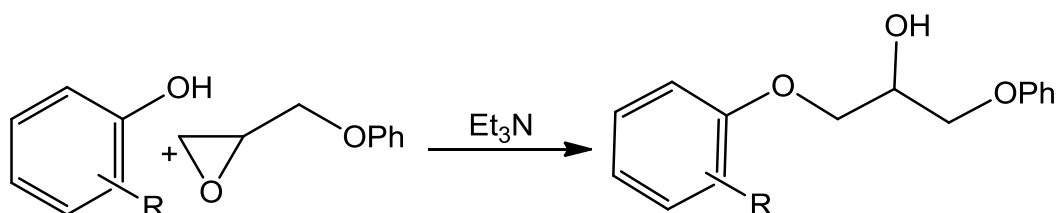


Таблица 2.17

Кинетические данные реакции ФГЭ ($s = 0,25 \div 0,30$ моль/л) с фенолами ($a = 1,00$ моль/л) в присутствии триэтиламина ($b = 0,05$ моль/л), 80°C , [56]

R в RPhOH	pK_a [86]	k , л/моль·с	σ [86]
4- CH_3	10,26	6,50	-0,17
3- CH_3	10,09	6,05	-0,07
H	10,00	6,35	0
4-Cl	9,38	6,75	0,23
3- NO_2	8,40	7,00	0,71
4- NO_2	7,15	4,80	0,82
2,4-(NO_2) ₂	4,11	0,18	1,73

Варьирование структуры фенолов за счет введения как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей показывает, что нет однозначной зависимости констант скорости от кислотности фенолов (pK_a) или характеристики σ заместителей в фенолах. "Кислые" фенолы, такие как 4-нитро- ($pK_a = 7,15$) и 2,4-

динитро- ($pK_a = 4,11$) фенолы, менее реакционноспособны при взаимодействии с ФГЭ. Фенолы с $pK_a > 8$ имеют иной характер изменения скорости реакции. Так, в ряду $3\text{-CH}_3 < \text{H} < 4\text{-Cl} < 3\text{-NO}_2$ -фенолов константы скорости увеличиваются с повышением их кислотности. Вместе с тем, 4-метилфенол, с наибольшим pK_a , не вписывается в данный ряд, проявляя более высокую, чем ожидалось, реакционную способность.

Более четкие, хотя неоднозначные, закономерности получены в аналогичной реакции фенолов с ЭХГ, когда их концентрации равны, в хлорбензоле (табл. 2.18) [7].

Таблица 2.18

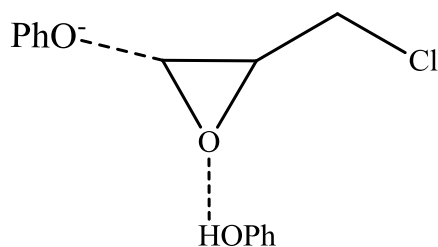
Константы скорости реакции ЭХГ (s) с фенолами (a)
в хлорбензоле, когда $s = a$, при 80°C [7]

R в RPhOH	pK_a [86]	$k \times 10^2$, л/моль·с	σ [86]
4-CH ₃	10,26	0,70±0,01	-0,17
4-OCH ₃	10,21	0,48±0,02	-0,27
3-CH ₃	10,09	0,96±0,03	-0,07
H	10,00	1,14±0,06	0
2-Br	8,44	0,80±0,04	0,21
4-Cl	9,38	0,85±0,03	0,27
3-Cl	9,02	0,75±0,02	0,37

Повышение как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств заместителя в феноле приводит к понижению их реакционной способности. Такое влияние заместителей объясняется [7] наличием двух реакционных центров в феноле, который, реагируя с ЭХГ, образует комплекс (схема 2.14), где существенную роль играет не только нуклеофильность аниона, но и протонодонорная способность фенола. Совместное влияние протонодонорного и нуклеофильного реагентов, с разных сторон поляризующих С–О связь оксианового кольца, приводит к раскрытию последнего. Для фенолов, содержащих электронодонорные заместители, образование феноксиданиона затруднено, что

накладывает ограничения на возможный ряд фенолов, реагирующих с образованием комплекса.

Схема 2.14



Так как порядок реакции по фенолу зависит от характеристики заместителя в нем (табл. 2.10), то целостную картину влияния катализатора на скорость фенолиза ЭХГ нельзя составить на основании сравнения констант скорости, так как размерность их зависит от общего порядка реакции. Для сопоставления реакционной способности фенолов, имеющих разные порядки реакции, можно использовать параметр $1/t$, где t – время прохождения реакции на определенную, но небольшую глубину, когда порядки трудно различимы [34]. В качестве оптимального выбран участок кинетической кривой – 25 % (табл. 2.19).

Таблица 2.19

Значение $1/t_{25\%}$ для фенолов в реакции с ЭХГ
в присутствии $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ при 80 °С [34]

R в RPhOH	b , моль/л			
	0,001	0,0025	0,00375	0,005
	$1/t_{25\%} \times 10^4$			
3-CH ₃	1,45	6,67	11,1	16,6
H	2,22	5,55	6,67	11,9
4-Cl	1,85	4,39	6,66	11,1
3-Cl	1,39	3,33	5,56	6,67
3-NO ₂	0,694	1,96	2,98	3,33
4-NO ₂	0,505	0,901	1,43	1,85
3,5-(NO ₂) ₂	0,192	0,483	0,926	1,16

Обработка по методу наименьших квадратов данных табл. 2.19 в координатах $1/t_{25\%}$ от концентрации катализатора позволяет рассчитать параметр чувствительности реакции (d) к изменению

концентрации катализатора (табл. 2.20), т.е. величину пропорциональную каталитической константе скорости реакции [34].

Таблица 2.20

Значение чувствительности (d) реакционной серии (схема 2.7)
к изменению концентрации катализатора (b)
в соответствии с корреляционным уравнением: $1/t_{25\%} = c + db$ [34]

R в RPhOH	d	r
3-CH ₃	$0,376 \pm 0,015$	0,998
H	$0,227 \pm 0,042$	0,966
4-Cl	$0,225 \pm 0,031$	0,982
3-Cl	$0,137 \pm 0,011$	0,994
3-NO ₂	$0,068 \pm 0,009$	0,981
4-NO ₂	$0,034 \pm 0,001$	0,996
3,5-(NO ₂) ₂	$0,025 \pm 0,002$	0,992

Значения параметра d , свидетельствующие о невысокой чувствительности изучаемого процесса к изменению концентрации катализатора, сопоставлены с характеристиками заместителей (σ) в феноле (табл. 2.21, рис. 2.18):

$$\lg d = (-0,56 \pm 0,04) + (-0,74 \pm 0,05)\sigma \quad (2.32)$$

$$\{r = 0,988\}$$

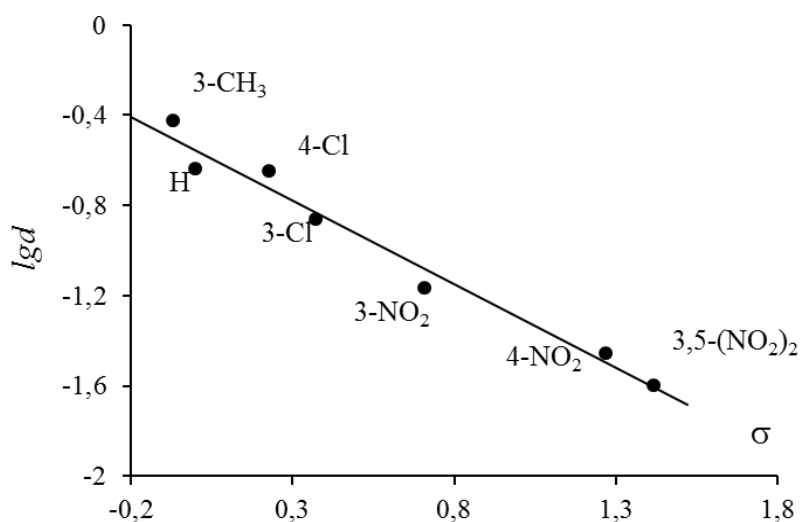


Рис. 2.18. Зависимость $\lg d$ от σ в реакции RPhOH с ЭХГ в присутствии $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ при 80 °С [34]. подписать абсциссу

Таблица 2.21

Величины pK_a , lgk_k , lgd фенолов в реакции с ЭХГ при 80 °С [34]

R в RPhOH	σ [35]	pK_a				$-lgk_k$	$-lgd$
		H ₂ O [35]	ДМСО [34]	ЭХГ [34]	ДМСО [36]		
3-CH ₃	-0,07	10,09	14,1	13,1	13,6	2,15	0,425
H	0	10,0	14,0	13,0	13,7	2,26	0,640
4-Cl	0,227	9,38	13,3	12,3	12,7	2,36	0,648
3-Cl	0,373	9,02	12,4	12,1	—	2,50	0,865
3-NO ₂	0,71	8,40	11,7	10,7	—	3,63	1,17
4-NO ₂	1,27	7,15	10,4	10,1	—	3,94	1,46
3,5-(NO ₂) ₂	1,42	—	10,2	8,87	—	4,13	1,60

Отрицательный знак величины ρ – чувствительности реакционной серии к параметру σ – указывает на повышение скорости реакции с возрастанием отрицательного заряда на реакционном центре фенола, а также о преобладании разрыва связи между углеродом и кислородом в оксирановом цикле над образованием новой связи С–О в переходном состоянии. Подобные значения параметра ρ получены при сопоставлении lgk_k от σ отдельно для реакций [34], имеющих первый (R в PhOH: 3-CH₃; H; 3-Cl, 4-Cl) и нулевой (R: 3,4-(NO₂)₂; 3,5-(NO₂)₂) порядок по фенолу, соответственно (рис. 2.19):

$$lg k_k^1 = (-2,22 \pm 0,02) + (-0,72 \pm 0,10)\sigma \quad (2.33)$$

$$\{r = 0,982, s = 0,036\}$$

$$lg k_k = (-3,15 \pm 0,14) + (-0,66 \pm 0,12)\sigma \quad (2.34)$$

$$\{r = 0,983, s = 0,065\}$$

что подтверждает правомерность использования корреляции $1/t_{25\%}$ от b для сравнительной оценки реакционной способности фенолов различной кислотности, имеющих разные кинетические порядки.

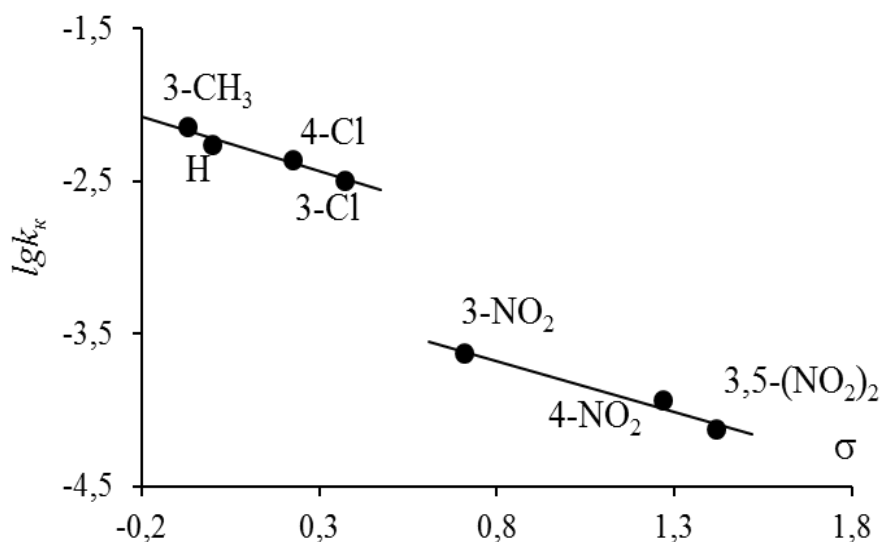


Рис. 2.19. Зависимость $\lg k_k$ от σ в реакции RPhOH с ЭХГ в присутствии $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ при 80 °C [34].

Оценка влияния кислотных свойств фенолов на их реакционную способность (см. табл. 2.18), проведенная по корреляционным уравнениям в координатах $\lg d$ ($\lg k_k$) от $pK_a^{\text{ЭХГ}}$ (рис. 2.20, 2.21), дает практически одинаковые значения коэффициентов типа α :

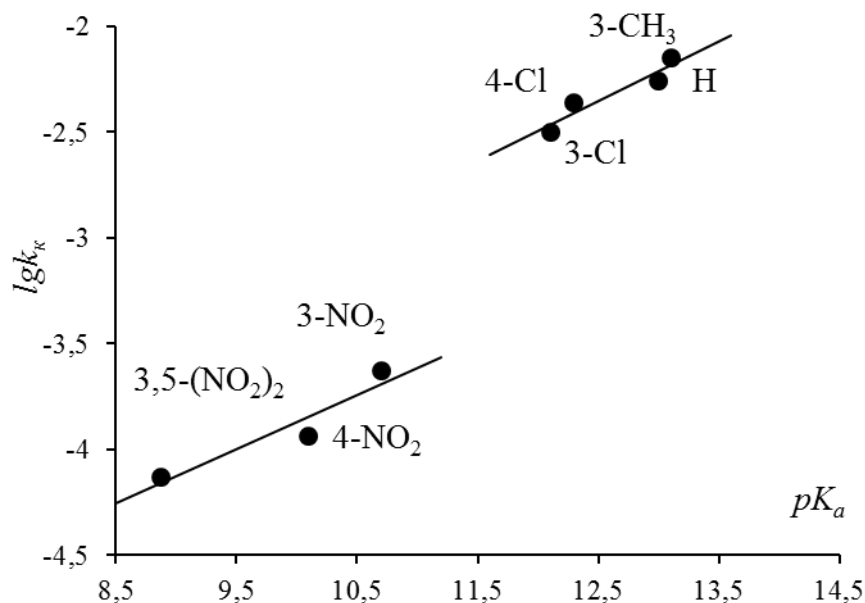


Рис. 2.20. Зависимость $\lg k_k$ от $pK_a^{\text{ЭХГ}}$ фенолов в реакции RPhOH с ЭХГ в присутствии $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ при 80 °C [34].

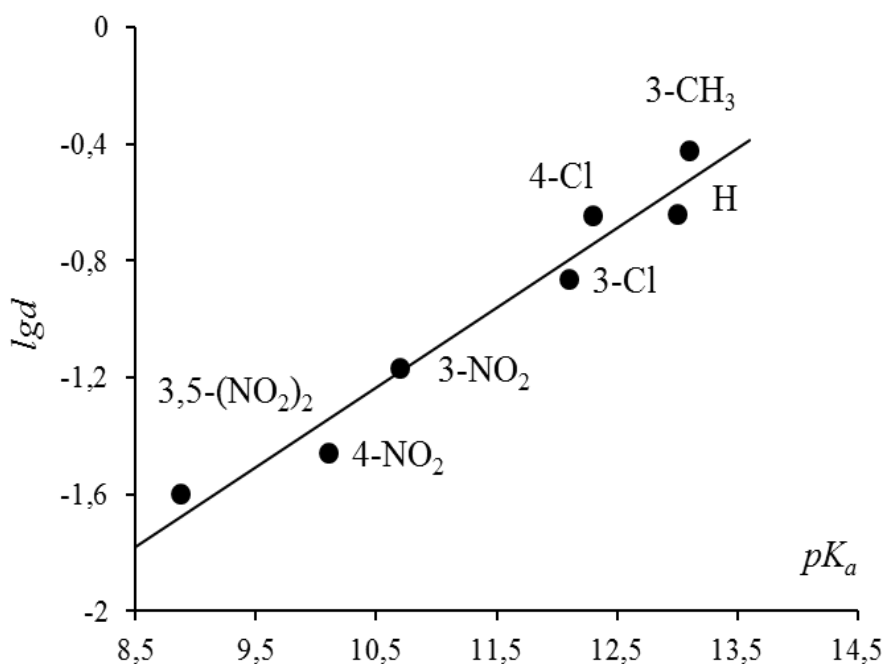


Рис. 2.21. Зависимость $lg d$ от $pK_a^{\Xi X\Gamma}$ фенолов в реакции RPhOH с ЭХГ в присутствии $(n-C_3H_7)_4NBr$ при 80 °C [34].

