

ОСОБЕННОСТИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА АНИОНАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОНОДОНОРОВ

© 2021 г. С. Г. Бахтин^{a,*}, Е. Н. Швед^b, М. А. Синельникова^a, Ю. Н. Беспалько^c

^a ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Украина, 283001 Донецк, ул. Университетская, 24

^b Донецкий национальный университет им. Василя Стуса,

Украина, 21021 Винница, ул. 600-Летия, 21

^c Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven), Oude Markt 13, Leuven, 3000 Belgium

*e-mail: s.bahtin@donnu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Кинетическими и спектральными (УФ) методами исследованы особенности свойств солей тетраалкиламмония в реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла в системе «эпихлоргидрин (ЭХГ) – протонодонор – [(C₂H₅)₄NX]» (протонодонор: бензойная кислота, 4-нитрофенол; X: бензоат, нитрат). Установлен порядок реакции: по тетраалкиламмониевым солям – первый, по бензойной кислоте – нулевой, по 4-нитрофенолу – меньше нуля. На основании мониторинга накопления образующегося в системе «ЭХГ – 4-нитрофенол – [(C₂H₅)₄NX]» 4-нитрофенолят-аниона при варьировании концентрации как исходной тетраалкиламмониевой соли, так и самого протонодонора – 4-нитрофенола – детализирован механизм нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла. Установлено, что имеет место необратимое расхождение аниона исходной тетраалкиламмониевой соли за счет его атаки на оксирановый цикл при участии протонодонорного реагента, приводящее к генерированию 4-нитрофенолята тетраэтиламмония, который катализирует последующее образование продукта реакции. Увеличение концентрации 4-нитрофенола снижает скорость образования как 4-нитрофенолят-аниона, так и реакции в целом, что соответствует механизму катализа, когда осуществляется нуклеофильная атака анионом соли на электрофильно неактивированный протонодонором оксирановый цикл.

Ключевые слова: оксиран, тетраалкиламмониевая соль, катализ нуклеофилами, протонодонорный реагент, механизм катализа

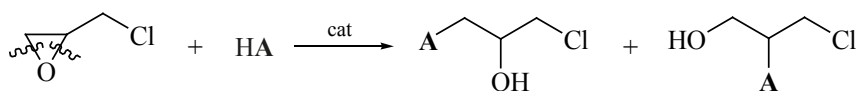
DOI: 10.31857/S0514749221040042

ВВЕДЕНИЕ

Раскрытие оксиранового цикла протонодонорными реагентами НА (схема 1) принадлежит к числу фундаментальных органических реакций, получивших широкое применение в процессах производства материалов для покрытий [1, 2], клеев, герметиков, эпоксидных смол [3], композитных матриц [4], красителей [5], растворителей [6], лекарственных препаратов, биологически активных соединений [7]. Среди оксиранов особое внима-

ние заслуживает эпихлоргидрин [ЭХГ, 2-(хлорметил)оксиран]. Его реакции с различными реагентами НА (спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами) приводят к образованию ациклических продуктов оксиалкилирования, все 3 атома углерода которых содержат функциональную группу (схема 1), что позволяет активно их использовать в тонком органическом синтезе для получения разнообразных полифункциональных соединений.

Схема 1



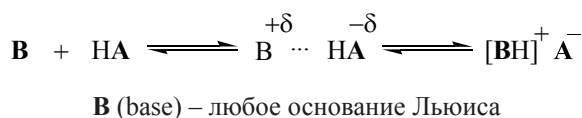
A – анион любого протонодонорного реагента **HA**

Скорость некаталитических реакций оксикалирования реагентов **HA** обычно относительно низка [8]. Успехи синтетической химии оксиранов во многом обусловлены применением специальных катализаторов. В частности, реакция, представленная схемой 1, катализируется различными классами органических и неорганических оснований (**B**): третичными аминами жирного [9] и жирноароматического [10] рядов, гетероциклическими аминами [11], соединениями типа MPh_3 ($M = P$ [12], Sb [13]), солями щелочных и щелочноземельных металлов [14], четвертичными аммониевыми солями [15]. Одни из наиболее эффективных катализаторов, обеспечивающих высокую региоселективность раскрытия эпоксидного цикла [16, 17] – третичные амины и тетраалкиламмониевые соли, которые в ходе реакции способны генерировать из протонодонора реакционноспособные нуклеофильные частицы A^- .

Для объяснения каталитического действия оснований **B** в литературе предложено несколько механизмов реакции, принципиальное различие которых заключается в роли, приписываемой **B**: основание (общеосновной механизм [18–21]) или нуклеофил (нуклеофильный механизм [22–25], механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой [26, 27]). Когда **B** проявляет свойства основания, то первоначально происходит его взаимодействие с протонодонорным кислотным реагентом **HA** и образуется интермедиат, существующий как комплекс с водородной связью или ионная пара (схема 2) [18–21].

В случае, когда **B** проявляет свойства нуклеофила, предполагается первоначальное его взаимодействие с субстратом (оксираном) с промежуточ-

Схема 2



ным образованием тетраалкиламмониевой соли (схема 3) [22–25, 27].

