

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота / проєкт
магістра**

на тему КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЙ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ
МОНОХЛОРОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1029-з
спеціальності 102 Хімія

освітньої програми Хімія

Лісова М.Д.

Керівник доцент, доцент, к.ф.н. Панасенко Т.В.

Рецензент зав. каф., професор, професор, д.б.н.
Бражко О.А.

Запоріжжя
2020

Біологічний факультет
Кафедра хімії
Рівень вищої освіти магістр
Спеціальність 102 Хімія
Освітня програма Хімія

Завідувач кафедри хімії,
д.б.н., проф.

«28» ЖОВТНЯ 2019 року

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТЦІ

Лісовій Марині Дмитрівні

1. Тема роботи	Кінетичні параметри реакцій естерифікації монохлорокарбонових кислот
----------------	---

керівник роботи Панасенко Тамара Володимирівна, к.ф.н., доцент

затверджена наказом ЗНУ від « 13 » липня 2020 р. № 1028-с

2. Строк подання студентом роботи 03 грудня 2020 року

3. Вихідні дані до роботи провести огляд літературних джерел на тему
синтезу та властивостей естерів, особливостей кінетики реакції естерифікації.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): ресинтезувати естер – бутил 3-хлоропропаноат, підтвердити індивідуальність бутил 3-хлоропропаноату за допомогою газової та

ІЧ-спектроскопії, визначити кінетичні параметри реакції естерифікації з використанням двох методів: газової хроматографії та титруванням за

К. Фішером.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 15 рисунків, 3 таблиці.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Генчева В.І., к.б.н.,доцент		

7. Дата видачі завдання 28.10.2019 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1.	Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи.	жовтень 2019 – листопад 2019	Виконано
2.	Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи.	грудень 2019 – жовтень 2020	Виконано
3.	Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи.	травень 2020 – жовтень 2020	Виконано
4.	Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки); написання відповідного розділу роботи.	травень 2020 – листопад 2020	Виконано
5.	Оформлення кваліфікаційної роботи. Передзахист роботи.	вересень – листопад 2020	Виконано
6.	Рецензування кваліфікаційної роботи	грудень 2020	Виконано
7.	Захист кваліфікаційної роботи	грудень 2020	Виконано

Студентка

М.Д. Лісова

Керівник роботи

Т.В. Панасенко

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

В.І. Генчева

РЕФЕРАТ

В роботі 60 сторінок, 15 рисунків, 3 таблиці, було використано 58 літературних джерел, 40 з них на іноземній мові.

Об'єкт дослідження – естери, похідні 3-хлоропропанової кислоти, зокрема бутил 3-хлоропропаноат.

Предмет дослідження – газова хроматографія, кінетичні параметри реакції естерифікації.

Мета роботи – провести ресинтез естеру 3-хлоропропанової кислоти та дослідити його фізико-хімічні властивості; вивчити кінетичні параметри реакції естерифікації на прикладі досліджуваної сполуки бутил 3-хлоропропаноату.

Методи досліджень та апаратура – теоретичний, експериментальний, розрахунковий, лабораторні терези, хімічний посуд, водяна та піщана баня, газовий хроматограф Agilent 7890B (США) з мас-спектрометричним детектором 5977B, ІЧ-спектрофотометр Bruker Alpha (США).

В результаті експериментальних досліджень був проведений синтез естеру, а саме бутил 3-хлоропропаноат, підтверджено індивідуальність бутил 3-хлоропропаноату за допомогою газової хроматографії та ІЧ-спектроскопії, визначено кінетичні параметри реакції естерифікації з використанням двох методів: газової хроматографії та титруванням за К. Фішером.

БУТИЛ 3-ХЛОРОПРОПАНОАТ, 3-ХЛОРОПРОПАНОВА КИСЛОТА,
ЕСТЕР, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ, ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ,
МАС-СПЕКТРОСКОПІЯ

ABSTRACT

This work consists of 60 pages, 3 tables, 15 figures, 58 literary sources were used, of which 40 were in a foreign language.

The objects of the study are esters, derived from 3-chloropropanoic acid, in particular butyl 3-chloropropanoate.

The subjects of the study are the gas chromatography, kinetic parameters of the esterification reaction.

The purpose of the work is to resynthesize 3-chloropropanoic acid ester and investigate its physicochemical properties; to study the kinetic parameters of the esterification reaction on the example of the test compound butyl 3-chloropropanoate.

Research methods and equipment - theoretical, experimental, computational, laboratory scales, chemical utensils, water and sand bath, gas chromatograph Agilent 7890B (USA) with mass spectrometric detector 5977B, IR spectrophotometer Bruker Alpha (USA).

As a result of experimental studies, the synthesis of ester, namely butyl 3-chloropropanoate, confirmed the individuality of butyl 3-chloropropanoate by gas chromatography and IR-spectroscopy, determined the kinetic parameters of the esterification reaction using two methods: gas chromatography and titration according to K. Fischer.