порядок по фенолу 1

$$\lg k_{\kappa}^1 = (-5,88 \pm 0,86) - (-0,28 \pm 0,07) pK_a^{H_2O} \quad (2.35)$$

$$\{r = 0,946, s = 0,059\}$$

порядок по фенолу 0

$$\lg k_{\kappa} = (-6,42 \pm 0,88) - (0,26 \pm 0,10) pK_a^{H_2O} \quad (2.36)$$

$$\{r = 0,948, s = 0,945\}$$

$$\lg d = (-4,11 \pm 0,30) - (0,27 \pm 0,03) pK_a^{\Xi X\Gamma} \quad (2.37)$$

$$\{r = 0,978\}$$

$$\lg d = (-4,33 \pm 0,26) - (0,27 \pm 0,02) pK_a^{DMCO} \quad (2.38)$$

$$\{r = 0,986\}$$

Более реакционноспособными в реакции с оксиранами являются фенолы с меньшей кислотностью, что свидетельствует о преобладающем влиянии нуклеофильности гидроксильной группы фенола по сравнению с ее кислотностью. Сопоставление значений

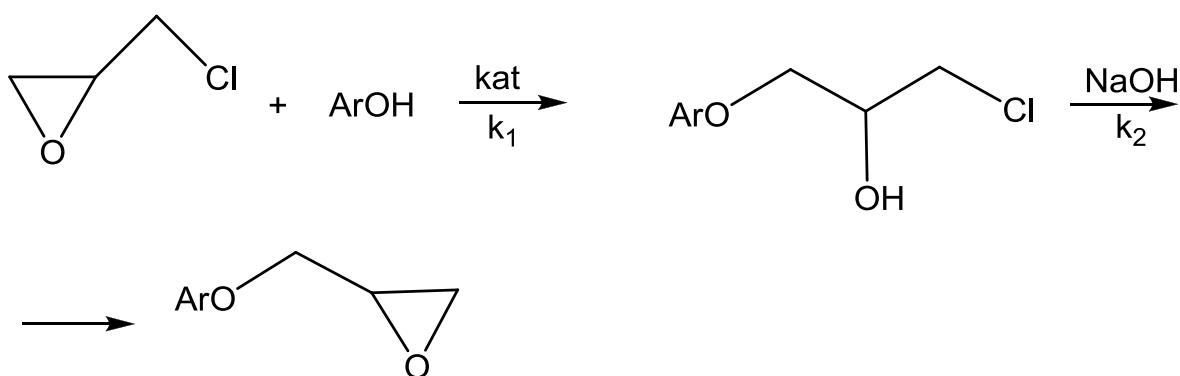
коэффициентов типа α для ацидолиза (уравнения (2.24), (2.25)) и фенолиза (уравнение (2.35)) оксиранов показывает большую чувствительность реакции к кислотным свойствам реагента в случае карбоновых кислот.

2.2.3 Катализатор

2.2.3.1 Щелочи

Закономерности влияния природы катализаторов на реакцию раскрытия оксиранового цикла нуклеофилами представляется целесообразным начать с обсуждения катализа щелочами. Известно [38, 87], что реакция α -окисей, в частности ЭХГ, с фенолами и их производными протекает в две стадии (схема 2.15) с образованием глицидиловых эфиров, являющихся мономерами эпоксидных смол:

Схема 2.15



Стадия образования промежуточного продукта – хлоргидринового эфира – является самой медленной, т.е. скорость определяющей. Подтверждением этого являются кинетические кривые (рис. 2.22), характеризующие конверсию исходных, образование промежуточных и конечных продуктов в реакции ДФП с ЭХГ в присутствии NaOH [88].

Кривые расходования ДФП и NaOH практически совпадают, что указывает на более высокую скорость второй стадии реакции (схема 2.15) по сравнению с первой. Аналогичные результаты получены при изучении реакции различных фенолов с ЭХГ в присутствии NaOH – $k_2/k_1 = 2 \times 10^3$ [38].

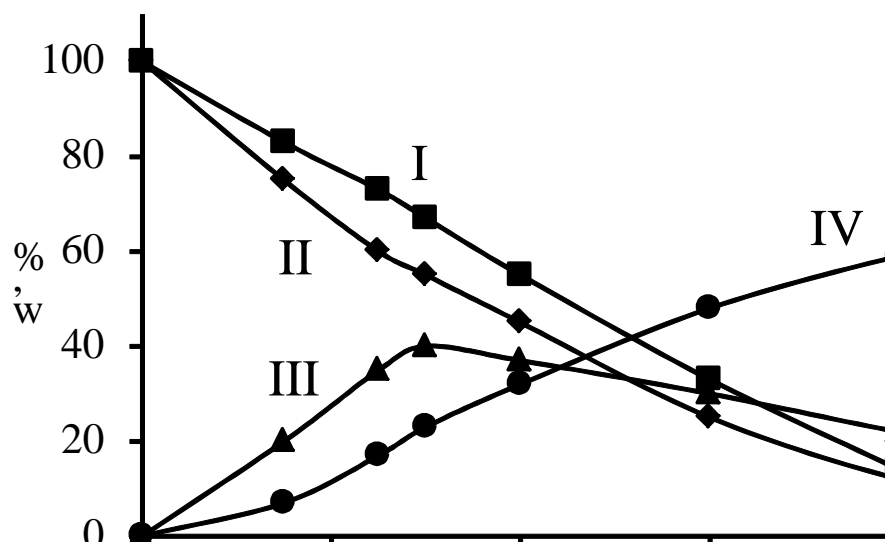
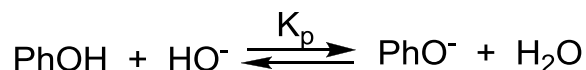


Рис. 2.22. Кинетические кривые превращения исходных и образования промежуточных и конечных продуктов реакции ДФП с ЭХГ в присутствии NaOH: I, II – соответственно расход ДФП и NaOH; III, IV – накопление промежуточных и конечных продуктов реакции соответственно [88].

Подтверждением образования глицидилового эфира в соответствии со схемой 2.15 являются кинетические исследования реакции ЭХГ, окиси этилена, глицидола с различными нуклеофильными реагентами, показавшие, что взаимодействие ЭХГ с феноксидными и гидроксидными ионами протекает через стадию раскрытия эпоксидного цикла [89]. Двухстадийность реакции фенолиза ЭХГ доказана введением радиоактивной метки – атома углерода (3-C^{14}) в ЭХГ. Радиоактивный ЭХГ реагирует с фенолами в присутствии гидроксида натрия исключительно с разрывом цикла [90].

Роль щелочи в данном процессе оказывается двойкой. На первой стадии взаимодействия она служит катализатором, переводя фенол в форму фенокси-аниона [38]:

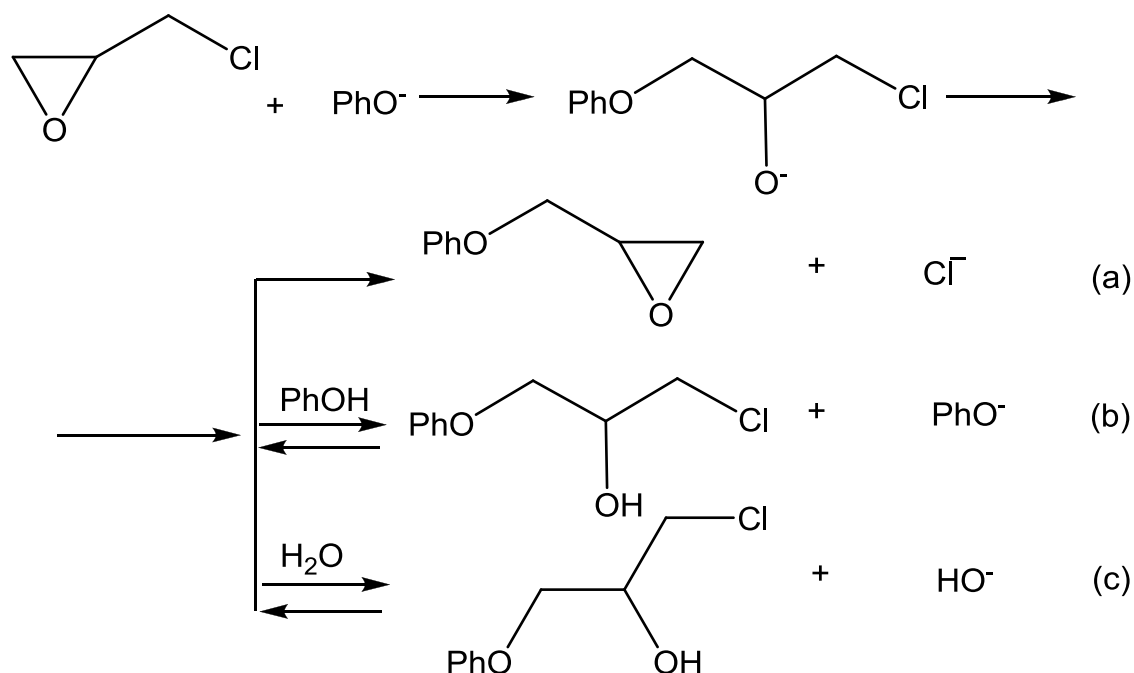
Схема 2.16



Так как данное равновесие сдвинуто вправо [$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 16 > pK_a(\text{PhOH}) = 10$], то фенокси-анион образуется практически мгновенно. Затем образующийся фенолят реагирует с эпоксидной группой с образованием хлоргидринового эфира и последующим дегидрохлорированием.

Дальнейшее превращение аниона возможно по следующим направлениям [88]:

Схема 2.17



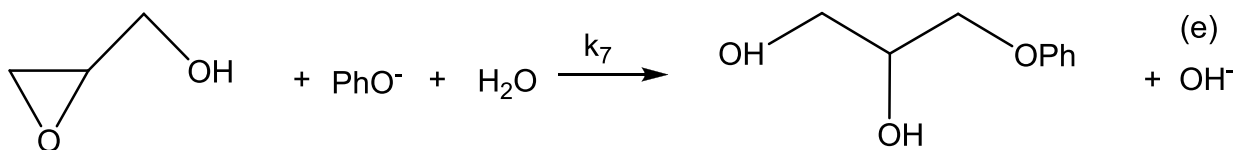
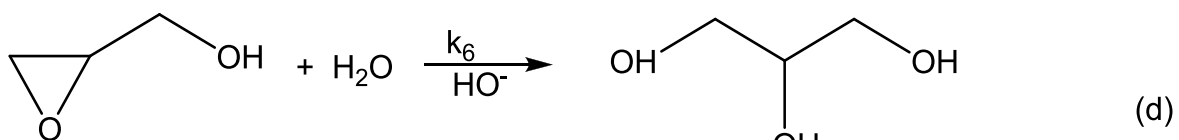
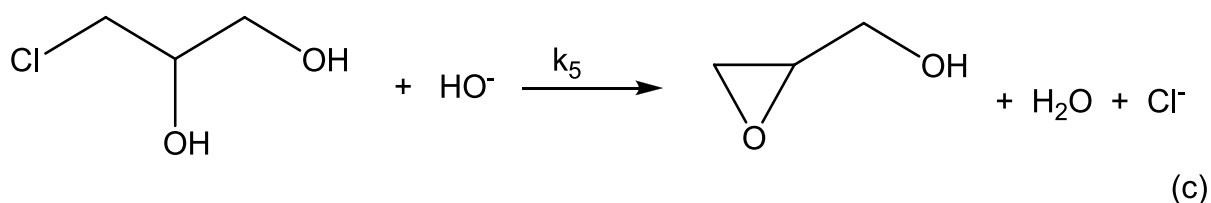
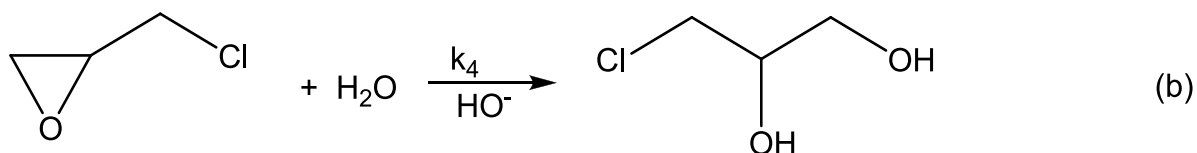
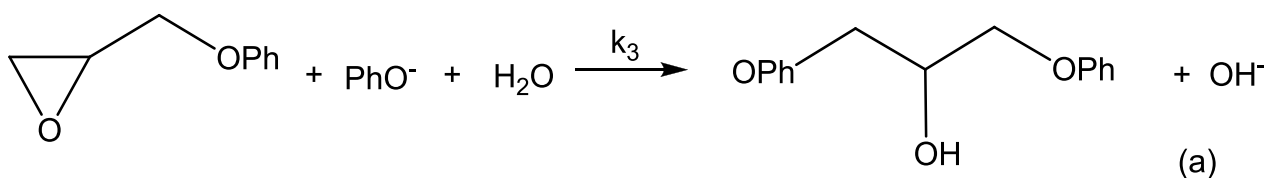
По направлению (a) ион необратимо реагирует с образованием глицидилового эфира. Реакции (b) и (c) обратимы. С учетом большей кислотности фенолов по сравнению с водой реакцией (c) можно пренебречь. Соотношение концентраций PhO^- и PhOH определяет содержание аниона и хлоргидринового эфира в реакции (b), т.е. общую скорость реакции раскрытия оксиранового цикла. Очевидно, что увеличение концентрации HO^- в системе

приведет к возрастанию скорости реакции (a); реакция (b) в этих условиях практически не проходит [88].

В присутствии NaOH наряду с основным процессом получения фенилглицидилового эфира в системе протекает ряд побочных реакций — взаимодействие фенилглицидилового эфира с непрореагировавшим фенолом, гидролиз эпоксидных соединений и др. [38]:

Анализ кинетических параметров реакций (схемы 2.15 и 2.18) (табл. 2.22) показывает наличие соизмеримых констант скорости побочных реакций с основными.

Схема 2.18



Так как скорость реакции (схема 2.15) определяется концентрацией фенокси-аниона (процессы схема 2.16–2.17b), а скорость дегидрогалогенирования и побочных реакций (схема 2.16a, 2.18) зависят от концентрации гидроксид-аниона, то можно сделать ряд выводов относительно условий проведения реакции и получения максимального выхода фенилглицидилового эфира в присутствии щелочи.