Интермедиаты, полученные в обоих случаях, когда **B** действует как основание или как нуклеофил, содержат в своем составе реакционноспособный нуклеофил A^- , что приводит далее к образованию конечных продуктов раскрытия цикла ЭХГ под действием **HA** (схема 1). Результаты наших предыдущих работ, проведенных с помощью комплекса кинетических методов исследования реакционных систем «эпихлоргидрин – карбоновая кислота – третичный амин», свидетельствуют о том, что в реакции раскрытия цикла ЭХГ реагентами **HA** в присутствии органических оснований R_3Y ($Y = N, P$) каталитическая активность последних определяется в большей степени их нуклеофильностью, а не основностью [26, 27]. Более того, установлено постепенное необратимое расхождение R_3Y [28, 29], которое может соответствовать только его участию в реакции кватернизации эпихлоргидрином (схема 3) с образованием $[R_3YCH_2CH(OH)CH_2Cl]^+ A^-$, обеспечивающей генерирование A^- .

Вместе с тем реакция кватернизации (схема 3) не может считаться элементарной, так как в таком виде она – тримолекулярна и должна иметь кинетический порядок реакции по реагенту **HA** первый, что не соответствует экспериментальным данным [30]. Это ограничение потребовало выяснения природы электрофильной компоненты – свободно или активированного протонодонором оксирана (схема 4).

Наличие данного равновесия делает возможным существование двух путей раскрытия оксиранового цикла под действием присутствующих в

Схема 3

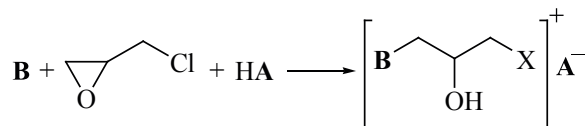
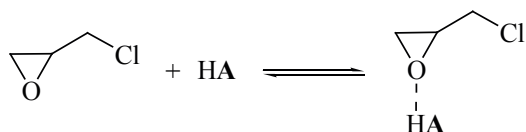


Схема 4



системе нуклеофилов (схема 5), которые различаются последовательностью стадий протонирования оксирана и атаки нуклеофилом.

На примере системы «эпихлоргидрин – карбоновая кислота – третичный амин» ранее нами было показано, что R_3N (**B**) атакует только электрофильно активированный оксирановый цикл (путь II, схема 5). Для дальнейшей детализации механизма реакции необходимо изучение свойств анионов тетраалкиламмониевых солей ($cat = [R_4N]X$, **B** = X^-), которые или изначально вводятся в систему в роли катализаторов, или образуются из третичных аминов ($cat = R_3N$) по реакции из схемы 3. Объектом настоящего исследования выбрана реакционная система «эпихлоргидрин – протонодонорный реагент HA – $[(C_2H_5)_4N]X$ », где протонодонор – бензойная кислота или 4-нитрофенол, X^- – бензоат или нитрат-анионы. Исследования проводили при помощи кинетических методов, потенциометрического кислотно-основного титрования протонодонорного реагента, УФ-спектроскопического мониторинга свойств аниона A^- .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальный этап исследования – установление кинетических закономерностей суммарной реакции раскрытия цикла ЭХГ бензойной кислотой в присутствии тетраалкиламмониевых солей

на основании экспериментальных данных, полученных по кинетической методике I (расходование карбоновой кислоты, см. экспериментальную часть). Так, уравнение скорости суммарной реакции бензойной кислоты с ЭХГ при катализе $[(C_2H_5)_4N]C_6H_5COO$ или $[(C_2H_5)_4N]NO_3$ описывается выражением:

$$r = -\frac{d[C_6H_5COOH]}{dt} = (k_{non} + k_{cat}[cat]^x)[ЭХГ]^y[C_6H_5COOH]^z, \quad (1)$$

где k_{non} и k_{cat} – константы скорости некаталитической и каталитической реакции, соответственно; $k_{obs} = k_{non} + k_{cat}[cat]^x$ – наблюдаемая константа скорости.

Кинетические кривые расходования бензойной кислоты ($[C_6H_5COOH]$, моль/л), полученные при различных начальных концентрациях солей – линейны в координатах $[C_6H_5COOH] - t$ (рис. 1). Это указывает на нулевой порядок реакции по карбоновой кислоте ($z = 0$).

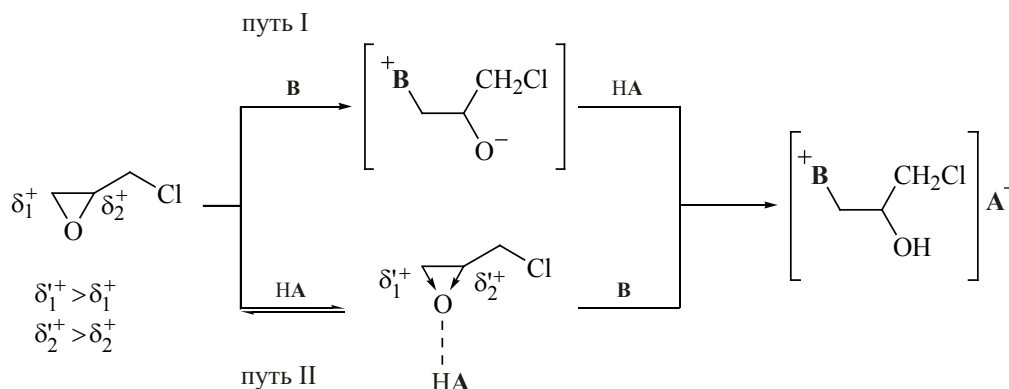
С учетом найденного нулевого порядка реакции по C_6H_5COOH и избытка оксирана (псевдопорядок по ЭХГ, $y = 1$) наблюдаемые константы скорости рассчитывали по уравнению:

$$k_{obs} = \frac{[C_6H_5COOH]_0 - [C_6H_5COOH]}{[ЭХГ]_0 t}, \quad (2)$$

где $[C_6H_5COOH]_0$ и $[ЭХГ]_0$ – начальная концентрация кислоты и оксирана (12.5 моль/л), соответственно; t – время реакции, с.

