

УДК 547.29+547-304.2

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ «КАРБОНОВА КИСЛОТА – ОСНОВА – ОКСИРАН»

К. С. Ютілова *, Ю. М. Беспалько, О. М. Швед

Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця, Україна

Розглянуто шляхи утворення само- та гетероасоціатів у системі «карбонова кислота – основа (третинний амін / тетраалкіламонієва сіль) – оксиран». Визначено залежність процесів первинної та вторинної асоціації від полярності розчинника та кислотно-основних властивостей компонентів системи. Проаналізовано кількісні характеристики комплексів: кислота – кислота, кислота – оксиран, кислота – основа та їх вплив на швидкість реакції та її механізм.

Ключові слова: кислотно-основна рівновага, асоціація, карбонові кислоти, третинні аміни, тетраалкіламонієві солі, оксиран.

Вступ

Реакції оксиранів з протонодонорними нуклеофілами в присутності каталізаторів основної природи є об'єктами значної кількості експериментальних досліджень, в яких особлива увага приділяється встановленню механізму їх взаємодії [1–4]. Оскільки в системі присутні сполуки як кислотної, так і основної природи, то досліджувані шляхи нуклеофільного розкриття оксиранового циклу в присутності протонодонорних реагентів, що узгоджуються з кінетичними та стереохімічними даними, можна умовно поділити на дві групи: 1) нуклеофільна атака (Nu) на атом Карбону в циклі (лімітуюча стадія) передуює переносу протона і 2) утворення водневого зв'язку між оксираном і протонодонором (НА) передуює нуклеофільній атаці:

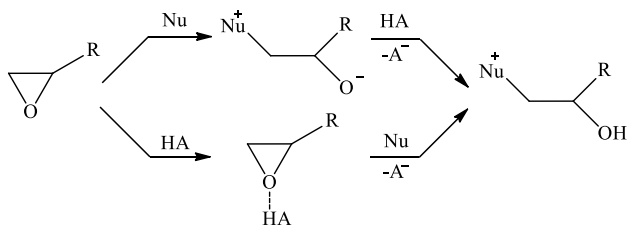


Схема 1. Можливі шляхи нуклеофільного розкриття оксиранового циклу

В даній роботі розглянуто кислотно-основні взаємодії у трикомпонентній системі

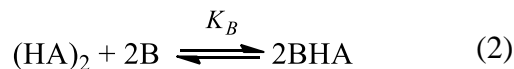
«карбонова кислота – основа (третинний амін / тетраалкіламонієва сіль) – оксиран».

Утворення комплексів 1:1

У розчинниках з невисокою діелектричною проникністю утворення комплексів між кислотою і основою (В) має складний характер [5–10], вивчення якого обов'язково включає ідентифікацію комплексів, що утворюються, і визначення констант кислотно-основних рівноваг. Методами інфрачервоної [11] і фотоелектронної [12] спектроскопії [6] показано, що в системі «карбонова кислота – амін – розчинник» можливе утворення комплексів за рахунок водневого зв'язку типу:



З урахуванням асоціатів, які утворюють карбонові кислоти в апротонних протонінертних розчинниках, можливою є рівновага:



Константа рівноваги K_B взаємодій, які описують рівняння (1) і (2), значною мірою залежить від сили кислоти й основи (табл. 1). Рівновага у реакції (1) зсувається в бік продукту реакції – комплексу ВНА при зниженні

* E-mail: k.iutilova@donnu.edu.ua

© К. С. Ютілова, Ю. М. Беспалько, О. М. Швед, 2017

температури [7] і зменшенні стеричних перешкод біля атому Нітрогену [6, 9]. У протоактивних розчинниках (діоксан) порівняно з протоінертними розчинниками (CCl_4 , CHCl_3) зменшується ступінь асоціації при утворенні

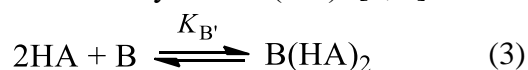
комплексу ВНА [6, 9, 10, 13], що пояснюється конкурентними взаємодіями кислоти з основними центрами в діоксані та аміні за реакцією (1).