Таблица 2.22

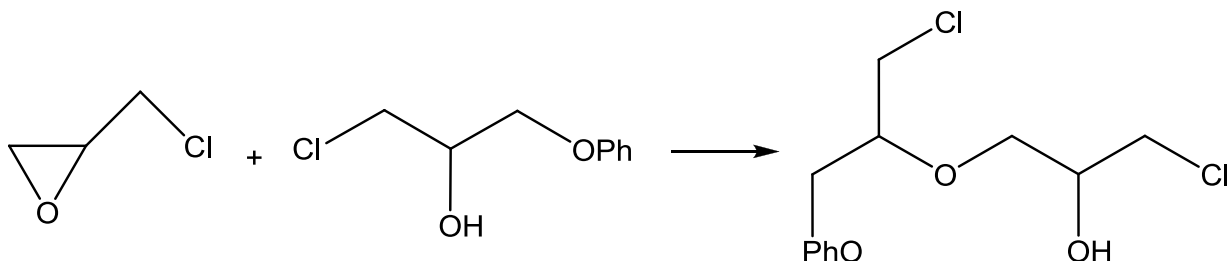
Кинетические параметры реакции фенола с ЭХГ
в присутствии NaOH [38]

<i>Константа скорости, л/моль с</i>	Т, °С		
$k_1 \times 10^3$	0,13	–	5,5
k_2	0,27	0,71	–
$k_3 \times 10^3$	–	–	3,0
$k_4 \times 10^3$	0,27	–	5,0
$k_5 \times 10^2$	8,3	29,0	–
$k_6 \times 10^4$	0,67	2,0	20,3
$k_7 \times 10^4$	–	–	19,3

Благоприятным, с точки зрения подавления побочных реакций (схема 2.17) и увеличения степени превращения хлоргидринового эфира в глицидиловый, является использование избытка ЭХГ и снижение концентрации гидроксид-ионов на первой стадии и увеличение концентрации щелочи на стадии дегидрохлорирования. То есть, необходимо, по возможности, разделить отдельных стадий за счет порционного введения щелочи. Щелочь может использоваться как в твердом состоянии, так и в виде спиртовых или водных растворов, что более выгодно с экологической и технологической точек зрения [38, 91]. Кроме того, стадию дегидрохлорирования следует проводить в отсутствии

избытка ЭХГ, чтобы избежать протекания реакции между ЭХГ и гидроксильной группой хлоргидринового эфира [38]:

Схема 2.19



Таким образом, щелочь является неизбирательным катализатором реакции получения глицидиловых эфиров, обуславливая образование значительного количества побочных продуктов.

В этой связи представляется важным проанализировать влияние ряда растворителей с различной диэлектрической проницаемостью и основностью на скорость реакции раскрытия оксиранового цикла протонсодержащими нуклеофилами в присутствии щелочей. Так, реакция ДДС с α -окисями (схема 2.20) при катализе щелочами [92] изучена в различных растворителях (табл. 2.23). Ход реакции ДДС с ФГЭ в малополярных растворителях не осложняется побочными процессами и протекает с образованием только одного продукта – 1-(4-фенилсульфонилфенокси)-3-фенокси-2-пропанола.

Схема 2.20

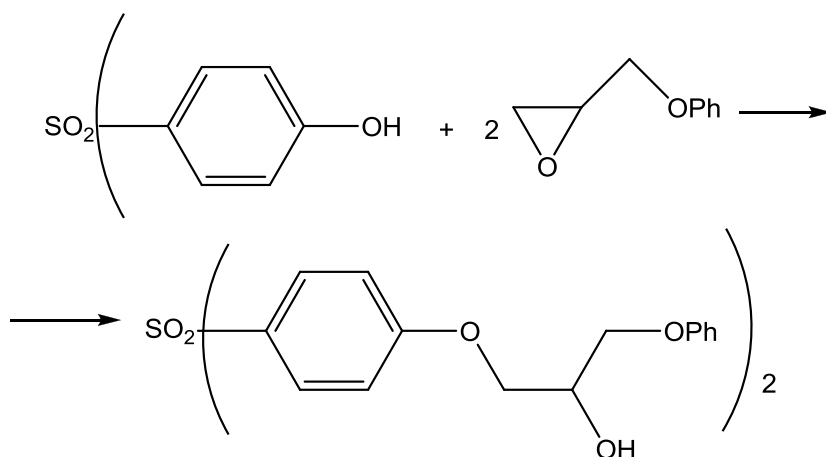


Таблица 2.23

Кинетические и энергетические параметры реакции ДДС с ФГЭ
в присутствии NaOH: $C(\text{NaOH}) = 0,02$ моль/1000 г,
 $C(\text{ДДС}) = C(\text{ФГЭ}) = 0,30$ моль/1000 г

Растворитель	T , °C	$k \times 10^4$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/ моль·К	ε_{20}
Хлорбензол	110	0,170	110	107	59,0	5,62
	120	0,500				
	130	1,13				
Циклогексанон	120	2,63	70,0	66,0	146	18,3
	130	4,38				
	140	6,30				
Нитробензол	120	1,38	84,0	83,0	114	34,8
	130	3,05				
	140	6,60				
ДМФА	120	4,37	57,0	54,0	174	36,7
	130	6,50				
	140	9,96				
ДМСО	120	9,32	32,0	30,0	230	45,0
	130	14,1				
	140	18,5				

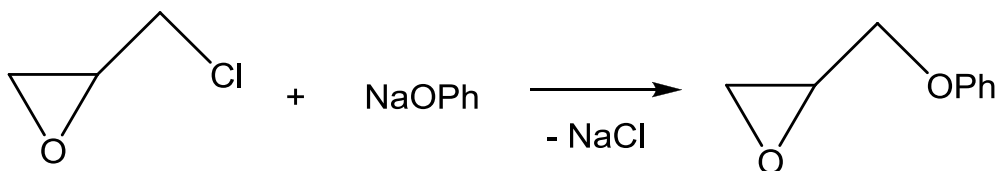
Как видно из данных табл. 2.23, скорость реакции возрастает пропорционально увеличению полярности среды. В соответствии с этим происходят изменения в энергетических параметрах – понижение энергии, энтальпии и энтропии активации. Наибольший рост скорости реакции при повышении температуры наблюдается в хлорбензоле ($\varepsilon = 5,62$) [88, 92].

Проведение подобных реакций в среде сильнополярных растворителей приводит к возрастанию щелочного гидролиза ЭХГ [38, 92, 93]. Так, присутствие в реакционной среде первичных одноатомных спиртов [94] влияет на реакцию двояким образом: с одной стороны, благоприятно для подавления полимеризации,

возможной в данном процессе; с другой, может вызвать протекание побочных реакций, в том числе щелочной гидролиз ЭХГ.

Вариант протекания реакции фенолов с ЭХГ в присутствии щелочи без раскрытия эпоксидного цикла по схеме [95, 96]:

Схема 2.21



экспериментально не подтвержден. Анализ промежуточных продуктов данной реакции показывает, что они содержат в своем составе связанный хлор. Это доказывает образование хлоргидринового эфира согласно реакции (схема 2.7).

Интересны результаты исследований каталитической активности щелочей различных металлов в реакциях α -окисей с такими протонодонорами как карбоновые кислоты. Так, при изучении кинетики взаимодействия капроновой кислоты с ФГЭ [19] в присутствии различных щелочей установлено, что константы скорости реакции в присутствии гидроксида калия больше, чем в присутствии гидроксида натрия (табл. 2.24).

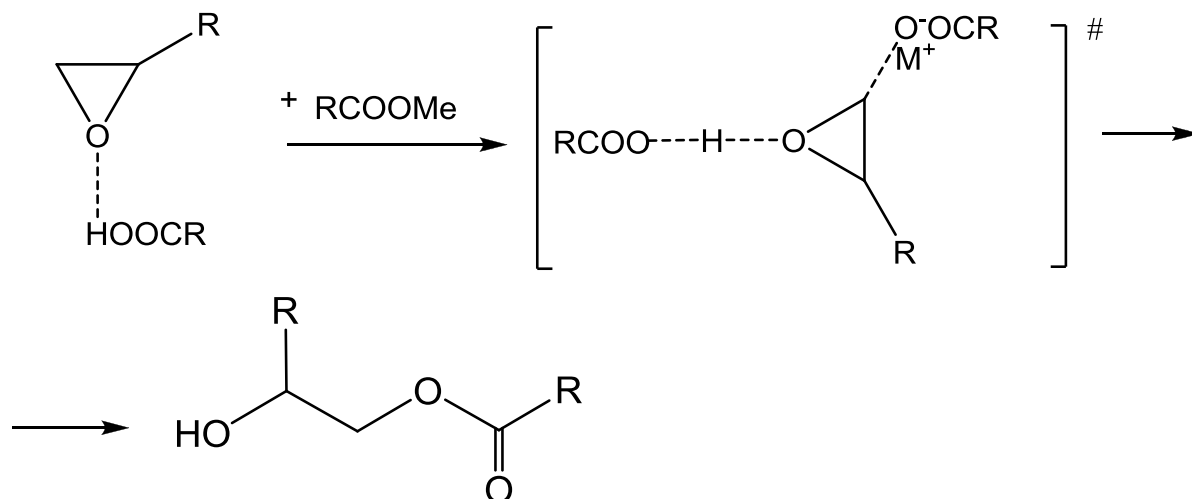
Таблица 2.24

Кинетические параметры реакции капроновой кислоты с ФГЭ (1:1) в присутствии различных катализаторов [19]

Катализатор	T , °C	$k \times 10^4$, кг ² /моль ² ·с	E_a , кДж/моль	$A \times 10^5$, кг ² /моль ² ·с	$\Delta S^\#$, Дж/моль·К
KOH	100	3,42	76,1	178	-118
	120	13,3			
	140	37,8			
NaOH	100	2,00	64,4	3,16	-152
	120	6,50			
	140	14,5			

Полученным данным дано объяснение [19] с помощью предложенной схемы механизма реакции, где скорость процесса определяется стадией нуклеофильной атаки капроном щелочно-го металла комплекса кислоты с окисью (схема 2.22).

Схема 2.22



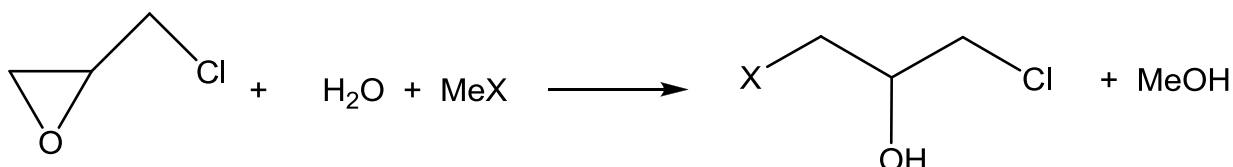
Происходит одновременное действие нуклеофильного и электрофильного реагентов. Очевидно, чем больше нуклеофильность аниона соли, тем выше скорость реакции. Капроматы щелочных металлов – соли слабых кислот и сильных оснований – в капроновой кислоте ($\varepsilon^{20} = 2,63$) мало диссоциированы [97], при этом концентрация аниона соли (состояние ионной пары) определяется главным образом природой катиона. Большая по объему ионная пара, образованная катионом калия, имеет большую степень ионности, чем ионная пара, включающая катион натрия (радиусы катионов соответственно равны 0,98 Å и 0,78 Å) [98]. Данное объяснение справедливо также с учетом более жесткой кислотности по Льюису катиона натрия, чем калия [99].

2.2.3.2 Соли металлов

Использование в качестве катализаторов реакции (2.1) галогенидов щелочных металлов (MeX, где X = Cl, Br, I) более предпочтительно, чем щелочей, так как они не вызывают побоч-

ных процессов [40, 44, 100]. Однако, информация о количественных характеристиках этого взаимодействия в литературе весьма ограничена [44, 101]:

Схема 2.23

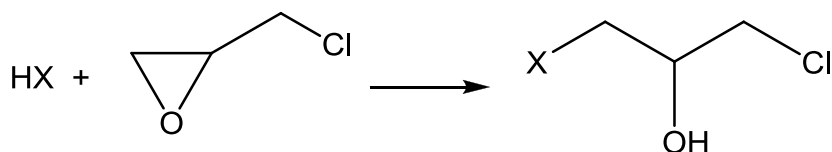
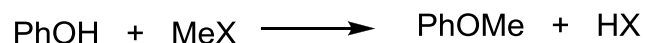


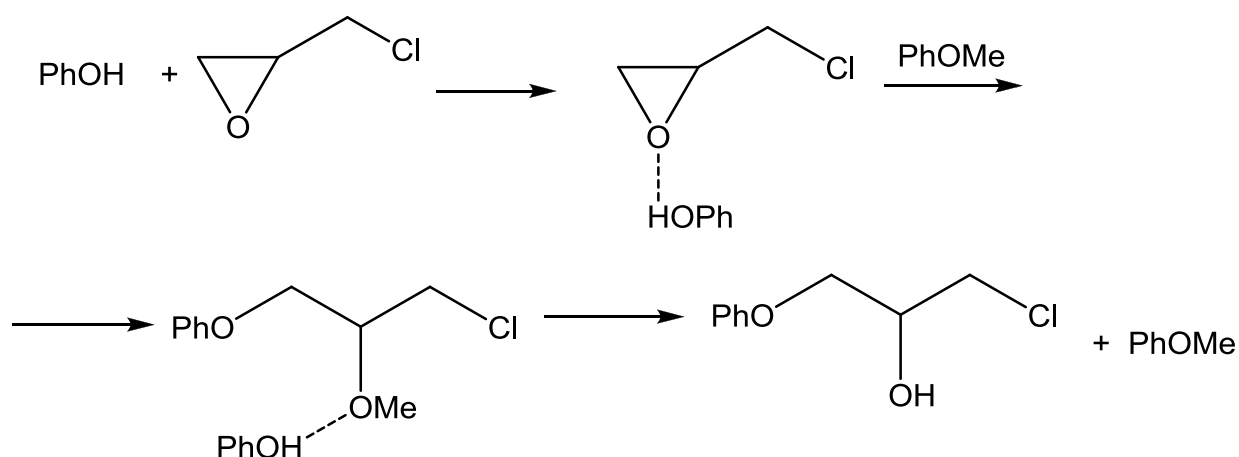
Имеющиеся объяснения механизма катализа галогенидами металла не являются удовлетворительными. Так, например, предположение о том, что в водных растворах MeX истинным катализатором реакции (2.1) является щелочь нельзя считать обоснованным в виду того, что предполагаемый гидролиз MeX [44] не может происходить, так как кислоты HX (Cl, Br, I) – сильные кислоты.

Вода не участвует в каталитическом процессе, а является лишь полярным растворителем, о чем свидетельствует тот факт, что скорость реакции не меняется или даже несколько повышается в присутствии такого растворителя как ДМСО или при добавлении краун-эфиров, которые способны к комплексообразованию с кислотами Бренстеда и Льюиса [44].