Сопоставление наблюдаемых констант скорости реакции ЭХГ с бензойной кислотой и началь-

Схема 5



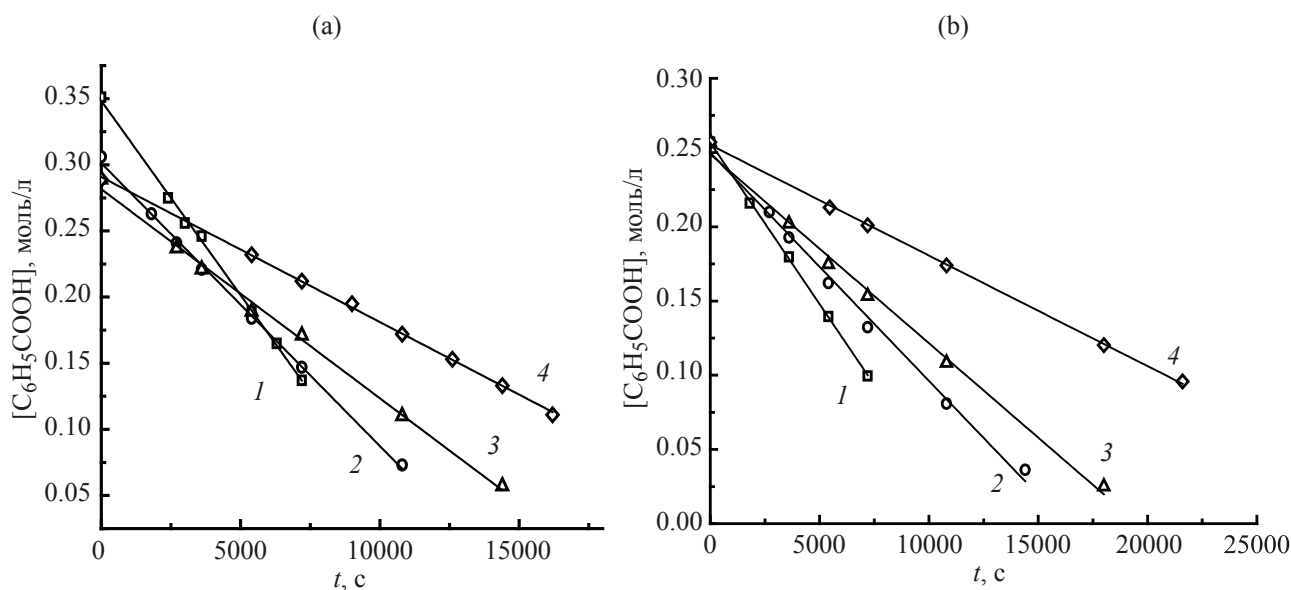


Рис. 1. Кинетические кривые расходования бензойной кислоты в реакции с ЭХГ при 60°C при катализе бензоатом (а) и нитратом (б) тетраэтиламмония; [cat], моль/л: 1 – 0.00500, 2 – 0.00375, 3 – 0.00250, 4 – 0.00125

ных концентраций катализатора показывает наличие прямой зависимости как в случае бензоата (уравнение 3), так и нитрата (уравнение 4) тетраэтиламмония, что указывает на первый порядок реакции по соли:

$$k_{\text{obs}} = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-7} + (4.2 \pm 0.2) \times 10^{-4} [\text{cat}]$$

$$(r = 0.998), \quad (3)$$

$$k_{\text{obs}} = (3 \pm 1) \times 10^{-7} + (3.0 \pm 0.3) \times 10^{-4} [\text{cat}]$$

$$(r = 0.988). \quad (4)$$

Из уравнений 3 и 4 видно, что $k_{\text{non}} \ll k_{\text{cat}}$. Таким образом, исследуемые соли – эффективные катализаторы раскрытия оксиранового цикла карбоновой кислотой. Каталитическая константа скорости реакции, катализируемой бензоатом тетраэтиламмония ($k_{\text{cat}} = 4.2 \times 10^{-4}$ л/моль с), несколько выше, чем в случае соответствующего нитрата ($k_{\text{cat}} = 3.0 \times 10^{-4}$ л/моль с).

Вместе с тем кинетическая методика I, как было отмечено выше, не предоставляет непосредственную информацию о свойствах самого катализатора – аниона соли – на начальной стадии реакции, поскольку основана на измерении текущей концентрации кислотного реагента. Кроме того, определение концентрации именно $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (истинный катализатор), присутствующего в системе в каталитических количествах, на фоне го-

раздо более высокой концентрации протонодонора $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, затруднительно.

В то же время реализация схемы 3, когда В действует как нуклеофил, предполагает генерирование аниона протонодонорного реагента за счет первоначального раскрытия цикла оксирана анионом тетраалкиламмониевой соли (ЭХГ, по сути, выступает «посредником»). В связи с этим для отдельного определения поведения аниона соли и реагента НА нами была исследована система «ЭХГ–AgOH– $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ », в которой в качестве протонодонорного реагента выступает замещенный фенол (4-нитрофенол). В соответствии со схемой 3 атака аниона X^- тетраалкиламмониевой соли на оксирановый цикл при участии AgOH приводит к трансформации последнего в соответствующий анион AgO^- . Образование фенолят-аниона из фенола можно зафиксировать с помощью УФ-спектроскопии, так как при переходе AgOH в AgO^- происходят батохромный и гиперхромный сдвиги за счет усиления сопряжения аниона O^- с бензольным ядром [31].