Таблиця 1. Константи кислотно-основної рівноваги (K_B) в органічних розчинниках для процесів (1), (2)

Кислота ($pK_a^{H_2O}$ [14])	Основа ($pK_a^{H_2O}$ [14])	$T, ^\circ\text{C}$	K_B	Розчинник	Метод дослідження
$\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{ВНА}$					
CH_3COOH (4,75)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (10,87)	25	800	CCl_4	ІЧ-спектроскопія [5]
			$3,00 \cdot 10^3$	CHCl_3	
		–	$7,14 \cdot 10^3$	бензол	кріоскопія [9]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (4,58)	–	Немає взаємодії	діоксан	кріоскопія [6]
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (5,06)					
ClCH_2COOH (2,87)	хінолін (4,94)	–	0,91	діоксан	кріоскопія [9]
			1,5		
Cl_2CHCOOH (1,84)			15		
Cl_3CCOOH (0,70)	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (5,06)		184		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (4,18)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (10,87)	20	$5,58 \cdot 10^3$	бензол	фотоелектронна спектроскопія [7]
		25	$3,76 \cdot 10^3$		
		30	$3,00 \cdot 10^3$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (9,98)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (10,73)	–	15	діоксан	кріоскопія [9]
$(\text{HA})_2 + 2\text{B} \rightleftharpoons 2\text{ВНА}$					
CH_3COOH (4,75)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (10,87)	25	1,6	CCl_4	ІЧ-спектроскопія [5]
			22	CHCl_3	

Утворення комплексів 1:2

У системі «кислота – амін» у надлишку кислоти в апротонних розчинниках, крім комплексів складу 1:1, можливим є утворення комплексів складу 1:2 – $\text{В}(\text{НА})_2$ [6, 9]:

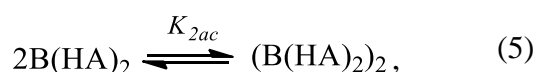


Рівновага (3) зсувається в бік утворення $\text{В}(\text{НА})_2$, як і у випадку комплексів ВНА, при підвищенні основності В і зменшенні стеричних перешкод біля атому Нітрогену аміну, згідно з результатами кріоскопічних досліджень (табл. 2) [6, 9]. При цьому підвищення кислотності НА зсуває рівновагу (3) вліво, зменшуючи кількість комплексу $\text{В}(\text{НА})_2$, що утворюється.

Таблиця 2. Константи кислотно-основної рівноваги (K_B') у діоксані для процесу (3)

Кислота	Основа	K_B'
CH_3COOH	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	588 [9]
ClCH_2COOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,676 [6]
	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	0,260 [6]
Cl_3CCOOH	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	В області надлишку кислоти немає взаємодії [6]

Кислотно-основні взаємодії (1–3) в бензолі, діоксані та ряді інших розчинників ускладнюються вторинними процесами – асоціацією утворених комплексів [6, 8–10] згідно з рівняннями (4), (5):



$$\text{де } K_{1ac} = \frac{[\text{ВНА}]^2}{[(\text{ВНА})_2]}; K_{2cc} = \frac{[(\text{ВНА})_2]^2}{[(\text{В}(\text{НА})_2)_2]}$$

Вторинна асоціація найбільш характерна у випадках утворення комплексів сильними кислотами (моно-, трихлороцтова кислота – амін) або сильними основами (діетиламін,

триетиламін – кислота) (табл. 3). У надлишку кислоти процеси асоціації посилюються. Вторинна асоціація не спостерігається, якщо первинні асоціати утворені слабкою кислотою і слабкою основою [6, 10].

Таблиця 3. Константи утворення димерних продуктів приєднання (K_{ac}) в органічних розчинниках для процесів (4), (5)

Кислота	Основа	K_{1ac}	K_{2ac}	Розчинник
ClCH_2COOH	$\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	бензол [10]
Cl_2CHCOOH		$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	
Cl_3CCOOH		$6,95 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	
CH_3COOH	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	
ClCH_2COOH		–	$3,03 \cdot 10^{-4}$	
Cl_2CHCOOH		–	$1,50 \cdot 10^{-2}$	
Cl_3CCOOH		$7,12 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	
Cl_3CCOOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Вторинна асоціація	–	діоксан [6]
	$\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$	Вторинна асоціація		