Нельзя считать удовлетворительным также объяснение каталитической роли галогенидов щелочных металлов, соответствующее схемам [44]:

Схема 2.24

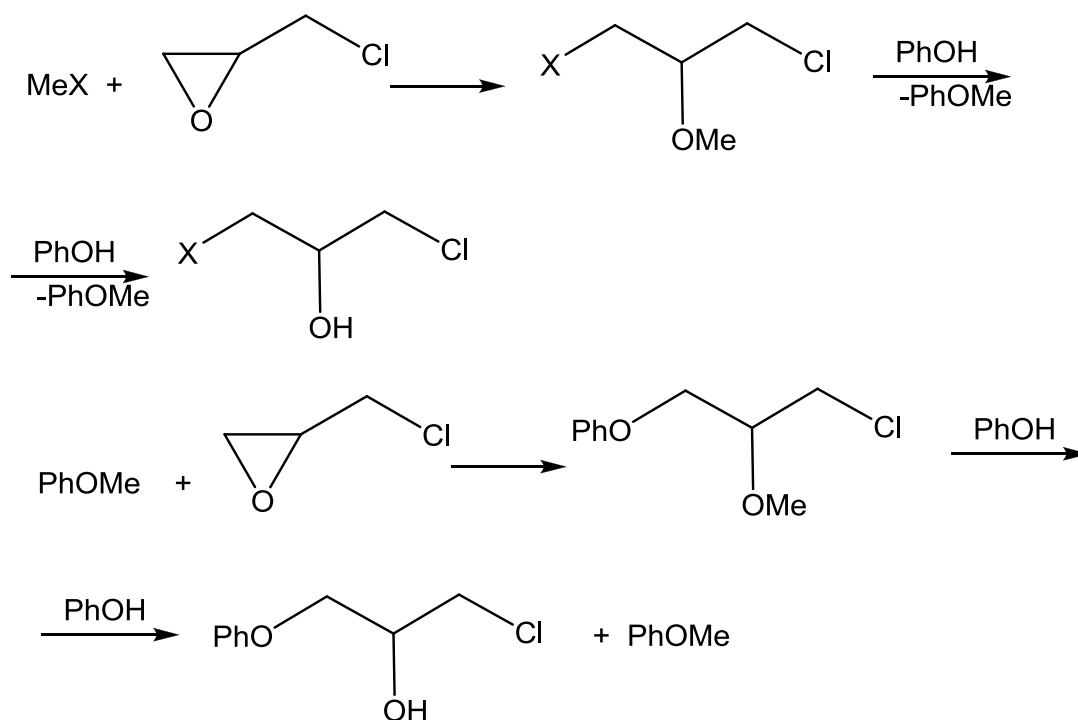




в которых предполагается взаимодействие соли сильной минеральной кислоты (HX) с более слабой кислотой PhOH.

Наиболее логичным, на наш взгляд, является предположение о том, что истинным катализатором данного процесса выступает фенолят металла, образующийся при взаимодействии фенола с солью по схеме:

Схема 2.25



Весьма интересными катализаторами реакции (2.1) являются ацетаты. Так, для реакции окиси этилена с уксусной кислотой, катализируемой ацетатами металлов (табл. 2.25), получена

прямолинейная зависимость ($r = 0,999$) скорости реакции от радиуса катиона катализатора [46], что делает необходимым объяснение этого факта при обсуждении механизма действия данных катализаторов. Как видно из табл. 2.25, значения k_k растут с увеличением ионного радиуса в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < [(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ < [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ < [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$.

Обращает на себя внимание поведение ацетата хрома в указанной реакции: эффективность катализа ацетатом хрома (~ 325) более, чем в 3 раза выше таковой для ацетатов лития, натрия, калия, тетраалкиламмония ($\sim 10\text{--}100$). Вероятно, это связано с тем, что реакция в присутствии ацетата хрома протекает не по классическому механизму с участием кислотно-основных катализаторов, а в координационной сфере хрома [46, 62]. При этом ацетат-ион атакует оксирановый цикл, активированный за счет координационных свойств иона Cr^{3+} . Вероятность такого катализа подтверждают высокая региоселективность раскрытия эпоксидного цикла и более низкая энергия активации для реакции с участием $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ (табл. 2.26) [46].

Таблица 2.25

Влияние размера и природы катиона катализатора на скорость каталитической реакции окиси этилена с уксусной кислотой при 363 К [46]

Катализатор	$k_k \cdot 10^4$, $\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$	Радиус катиона, Å	Радиус аниона, Å
Ацетат лития	1,35	0,78	1,56
Ацетат натрия	1,80	0,98	
Ацетат калия	2,17	1,33	
Ацетат тетраметиламмония	4,80	3,47	
Ацетат тетраэтиламмония	5,30	4,00	
Ацетат тетрабутиламмония	6,52	4,94	
Ацетат хрома (III)	67,9	0,64	

Таблица 2.26

Энергии активации реакции оксиранов с уксусной кислотой
в присутствии ацетатов металлов [46]

Катализатор	E_a , кДж/моль	
	окись этилена	ЭХГ
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$	49,9	67,3
CH_3COOK	73,4	77,4

Зависимость скорости реакции от радиуса катиона подтверждают и исследования реакции фенилглицидилового эфира с капроновой кислотой в присутствии гидроксидов калия и натрия, ацетата натрия (табл. 2.27).

Таблица 2.27

Константы скорости и энергия активации реакции
фенилглицидилового эфира с капроновой кислотой
в присутствии катализаторов основной природы [19]

Катализатор	$k \cdot 10^4$, л ² /моль ² ·с (при 373 К)	E_a , кДж/моль
КОН	3,42	76,1
CH_3COONa	2,09	64,4
NaOH	2,00	64,4

Константы скорости и энергия активации для реакций, катализируемых NaOH и CH_3COONa практически совпадают, что является подтверждением влияния преимущественно катиона катализатора на скорость данного взаимодействия.

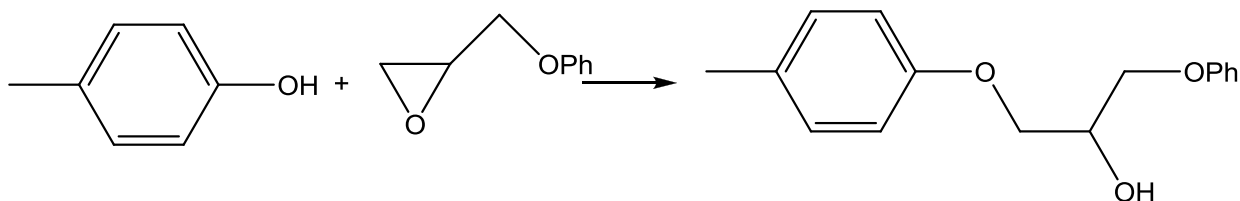
Анализ данных табл. 2.25 показывает, что соли тетраалкиламмония являются более эффективными катализаторами, чем ацетаты металлов (за исключением ацетата хрома). Для всех рассматриваемых серий наблюдается влияние радиуса катиона катализатора на его каталитическую активность.

2.2.3.3 Органические основания (соли тетраалкиламмония, триалкиламины, пиридины)

Эффективными катализаторами основной природы реакции (2.1) являются галогениды тетраалкиламмония, третичные амины, пиридины, которые характеризуются высокой эффективностью катализа $k_k/k_0 \approx 1 \times 10^3$ при $b = 1$ моль/л. Представляется интересным проанализировать влияние подобных оснований на ацидолиз и фенолиз в реакции (2.1). Пиридины являются соединениями, подобными третичным аминам, однако имеющие более высокую поляризуемость и стерическую доступность реакционного центра, т.е. более высокую нуклеофильность. Вместе с тем, работ по изучению каталитической активности пиридинов в реакции оксиранов с гидроксилсодержащими реагентами практически нет [30, 34, 102]. Это можно объяснить протеканием побочных реакций, вызванных взаимодействием пиридинов с α -окисями. Так, ЭХГ с пиридином и его производными в условиях отсутствия протонодонорных соединений дает ряд соединений, которые в щелочной среде образуют красители [103]. Данные ПМР и ИК-спектров [104] показывают, что эпоксидные соединения в реакции с пиридином и его солями реагируют через раскрытие оксиранового цикла, образуя олигомеры, характеризующиеся пониженным содержанием ароматических циклов (см. схема 1.9).

Очевидно, подобные превращения возможны с α -незамещенными пиридинами. Действительно, для реакций 2,6-диметилпиридина с эпоксисоединениями уменьшение количества ароматических ядер не обнаружено [104]. Однако, при появлении в системе протонодонорных соединений пиридин ведет себя иначе. Результаты, полученные при изучении реакции ФГЭ с *n*-крезолом, катализируемой в одном случае триэтиламином, а в другом пиридином, свидетельствуют о том, что в системе образуются одни и те же продукты [30] – ХГЭ, который постепенно превращается в ГЭ (схема 2.26).

Схема 2.26



Проанализируем на примере ацидолиза и фенолиза оксиранов каталитическую активность солей тетраалкиламмония, третичных аминов и пиридинов в реакции (2.1).

Ацидолиз эпихлоргидрина уксусной кислотой [26] изучен в присутствии галогенидов тетраалкиламмония (Et_4NCl , Et_4NBr , Et_4NI и Bu_4NI), алифатических (Et_3N , $(n\text{-Bu})_3\text{N}$) и жирноароматических ($\text{Ph-N}(\text{CH}_3)_2$, $4\text{-MeO-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$, $4\text{-Br-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$, $3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$) третичных аминов, пиридинов (Py , $4\text{-CH}_3\text{-Py}$), pK_a которых меняются от -11 (для Γ) до $10,62$ (для Et_3N) (табл. 2.28).

Таблица 2.28

Наблюдаемые (k_n) и каталитические (k_k) константы скорости реакции уксусной кислоты (a , моль/л) с эпихлоргидрином ($s = 12,55 \div 12,62$ моль/л) при 333 K для различных катализаторов [26]

Катализатор	$pK_a^{H_2O}$	a , моль/л	$k_n \cdot 10^7$, с^{-1} ($b = 0,005$ моль/л)	$k_k \cdot 10^4$, л/моль \cdot с
Et_4NCl	$-6,30$	$0,197$	$8,30 \pm 0,11$	$1,66 \pm 0,12^a)$
Et_4NBr	-9	$0,198$	$12,1 \pm 0,4$	$2,52 \pm 0,07$
Et_4NI	-11	$0,201$	$11,4 \pm 0,2$	$2,15 \pm 0,03$
Bu_4NI	-11	$0,196$	$11,8 \pm 0,1$	$2,36 \pm 0,02^a)$
Et_3N	$10,62$	$0,203$	$10,1 \pm 0,3$	$2,20 \pm 0,15$
$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	$9,99$	$0,185$	$6,16 \pm 0,08$	$1,23 \pm 0,02^a)$
$4\text{-CH}_3\text{-Py}$	$5,94$	$0,197$	$6,69 \pm 0,18$	$1,18 \pm 0,06$
$4\text{-MeO-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$	$5,86$	$0,197$	$5,58 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,03$
Py	$5,32$	$0,192$	$5,77 \pm 0,11$	$0,960 \pm 0,005$
$\text{Ph-N}(\text{CH}_3)_2$	$5,07$	$0,200$	$4,20 \pm 0,11$	$0,584 \pm 0,032$
$4\text{-Br-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$	$4,23$	$0,210$	$2,42 \pm 0,10$	$0,316 \pm 0,011$
$3\text{-NO}_2\text{-Ph-N}(\text{CH}_3)_2$	$2,67$	$0,210$	$0,661 \pm 0,041$	$0,104 \pm 0,007$
—	—	$0,295$	$0,0253 \pm 0,0006$	—

^{a)} k_k рассчитаны по уравнению (2.2)

Сопоставление каталитических констант скорости с $pK_a^{H_2O}$ для катализаторов в соответствии с уравнением Бренстеда (2.9) не дает удовлетворительной корреляции ($r = 0,383$) (рис. 2.23) для всех катализаторов.

Лучшие результаты дает обработка данных (рис. 2.23) при раздельном рассмотрении четвертичных аммониевых солей, алифатических и ароматических аминов.

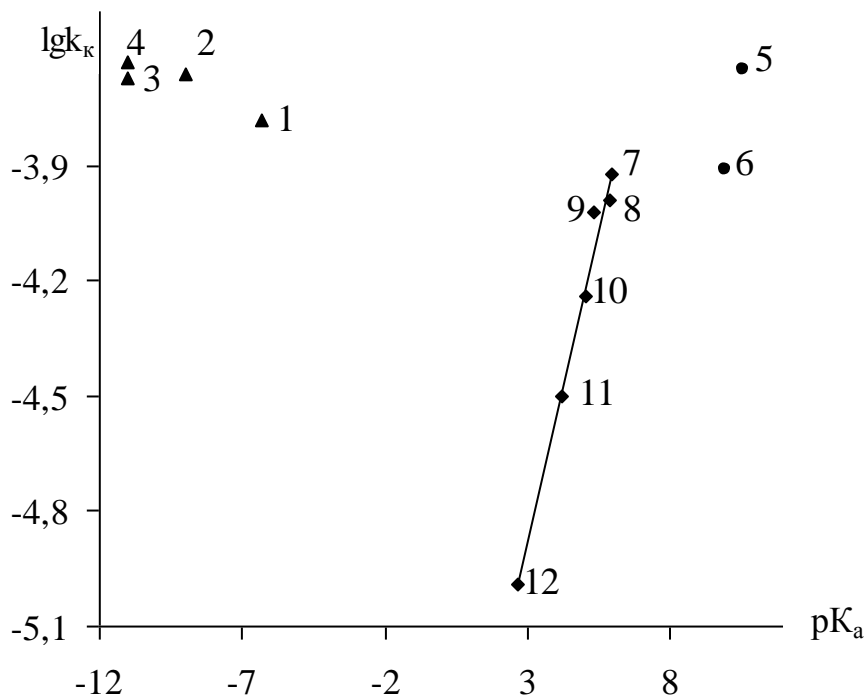


Рис. 2.23. Зависимость lgk_k от $pK_a^{H_2O}$ катализатора в реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333К: 1 – Et_4NCl , 2 – Et_4NBr , 3 – Et_4NI , 4 – Bu_4NI , 5 – Et_3N , 6 – $(n-Bu)_3N$, 7 – 4- CH_3 -Py, 8 – 4-MeO-Ph- $N(CH_3)_2$, 9 – Py, 10 – Ph- $N(CH_3)_2$, 11 – 4-Br-Ph- $N(CH_3)_2$, 12 – 3- NO_2 -Ph- $N(CH_3)_2$ [26].

Сопоставление lgk_k и pK_a жирноароматических аминов и пиридинов по уравнению Бренстеда (2.9):

$$lgk_k = (-5,87 \pm 0,11) + (0,33 \pm 0,02)pK_a^{H_2O} \quad (2.39)$$

$$r = 0,992; N = 6; SD = 0,060\}$$

дает удовлетворительную корреляцию с невысоким значением коэффициента β , что характеризует низкую чувствительность реакции к изменению основности катализатора.