Действительно, как показали результаты эксперимента (рис. 2, для бензоата тетраэтиламмония), при добавлении растворов солей $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ в ЭХГ к раствору 4-нитрофенола в ЭХГ появляется новая полоса в длинноволновой области УФ-спектра ($\lambda = 420$ нм), что объясняется образова-

нием 4-нитрофенолят-аниона за счет атаки оксирана бензоатом или нитратом при участии AgOH (схема 3). Интенсивность этого поглощения постепенно возрастает по ходу реакции. Кроме того, наблюдается непрерывное уменьшение интенсивности полосы поглощения исходного 4-нитрофенола ($\lambda = 312 \text{ нм}$).

Альтернативное генерирование AgO^- по схеме 2 следует исключить, поскольку кислотно-основные взаимодействия по Бренстеду принадлежат к быстрым процессам (реакция протекает практически мгновенно) и кислотность 4-нитрофенола ($\text{p}K_a = 7.15$ [32]) существенно меньше, чем бензойной ($\text{p}K_a = 4.20$ [32]) или азотной ($\text{p}K_a = -1.64$ [33]) кислот, поэтому бензоат- или нитрат-анион не сможет вызвать существенное депротонирование 4-нитрофенола.

Для мониторинга накопления образующегося в системе «ЭХГ–4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ » 4-нитрофенолят-аниона были проведены кинетические измерения при варьировании концентрации как исходной тетраалкиламмониевой соли, так и самого протонодонора – 4-нитрофенола (методика кинетических измерений II).

Как следует из рис. 3, понижение начальной концентрации соли ($\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}\}_0$) приводит к уменьшению начальной скорости накопления 4-нитрофенолят-аниона (r_0 , тангенс угла наклона

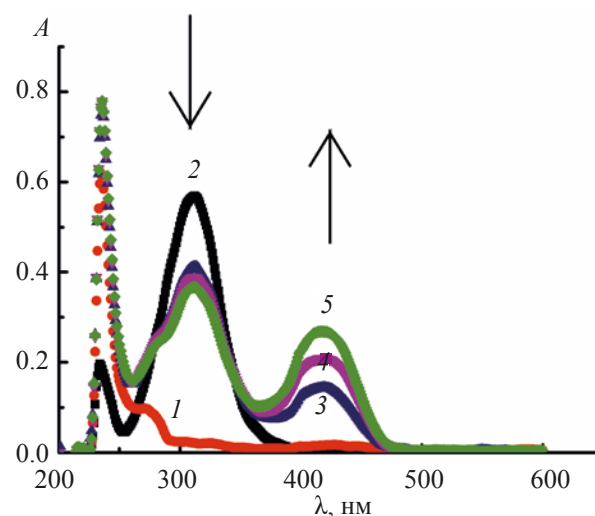


Рис. 2. УФ-спектры бензоата тетраэтиламмония 5.17×10^{-5} моль/л (1), 4-нитрофенола 4.60×10^{-5} моль/л (2) и реакционной системы в ЭХГ (3–5) при 25°C

кривых в начальный момент времени) как в случае бензоата, так и в случае нитрата тетраэтиламмония (рис. 4).

Порядок реакции по соли, определенный методом Вант-Гоффа (наклон прямых в координатах $\lg r_0 - \lg \{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}\}_0$, оказался близок к единице: в случае бензоата тетраэтиламмония равен (1.24 ± 0.06) , в случае нитрата тетраэтиламмония составляет (1.1 ± 0.2) . Это вполне согласуется со схемой 3, поскольку скорость такого процесса