Аналіз значень K_{1ac} і K_{2ac} показує, що чим сильніше протондонорні і протоноакцепторні властивості компонентів первинних асоціатів, тим вторинне комплексоутворення за рівнянням (4) здійснюється більш пріоритетно, ніж за рівнянням (5). Збільшення кислотних і основних властивостей компонентів первинних комплексів приводить до зниження асоціації комплексів складу 1:2 і підвищення асоціації комплексів складу 1:1. Аналіз значень K_{1ac} показує, що асоціація комплексів одного і того ж аміну корелює з протондонорними властивостями кислот. Так, для комплексів кислота – N-метиланілін pK_{1ac} лінійно залежать від $pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O}$ компонентів:

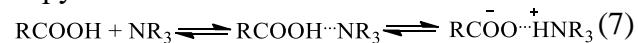
$$pK_{1ac} = (1,97 \pm 0,21) - (2,04 \pm 0,37) \times (pK_a^{H_2O} - pK_b^{H_2O}) \quad (6)$$

Для K_{2ac} подібна залежність не є лінійною, що може бути пов'язано з різницею в енергіях приєднання молекули кислоти до аміну і до комплексу складу 1:1, яка залежить від сили кислоти. Зниження протондонорних властивостей кислоти приводить до зменшення енергії зв'язку кислота – амін, а одночасне збільшення електронодонорних властивостей аніону кислоти приводить до підвищення міцності зв'язку $\text{OH} \cdots \text{O}$ в комплексі складу 1:2. У системі «кислота – вторинний амін – розчинник» необхідно враховувати мо-

жливність утворення водневого зв'язку Гідрогеном аміногрупи, що підсилює асоціацію [10].

В апротонних протонінертних розчинниках (бензол), як демонструє порівняння констант рівноваги первинних (1–3) і вторинних (4–5) процесів асоціації (K_{1ac}^{-1} та K_{2ac}^{-1}), переважною взаємодією є первинна асоціація [7, 8].

У системі «кислота – амін» у значному надлишку аміну, в першу чергу, увага приділяється проблемам, що пов'язані з переходом протона від кислоти до аміну, який потім приводить до рівноважного утворення молекулярного комплексу, що далі переходить в іонну пару:



Характер взаємодії кислоти з амінами наочно ілюструють спектроскопічні дослідження [15] розчинів ізомасляної кислоти в триетиламіні, що містять різні кількості діетиламіну. Вже при еквімолярному співвідношенні кислоти пріоритетним є утворення іонної пари 1:2 кислота – вторинний амін. Це вказує на енергетичну перевагу взаємодії ізомасляної кислоти з діетиламіном порівняно з триетиламіном. Крім того, аліфатичні вторинні аміни утворюють зі стандартним донором протона більш міцний водневий зв'язок, ніж третинні [5]. Ймовірно, фактором, що

стимулює утворення іонної пари у випадку вторинного аміну, є існування другого водневого зв'язку $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ у молекулярному комплексі кислота – амін. Цей зв'язок приводить до підвищення електронної густини на атомі Нітрогену і до зниження її на групі OH , що спрощує перехід протона по зв'язку $\text{OH}\cdots\text{N}$ з утворенням іонної пари [15]:

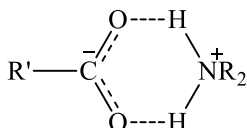


Схема 2. Утворення воднево-зв'язаного комплексу «карбонова кислота – амін»

Третинні та четвертинні амонієві солі

Стан амонієвої солі в рівновазі (7) (комплекс з водневим зв'язком або іонна пара) оцінено [16] за значеннями дипольних моментів солей три-*n*-бутиламонію та триетиламонію в бензолі (табл. 4). Звертає на себе увагу монотонне зменшення μ солі при підвищенні основних властивостей аніону у випадку триалкіламонієвих солей. Для тетраалкіламонієвих солей дипольний момент майже не залежить від $pK_a^{H_2O}$ аніону. Крім того, тетраалкіламонієві солі значно полярніші за триалкіламонієві. Задовільне пояснення цим даним надає припущення про утворення водневого зв'язку між катіоном і аніоном (триалкіламонієвий іон переважно орієнтований зв'язком $\text{N}-\text{H}$ до аніону). Таким чином, відстань між іонами стає коротшою, що і пояснює спостережувану різницю в дипольних моментах триалкіл- і тетраалкіламонієвих солей.