Как видно из табл. 2.28 и рис. 2.23, каталитическая активность различных галогенидов тетраалкиламмония несущественно зависит от природы углеводородного радикала и pK_a галогенид-аниона (1–4, рис. 2.23):

$$\lg k_{\kappa} = (-3,94 \pm 0,08) + (0,027 \pm 0,009)pK_a^{H_2O} \quad (2.40)$$

$$\{r = 0,905; N = 4; SD = 0,034\}$$

Оценка влияния нуклеофильных свойств аминов (B – параметр нуклеофильности [75]) на их каталитическую активность проведена методом корреляций (рис. 2.24):

$$\lg k_{\kappa} = (-5,19 \pm 0,18) + (2,39 \pm 0,43) \cdot 10^{-3} B \quad (2.41)$$

$$\{r = 0,990; N = 3; SD = 0,058\}$$

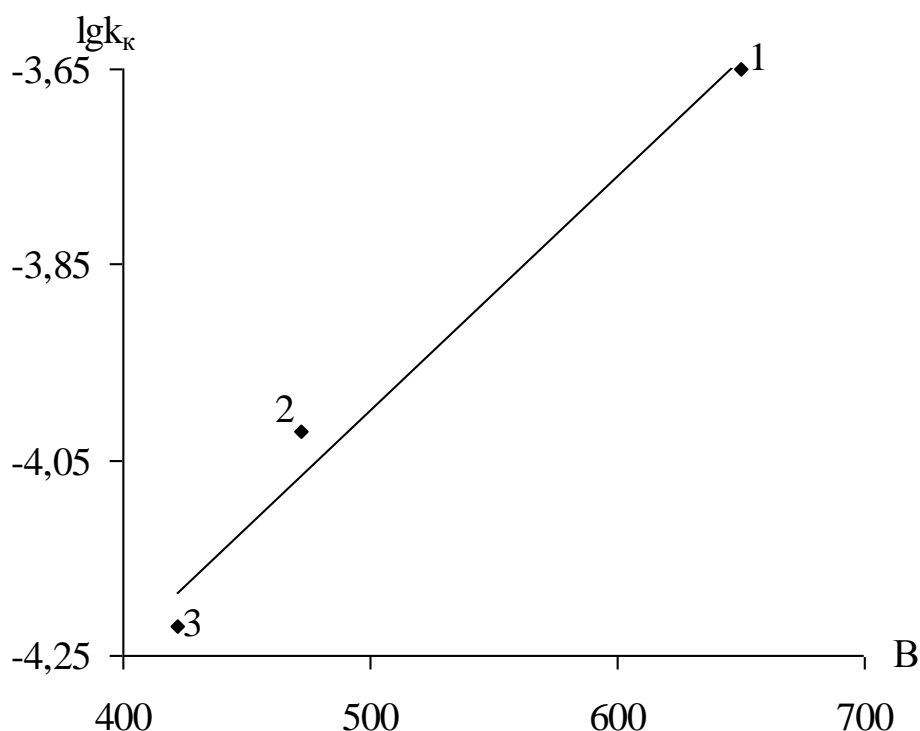


Рис. 2.24. Зависимость $\lg k_{\kappa}$ от B катализатора в реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333 К: 1 – Et₃N, 2 – Py, 3 – Ph-N(CH₃)₂ [26].

Наличие прямолинейной зависимости свидетельствует о том, что повышение нуклеофильности амина увеличивает их каталитическую активность в реакции (2.1).

Результаты исследований по влиянию структуры галогенидов тетраалкиламмония, третичных аминов, пиридинов, на фенолиз эпихлоргидрина представлены в табл. 2.29 и 2.30. Сопоставление наблюдаемых констант скорости с соответствующими концентрациями катализатора показывает выполнение прямолинейной зависимости, что соответствует первому порядку реакции по всем исследованным катализаторам.

Таблица 2.29

Наблюдаемые константы скорости (k_n^1) реакции 3-хлорфенола ($a = 0,200$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,75$ моль/л) в присутствии катализаторов основной природы (b) при 80 °С [34]

Катализатор	b , моль/л			
	0,00125	0,0025	0,00375	0,005
	$k_n^1 \times 10^6$, л/моль·с			
$(C_2H_5)_3N$	$3,09 \pm 0,11$	$6,37 \pm 0,28$	$8,41 \pm 0,09$	$10,4 \pm 0,20$
$C_5H_{10}NCH_3$	$0,690 \pm 0,042$	$2,42 \pm 0,01$	$4,02 \pm 0,01$	$5,99 \pm 0,02$
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$	$0,906 \pm 0,017$	$2,42 \pm 0,01$	$3,91 \pm 0,03$	$5,23 \pm 0,04$
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$0,404 \pm 0,002$	$1,29 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,01$	$3,16 \pm 0,02$
Py	$0,981 \pm 0,014$	$3,88 \pm 0,04$	$7,19 \pm 0,06$	$10,4 \pm 0,3$
2-CH ₃ Py	$1,10 \pm 0,02$	$4,39 \pm 0,09$	$7,90 \pm 0,07$	$11,2 \pm 0,6$
3-CH ₃ Py	$1,58 \pm 0,05$	$5,09 \pm 0,09$	$8,78 \pm 0,08$	$12,4 \pm 0,2$
4-CH ₃ Py	$1,32 \pm 0,04$	$4,80 \pm 0,06$	$8,37 \pm 0,07$	$12,1 \pm 0,4$
3-BrPy	$0,694 \pm 0,007$	$1,48 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,07$	$3,06 \pm 0,04$
3-CNPy	b , моль/л			
	0,0025	0,00375	0,005	0,015
	$0,380 \pm 0,021$	—	$0,602 \pm 0,073$	$1,22 \pm 0,09$
3-NO ₂ Py	—	$1,14 \pm 0,10$	$1,22 \pm 0,21$	$2,33 \pm 0,08$
$(C_2H_5)_2S$	b , моль/л			
	0,0025	0,005	0,0075	0,010
	$1,34 \pm 0,05$	$1,71 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,06$
$(C_2H_5)_3P$	$0,341 \pm 0,002$	$0,642 \pm 0,001$	$0,877 \pm 0,006$	$1,16 \pm 0,30$

Таблица 2.30

Наблюдаемые константы скорости (k_n^1) реакции 3-хлорфенола ($a = 0,200$ моль/л) с ЭХГ ($s = 12,75$ моль/л) в присутствии галогенидов тетраалкиламмония (b) при 80 °С [34]

Катализатор	b , моль/л			
	0,00125	0,0025	0,00375	0,005
	$k_n^1 \times 10^5$, л/моль·с			
(C ₂ H ₅) ₄ NI	0,268 ± 0,06	0,727 ± 0,003	1,06 ± 0,03	1,40 ± 0,05
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	0,443 ± 0,028	0,744 ± 0,008	1,06 ± 0,03	1,40 ± 0,05
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	0,326 ± 0,020	0,568 ± 0,006	0,946 ± 0,011	1,39 ± 0,02
(C ₂ H ₅) ₃ NHCl	0,327 ± 0,003	0,735 ± 0,003	1,04 ± 0,08	1,48 ± 0,03

Сравнение рассчитанных по уравнению (2.1) (табл. 2.31) значений k_k^1 с величинами $pK_a^{H_2O}$ катализаторов в соответствии с уравнением Бренстеда (2.9), позволяет оценить коэффициент β , характеризующий, как уже отмечалось, чувствительность реакции к изменению основности катализатора [78] (рис. 2.25).

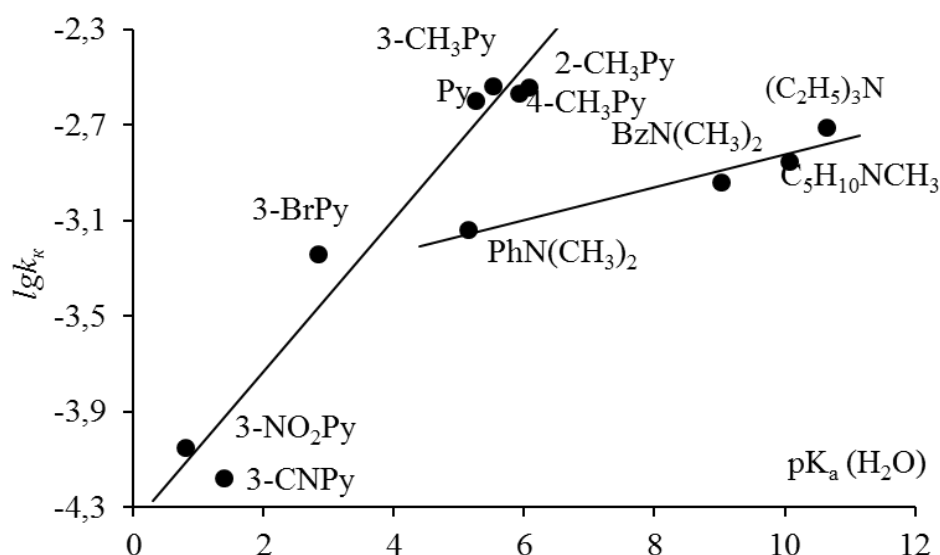


Рис. 2.25. Зависимость $lg k_k^1$ от $pK_a^{H_2O}$ катализаторов в реакции 3-ClPhOH с ЭХГ при 80 °С [34].

Обращает на себя внимание, что амины различной природы (алифатические, жирноароматические), за исключением пиридинов с сильными электроноакцепторными заместителями (3-CNPy, 3-NO₂Py), имеют практически одинаковую каталитическую активность.

Для большинства исследованных катализаторов как третичных аминов, так и пиридинов, наблюдается низкая чувствительность реакции к изменению основности аминов:

для R₃N

$$\lg k_k^1 = (-3,15 \pm 0,14) + (0,069 \pm 0,015) pK_a^{H_2O} \quad (2.42)$$

$$\{r = 0,954, SD = 0,065\}$$

Таблица 2.31

Константы скорости (k_k^1) реакции 3-хлорфенола с ЭХГ в присутствии третичных аминов и пиридинов при 80 °С и параметры основности катализаторов [34]

Катализатор	$k_k^1 \times 10^3$, л ² /моль ² · с	$pK_a^{H_2O}$ [35]	pK_{HB} ^{а)}	σ [35] для R в R-Py
(C ₂ H ₅) ₃ N	1,96±0,17	10,65	1,91	
C ₅ H ₁₀ NCH ₃	1,40±0,04	10,08		
C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂	1,16±0,02	9,02	1,56	
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	0,721±0,004	5,15	0,45	
2-CH ₃ Py	2,70±0,02	5,92	2,01	
3-CH ₃ Py	2,90±0,02	5,52	1,97	-0,07
4-CH ₃ Py	2,87±0,03	6,08	2,03	
Py	2,53±0,04	5,25	1,88	0
3-BrPy	0,576±0,053	2,84	1,30	0,39
3-CNPy	0,066±0,003	1,39		0,56
3-NO ₂ Py	0,089±0,001	0,81	0,84	0,71

^{а)} Стандартная шкала основности в протоинертных растворителях для процессов комплексообразования между *n*-фторфенолом и основанием в CCl₄ при 25 °С [105, 106]

для RPy

$$\lg k_k^1 = (-4,38 \pm 0,14) + (0,320 \pm 0,031)pK_a^{H_2O} \quad (2.43)$$
$$\{r = 0,976, SD = 0,175\}$$

Значение коэффициента β показывает низкую чувствительность реакции к изменению основности катализатора и совпадает с таковым для реакции уксусной кислоты с ЭХГ, катализируемой пиридинами ($\beta = 0,33$ [26, 52]). Одинаковая чувствительность к структуре аминов ацидолиза и фенолиза ЭХГ позволяет сделать вывод об идентичности механизмов катализа в этих сериях.

Если исключить из общего числа катализаторов в табл. 2.31 данные по величинам k_k^1 для слабоосновных пиридинов (3-BrPy, 3-CNPy, 3-NO₂Py ($pK_a^{H_2O} < 3$)) и таких слабых оснований как (C₂H₅)₂S и (C₂H₅)₃P ($pK_a^{H_2O} \sim 0$) (табл. 2.32), то оказывается, что активность всех третичных аминов ($pK_a^{H_2O} = 5,15 \div 10,65$), пиридинов с электронодонорными заместителями ($pK_a^{H_2O} = 5,25 \div 6,08$) и четвертичных ониевых галогенидов ($pK_a^{H_2O} \ll 0$) практически одинакова. При этом закон скорости сохраняется для всех катализаторов. Это позволяет предположить, что указанные классы катализаторов ($pK_a^{H_2O} \geq 5$) и галогениды тетраалкилония действуют по одному механизму, в котором основность катализатора не играет определяющей роли.

В то же время для группы сравнительно слабых оснований ($pK_a^{H_2O} < 5$) зависимость величин k_k^1 от основности катализатора становится заметной: различие в активности Py и 3-NO₂Py составляет около 30 раз. Причина появляющейся чувствительности к основности слабых оснований (но не галогенидов тетраалкиламмония) может быть связана либо с иным механизмом катализа, либо с изменением скорость определяющей стадии в рамках одного механизма катализа для всех катализаторов.

Как было показано ранее [107] для неводных растворителей в уравнении Бренстеда часто используют шкалу pK_{HB} , характеризующую способность оснований образовывать водородную связь с протоноактивными соединениями. Так как исследуемое взаимодействие протекает в апротонной среде, то для оценки влияния природы катализатора на ход реакции использовано модифицированное уравнение Бренстеда для анализа влияния структуры аминов в неводных растворителях сопоставление величин pK_{BH} с lgk_k дает удовлетворительную корреляцию как в случае ацидолиза (рис. 2.26), так и в случае фенолиза ЭХГ (рис. 2.27).

Для ацидолиза в присутствии оснований N,N-диметиланилина, 4-метилпиридина, пиридина получена корреляционная зависимость:

$$lgk_k = (-4,30 \pm 0,02) + (0,169 \pm 0,009)pK_{BH} \quad (2.44)$$

$$\{r = 0,998; N = 3; SD = 0,26\}$$

Включение алифатических аминов значительно ухудшает корреляцию (рис. 2.26):

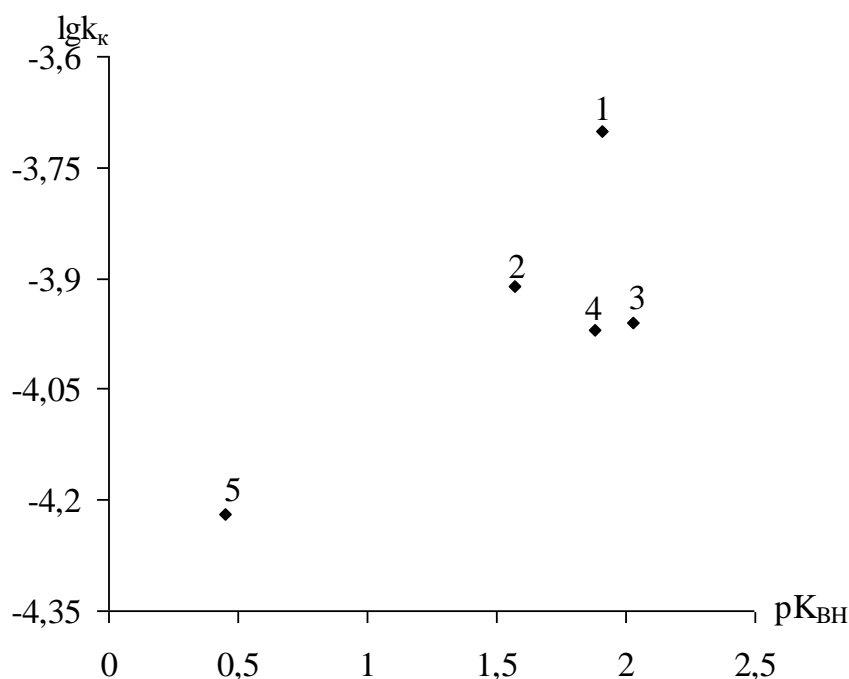


Рис. 2.26. Зависимость lgk_k от pK_{BH} катализатора в реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333 К: 1 – Et₃N, 2 – (n-Bu)₃N, 3 – 4-CH₃-Py, 4 – Py, 5 – Ph-N(CH₃)₂ [26].