BUTYL 3-CHLOROPROPANOATE, 3-CHLOROPROPANIC ACID,
ESTER, GAS CHROMATOGRAPHY, IR-SPECTROSCOPY, MASS-
SPECTROSCOPY

ЗМІСТ

<u>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І</u>	
<u>ТЕРМІНІВ</u>	1
<u>ВСТУП</u>	9
<u>1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ</u>	12
1.1 <u>Методи синтезу естерів</u>	12
1.1.1 <u>Естерифікація за Фішером</u>	12
1.1.2 <u>Інші способи отримання естерів</u>	16
1.2 <u>Фізико-хімічні властивості естерів</u>	17
1.2.1 <u>Загальні фізичні властивості</u>	17
1.2.2 <u>Хімічні властивості естерів</u>	18
1.3 <u>Біологічна роль естерів та їх застосування</u>	20
1.4 <u>Кінетика реакції естерифікації</u>	20
1.4.1 <u>Загальні відомості про кінетику реакції естерифікації</u>	20
1.4.2 <u>Фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції</u>	23
<u>2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</u>	27
2.1 <u>Об'єкт дослідження</u>	27
2.2 <u>Газова хроматографія (ГХ)</u>	27
2.3 <u>Мас-спектрометрія (МС)</u>	30
2.4 <u>Визначення вмісту води методом Фішера</u>	32
2.5 <u>Інфрачервона спектроскопія (ІЧ)</u>	34
<u>3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</u>	36
3.1 <u>Синтез та дослідження будови естерів 3-хлоропропанової кислоти</u>	36
3.2 <u>Дослідження кінетики реакції естерифікації 3-хлоропропанової кислоти за допомогою газової хроматографії</u>	38
3.3 <u>Визначення вмісту води за К. Фішером та дослідження кінетичних характеристик за продуктом реакції</u>	42

<u>4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ</u>	<u>53</u>
<u>ВИСНОВКИ.....</u>	<u>54</u>
<u>ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....</u>	<u>55</u>
<u>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....</u>	<u>56</u>

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

$T_{\text{кип}}$ – температура кипіння

E_a – енергія активації

% – відсоток

°C – градус за Цельсієм

г – грам

кДж – кіло Джоуль

м – метр

мкм – мікромметр

мл – мілілітр

мм – міліметр

ГС – газова хроматографія

ГХ – газовий хроматограф

ДНК – дезоксирибонуклеїнова кислота

ДПІ – детектор полум'яної іонізації

ДТ – детектор теплопровідності

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

КД – константами розподілу

МС – мас-спектрометрія

ПДМС – полідиметилсилоксан

ПЕГ – поліетиленгліколь

ВСТУП

В органічній хімії розвиток ефективного синтезу естерів карбонових кислот, все ще залишається однією з актуальних тем досліджень, оскільки функціональна група естерів входить до складу молекул лікарських засобів та природних сполук. Що стосується точки зору синтезу естерів, то відповідні карбонові кислоти зазвичай використовуються як ключовий вихідний матеріал і відіграють важливу роль [1, 2, 3].

Реакція естерифікації протікає дуже повільно без присутності каталізатора [4]. Гомогенні або гетерогенні каталізатори можуть бути використані для того, щоб збільшити швидкість реакції. Звичайні каталізатори, що застосовуються при естерифікації, включають катіонообмінні смоли, солі поліаніліну, ферменти та іонні рідини. Основним недоліком цих каталітичних реакцій є те, що кінцеві продукти необхідно обробляти водою або проводити нейтралізацію, що може повести за собою велику кількість стічних вод і спричинити екологічні проблеми [5-7].

Ефективними однорідними (гомогенними) каталізаторами є мінеральні кислоти, такі як H_2SO_4 , HCl , HI та сильні органічні кислоти [8].

Гетерогенні каталізатори мають невід'ємні переваги перед однорідними каталізаторами, такі як усунення корозійного середовища, легка регенерація та легке відділення каталізатора від реакційної суміші. Крім того, гетерогенний каталіз покращує селективність продукту [9]. Тому заміна гомогенного каталізатора на гетерогенні є корисною у виробництві органічних естерів [10].

На сьогодні більшість методів синтезу естерів з карбонових кислот добре відомі та використовуються, але багато дослідників все ще вивчають тему естерифікації. Аналізуючи дані останніх 15 років, можна сказати про те, що дослідження продовжують щоб перевірити, вдосконалити нові методи або

аспекти, оскільки синтез також важливий з точки зору «зеленої хімії» та промисловості. «Зелена хімія» пропонує використання каталітичної кількості реагентів, коли співвідношення між карбоновими кислотами та спиртами приблизно рівне [11].

Необхідність дослідження кінетики реакції естерифікації полягає в теоретичному та практичному аспектах. На практиці, особливо в промислових масштабах, неможливо обійтися без інформації про час утворення продукту за різних умов. В теорії – кінетика включає дослідження того, як експериментальні умови впливають на швидкість хімічної реакції та дають інформацію про механізм реакції і перехідні стани, а також побудову математичних моделей, які можуть описувати характеристики хімічної реакції [12].

Естери монохлороцтової та 3-хлоропропіонової кислот мають широке застосування як алкілюючі агенти для нуклеофільних атомів Сульфуру [13, 14], Нітрогену [15, 16] та Оксигену [17, 18] при стандартних умовах.

Процес естерифікації дуже широко використовується у багатьох промислових цілях, таких як фармація, розчинники фарб, клеї, біопластики, ароматизатори та косметика, пестициди та емульгатори, парфумерія, харчові продукти та виробництво біодизельного палива із сировини нижчої якості. Деякі похідні естерів також вигідні в якості проміжних сполук та хімічних мономерів для смол та високомолекулярних полімерів.

Отже, зараз розроблені різні реагенти, каталізатори, синтетичні середовища та методи, і якість вивчення питання, очевидно, підвищена. Оскільки тема ефективного синтезу естерів все ще залишається важливим завданням, очікується, що найближчим часом буде відкритий більш інноваційний підхід до їх утворення [19].