Таблиця 4. Значення дипольних моментів (μ) для алкілзаміщених амонієвих солей у бензолі [16]

Аніон солі	$pK_a^{H_2O}$ аніону	μ , Дб		
		три- <i>n</i> -бутиламоній	тетра- <i>n</i> -бутиламоній	триетиламоній
бромід	–	8,50	12,2	–
хлорацетат	2,86	6,41	14,8	6,78
форміат	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

У випадку солей порівняно слабких кислот комплекс з водневим зв'язком між кислотою та основою (рівновага (7)) переважає над іонною формою існування солі триалкіламонію. В цілому зі збільшенням різниці між $pK_a^{H_2O}$ кислоти й основи внесок іонної форми комплексу кислота – амін зростає [17], а при підвищенні температури рівновага між молекулярним та іонним комплексами зміщується в бік утворення молекулярного комплексу [15].

Експериментальна частина

Як показано раніше, ефективним методом аналізу донорно-акцепторних взаємодій в системі є дослідження коливальної структури сполук з використанням експериментальних методів (ІЧ-, УФ-спектроскопія) [15, 18-20].

ІЧ-спектри зразків записано на ІЧ-спектрометрах з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer), Thermo Nicolet IR 300, TENSOR 27 «Bruker Optics» в області хвильових чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ($\delta = \pm 0,8\text{ см}^{-1}$). УФ-спектри записано на спектрофотометрах «Specord UV VIS», СФ-2000 і Specord 200 «Analytic Jena» у діапазоні довжин хвиль 200–400 нм.

Крижану оцтову кислоту спочатку очищують виморожуванням. Домішки карбонільних сполук, що містяться у промислово вироблених карбонових кислотах, видаляють кип'ятінням з наступною перегонкою та осушенням над P_2O_5 за методикою [21].

Домішки первинних і вторинних амінів у промислово вироблених третинних амінах видаляють кип'ятінням з наступною перегонкою та осушенням над NaOH за методикою [21].

Результати та їх обговорення

Характеристичні частоти коливань мономерів і воднево-зв'язаних комплексів (схема 3) ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ – для оцтової та бензойної кислот і I, II, III, $\nu_{\text{C}(\text{O})\text{C}}$, $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ – для епіхлоргідрину і II, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ – для триметиламіну (триетиламіну) і III) наведені у табл. 5.

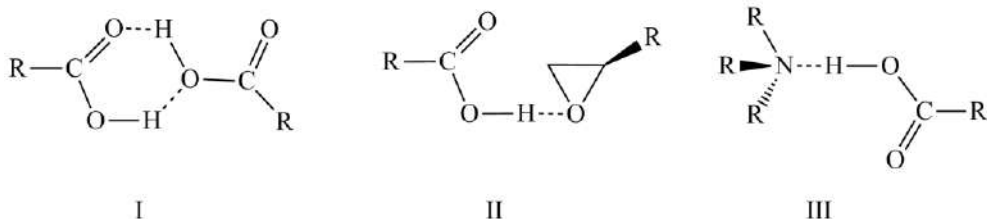


Схема 3. Воднево-зв'язані комплекси в досліджуваній системі: кислота – кислота (I), кислота – оксиран (II), кислота – основа (III)

Таблиця 5. Положення смуг поглинання (cm^{-1}), спостережуваних в ІЧ-спектрах у розчиннику в системі «карбонова кислота – епіхлоргідрин – амін»