с Et₃N и *n*-Bu₃N:

$$\lg k_{\kappa} = (-4,30 \pm 0,19) + (0,22 \pm 0,11)pK_{BH} \quad (2.45)$$

$$\{r = 0,742; N = 5; SD = 0,146\}$$

с *n*-Bu₃N:

$$\lg k_{\kappa} = (-4,27 \pm 0,11) + (0,16 \pm 0,07)pK_{BH} \quad (2.46)$$

$$\{r = 0,866; N = 4; SD = 0,087\}$$

Значение коэффициентов β в рассмотренных зависимостях практически совпадают между собой в пределах погрешности.

Для фенолиза ЭХГ аналогичная зависимость (рис. 2.27) представлена корреляционным уравнением:

$$\lg k_{\kappa}^1 = (-3,73 \pm 0,14) + (0,566 \pm 0,089)pK_{HB} \quad (2.47)$$

$$\{r = 0,924\}$$

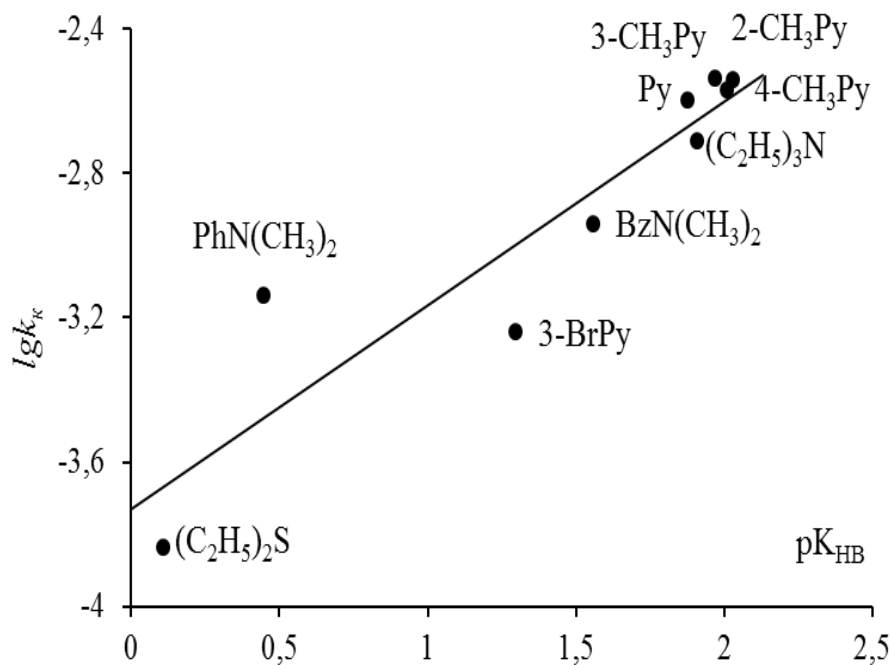


Рис. 2.27. Зависимость $\lg k_{\kappa}^1$ от pK_{HB} катализаторов в реакции 3-ClPhOH с ЭХГ при 80 °C [34].

Сопоставление коэффициентов β в процессах ацидолиза и фенолиза показывает, что реакция фенолов с ЭХГ более чувствительна к образованию водородных связей. Наличие прямолинейных зависимостей свидетельствует о важной роли водородных связей в изучаемой реакции.

Одним из важных моментов для понимания механизма ацидолиза и фенолиза оксиранов является исследование влияния пространственной структуры третичных аминов на скорость реакции (2.1).

В исследованиях [61, 108, 109] было показано, что скорость взаимодействия оксиранов со спиртами в присутствии аминов зависит от пространственной структуры амина. При переходе от диметилоктиламина с двумя метильными радикалами у азота к метилдиоктиламину, а затем к триоктиламину скорость реакции уменьшается (рис. 2.28) (схема 2.26).

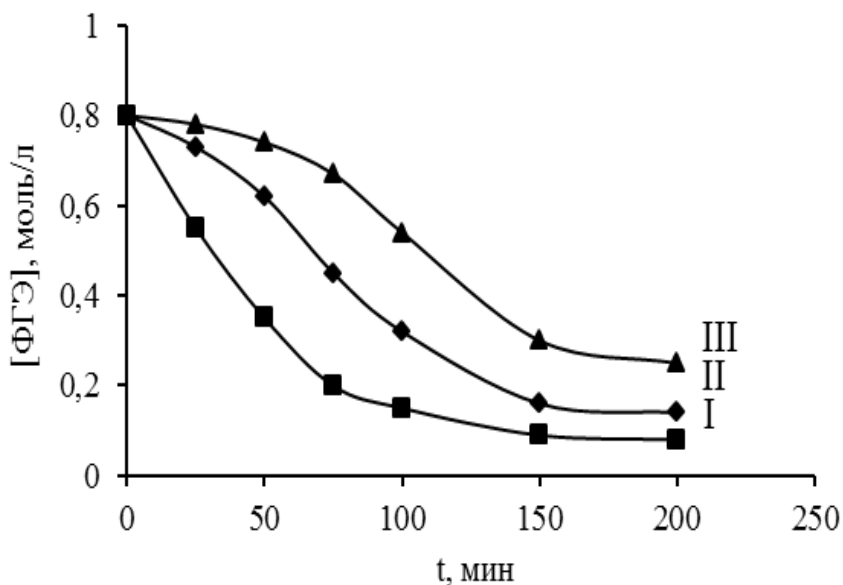
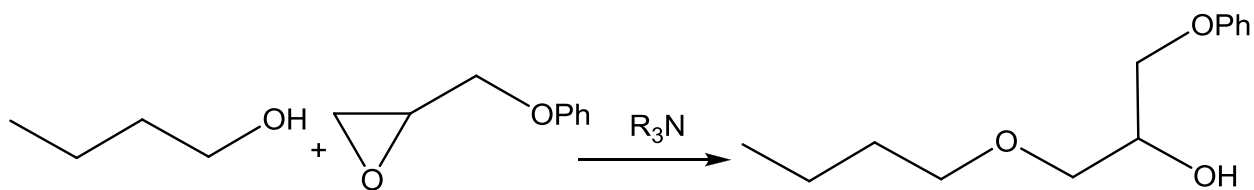


Рис. 2.28. Кинетические кривые изменения концентрации ФГЭ в реакции с бутанолом при 50 °С в присутствии третичных аминов: I — диметилоктиламина; II — метилдиоктиламина; III — триоктиламина [61].

Схема 2.27



Оценка влияния пространственной структуры аминов на их каталитическую активность в реакции (2.1) проведена путем сопоставления $\lg k_k^1$ от суммы индукционных параметров, характеризующих влияние алкильных групп у атома азота ($\Sigma\sigma^*$) [34] (рис. 2.29).

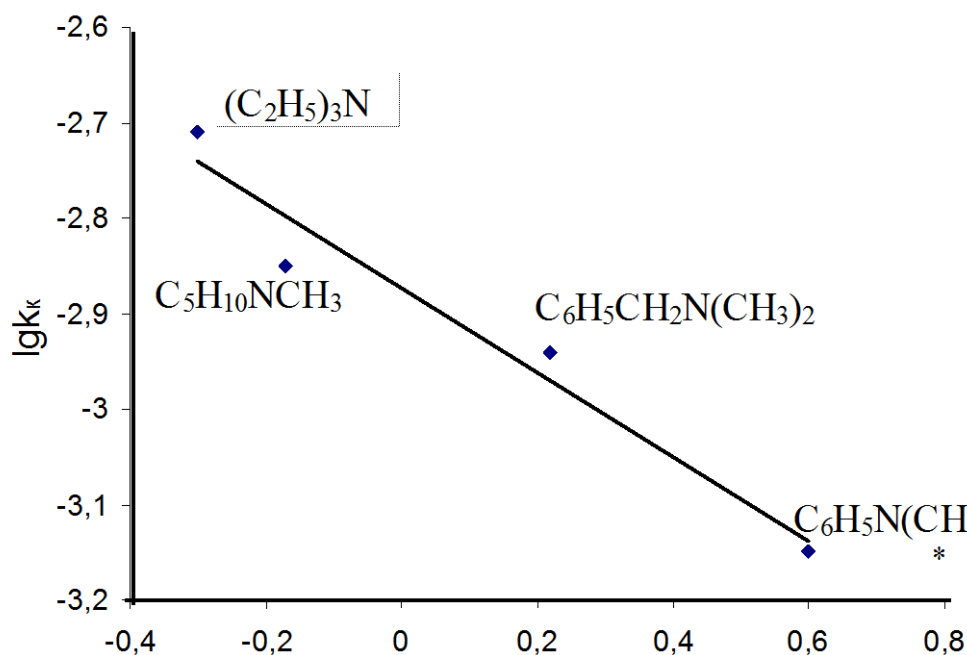


Рис. 2.29. Зависимость $\lg k_k^1$ от $\Sigma\sigma^*$ [5] для аминов в реакции 3-ClPhOH с ЭХГ при 80 °С [34].

Для ацидолиза:

$$\lg k_k = (-3,91 \pm 0,09) + (-0,58 \pm 0,13)\Sigma\sigma^* \quad (2.48)$$

$$\{r = 0,910; SD = 0,035\}$$

Для фенолиза (рис. 2.29):

$$\lg k_{\kappa}^1 = (-2,87 \pm 0,03) + (-0,430 \pm 0,069)\Sigma\sigma^* \quad (2.49)$$

$$\{r = 0,975, SD = 0,049\}$$

Наличие прямолинейной зависимости для аминов с различной степенью пространственных разветвлений алкильных групп у атома азота (ср. $C_5H_{10}NCH_3$ и $(C_2H_5)_3N$) свидетельствует о влиянии данного фактора на реакцию (2.1). Вместе с тем, невысокая чувствительность реакционной серии к индукционному влиянию заместителей в третичных аминах показывает, что данный фактор не является определяющим.

Таким образом, увеличение электронодонорных свойств заместителей в третичных аминах, приводящее к повышению основности аминов, благоприятствует протеканию реакции (2.1). Так, влияние структуры арильного радикала N,N-диметиланилинов на их реакционную способность в реакции уксусной кислоты с ЭХГ (см. табл. 2.14) была проведена по уравнению Гаммета (2.5). Зависимость в координатах $\lg k_{\kappa}$ от σ носит прямолинейный характер (рис. 2.30) с удовлетворительным коэффициентом корреляции:

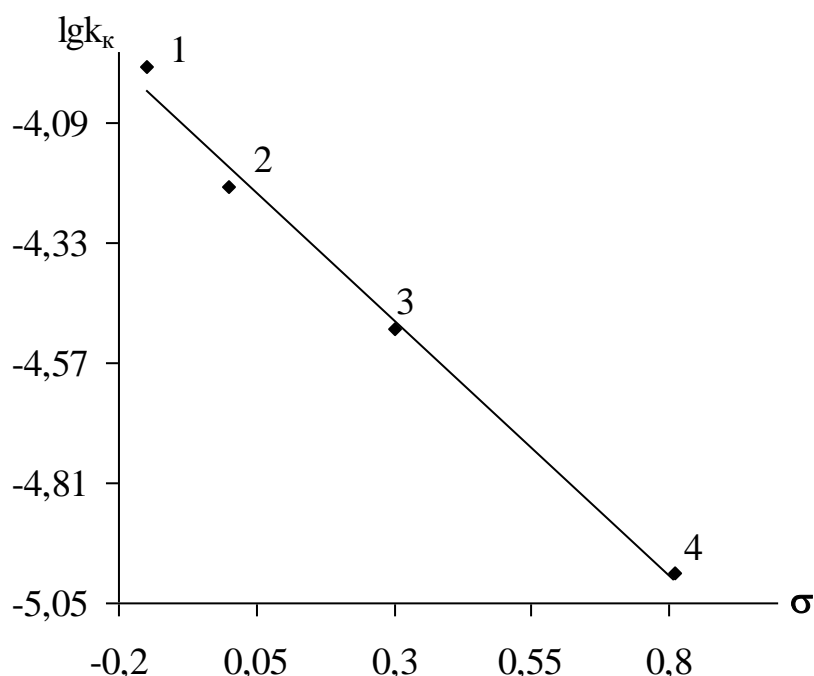


Рис. 2.30. Зависимость $\lg k_{\kappa}$ от σ заместителя в N,N-диметиланилине в реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333 К: 1 – 4-MeO-Ph-N(CH₃)₂, 2 – Ph-N(CH₃)₂, 3 – 4-Br-Ph-N(CH₃)₂, 4 – 3-NO₂-Ph-N(CH₃)₂ [26].

$$\lg k_k = (-4,18 \pm 0,03) + (-1,02 \pm 0,06) \sigma \quad (2.50)$$

$$\{r = 0,996; N = 4; SD = 0,046\}$$

В реакции 3-хлорфенола с ЭХГ (см. табл. 2.30) сопоставление $\lg k_k^1$ с характеристиками σ заместителей в пиридиновом ядре дает прямолинейную зависимость, что указывает на неизменность механизма катализа при варьировании положения и природы заместителя в пиридине:

$$\lg k_k^1 = (-2,63 \pm 0,16) + (-2,16 \pm 0,37) \sigma^* \quad (2.51)$$

$$\{r = 0,960, s = 0,110\}$$

Отрицательное значение ρ в уравнениях (2.50) и (2.51) соответствует понижению реакционной способности N,N-диметиланилинов и пиридинов с увеличением электроноакцепторного влияния заместителя. Абсолютное значение ρ , являющееся мерой степени изменения заряда на реакционном центре (атом азота) в активированном комплексе, позволяет предположить, что реакция проходит с локализацией заряда [99].

Весьма интересным является сравнительный анализ каталитической активности оснований типа $R_n\text{Э}$ (где Э – N, P, S) (табл. 2.32) в реакции (2.1).

Таблица 2.32

Константы скорости реакции 3-хлорфенола с ЭХГ
в присутствии катализаторов $R_n\text{Э}$ при 80 °С [34]
и параметры Драго-Вейланда (C_δ) для Э

Катализатор	$k_k^1 \times 10^3, \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$	$-\lg k_k^1$	C_δ [76]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,96 \pm 0,26$	2,71	$11,1 \pm 0,2$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$0,146 \pm 0,006$	3,84	7,40
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	$0,108 \pm 0,003$	3,97	$6,55 \pm 0,18^{\text{a})}$

а) Значение C_δ для $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

Обработка данных табл. 2.32 по корреляционному уравнению, связывающему $\lg k_k^1$ с константами Драго-Вейланда – C_6 [76] (применительно к рассматриваемому нами процессу можно полагать, что C_6 – параметр, характеризующий образование водородной связи между основанием и фенолом):

$$\lg k_k^1 = (-5,88 \pm 0,21) + (-0,287 \pm 0,023)C_B \quad (2.52)$$

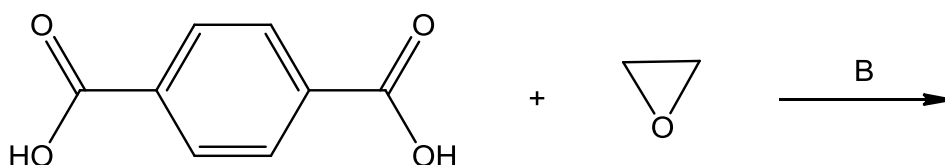
$$\{r = 0,997\}$$

показывает, что с понижением основных свойств гетероатома каталитическая активность уменьшается в ряду $\text{Et}_3\text{N} > \text{Et}_2\text{S} > \text{Et}_3\text{P}$ [34].