Об'єкт дослідження: естери, похідні 3-хлоропропанової кислоти, зокрема бутил 3-хлоропропаноат.

Предмет дослідження: газова хроматографія, кінетичні параметри реакції естерифікації.

Мета даної роботи – провести ресинтез естеру 3-хлоропропанової кислоти та дослідити його фізико-хімічні властивості; вивчити кінетичні параметри реакції естерифікації на прикладі досліджуваної сполуки бутил 3-хлоропропаноату.

Для виконання мети поставлені такі завдання:

- 1) провести огляд літературних джерел на тему синтезу та властивостей естерів, також особливостей кінетики реакції естерифікації;
- 2) ресинтезувати естер – бутил 3-хлоропропаноат;
- 3) підтвердити індивідуальність бутил 3-хлоропропаноату за допомогою газової хроматографії та ІЧ-спектроскопії;
- 4) визначити кінетичні параметри реакції естерифікації з використанням двох методів: газової хроматографії та титруванням за К. Фішером.

За матеріалами проведених досліджень опублікована стаття «Дослідження кінетики реакції естерифікації моно хлороцтової кислоти» (Карпенко Ю. В., Панасенко Т. В., Генчева В. І., Карпун Є. О., Ярова М. Д. Дослідження кінетики реакції естерифікації моноклороцтової кислоти. *Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики*, 2020. Т.13, № 1(32). С. 31-37).

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

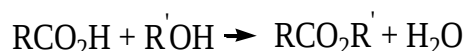
1.1 Методи синтезу естерів

1.1.1 Естерифікація за Фішером

У хімії, естер – це хімічна сполука, отримана з кислоти (органічної чи неорганічної), у якій принаймні одна –ОН (гідроксильна) група заміщена –О алкільною (алкокси) групою [20].

Класичний синтез – це естерифікація за Фішером. Естери отримують в результаті реакції нуклеофільного заміщення між карбоною кислотою та спиртом. Естерифікація є прикладом реакції приєднання-відщеплення [21].

У загальному вигляді реакція представлена наступним чином:



Естери, як правило, утворюються повільно. В цьому випадку може знадобитися деякий час для нагрівання реакційної суміші зі зворотним холодильником для отримання рівноважної суміші. Якщо не втручатись в хід реакції, а саме не зміщувати рівновагу утворення у бік продуктів, в реакційному середовищі переважатиме кількість вихідної речовини. Тобто, для отримання великої кількості продуктів, необхідно застосувати один з методів за принципом Ле-Шательє:

- використання спирту у великому надлишку (тобто як розчинник);
- видалення води по мірі її утворення, а саме використання дегідратаційного агента: бензен, сірчана кислота;
- також ефективні інші висушуючі агенти, такі як молекулярні сита.

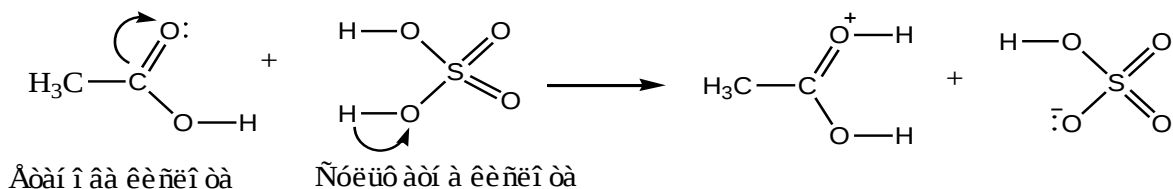
Константа рівноваги для таких реакцій становить приблизно 5 для типових естерів, наприклад, етилацетату. Реакція повільна за відсутності

каталізатора. Сульфатна кислота є класичним каталізатором цієї реакції. Більшість інших кислот можуть також використовуватись, такі як полімерні сульфонові кислоти [22].

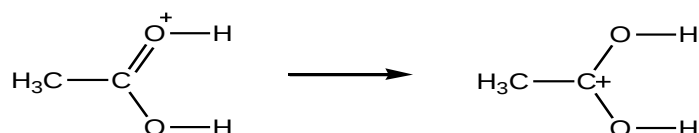
Механізм утворення етилового естеру оцтової кислоти.

Етанова кислота реагує з етанолом у присутності концентрованої сірчаної кислоти, утворюючи естер – етилацетат. Реакція повільна і оборотна. Щоб зменшити ймовірність зворотної реакції, естер відганяють. Естер – це єдина речовина в суміші, яка не утворює водневих зв'язків, і тому має найслабші міжмолекулярні сили. Естер має найнижчу температуру кипіння з усіх присутніх, що дозволяє відігнати його в іншу ємкість у першу чергу. Естер можна відокремити від карбонової кислоти, спирту, води та сірчаної кислоти в суміші фракційною перегонкою.

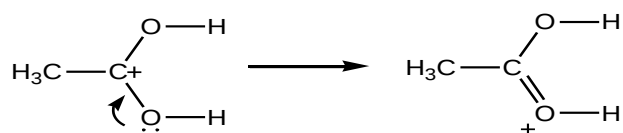
На першому етапі етанова кислота бере протон (іон водню) із концентрованої сірчаної кислоти. Протон прикріплюється до однієї з одиноких пар на кисні, який подвійно зв'язаний з вуглецем. Передача протона на кисень дає йому позитивний заряд.