Система	Віднесення (смуга, cm^{-1})
Розчинник – CCl_4	
CH_3COOH (A)	$\nu_{\text{O-H}}$ (3510 сл – мономер); $\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3400–2960 ш – димер); $\nu_{\text{C=O}}$ (1760 сл – мономер, 1705 с – димер); взаємодія між C=O і O-H димерів δ (1440–1360 ср, 1290–1200 с)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (A')	ν_{OH} (3530 сл – мономер); $\nu_{\text{C=O}}$ (1720 – мономер і димер, 1660–1690 – асоціат)
(S)	$\nu^{\text{as}}_{\text{C(O)C}}$ (1265); $\nu^{\text{s}}_{\text{C(O)C}}$ (960)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (B)	$\nu_{\text{C-N}}$ (1180–1040)
A + S	$\nu_{\text{O-H}}$ (3510 сл – мономер); $\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3500–2960 ш – спостерігається уширення сигналу порівняно з I – димер і комплекс кислота – оксиран); $\nu_{\text{C=O}}$ (1760 ср – мономер, 1710 с – спостерігається уширення сигналу – димер і комплекс кислота – оксиран); взаємодія між C=O і O-H δ (1460–1360 с, 1310–1200 с – спостерігається уширення сигналів); $\nu^{\text{s}}_{\text{C(O)C}}$ (980 – комплекс кислота – оксиран)
A + B	$\nu_{\text{O-H}}$ (3510 сл – мономер) і $\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3400–2960 ш – димер) не спостерігається; $\nu_{\text{O-H (N)}}$ (2700–2340 ср – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C=O}}$ (1710 с – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C-N}}$ (1210–1000)
A + S + B	$\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3400–3040 сл – димер, комплекс кислота – оксиран); $\nu_{\text{O-H (N)}}$ (2700–2350 ср – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C=O}}$ (1760 ср – димер і комплекс кислота – оксиран; 1710 с – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C-N}}$ (1210–1000 ср); $\nu^{\text{s}}_{\text{C(O)C}}$ (980 ср – комплекс кислота – оксиран)
Розчинник – епіхлоргідрин	
A + S	$\nu_{\text{O-H}}$ і $\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3700–2960 ш, ср димер і комплекс кислота – оксиран); $\nu_{\text{C=O}}$ (1770 с – мономер, 1720 с – димер і комплекс кислота – оксиран); взаємодія між C=O і O-H δ (1400 ср, 1300 ср); $\nu^{\text{as}}_{\text{C(O)C}}$ (1240); $\nu^{\text{s}}_{\text{C(O)C}}$ (1100 – комплекс кислота – оксиран)
A' + S	$\nu_{\text{O-H}}$ (3300–2900 ш, димер і комплекс кислота – оксиран); $\nu_{\text{C=O}}$ (1700, димер і комплекс кислота – оксиран)
A + S + B	$\nu_{\text{O-H (O)}}$ (3500–3300 ср – димер і комплекс кислота – оксиран); $\nu_{\text{O-H (N)}}$ (2700–2340 ср – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C=O}}$ (1750 с – димер і комплекс кислота – оксиран; 1700 с – комплекс кислота – амін); $\nu_{\text{C-N}}$ (1210–1000)
A' + S + B^{a)}	$\nu_{\text{O-H}}$ (3100–2800 ш, димер і комплекс кислота – оксиран), $\nu_{\text{C=O}}$ (1370–1360 – взаємодія між C=O і O-H , характерно для RCOO^-)

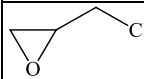
^{a)} $(\text{H-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$.

ІЧ-спектри комплексів I, II, III показують істотний зсув смуг $\nu_{\text{O-H}}$ і $\nu_{\text{C=O}}$ в бік низьких частот в ряду I > II >> III порівняно зі спектром мономера оцтової кислоти, що пов'язано з посиленням асоціації в даних комплексах як у газовій фазі, так і в розчиннику – епіхлоргідрині. Порівняння смуг у спектрах епіхлоргідрину та триметиламіну зі спектрами II і III, відповідно, показує невелику зміну частот валентних коливань зв'язків C–O, C–Cl, C–N. Співставлення результатів експерименту і ро-

зрахунку дозволяє співвіднести спостережувані смуги в експериментальних ІЧ-спектрах з певним типом коливань.

Положення характеристичних частот коливань в експериментальних ІЧ-спектрах поглинання і максимумів поглинання, що спостерігаються в УФ-спектрах (табл. 6), свідчить на користь можливості одночасної присутності в реакційній системі «оксиран – кислота – амін» всіх трьох типів воднево-зв'язаних комплексів I, II, III як у чотирихлористому вуглеці, так і в епіхлоргідрині.

Таблиця 6. Положення максимумів поглинання (λ , нм), що спостерігаються в УФ-спектрах у розчиннику в системі «карбонова кислота – епіхлоргідрин – амін»