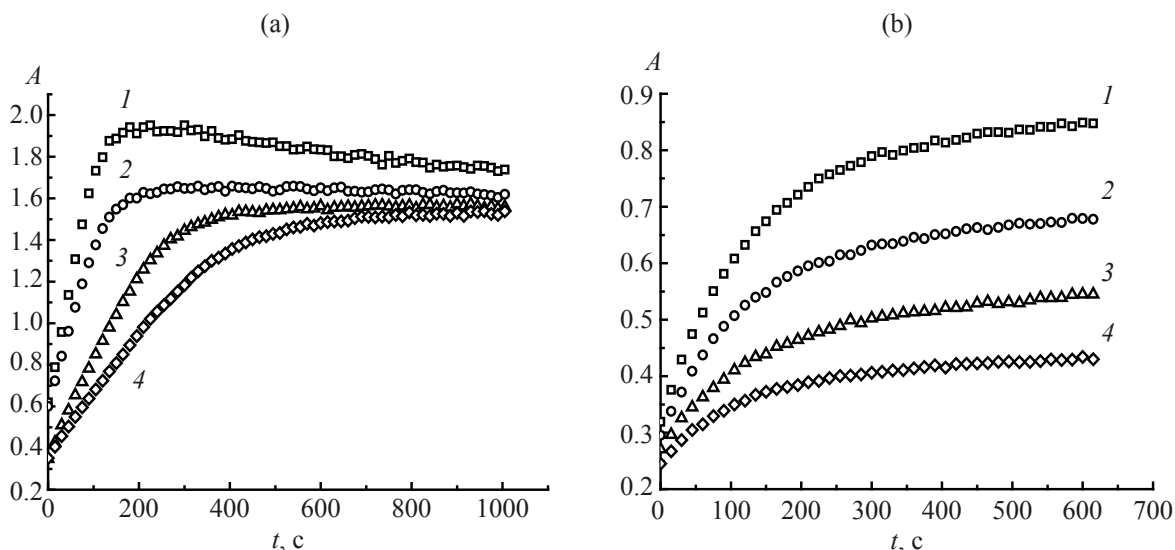


Рис. 3. Кинетические кривые накопления 4-нитрофенолята в реакции анионов тетраалкиламмониевых солей с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола (0.109 моль/л) при различных начальных концентрациях солей (25°C): (а) – бензоат, (б) – нитрат; $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}\}_0$, моль/л: 1 – 0.0250, 2 – 0.0200, 3 – 0.0143, 4 – 0.0100

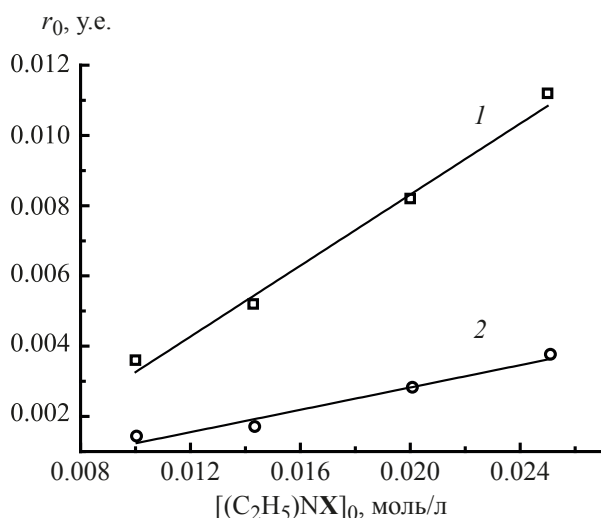


Рис. 4. Зависимость начальной скорости накопления 4-нитрофенолята от начальной концентрации тетраэтиламмониевой соли в реакции с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола (0.109 моль/л) при 25°C; 1 – бензоат, 2 – нитрат

должна линейно зависеть от концентрации нуклеофила – аниона соли, атакующего оксирановый цикл.

Согласно схеме 5, раскрытие оксиранового цикла под действием нуклеофила возможно по двум путям. Для ответа на вопрос, какой из этих путей наиболее предпочтительный, то есть, с каким из электрофилов (свободным оксираном – путь I или протонированным – путь II) реагирует

анион соли, было изучено влияние концентрации протонодонора на скорость реакции. Так, если бензоат- или нитрат-анион атакует активированный протонодонором эпихлоргидрин (электрофильно активированный), то должен наблюдаться первый порядок реакции по фенолу [30] и кинетические зависимости в координатах «интенсивность поглощения – время» и «начальная скорость реакции – концентрация фенола» должны быть аналогичными кривым, представленным на рис. 3 и 4, соответственно. Если же реализуется атака на свободный эпихлоргидрин, то скорость накопления 4-нитрофенолята не должна зависеть от начальной концентрации фенола, участвующего в быстром протонировании уже после скорость-лимитирующей стадии (порядок по фенолу нулевой).

Результаты экспериментальных кинетических исследований оказались неожиданными (рис. 5): при понижении исходной концентрации фенола начальная скорость образования фенолята возрастает (рис. 6).

Порядок реакции по фенолу оказался отрицательным для реакции ЭХГ как с бензоатом $[-(0.92 \pm 0.07)]$, так и с нитратом $[-(0.6 \pm 0.1)]$ тетраэтиламмония. Полученные данные показывают, что в системе «ЭХГ–4–O₂NC₆H₄OH–[(C₂H₅)₄N]X», когда исходный нуклеофил – анион соли, протонодонорный реагент ингибирует первоначальное