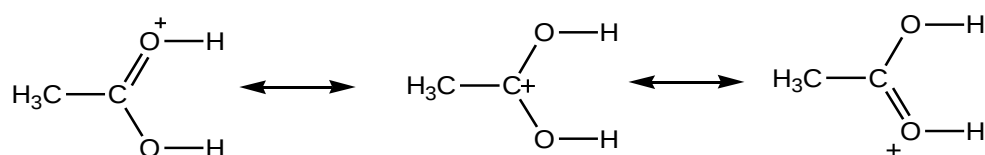
Позитивний заряд делокалізується по всьому правому кінці іона, з достатньою кількістю позитиву на атомі вуглецю.



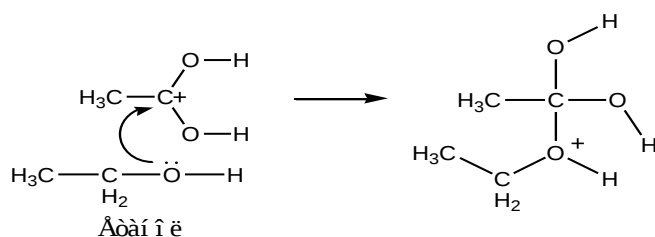
Також можна уявити інший зсув пари електронів, що створює третю структуру:



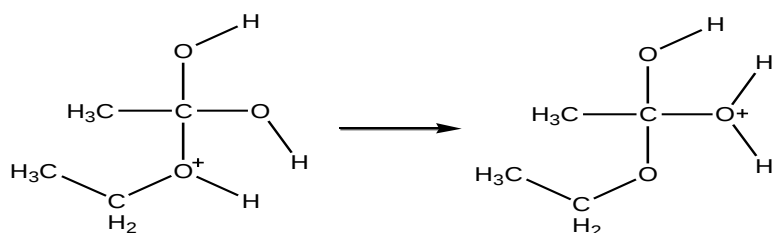
Кожна з окремих структур робить свій внесок у реальну структуру іона. Різні структури відомі як резонансні структури або канонічні форми. Певний ступінь позитивного заряду буде присутній на обох атомах кисню, а також на атомі вуглецю. Кожен зв'язок між вуглецем та двома киснями буде однаковим –десь між одинарним та подвійним зв'язком. Тож правильний спосіб записати делокалізовану структуру іона такий:



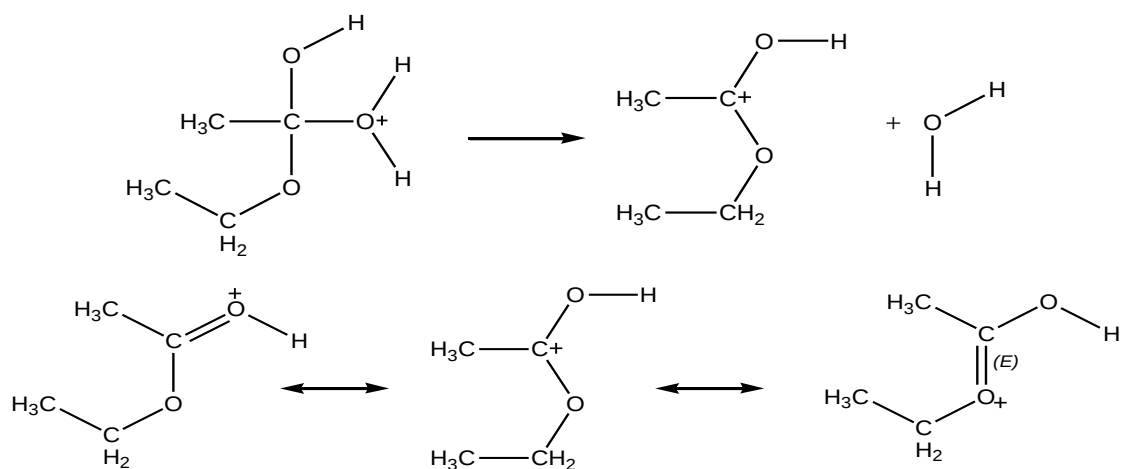
На другому етапі позитивний заряд на атомі вуглецю атакується однією з одиноких пар на кисні молекули етанолу.



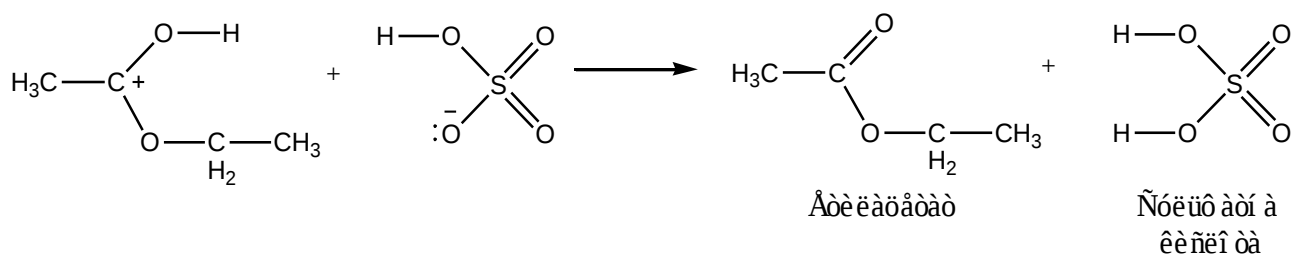
Третій етап: протон (іон водню) переходить від нижнього атома кисню до одного з інших. Він відбирається однією з інших речовин у суміші (наприклад, приєднуючись до самотньої пари на непрореагованій молекулі етанолу), а потім переходить назад на один із киснів.