Система	λ , нм
Розчинник – CCl ₄	
CH ₃ COOH (A)	~240
C ₆ H ₅ COOH (A')	~276, ~283,5
 (S)	~235; ~248
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ (B')	~255–330
(C ₂ H ₅) ₃ N (B)	~260–270
A + S	зменшення інтенсивності сигналу, батохромний зсув ~255
S + B'	змін немає порівняно з (II) і (III)
A(a) + B'	зменшення інтенсивності сигналу ~240,
A(б) + B' ^{a)}	з'являється максимум ~253–255 з'являється максимум ~273,5
A(a) + S + B'	інтенсивності сигналів: зменшується ~250 (II, III) і збільшується ~240 (I(a), II)
A(a) + S + B	уширення сигналу ~245–255
Розчинник – епіхлоргідрин	
A(a)	~230
A(б)	~239,5; 258; 267,5; 281
B'	~227
B' ^{a)}	~236
A(a) + B'	уширення сигналу, батохромний зсув ~232
A(б) + B' ^{a)}	батохромний зсув ~242,5; 275, зберігаються ~267,5; 281

^{a)} (n-C₄H₉)₃N.

Необхідно зазначити, що введення третинного аміну в систему «оксиран – кислота» істотно зсуває положення смуг (ІЧ-спектр: $\nu_{\text{O-H}}$ і $\nu_{\text{C=O}}$) і максимумів поглинання (УФ-спектр: уширення сигналу, батохромний зсув), характерних для мономеру, II і III, в бік більш низьких частот (ІЧ-спектр) або довгих хвиль (УФ-спектр), що пов'язано з утворенням комплексу III з більшим ступенем асоціації.

Висновки

Кислотно-основні взаємодії у реакції розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами в присутності N-вмісних основ ускладнюються процесами асоціації. Комплекси, що утворюються за допомогою водневого зв'язку, здатні до вторинної асоціації, що підтверджується спектральними методами. На основі даних ІЧ- та УФ-спектроскопії показана можливість одночасної присутності в

реакційній системі «оксиран – кислота – амін» всіх трьох типів воднево-зв'язаних комплексів I, II, III як у чотирихлористому вуглеці, так і в епіхлоргідрині.

Список літератури

1. Швед В. Ф., Ромашкин А. В. Кинетика и механизм реакции оксиэтилирования терефталевой кислоты при катализе основаниями. *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13, № 4. С. 885–890.
2. Взаимодействие метакриловой кислоты с эпихлоргидрином при катализе третичными аминами / Маслюк А. Ф., Березницкий Г. К., Грищенко В. К. и др. *Укр. хим. журнал.* 1984. Т. 50, № 1. С. 92–97.
3. Kucharski M., Lubczak R. Kinetics and mechanism of reaction between acrylic acid or metacrylic acid. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998. Vol. 72. P. 117–124.
4. Швед Е. Н., Усачев В. В., Козорезова Е. И. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраалкиламмоний галогенидов. *Укр. хим. журнал.* 2007. Т. 73, № 12. С. 113–117.
5. Barrow G. M., Yerger E. A. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acids and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 5211–5216.
6. Деревянко Л. И., Царевская М. Н., Фиалков Ю. Я. Исследование взаимодействия ароматических аминов с уксусной, моно- и трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом. *Укр. хим. журнал.* 1973. Т. 39, № 5. С. 430–434.
7. Davis M. M., Paabo 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. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 5081–5084.
8. Царевская М. Н. Ассоциация продуктов взаимодействия уксусной, моно- и трихлоруксусной кислот с диметил-, диэтиланилином и триэтиламино. *Укр. хим. журнал.* 1967. Т. 33, №1. С. 21–25.
9. Деревянко Л. И., Царевская М. Н., Фиалков Ю. Я. Взаимодействие аминов жирного ряда и хинолина с уксусной, моно-, ди-, трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом. *Укр. хим. журнал.* 1972. Т. 38, №8. С. 771–774.
10. Царевская М. Н. Ассоциация комплексов уксусной и хлоруксусной кислот с метиланилином и диэтиламино состава 2:1 и 1:1 в бензоле. *Укр. хим. журнал.* 1967. Т. 39, № 5. С. 305–309.
11. Procédé de préparation des composés époxy ammonium quaternaires. Patent France № 2.125.798; decl. 18.02.1971, publ. 29.09.1972.
12. Mitsuo I. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives. *Journal of molecular spectroscopy.* 1960. Vol. 4. P. 144–154.

13. Билобров М. В. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. Киев: Наук. думка, 1993. 520 с.

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

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

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

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

18. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва: Мир, 1965. 216 с.