Анализ данных, представленных в табл. 2.30, 2.31, показывает, что каталитическая активность солей тетраалкиламмония и третичных аминов практически одинакова и мало зависит от природы углеводородного радикала и галогенид-аниона в солях, что находится в противоречии с некоторыми данными [33, 110]. Для выяснения причины такого поведения аниона соли представляется возможным проанализировать влияние галогенидов тетраалкиламмония на реакции оксирановых соединений с протонноактивными реагентами.

При сопоставлении кинетических данных реакций α -окиси с фталевыми кислотами (табл. 2.33, рис. 2.31) и крезолом (табл. 2.34) (схема 2.27) и 3-хлорфенола с эпихлоргидрином (табл. 2.31) в присутствии различных галогенидов тетраалкиламмония видно, что каталитическая активность солей в одном случае растет при переходе от Cl^- к I^- [33], в другом случае не зависит от природы аниона [23], в третьем уменьшается [55]. Таким образом, представленные кинетические данные [23, 33, 55] не вносят ясности в вопрос о взаимосвязи структуры галогенидов тетраалкиламмония и их каталитической активности в реакции (2.1).

Схема 2.27



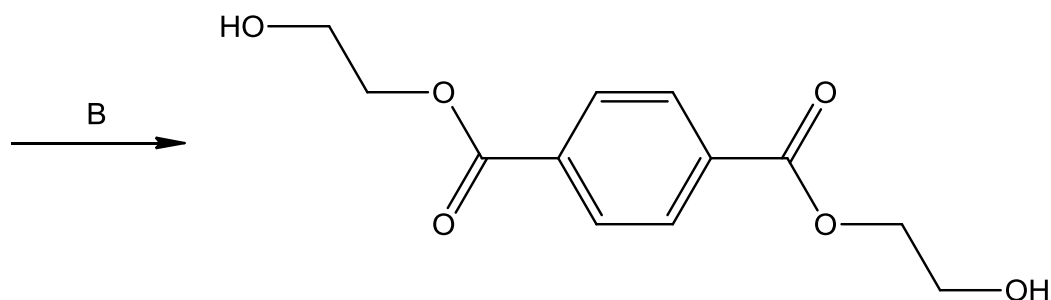


Таблица 2.33

Скорости оксиэтилирования терефталевой кислоты
 $(W \times 10^3, \text{ моль/л} \cdot \text{мин})$ в присутствии различных катализаторов
 (110 °С, растворитель – *n*-амиловый спирт, концентрации окиси
 этилена и катализаторов 0,5 и 0,1 моль/л соответственно) [33]

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
16,5	14,0	9,1	46,9	0,5	5,95	6,85

Таблица 2.34

Относительные скорости взаимодействия *o*-крезола
 $(a = 1,15 \text{ моль/л})$, с ЭХГ $(s = 11,05 \text{ моль/л})$
 в присутствии галогенидов тетраалкиламмония
 $(b = 1,73 \times 10^{-2} \text{ моль/л})$ при 343 К [55]

$\text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NI}$	$\text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}$	$\text{Bz}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
0,80	0,86	1,00	0,91	0,84

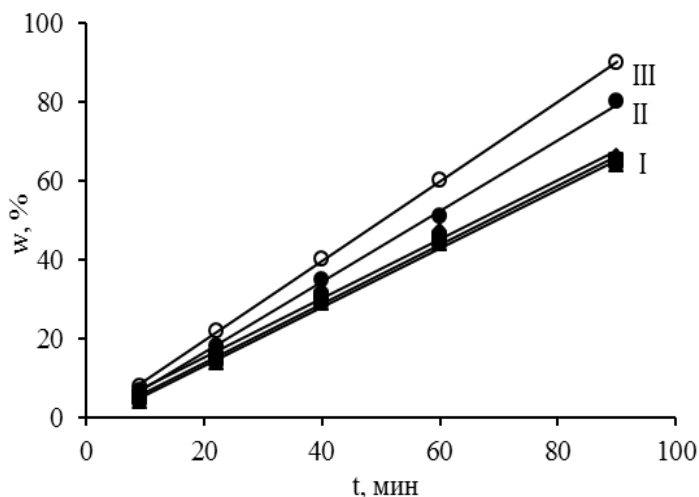


Рис. 2.31. Кинетические кривые реакции 4-метил-3,4-тетрагидрофталевой кислоты ($a = 1,07$ моль/л) с ЭХГ ($s = 10.94$ моль/л) в присутствии катализаторов R_4NX концентрации $1,78 \times 10^{-2}$ моль/л: I – $R = CH_3$, $X = Cl$ (■), Br (▲), I (◆); II – $R = C_2H_5$, $X = Br$ (●); III – $R = C_4H_9$, $X = Br$ (○), при $80^\circ C$ [23].

Таблица 2.35

Константы скорости (k_k^1) реакции 3-хлорфенола с ЭХГ в присутствии галогенидов тетраалкиламмония [34] и параметры нуклеофильности галогенид-анионов – n Свена – Скотта и E_n Эдвардса

Соль	$k_k^1 \times 10^3$, л ² /моль ² · с	pK_a в МЭК [111]	$pK_a^{H_2O}$ а)	n [76]	E_n [76]
$(C_2H_5)_4NCl$	$2,86 \pm 0,25$	3,02	–6,30	$3,04 \pm 0,09$	1,24
$(C_2H_5)_4NBr$	$2,81 \pm 0,15$	2,90	–9,00	$3,89 \pm 0,09$	1,51
$(C_2H_5)_4NI$	$2,98 \pm 0,16$	2,63	–11,0	$5,04 \pm 0,21$	2,06
$(C_2H_5)_3NHCl$	$3,01 \pm 0,14$	3,56	–6,30	$3,04 \pm 0,09$	1,24

а) Значения $pK_a^{H_2O}$ для галогенид-анионов [76, 112]

В то же время, учет влияния электроотрицательности галогенид - аниона (L – параметр, характеризующий электроотрицательные группы [76]) на скорость реакции дает удовлетворительную корреляцию (рис. 2.32) (см. табл. 2.30):

$$\lg k_{\kappa} = (-3,63 \pm 0,02) + (0,086 \pm 0,027)L \quad (2.53)$$

$$\{r = 0,918; N = 4; SD = 0,033\}$$

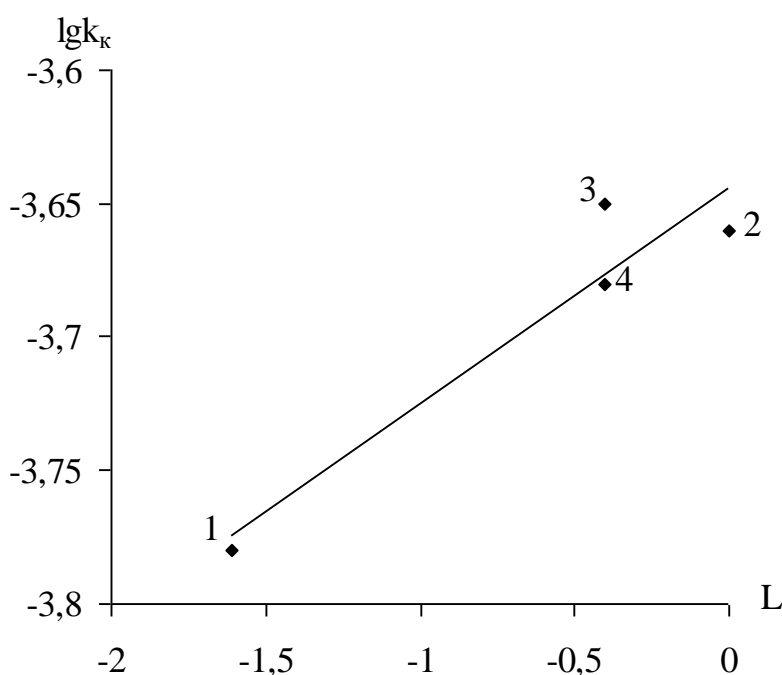


Рис. 2.32. Зависимость $\lg k_{\kappa}$ от L (электроотрицательности) галогенид-аниона катализатора в реакции уксусной кислоты с ЭХГ при 333 К: 1 – Et_4NCl , 2 – Et_4NBr , 3 – Et_4NI , 4 – Bu_4NI [26].

Это указывает на определенное, но небольшое влияние электроотрицательности аниона катализатора в исследуемой реакции.

Полученные разногласия при оценке каталитической активности галогенидов тетраалкиламмония могут быть объяснены либо различными условиями проведения экспериментов, либо двояким влиянием природы аниона. Так, повышение основности в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ усиливает способность к образованию Н-комплексов с фенолом, но, с другой стороны, в этом же ряду уменьшаются нуклеофильные свойства аниона.

Анализ представленных результатов позволяют сделать следующее заключение по влиянию природы и структуры катализаторов на скорость реакции (2.1). Реакция с участием всех рассмотренных катализаторов имеет первый порядок по катализатору, хотя основность алифатических третичных аминов отличается от основности галогенид-ионов в воде на $17 \div 20$ порядков. Наиболее высокие константы скорости как наблюдаемые, так и каталитические характерны для реакций, катализируемых такими слабыми основаниями, как галогениды тетраалкиламмония, и таким сильным основанием, как триэтиламин. При этом природа катиона и галогенид-аниона в солях не оказывает заметного влияния на скорость реакции. Каталитическая активность аминов зависит от таких характеристик, как пространственная структура, основность, поляризуемость, т.е. нуклеофильность, а также от способности образовывать водородные связи.

Библиографические ссылки к разделу 2

1. Кинетические параметры реакции фенолов с эпихлоргидрином / А. В. Рагимов, Б. А. Мамедов, Ч. О. Исмаилова и др. // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26, № 1. – С. 75–78.
2. Закономерности реакции α - и β -нафтолов с эпихлоргидрином / Б. А. Мамедов, А. В. Рагимов, Ч. О. Исмаилова и др. // Азерб. хим. журн. – 1983. – № 6. – С. 47–52.
3. Усачов В. В. Ацидоліз епіхлоргідрину насиченими монокарбоновими кислотами в присутності органічних основ / В. В. Усачов // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. – Донецьк, 2008. – 21 с.
4. Шве́ц В. Ф. Кинетика и стереохимия реакции α -окисей с уксусной кислотой при катализе третичными аминами / В. Ф. Шве́ц, О. А. Тюкова // Журнал органической химии. – 1971. – № 9. – С. 1847–1850.
5. Сорокин М. Ф. Реакция фенилглицидолового эфира с третичными аминами в растворе фенола // М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде // ЖОрХ. — 1968. – Т. 4, №. 4. – С. 666–669.
6. Orzechowski K. Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine+propionic acid system / K. Orzechowski, M. Pajdowska, J. Przybylski & etc // PCCP. – 2000. – Vol. 2. – P. 4676–4681.
7. 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. – № 6. – P. 378–387.
8. Билобров В. М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия / В. М. Билобров; АН Украины Ин-т физ.-орг. химии им. Л. М. Литвиненко. – Киев: Наука, 1993. – 520 с.
9. 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. – № 3. – P. 299–302.

10. Goldman M. Hydrogen-bonded Species of acetic acid in inert solvents / M. Goldman, M. T. Emerson // *The journal of physical chemistry*. – 1973. – N 19. – P. 2295–2299.

11. 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.

12. Клебанов М. С. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. VIII. Реакция N-глицидиламинов с карбоновыми кислотами / М. С. Клебанов, Ф. Ю. Кирьязов, О. Н. Карпов // *Кинетика и катализ*. – 1987. – № 6. – С. 1493–1496.

13. 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.

14. Клебанов М. С. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. II. О механизме реакции глицидиламинов с карбоновыми кислотами / М. С. Клебанов, Ф. Ю. Кирьязов, И. М. Шологон // *Кинетика и катализ*. – 1984. – № 4. – С. 1004–1006.

15. Сорокин Н. Ф. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / Н. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова // *Кинетика и катализ*. – 1967. – № 3. – С. 512–519.

16. 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. – № 1. – P. 10–14.

17. 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.

18. 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.

19. Сорокин Н. Ф. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / Н. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова // Кинетика и катализ. – 1967. – № 3. – С. 512–519.

20. 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.

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

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

23. 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.

24. Usachov V. V. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide / V. V. Usachov, E. N. Shved // Mendeleev Communications – 2002. – № 3. – P. 113–114.

25. Влияние структуры алифатических карбоновых кислот на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина / В. В. Усачев, Е. Н. Швед, Е. И. Козорезова, А. А. Пономарев // Украинский химический журнал. – 2006. – № 4. – С. 108–112.

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

27. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.

28. Беспалько Ю. Н. Каталитический ацидолиз и фенолиз эпихлоргидрина в присутствии оснований: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Ю. Н. Беспалько. – Донецьк, 2013. – 218 с.

29. Простые галогенированные эфиры. XIV. Кинетика взаимодействия замещенных фенолов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном / Ю. О. Голубок, К. А. Вьюнов, О. А. Подзолкова и др. // Журнал органической химии. – 1979. – № 10. – С. 2106–2112.

30. Исследование реакции образования эпоксисодержащих олигомеров и сетчатых полимеров. Модельные реакции фенолов с глицидиловыми эфирами, катализируемые алифатическими и гетероароматическими аминами / М. А. Товмасян, А. Н. Зеленецкий, В. В. Иванов и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 25 (А). – № 4. – С. 862–870.

31. 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.

32. Ditrich Braun, Wiktorja Barga. Syntus und charakteristirund Epoksidhagen auf Bisfenol Zeamer Saure und Epichlorhidrin / Augee Gaben Makromolekular Chemie. – 1989. – В. 13. – № 173. – Р. 219–243.

33. Швец В. Ф. Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислотой при катализе галогенидами тетраалки-

ламмония / В. Ф. Шве́ц, А. В. Ромашкин, В. В. Юдина // Кинетика и катализ. – 1973. – № 4. – С. 928–932.

34. Перепичка И. В. Фенолиз эпихлоргидрина в условиях катализа органическими основаниями: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Перепичка Инна Викторовна. – Донецьк, 2001. – 139 с.

35. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского и др. – М.–Л.: Химия, 1971. – Т. 3. – 1008 с.

36. Константы кислотности некоторых бисфенолов / В. В. Коршак, А. П. Крешков, С. В. Виноградова и др. // Реакц. Способность орган. Соединений. – 1970. – Т. 7. – № 2. – С. 286–292.

37. Сорокин М. Ф. Изучение реакций α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. I. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом в присутствии третичных аминов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ // Журнал органической химии. – 1966. – № 8. – С. 1463–1468.

38. Реакция эпихлоргидрина с фенолом в щелочной среде / М. Ф. Сорокин, Л. Н. Финякин, Л. Г. Шодэ и др. // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – № 2. – С. 321–328.

39. Клебанов М. С. Кинетика и механизм реакций замещенных α -окисей с карбоновыми кислотами. IV. Катализ реакций глицидиловых производных / М. С. Клебанов, Ф. Ю. Кирязев // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – № 5. – С. 1100–1103.

40. 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.