Четвертий етап включає в себе відщеплення молекули води від іона. Позитивний заряд фактично делокалізується по всьому кінці іона, як це зображено нижче.



На останньому етапі, водень видаляється з кисню реакцією з іоном гідрогенсульфату, який утворився ще на першому етапі.



Утворився етиловий естер оцтової кислоти – етилацетат, а каталізатор – сірчана кислота, регенерувалась [23-25].

1.1.2 Інші способи отримання естерів

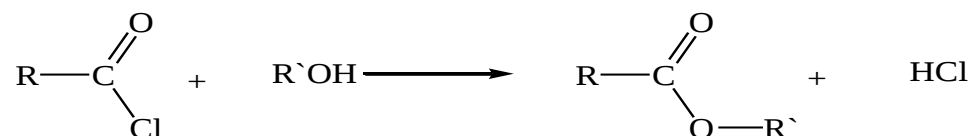
Естери також можуть бути отримані в результаті реакцій між спиртами та ацилхлоридами або ангідридами кислот.

1) Синтез естерів зі спиртів та ацил-хлоридів (хлоридів кислот).

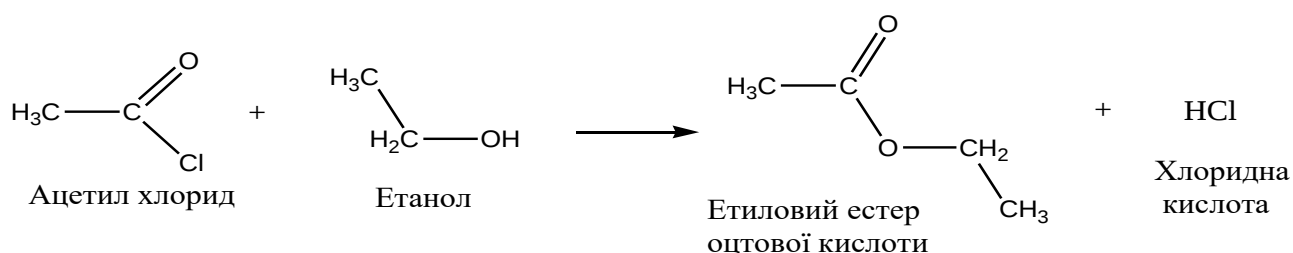
Якщо додати хлористий ацил до спирту, отримаємо енергійну (навіть бурхливу) реакцію при кімнатній температурі, що утворює естер і кислі пари хлористого водню.

Наприклад, при додаванні рідкого етанойлхлориду до етанолу, спостерігатиметься утворення хлористого водню разом з рідким етером етилацетату.

Загальна схема реакції:



Приклад:

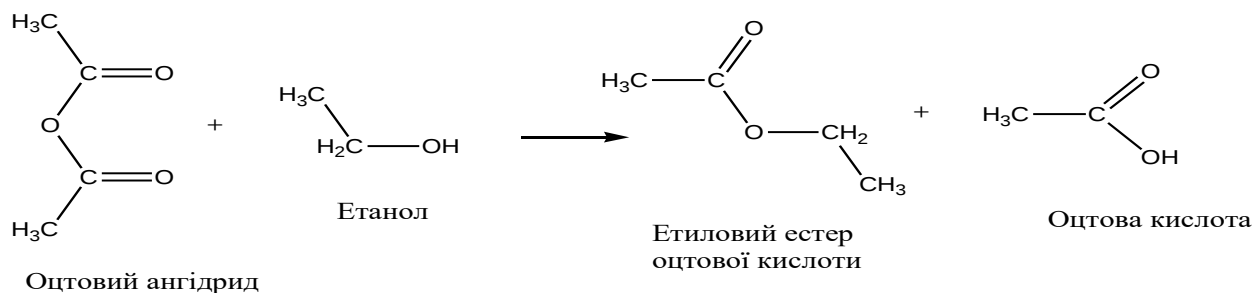


Атом Хлору посилює електрофільну природу карбонільного атому Карбону завдяки тому, що виявляє індуктивний ефект. Також Хлор легко відщеплюється, що дає можливість хлорангідридам карбонових кислот бурхливо вступати в реакцію з більшістю нуклеofilів. Ця реакція може

проходити при відсутності каталізатора, а отже хлорангідриди кислот мають більшу реакційну спроможність, ніж кислоти.

2) Синтез естерів зі спиртів та ангідридів кислот.

Реакції ангідридів кислот повільніші, ніж відповідні реакції з ацилхлоридами. Приймаючи реакцію етанолу з ангідридом етанолу як типову реакцію за участю алкоголю, отримаємо:



Відбувається повільна реакція при кімнатній температурі (або швидша при нагріванні). У безбарвних рідинах ніяких видимих змін немає, але утворюється суміш етилового етаноату та етанової кислоти [21, 26].

1.2 Фізико-хімічні властивості естерів

1.2.1 Загальні фізичні властивості

Естери – це безбарвні речовини, які існують у рідкому стані при кімнатній температурі. Вони полярні, через наявність карбонільної ($\text{C}=\text{O}$) групи і діють як акцептори водневих зв'язків, а не як донори. За своєю природою є леткими і мають низькі температури кипіння та плавлення.