19. Фізичні методи дослідження в хімії: навчальний посібник для самостійної роботи / Олійник М. М., Горічко М. В., Швед О. М., Сінельникова М. А., Беспалько Ю. М. Донецьк: ДонНУ, 2013. 198 с.

20. Silverstein R. M., Webster F. X. Spectrometric identification of organic compounds. Hoboken: John Wiley & Sons, 1997. 130 p.

21. Armarego W. L. F., Chai C. Purification of Laboratory Chemicals. Waltham: Elsevier, 2013. 1024 p.

Рукопис надійшов до редакції 18.09.2017

УДК 547.29+547-304.2

Кислотно-основные равновесия в системах «карбоновая кислота – основание – оксиран»

К. С. Ютилова, Ю. Н. Беспалько, Е. Н. Швед

Рассмотрены пути образования само- и гетероассоциатов в системе «карбоновая кислота – основание (третичный амин / тетраалкиламмониевая соль) – оксиран». Установлена зависимость процессов первичной и вторичной ассоциации от полярности растворителя и кислотно-основных свойств компонентов системы. Проанализированы количественные характеристики комплексов: кислота – кислота, кислота – оксиран, кислота – основание и их влияние на скорость реакции и ее механизм.

Ключевые слова: кислотно-основное равновесие, ассоциация, карбоновые кислоты, третичные амины, тетраалкиламмониевые соли, оксиран.

Acid-base equilibrium in “carboxylic acid – base – oxirane” systems

K. S. Yutilova, Yu. N. Bepal'ko, E. N. Shved

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The formation pathways of self- and heteroassociates in the “carboxylic acid – base (tertiary amine / tetraalkylammonium salt) – oxirane” system were investigated. The effect of the steric parameters and solvent characteristics was considered. It was shown that carboxylic acids are highly complexable. The hydrogen-bonded acid dimers, acid – oxirane, and acid – base associates are also capable to form secondary complexes. The dependence of processes of primary and secondary association on solvent polarity and acid-base properties of system components was established. It was stated that the inert aprotic solvents promote primary and secondary complex formation in the “carboxylic acid – base – oxirane” system, but the primary association is the dominant interaction process. The effect of the nucleophilic and base properties of organic nitrogen-containing base on the association degree of the system components was estimated. The decrease of steric hindrances at the nitrogen atom in the base results in decrease of concentration of the complex acid – base, and the temperature decrease has similarly effect. It was established that more nucleophilic and more polar than amines, quaternary ammonium salts tend to form ionic complexes, yet increase of system temperature shifts the equilibrium towards formation of molecular complexes. The existence of all the considered types of hydrogen-bonded complexes was confirmed by experimental spectral methods: IR and UV spectroscopy. The spectroscopic studies were carried in two solvents: non-polar aprotic carbon tetrachloride and polar aprotic epichlorohydrin. The quantitative characteristics of complexes: acid – acid, acid – oxirane, acid – base and their effect on reaction rate and its mechanism were analyzed.

Keywords: acid-base equilibrium, association, carboxylic acids, tertiary amines, tetraalkylammonium salts, oxirane.

References

1. Shvets, V. F.; Romashkin, A. V. Kinetika i mekhanizm reakcii oksietilirovaniia tereftalevoi kisloty pri katalize osnovaniiami [Kinetics and mechanism of oxyethylation reaction of terephthalic acid in presence of base catalysts]. *Kinet. Catal.* **1972**, *13* (4), 885–890 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199806)72:2<117::AID-JCTB892>3.0.CO;2-Y. (in Russian)

2. Masliuk, A. F.; Bereznitskii, G. K.; Grishchenko, V. K. Vzaimodeistvie metakrilovoi kisloty s epikhlorgidrinom pri katalize tretichnymi aminami [Metacrylic acid interaction with epichlorohydrin at catalysis by tertiary amines]. *Ukr. Chem. J.* **1984**, *50* (1), 92–97. (in Russian)

3. Kucharski, M.; Lubczak, R. Kinetics and mechanism of reaction between acrylic acid or metacrylic acid. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *72*, 117–124.