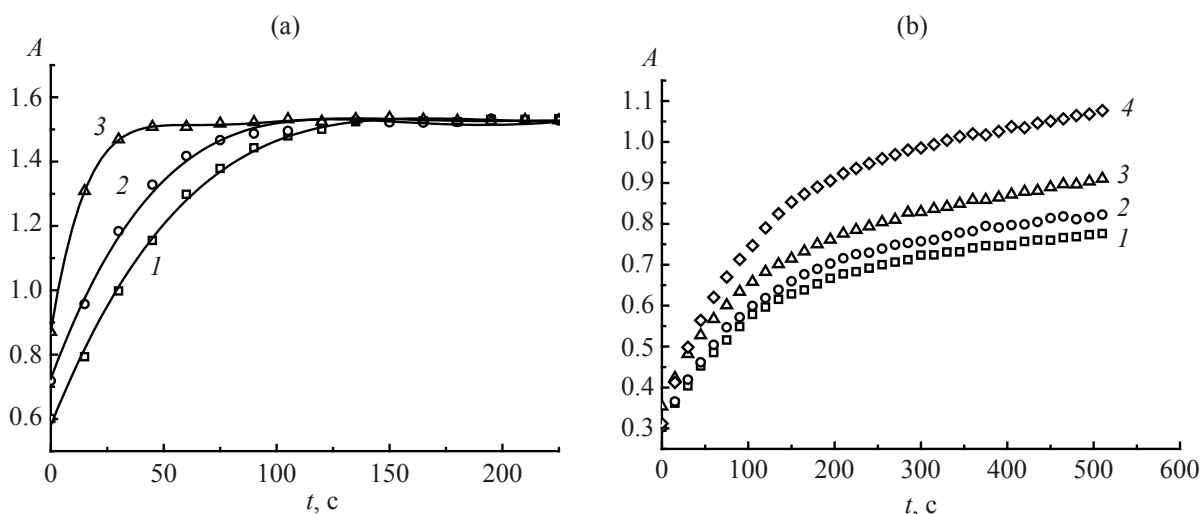


Рис. 5. Кинетические кривые накопления 4-нитрофенолята в реакции анионов тетраалкиламмониевых солей (0.025 моль/л) с ЭХГ (12.5 моль/л) в присутствии 4-нитрофенола, полученные при различных начальных концентрациях 4-нитрофенола при 25°C; (а) – бензоат ([ArOH]₀, моль/л: 1 – 0.109, 2 – 0.087, 3 – 0.044), (б) – нитрат ([ArOH]₀, моль/л: 1 – 0.109, 2 – 0.087, 3 – 0.062, 4 – 0.044)

раскрытие оксиранового цикла. При этом абсолютное значение порядка по фенолу в случае нитрата меньше, что согласуется с более низкой основностью нитрат-аниона, чем бензоата, поэтому чувствительность к концентрации протонодонора и вклад такого связывания ниже.

Механизм нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла с учетом полученных данных можно продемонстрировать схемой 6, когда реализуется путь I (схема 5) с последовательным образованием двух солей. Первая соль **C** (алкоголят), первоначально образующаяся при взаимодействии бензоата или нитрата тетраэтиламмония с молекулой свободного эпихлоргидрина, быстро реагирует с протонодонорным реагентом, приводя к образованию продукта реакции – хлоргидринового эфира и фенолята тетраэтиламмония **D**, участвующего в последующих циклах раскрытия оксиранового цикла в присутствии протонодонора.

Обнаруженные закономерности нуклеофильной реакционной способности анионов тетраалкиламмониевых солей противоположны тем, которые мы наблюдали ранее для систем, в которых в роли исходных катализаторов выступали третичные амины [28, 29], атаковавшие только активированный протонодонором оксиран. Можно предположить, что в случае солей роль электрофильного активатора в определенной степени выполняет противоион – катион тетраалкиламмония, который стабилизирует алкоголят, образующийся в ходе нуклеофильного раскрытия свободного оксирана [33].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 400 МГц (Германия).

Схема 6

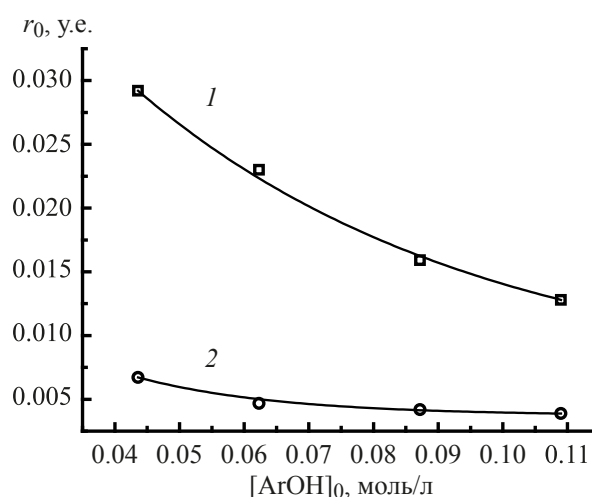
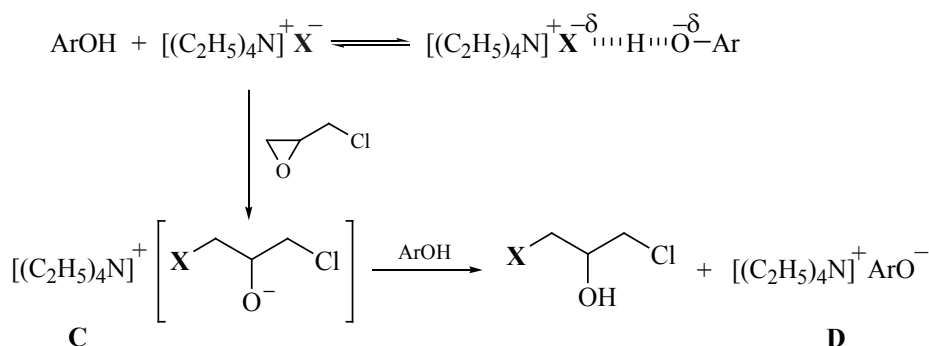


Рис. 6. Зависимость начальной скорости накопления 4-нитрофенолята от начальной концентрации 4-нитрофенола в реакции анионов тетраэтиламмониевых солей (0.025 моль/л) с ЭХГ (12.5 моль/л) при 25°C; 1 – бензоат, 2 – нитрат

УФ-спектры получены на спектрофотометре СФ-2000 (Россия).

Промышленно выпускаемый эпихлоргидрин сушили в течение 1 сут над гранулами гидроксида натрия, а затем перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию с т.кип. 115–116°C; n_D 1.438 (115.5°C; n_D 1.438 [31]). Бензойную кислоту очищали возгонкой при температуре 100°C; т.пл. 121–122°C (122.4°C [31]). Очистку 4-нитрофенола проводили перекристаллизацией его фенолята (обработка NaOH) из водного раствора соляной кислоты (10%); т.пл. 113–115°C (т.пл. 115°C [31]).