Точка кипіння та температура плавлення прямолінійних ізомерів естерів вищі, ніж у ізомерів розгалужених ланцюгів. Температура кипіння та плавлення естерів менше, ніж у відповідних їм кислотах, це пов'язано з відсутністю полярної гідроксильної групи, яка міститься в спиртах та кислотах і призводить до асоціації молекул спирту та карбонової кислоти з водневими зв'язками.

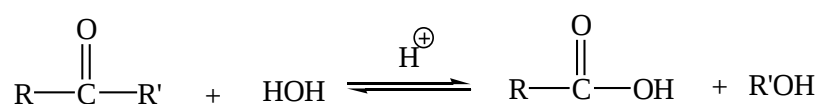
Вони мають характерний солодкуватий запах, добре розчиняються в органічних розчинниках і частково розчиняються у воді. Однак фізичні властивості змінюються залежно від розміру приєднаних алкільних груп. Чим об'ємнішими є алкільні групи, тим меншою буде розчинність у полярному розчиннику, як вода [27].

1.2.2 Хімічні властивості естерів

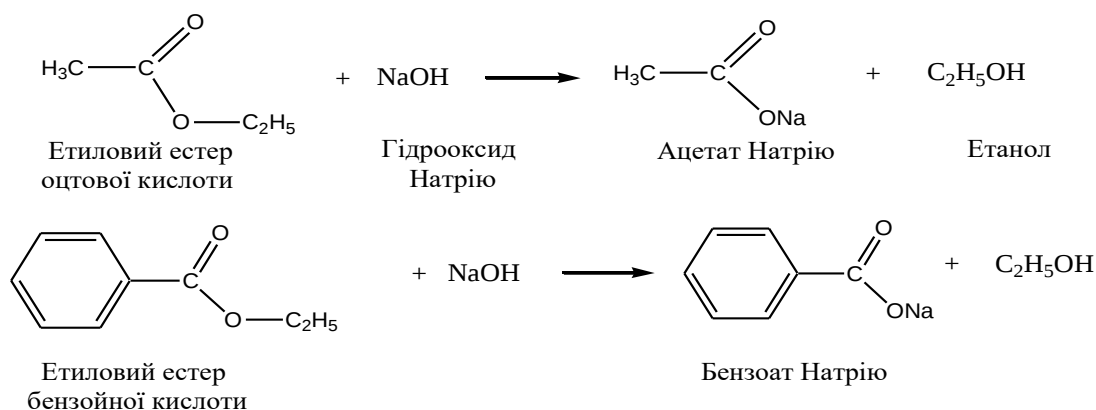
Прості естери – це хімічно інертні речовини. Вони стійкі до багатьох реагентів лужної природи: не реагують з гідридами, амідами лужних металів, комплексними гідридами, лужними металами.

1) Гідроліз естерів:

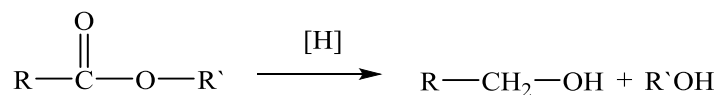
Після реакції гідролізу в якості продуктів отримують спирт і кислоту, ця реакція повертається до утворення естеру – оборотна. Гідроліз може відбуватися за допомогою розбавлених мінеральних кислот як каталізаторів і називається кислотним гідролізом. Використовується розведена мінеральна кислота (H^+) для запобігання оборотній реакції:



Гідроліз також можна проводити нагріванням водними лугами, це називається лужним гідролізом або омиленням:



2) З воднем з утворенням двох спиртів

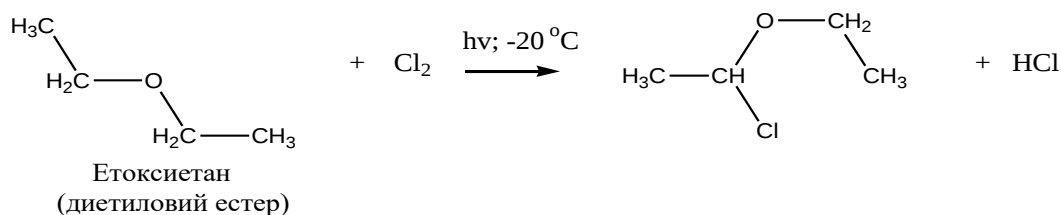


3) Вступають в реакції з аміаком з утворенням амідів



4) Радикальне галогенування

За аналогією з алканами, прості естери вступають в реакції радикального галогенування, проте в разі естерів ця реакція протікає по α -положенню. Ця селективність пов'язана з тим, що галогенування протікає через утворення особливо стійкого радикала, де 2р-орбіталь з неспареним електроном перекривається з 2р-орбіталлю, на якій знаходиться неподілена електронна пара атома кисню [28].



1.3 Біологічна роль естерів та їх застосування

Естери, що мають аромат, використовуються в парфумерії, харчових ароматизаторах та косметичі, медицині. Естери з низькою молекулярною масою, зазвичай, використовуються як ароматизатори та містяться в естерних оліях та феромонах. Естери вважаються високоякісними органічними розчинниками для широкого спектра пластмас, пластифікаторів, смол та лаків. Також вони знайшли застосування у виробництві поверхнево-активних речовин, таких як миючі засоби та мило.

Фосфоестри складають кістяк молекул ДНК. Нітратно-ефірні естери, такі як нітрогліцерин, відомі своїми вибуховими властивостями, тоді як поліестери – важливі пластмаси. Вони також є одним з найбільших класів синтетичних мастил на комерційному ринку. Природні жири та олії є естерами жирних кислот гліцерину [29].