4. Shved, E. N.; Usachev, V. V.; Kozorezova, E. I. Kataliticheskoe raskrytie oksiranovogo tsikla pri atcidolize epikhlorgidrina uksusnoi kislotoi v prisutstvii aminov i tetraalkilammonii galogenidov [Catalytic oxirane ring opening at epichlorohydrin acidolysis by acetic acid in presence of amines and tetr. *Ukr. Chem. J.* **2007**, *73* (12), 113–117. (in Russian)
5. Barrow, G. M.; Yerger, E. A. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acids and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5211–5216 DOI: 10.1021/ja01649a080.
6. Derevianko, L. I.; Tcarevskaia, M. N.; Fialkov, I. I. Issledovanie vzaimodeistviia aromaticheskikh aminov s uksusnoi, mono- i trikhlorkuksusnoi kislotami v dioksane krioskopicheskim metodom [A study of aromatic amines interaction with acetic, monochloroacetic and trichloroacetic in dioxane by cryoscopic method]. *Ukr. Chem. J.* **1973**, *39* (5), 430–434. (in Russian)
7. Davis, M. M.; Paabo, 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. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5081–5084.
8. Tcarevskaia, M. N. Assotiatciia produktov vzamodeistviia uksusnoi, mono- i trikhlorkuksusnoi kislot s dimetil-, dietilanilinom i trietilaminom [Association of products of acetic, mono- and trichloroacetic acids interaction with dimethyl-, diethylaniline and triethylamine]. *Ukr. Chem. J.* **1967**, *33* (1), 21–25. (in Russian)
9. Derevianko, L. I.; Tcarevskaia, M. N.; Fialkov, I. I. Vzaimodeistvie aminov zhirnogo riada i khinolina s uksusnoi, mono-, di-, trikhlorkuksusnoi kislotami v dioksane krioskopicheskim metodom [Fatty amines and quinoline interaction with acetic, mono-, di- and trichloroacetic acids in dioxane by cryoscopic method]. *Ukr. Chem. J.* **1972**, *38* (8), 771–774. (in Russian)
10. Tcarevskaia, M. N. Assotiatciia kompleksov uksusnoi i khloruksusnoi kislot s metilanilinom i dietilaminom sostava 2:1 i 1:1 v benzole [Association of acetic and chloroacetic complexes with methylaniline and diethylamine of ratio 2:1 and 1:1 in benzene]. *Ukr. Chem. J.* **1967**, *39* (5), 305–309. (in Russian)
11. Leneuf, A. Procède de preparation des compoés epoxy ammonium quaternaires [Process for the preparation of quaternary epoxy ammonium compounds]. Patent France № 2.125.798, 29.09.1972. (in French)
12. Mitsuo, I. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives. *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4*, 144–154.
13. Bilobrov, V. M. *Vodorodnaia sviaz. Mezhmolekuliarnye vzaimodeistviia [Hydrogen bonding. Intermolecular interactions]*; Naukova dumka: Kyiv, 1993. (in Russian)
14. Kuznetsov, A. N.; Kuznetsova, L. M.; Plechko, R. L. *Svoistva organicheskikh soedinenii. Spravochnik [Properties of organic compounds. Handbook]*; Khimiya: Leningrad, 1984. (in Russian)
15. Gusakova, G. V.; Denisov, G. S.; Smolianskii, A. L. Spektroskopicheskoe issledovanie vzaimodeistviia uksusnoi i izomaslianoy kislot s tretichnymi aminami [Spectroscopic study of acetic and isobutyric acid interaction with tertiary amines]. *Zhurnal Prikl. Spektrosk. [Journal applied Spectrosc.* **1972**, *17* (4), 667–671. (in Russian)
16. Bauge, K.; Smith, J. W. The dipole moments of some tri-n-butylammonium and triethylammonium salts in benzene solution. *J. Chem. Soc.* **1966**, 616–620.
17. Orzechowski, K.; Pajdowska, M.; Przybylski, J. Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine+propionic acid system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4676–4681 DOI: 10.1039/B005434H.
18. Nakanisi, K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii [Infrared spectra and structure of organic compounds]*; Mir: Moscow, 1965. (in Russian)
19. Oliinyk, M. M.; Horichko, M. V.; Shved, O. M.; Sinelnikova, M. A.; Bepalko, I. M. *Fizychni metody doslidzhennia v khimii: navchalnyi posibnyk dlia samostiinoi roboty [Physical methods of study in chemistry: learning guide for individual work]*; DonNU: Donetsk, 2013. (in Ukrainian)
20. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons: Hoboken, 1997.
21. Armarego, W. L. F.; Chai, C. *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier: Waltham, 2013.