Бензоат тетраэтиламмония. Смешивали водные растворы бензойной кислоты и гидроксида натрия (в мольном соотношении 1:1). Затем добавляли эквимолярное количество нитрата сере-

бра (водный раствор). Выпавший осадок бензоата серебра отфильтровывали, а затем переносили в стакан с дистиллированной водой и к суспензии добавляли по каплям раствор бромид тетраэтиламмония (эквимольное количество) при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок бромида серебра удаляли фильтрованием. Фильтрат упаривали на водяной бане и полученный остаток кипятили с бензолом в колбе с насадкой Дина-Старка в течение 4 ч для удаления остатков воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход соли количественный. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20 т (12H, 4CH₃, J 8.0 Гц), 3.30 к (8H, 4CH₂, J 8.0 Гц), 7.25–7.75 м (5H, C₆H₅).

Нитрат тетраэтиламмония. Синтезировали аналогично бензоату тетраэтиламмония, добавляя бромид тетраэтиламмония к водному раствору нитрата серебра.

Методика кинетических измерений I. Мониторинг концентрации карбоновой кислоты проводили при помощи потенциометрического кислотно-основного титрования. В один из 2 отстояков кинетической колбы вносили раствор бензойной кислоты (0.2 моль/л) в 2 мл ЭХГ, а в другой – раствор катализатора $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ соответствующей концентрации в 1 мл ЭХГ. Колбу помещали в термостат при 60°C. После термостатирования (10 мин) растворы быстро смешивали и колбу снова помещали в термостат. За начальный момент времени реакции принимали время смешивания растворов. Через необходимый промежуток времени реакцию останавливали добавлением 10 мл охлажденной до 0–5°C смеси изопропилового спирта и воды (1:1 по объему) при быстром перемешивании (метод разбавления и охлаждения). Содержимое колбы количественно переносили дистиллированной водой в ячейку для титрования. Текущую концентрацию протондонорного реагента определяли методом потенциометрического кислотно-основного титрования 0.1 моль/л раствором NaOH на универсальном иономере ЭВ-74 ($\Delta\text{pH} = \pm 0.05$) при 25°C с использованием стеклянного (ЭСЛ-43-07) и вспомогательного (ЭВ1-1М3) электродов.

Методика кинетических измерений II (мониторинг накопления фенолят-аниона). Аналогичным

образом приготовленные растворы 4-нитрофенола (2 мл) и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ (1 мл) в ЭХГ быстро смешивали и помещали в кварцевую кювету ($l = 1$ см) спектрофотометра. Для регистрации УФ-спектра измеряли оптическую плотность реакционной смеси непосредственно в кювете при 25°C относительно раствора сравнения – чистого ЭХГ.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика и механизм оксиалкилирования протондонорных нуклеофильных реагентов (бензойной кислоты и 4-нитрофенола) эпихлоргидрином в присутствии бензоата и нитрата тетраэтиламмония. При изучении нуклеофильно-электрофильных и кислотно-основных взаимодействий в системах «оксиран–протондонор–тетраалкиламмониевая соль» установлено, что в начале реакции анион соли расходуется в стадии по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму с раскрытием цикла свободного оксирана, образуя соответствующий алкоколят. Дальнейшее протонирование этого алкоколята протондонорным реагентом приводит к трансформации последнего в реакционноспособный анион, который затем атакует оксирановый цикл, приводя к конечным продуктам реакции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blank W.J., He Z.A., Picci M. *J. Coat. Technol.* **2002**, *74*, 33–41. doi 10.1007/BF02720158
- Yan Z., Deng J., Chen Y., Luo G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 19168–19176. doi 10.1021/acs.iecr.0c02906
- Pascualt J.P., Williams R.J.J. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. Weinheim: John Wiley & Sons, **2009**.
- Arslan M., Sanyal R., Sanyal A. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 615–629. doi 10.1039/C9PY01679A
- Zhou H., Steinhilber D., Schlaad H., Sisson A.L., Haag R. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 356–361. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.018
- Subramanian S., Park J., Byun J., Jung Y., Yavuz C.T. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 9478–9484. doi 10.1021/acsami.8b00485
- Singh G.S., Mollet K., D’Hooghe M., Kimpe N. *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 1441–1498. doi 10.1021/cr3003455
- Усачев В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Донецк. **2008**.