1.4 Кінетика реакції естерифікації

1.4.1 Загальні відомості про кінетику реакції естерифікації

Хімічна кінетика – розділ хімії, який вивчає швидкість і механізм хімічних реакцій. У 1864 році Пітер Вааге та Като Гульдберг започаткували розробку хімічної кінетики, сформулювавши закон дії мас, який стверджує, що швидкість хімічної реакції пропорційна кількості реагуючих речовин [30].

Реакція естерифікації виступає типовим прикладом, який ілюструє цей закон, оскільки в реакційному середовищі, яке перебуває в стані рівноваги, збільшення або зменшення концентрації одного компонента призводить до зміщення рівноваги в бік утворення продуктів, або вихідних речовин [31].

Вант-Гофф вивчав хімічну динаміку і в 1884 р. У 1901 році він був нагороджений першою Нобелівською премією з хімії за відкриття законів хімічної динаміки та осмотичного тиску в розчинах. Після Вант-Гоффа хімічна кінетика займається експериментальним визначенням швидкості реакцій, з яких виводяться закони швидкості та їх константи [30]. Порівняно прості закони швидкості існують для реакцій нульового порядку (для яких швидкості реакцій не залежать від концентрації), реакцій першого порядку та реакцій другого порядку, і їх можна вивести для інших.

Естерифікація відноситься до реакцій другого порядку. Кінетичне рівняння другого порядку представлено у рівнянні 1.1.

$$\vartheta = kC_1C_2 \quad (1.1)$$

де ϑ – швидкість реакції; k – коефіцієнт пропорційності, або константа швидкості; C_1 і C_2 – концентрації вихідних речовин.

Для двомолекулярної реакції, яка протікає в гомогенному середовищі і має вид рівняння 1.2:



де А, В – вихідні компоненти; С, D – продукти реакції; m, n, p, q – стехіометричні коефіцієнти швидкості прямої і оберненої реакції, які виражаються наступними кінетичними рівняннями 1.3, 1.4 [32]:

$$\vartheta_1 = k_1C_A^mC_B^n, \quad (1.3)$$

$$\vartheta_2 = k_2C_C^pC_D^q \quad (1.4)$$

де: ϑ_1, ϑ_2 – швидкість прямої та оберненої реакції відповідно; k_1, k_2 – константа швидкості прямої та оберненої реакції відповідно; $C_A^m, C_B^n, C_C^p, C_D^q$ – концентрації реагентів А, В, С, D, у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів.

Оскільки реакція є оборотною, протікання реакції естерифікації карбонової кислоти спиртом (рис. 1.1) можна представити наступним чином.

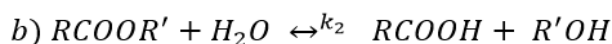
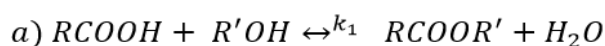


Рисунок 1.1 – Схема прямої реакції (а) та оберненої реакції (b)

Виходячи з рисунку 1.1, швидкість прямої і оберненої реакції відповідають рівнянням 1.5, 1.6.

$$\vartheta = k_1 * [RCOOH] * [R'OH], \quad (1.5)$$

$$\vartheta = k_2 * [RCOOR'] * [H_2O] \quad (1.6)$$

де [] – рівноважні концентрації.

Константа рівноваги (K) визначається рівнянням 1.7 [33]:

$$\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{[RCOOR'] * [H_2O]}{[RCOOH] * [R'OH]} \quad (1.7)$$

Для первинних насичених спиртів, з прямим ланцюгом, константа рівноваги естерифікації оцтовою кислотою дорівнює 4-4,5. Подовження вуглеводневого ланцюга в молекулі спирту, веде до зменшення константи – 2-5.

Вплив будови карбонової кислоти на рівновагу реакції естерифікації менш значимий і протилежний впливу спирту. В цьому випадку, зі збільшенням і розгалуженням карбонового ланцюга константа рівноваги підвищується. Так,

для тризаміщених карбонових кислот, а також ароматичних кислот, вона досягає значення 8-10 [34].

1.4.2 Фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції

До основних факторів, що впливають на швидкість реакції, належать: агрегатний стан реагентів, концентрація реагентів, температура, каталізатори.

1) Природа реагуючих речовин

Швидкість реакції змінюється залежно від того, які речовини реагують. Кисотно-лужні реакції, утворення солей та іонний обмін, як правило, швидкі реакції. Коли між молекулами утворюється ковалентний зв'язок і коли утворюються великі молекули, реакції повільніші. Характер і міцність зв'язків у молекулах реагуючих речовин сильно впливають на швидкість.

2) Фізичний стан та площа поверхні твердого тіла

Коли реагенти знаходяться в тій самій фазі, що і у водному розчині, тепловий рух приводить їх у контакт. Коли вони перебувають в окремих фазах, реакція обмежується межею розділу між реагентами. Реакція може відбуватися лише в зоні їх контакту. Це означає, що чим більш тонко розділений твердий або рідкий реагент, тим більша його площа поверхні на одиницю об'єму і чим більше контактує з іншим реагентом, тим швидша реакція.

3) Концентрація

Реакції зумовлені зіткненнями видів реагуючих речовин. Частота зіткнення молекул або іонів залежить від їх концентрації. Згідно з рівнянням 1.1, швидкість реакції, при сталій t , прямо-пропорційна відношенню концентрацій реагуючих речовин в їх стехіометричних коефіцієнтах.