41. О направлении раскрытия цикла окиси пропилена / Н. Н. Лебедев, Е. Б. Соколова, О. А. Тюкова, В. Ф. Шве́ц // Журн. орган. химии. – 1969. – Т. 5. – № 4. – С. 609–612.

42. Получение хлоргидриновых эфиров карбоновых кислот. / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. И. Кузьмин и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 4. – С. 4–7.

43. Bukowska A. The effect of reaction product on the rate of addition of acetic acid to epichlorohydrin in the presence of chromium (III) acetate / A. Bukowska, W. Bukowski // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2001. – № 9. – P. 966–970.

44. Меджитов Д. Р. Исследования превращений катализатора в процессе конденсации фенола с эпихлоргидрином / Д. Р. Меджитов, Л. Г. Шоде, Г. М. Цейтлин // *Кинетика и катализ*. – 1996. – № 3. – С. 416–420.

45. Kinetics of addition of acetic acid to epichlorohydrin in the presence of alkali metal acetates / A. Bukowska, A. K. Guskov, M. G. Makarov et al. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1995. – № 4. – P. 374–378.

46. Механизм и кинетика основного катализа реакции уксусной кислоты с эпоксидами / А. К. Гуськов, С. Юй, М. Г. Макаров и др. // *Кинетика и катализ*. – 1994. – № 6. – С. 873–877.

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

48. Катализ реакции тетрабромдифенилолпропана с эпихлоргидрином хлористым калием / И. М. Шологон, Л. В. Шошина, Л. К. Смолина и др. // *Синтез и свойства эпоксидных, аллильных и акрилатных олигомеров: Сб. науч. тр. УкрНИИПластмасс*. – М.: НИИТЭХИМ. – 1987. – С. 72–78.

49. Malek J. Kinetics and mechanism of the reaction of aromatic carboxylic acids with ethylene oxide in protic and aprotic solvents in the presence of tertiary amines / J. Malek, P. Silhavy // *Collection of Czechoslovak chemical communications*. – 1976. – № 1. – P. 84–100.

50. Шпанько И. В. Влияние структуры и температуры на скорость реакции арилоксиранов с 3,5-динитробензойной кислотой в ацетонитриле / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // *Журнал органической химии*. – 2005. – № 7. – С. 1011–1014.

51. Швед Е. Н. Моделирование механизма и кинетики реакции хлорметилоксирана с фенолами при катализе третичными аминами и производными пиридина / Е. Н. Швед, Е. Н. Петренко, М. А. Пожидаев // Журнал органической химии. – 2001. – № 12. – С. 1804–1806.

52. Лебедев Н. Н. Реакции α -окисей. X. Кинетика и механизм реакции окиси этилена со спиртами в условиях основного катализа / Н. Н. Лебедев, Ю. И. Баранов // Кинетика и катализ. – 1966. – № 4. – С. 619–626.

53. 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. – № 4. – С. 928–932.

54. Кобзев С. П. Кінетика реакцій новолачних олігомерів з епіхлоргідрином при каталізі онійовими солями: – Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.03 «Органічна хімія» / С. П. Кобзев – Донецьк, 1997.

55. Влияние строения ониевых солей на кинетику взаимодействия *o*-крезола с эпихлоргидрином / С. П. Кобзев, А. М. Романцевич, А. М. Симонов, И. А. Опейда // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 1–6.

56. 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.

57. Белов П. С. Взаимодействие уксусной кислоты и фенола с эпихлоргидрином в присутствии анионита АВ–17 / П. С. Белов, К. Д. Коренев, Н. С. Барай // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1984. – № 1. – С. 31–35.

58. Швец В. Ф. Кинетика и механизм реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты при катализе основаниями / В. Ф. Швец, А. В. Ромашкин // Кинетика и катализ. – 1972. – № 4. – С. 885–891.

59. Сорокин М. Ф. Изучение реакций α -окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. II. Механизм взаимодействия ФГЭ с фенолами различной кислотности в присутствии третичных аминов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ // Журнал органической химии. – 1966. – № 8. – С. 1469–1474.

60. Сорокин М. Ф. Катализ реакций α -окисей с фенолом третичными аминами. Влияние растворителей / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, В. Н. Стокозенко // Журнал органической химии – 1977. – № 3. – С. 576–580.

61. Реакция фенилглицидилового эфира с бутанолом в присутствии третичных аминов. Влияние строения амина / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Л. Н. Фонякин // Реакц. способн. орган. соединений. – 1968. – Т. 5. – № 3. – С. 712–719.

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

63. Szakacs S. Kinetics investigation of the reaction between propylene oxide and acetic acid / S. Szakacs, S. Gobolos, F. Nagy // Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2. – 1983. – № 4. – P. 417–420.

64. 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. – № 6. – P. 432–436.

65. 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. – № 7. – P. 675–678.

66. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Л. И. Касьян, А. О. Касьян, С. И. Оковитый,

И. Н. Тарабара – Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та. – 2003. – 516 с.

67. 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.

68. Кузнецов А. Н. Свойства органических соединений. Справочник / А. Н. Кузнецов, Л. М. Кузнецова, Р. Л. Плечко и др. – Л.: Химия. – 1984. – 318 с.

69. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского и др. – М.-Л.: Химия, 1971. – Т. 3. – 1008 с.

70. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1008 с.

71. Hoefelmeyer A. B. Rates of reaction of diphenyldiazomethane with aliphatic carboxylic acids in toluene / A. B. Hoefelmeyer, C. K. Hancock // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77 (18). – PP. 4746–4748.

72. Лебедев Н. Н. Реакции α -окисей. V. Реакционная способность карбоновых кислот в реакции с α -окисью этилена / Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськов // Кинетика и катализ. – 1964. – № 5. – С. 787–791.

73. Швайка О. Основи синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів / О. Швайка – Вид. 2-е, випр. та доп. – Донецьк, 2004. – 360 с.

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

75. Pat. US 2003/0004281A1 USA. Glycidylester Compositions And A Process For Their Manufacture / Smits J., Marx E., Koosijmans P. et al. – Publ. 01.02.2003: [Электрон. ресурс]. — Режим доступа: <http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=US20030004281&F=0&QPN=US20030004281>.

76. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Изд. 2-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.

77. Литвиненко Л. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ / Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник – К.: Наук. думка, 1981. – 260 с.

78. Литвиненко Л. М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ / Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.

79. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. – М.: Мир, 1976. – 543 с.

80. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Изд. 2-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.

81. D. Seebach. 'Modern Synthetic Methods / D. Seebach, B. Weidmann, and L. Wilder. – Frankfurt: R. Schefffield Ed.; Otto Salle Verlag, 1983. – P. 323.

82. Шпанько И. В. Неаддитивные эффекты структурных факторов в реакциях арилоксиранов с аренсульфоновыми кислотами. Наблюдение феномена изопараметричности / И. В. Шпанько, И. В. Садовая, Н. В. Куликова // Ж. орган. химии. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 685–691.

83. 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.

84. Швед Е. Н. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминоа и тетраалкиламмоний галогенидов / Е. Н. Швед, В. В. Усачев, Е. И. Козорезова // Украинский химический журнал. – 2007. – № 12. – С. 120–124.

85. Bukowska A. A study on the addition of some carboxylic acids to epichlorohydrin in the presence of salen chromium (III) complexes / A. Bukowska, W. Bukowski, Y. Noworol // Journal of Molecular Catalysis A. – 2003. – № 1. – P. 95–99.

86. Pat. US 2951825 USA Glycidyl Derivatives Of Amino Phenols / Reinking N, Barth B., Castner F. – Publ. 09.06.1960: [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://v3.espacenet.com/origdoc?DB=EPODOC&IDX=US2951825&F=8&QPN=US2951825>.

87. Розентулер С. М. Образование хлоргидриновых эфиров и их дегидрохлорирование при синтезе эпоксидных смол / С. М. Розентулер, А. Г. Позамантир, А. Ф. Николаев // Журн. прикл. химии. – 1969. – Т. 42. – № 8. – С. 1881–1887.

88. Pham H. Q. Epoxy Resins. In Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / H. Q. Pham; M. J. Marks. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2006. – 125 p.

89. Konecny J. D. Reaktion von wasserigen Epichlorhydrin mit Hydroxid and Phenolat–Helv / J. D. Konecny // Chim. Octa. – 1966. – B. 49. – P. 1743–1747.

90. Asinger F. Zur relativen reaktivitat der Epoxid–and Halogen–gruppe in Epichlorhydrinen bei der basen Katalysierten / F. Asinger, B. Fell, J. Phert // J. prakt. Chem. – 1972. – B. 314. – № 1. – P. 71–79.

91. Бакулина М. Ю. О взаимодействии эпихлоргидрина с гидроксилсодержащими соединениями / М. Ю. Бакулина, О. Я. Лазарев, С. А. Яковлев // МВ ССО РСФСР: Ленинград. технолог. ин-т им. Ленсовета – 1982. – 14 с. – Деп. в ВИНТИ №1342хп.–Д 82.

92. 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.

93. Поиск и разработка новых мономеров для эпоксидных смол. Разработка лабораторных методик получения диглицидиловых эфиров бисфенолов. Отчет НИР (промежуточный). Донецк. ун-т; рук. Попова Р. С. – М. № 80 – 115-03, №ГР 80055942; Инв. №0284.0089947. – Донецк, 1984. – 79 с.

94. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен. – Л.: Госхимиздат. – 1962. – 963 с.

95. Сорокин М. Ф. О механизме образования эпоксидных смол из ЭХГ и диоксидифенилпропана / М. Ф. Сорокин, Э. Я. Ангарская, А. Н. Шувалова // Хим. пром. – 1960. – № 8. – С. 25–34.

96. Лидаржик М. О механизме реакции образования эпоксидных смол / М. Лидаржик, Д. Кикул, В. Умбрих // Химия и технология полимеров. – 1957. – № 5. – С. 177–182.

97. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов – Харьков: Харьковский университет. – 1959. – 549 с.

98. Kalapila A. G. Effect of O⁶-Alkylguanine-DNA Alkyltransferase on Genotoxicity of Epihalohydrins // A. G. Kalapila, N. A. Loktionova, A. E. Pegg // Environmental and Molecular Mutagenesis. – 2009. – Vol. 50. – P. 502–514.

99. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова – Л.: Химия, 1991. – 560с.

100. Гасанзаде В. Г. Каталитическая конденсация эпихлоргидрина и дифенилолпропана в присутствии хлоридов щелочных металлов / В. Г. Гасанзаде, Б. Г. Мамедов, И. Д. Карлина // Азерб. хим. журнал. – 1975. – № 3. – С. 68–71.

101. Ширяев А. К. Кинетика реакции эпихлоргидрина с солями 1-адамантанкарбоновой кислоты / А. К. Ширяев, И. К. Моисеева, В. Ф. Строганов // Журн. общ. химии. – 1990. – Т. 60. – № 12. – С. 2725–2729.

102. Гаркуша-Божко В. С. О реакции пиридинов с эпихлоргидрином / В. С. Гаркуша-Божко, О. П. Швайка // Химия гетероциклических соединений. – 1990. – № 4. – С. 507–510.

103. Реакции пиридинов и их четвертичных солей с эпоксидными соединениями / Л. С. Шейнина, Ш. Г. Венгеровская, Т. С. Храмова и др. // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56. – № 6. – С. 642–647.

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

105. Westheimer F. H. The magnitude of the primary kinetic isotope effect for compounds of hydrogen and deuterium / F. H. Westheimer // Chem. Revs. – 1961. – № 3. – P. 265–273.

106. O'Ferrall R. Substrate isotope effects. – In: Proton-transfer reactions / Ed. E. Caldin, V. Gold // London: Chapman and Hall. – 1975. – № 8. – P. 201–273.

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

108. Перепичка И. В. Каталитическая активность и механизм действия пиридинов в реакции фенолиза эпихлоргидрина / И. В. Перепичка, Е. Н.Швед, З. В. Степаненко // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – Т.35. – № 2. – С. 89–91.

109. 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.

110. Кинетика реакции вторичных амидов карбоновых кислот с эпихлоргидрином, катализируемой галогенидами тетраал-

киламмония / М. С. Клебанов, Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов и др. // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32. – № 1. – С. 50–54.

111. Тицкий Г. Д. Количественные закономерности основного катализа в реакциях пикрилхлорида с анилином в бензоле / Г. Д. Тицкий, М. К. Туровская, А. Е. Шумейко // Журн. орган. химии. – 1988. – Т. 24. – № 11. – С. 2408–2412.

112. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд / пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. – М.: Мир, 1976. – 543 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные, представленные в этой книге показывают, что каталитическая активность рассмотренных аминов и галогенидов тетраалкиламмония имеют близкие значения, в то время, как pK_a этих оснований (аминов и галогенид-анионов) отличаются практически на 20 порядков. Такое поведение катализаторов, как было показано, можно объяснить образованием идентичного интермедиата типа аммониевой соли $Kat^+ \cdot OR^-$, как при катализе галогенидами тетраалкиламмония, так и третичными аминами и пиридинами. Образование подобной соли было подтверждено кинетическими исследованиями. В случае ацидолиза оксиранов такой солью может быть при катализе аминами



а при катализе галогенидами тетраалкиламмония $[R_4''N]^+ \cdot RCOO^-$. В случае фенолиза оксиранов аналогично такой солью может быть при катализе аминами



а при катализе галогенидами тетраалкиламмония $[R_4''N]^+ \cdot RCOO^-$.

Сопоставление кинетических характеристик реакций фенолиза и ацидолиза эпихлоргидрина в присутствии аналогичных оснований показывает приблизительно одинаковую чувствительность реакции к структуре третичных аминов и пиридинов (практически одинаковые коэффициенты β в уравнении Бренстеда, низкая чувствительность к структуре реагента и основания, соизмеримая эффективность катализа аминами и галогенидами тетраалкиламмония). Это позволяет сделать вывод об идентичности механизмов катализа в этих сериях.

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	3
Предисловие.....	4
1. Взаимодействия в системе оксиран-кислота-основание.....	5
1.1 Кислотно-основные взаимодействия между кислотой, оксираном и амином в апротонных органических растворителях.....	6
1.2 Реакции оксиранов с третичными аминами	22
2. Реакции оксиранов с карбоновыми кислотами, фенолами и спиртами в присутствии аминов и солей тетраалкиламмония.....	33
2.1 Порядок реакции. кинетическое уравнение	34
2.1.1 Кислотный реагент	34
2.1.1.1 Ацидолиз оксиранов	34
2.1.1.2 Фенолиз оксиранов	44
2.1.2 Катализатор	49
2.2 Влияние структурных факторов на закономерности раскрытия оксиранового цикла	58
2.2.1 Ацидолиз оксиранов	58
2.2.2 Фенолиз оксиранов	73
2.2.3 Катализатор	81
2.2.3.1 Щелочи.....	81
2.2.3.2 Соли металлов	89
2.2.3.3 Органические основания (соли тетраалкиламмония, триалкиламины, пиридины)	94
Заключение	127

Наукове видання

Швед Олена Миколаївна
Беспалько Юлія Миколаївна
Сінельникова Марина Анатоліївна

**НУКЛЕОФІЛЬНЕ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ
В ПРИСТУНОСТІ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ**

МОНОГРАФІЯ

(Російською мовою)

Підписано до друку
Формат 60×84/16. Папір друкарський.
Друк – цифровий. Умовн.-друк. арк. 7,5
Тираж 500 прим. Зам. № 60

Донецький національний університет
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004 р.