9. Kucharski M., Chmiel-Szukiewicz E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 2081–2088. doi 10.1002/1097-4628(20001213)78:12<2081::AID-APP40>3.0.CO;2-Q
10. Швед Е.Н., Усачов В.В., Козорезова Е.И. *Укр. хим. ж.* **2007**, *73*, 113–117.
11. Швед Е.Н., Петренко Е.Н., Пожидаев М.А. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 1804–1806. [Shved E.N., Petrenko E.N., Pozhidaev M.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1723–1725.] doi 10.1023/A:1013922017887
12. Rafizadeh M., Ghasemi H., Haddadi-Asl V. *Chin. J. Polym. Sci.* **2006**, *24*, 599–608. doi 10.1142/S0256767906001709
13. Schneider C., Brauner J. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *23*, 4445–4450. doi 10.1002/1099-0690(200112)2001:23<4445::AID-EJOC4445>3.0.CO;2-U
14. Bukowska A., Guskov A.K., Makarov M.K., Rokaszewski E., Svets V.F. *J. Chem. Techn. Biotechnol.* **1995**, *63*, 374–378. doi 10.1002/jctb.280630411
15. Usachev V.V., Shved E.N. *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 113–114. doi 10.1070/MC2002v012n03ABEH001586
16. Синельникова М.А., Швед Е.Н. *ЖОрХ.* **2014**, *50*, 343–348. [Sinel'nikova M.A., Shved E.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 332–336.] doi 10.1134/S107042801403004X
17. Xia X.Y., Sun W., He W., Feng Y., Zhan L., Luo Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 877–883. doi 10.1134/S107042802005022X.
18. Tanaka Y., Okada A., Suzuki M. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3258–3264. doi 10.1139/v70-547
19. Сорокин М.Ф., Гершанова Э.Л. *Кинетика и катализ.* **1967**, *8*, 512–519.
20. Lubczak J., Lubczak R., Naróg D. *Open J. Phys. Chem.* **2018**, *8*, 67–79. doi 10.4236/ojpc.2018.83005
21. Швец В.Ф., Тюкова О.А. *ЖОрХ.* **1971**, *7*, 1847–1850.
22. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. *ЖОрХ.* **1968**, *4*, 666–669.
23. Maitre C., Ganachaud F., Ferreira O., Lutz J.F., Pain-toux Y., Hemery P. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 7730–7736. doi 10.1021/ma0007132
24. Bobbink F.D., Vasilyev D., Hulla M., Chamam S., Menoud F., Laurency G., Dyson P.J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2589–2594. doi 10.1021/acscatal.7b04389
25. Tsutsumi Y., Yamakawa K., Yoshida M., Ema T., Sakai T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5728–5731. doi 10.1021/ol102539x
26. Бахтин С.Г., Швед Е.Н., Беспалько Ю.Н. *Кинетика и катализ.* **2016**, *57*, 49–53. [Bakhtin S.G., Shved E.N., Bepal'ko Y.N. *Kinet. Catal.* **2016**, *57*, 47–51.] doi 10.1134/S002315841601002X
27. Bakhtin S., Bepal'ko Y., Shved E. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, *119*, 139–148. doi 10.1007/s11144-016-1051-4
28. Bakhtin S., Shved E., Bepal'ko Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3717. doi 10.1002/poc.3717
29. Bakhtin S., Shved E., Bepalko Y., Tyurina T., Palchykov V. *J. Phys. Org. Chem.* **2020**, *33*, e4071. doi 10.1002/poc.4071
30. Bakhtin S., Shved E., Bepal'ko Y., Stepanova Y. *Prog. React. Kinet. Mec.* **2018**, *43*, 121–135. doi 10.3184/146867818X15161889114501
31. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. *Физические методы определения строения органических соединений.* М.: Высшая школа, **1984**.
32. Shields G.C., Seybold P.G. *Computational Approaches for the Prediction of pK_a Values.* Boca Raton: CRC Press, **2013**.
33. Зинченко А.В., Изотова С.Г., Румянцев А.В. *Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов.* СПб.: Профессионал, **2004**.
34. Yutilova K., Bepal'ko Y., Shved E. *Croat. Chem. Acta.* **2019**, *92*, 357–367. doi 10.5562/cca3505
35. Amarego W.L.F., Chai C. *Purification of Laboratory Chemicals.* Oxford: Butterworth-Heinemann, **2005**.

Peculiarities of Nucleophilic Opening of the Oxirane Ring by Tetraalkylammonium Salts Anions in the Presence of Proton Donors

S. G. Bakhtin^{a, *}, E. N. Shved^b, M. A. Sinelnikova^a, and Y. N. Bespalko^c

^a Donetsk national university, ul. Universitetskaya, 24, Donetsk, 283001 Ukraine

^b Donetsk national university named after Vasyl Stus, ul. 600-Letiya, 21, Vinnytsia, 21021 Ukraine

^c Katholieke Universiteit Leuven (KU Leuven), Oude Markt 13, Leuven, 3000 Belgium

*e-mail: s.bahtin@donnu.ru

Received January 14, 2021; revised January 26, 2021; accepted January 27, 2021

The behavior of tetraalkylammonium salts in the reaction of nucleophilic opening of the oxirane ring in the system “epichlorohydrin (ECH) – proton donor – [(C₂H₅)₄N]X” (proton donor: benzoic acid, 4-nitrophenol; X: benzoate, nitrate) was studied by kinetic and spectral (UV) methods. The reaction orders were evaluated: the first order for tetraalkylammonium salts, zero one for benzoic acid, and less than zero reaction order for 4-nitrophenol. Basing on the monitoring of the accumulation of 4-nitrophenolate anion formed in the “ECH – 4-nitrophenol – [(C₂H₅)₄N]X” system upon varying concentrations of both the initial tetraalkylammonium salt and the proton donor – 4-nitrophenol – the mechanism of nucleophilic opening of the oxirane ring was detailed. It was found that there is an irreversible consumption of the anion of the initial tetraalkylammonium salt due to its attack on the oxirane ring with the participation of a proton donor reagent, leading to the generation of tetraethylammonium 4-nitrophenolate, that catalyzes the subsequent formation of the reaction product. An increase in the concentration of 4-nitrophenol reduces the rate of both the formation of 4-nitrophenolate anion and the total reaction, which corresponds to the mechanism of catalysis, when a nucleophilic attack by the salt anion on the oxirane ring electrophilically not activated by the proton donor is carried out.

Keywords: oxirane, tetraalkylammonium salt, catalysis by nucleophiles, proton donor reagent, mechanism of catalysis