4) Температура

Кількісно залежність швидкості гомогенних реакцій від температури може бути виражена правилом Вант-Гоффа: при підвищенні температури на кожні 10 °С швидкість реакції збільшується в 2-4 рази.

Математичний вираз правила Вант-Гоффа записується наступним чином:

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 * \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (1.8)$$

де ϑ_2 – швидкість реакції при абсолютній температурі T_2 , °К; ϑ_1 – швидкість реакції при абсолютній температурі T_1 , °К; γ – температурний коефіцієнт Вант-Гофа.

З рівняння 1.8 знайдемо вираз температурного коефіцієнту (1.9):

$$\gamma = \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}. \quad (1.9)$$

Більш точну залежність константи швидкості реакції від температури передає напівемпіричне рівняння Ареніуса 1.10.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.10)$$

де A – характеристика частоти зіткнень реагуючих молекул; E_a – енергія активації реакції, Дж/моль; R – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,13.

Це рівняння перетворюють у напівлогарифмічну залежність (1.11, 1.12):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1.11)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (1.12)$$

де $\ln$ – натуральний логарифм.

Енергія активації (E_a) – надлишок енергії у порівнянні з середньою енергією реагуючих молекул при даній T , який є необхідним для того, щоб відбулась хімічна реакція між цими часточками. E_a залежить від виду реагуючих часток (молекули, радикали, атоми, іони тощо...) та від їх енергетичного стану.

Рівняння 1.12 є дуже зручним для графічного визначення енергії активації (рис. 1.2).

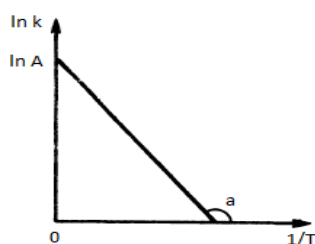


Рисунок 1.2 – Графічна залежність $\ln k$ від $1/T$

Виходячи з рисунку 1.2 отримуємо вираз для розрахунку E_a :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R} \leftrightarrow E_a = -\operatorname{tg} \alpha * R \quad (1.13)$$

5) Каталізатор

Каталізатор – це речовина, яка змінює швидкість хімічної реакції, але в подальшому вона залишається хімічно незмінною. Каталізатор збільшує швидкість реакції, забезпечуючи новий механізм реакції, що відбувається з меншою енергією активації (рис. 1.3) Каталізатор не впливає на положення рівноваги, оскільки каталізатор однаково пришвидшує реакції назад і вперед.

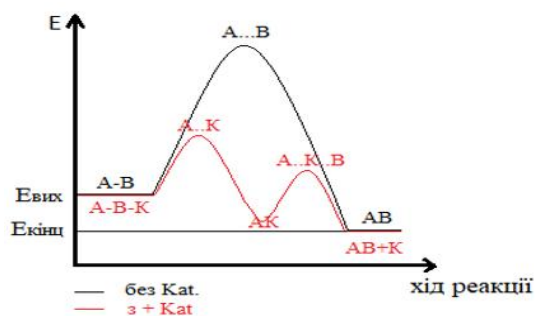


Рисунок 1.3 – Графічне утворення речовини АВ за різних умов

6) Тиск

Збільшення тиску в газовій реакції збільшить кількість зіткнень між реагентами, збільшуючи швидкість реакції. Це пов'язано з тим, що активність газу прямо пропорційна парціальному тиску газу. Це схоже на ефект збільшення концентрації розчину [35, 36].

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт дослідження

Вихідні реагенти для синтезу були закуплені у Sigma (Aldrich). Точки кипіння визначались за допомоги перегонки при атмосферному тиску. Для дослідження бутил 3-хлоропропіонату були використані сучасні методи аналізу – газова хроматографія, ІЧ-спектроскопія.

2.2 Газова хроматографія (GC)

Газова хроматографія – це фізико-хімічний метод аналізу, який використовується для розділення хімічних компонентів в суміші зразків (рис. 2.1), а потім виявлення цих компонентів для визначення їх присутності чи відсутності та/або кількості. Розчин суміші речовин, які підлягають розділення, пропускають через скляну трубку, наповнену твердим адсорбентом. Адсорбентами називають тверді тіла, на поверхні яких відбувається поглинання (адсорбція) окремих компонентів аналізованої суміші.

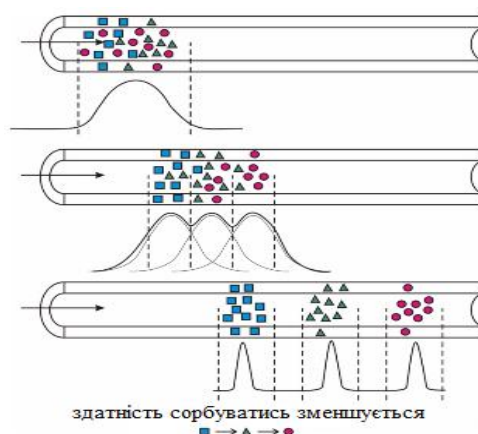


Рисунок 2.1 – Процес розділення суміші на окремі компоненти в газовій хроматографії

Скляну трубку, заповнену адсорбентом, називають адсорбційної колонкою. Ці хімічні компоненти, як правило, є органічними молекулами або газами. Щоб ГС була успішною в аналізі, ці компоненти повинні бути леткими і термічно стабільними, щоб вони не розкладалися в системі ГС [37]. Розглянемо принцип роботи газового хроматографа (ГХ) (рис. 2.2).

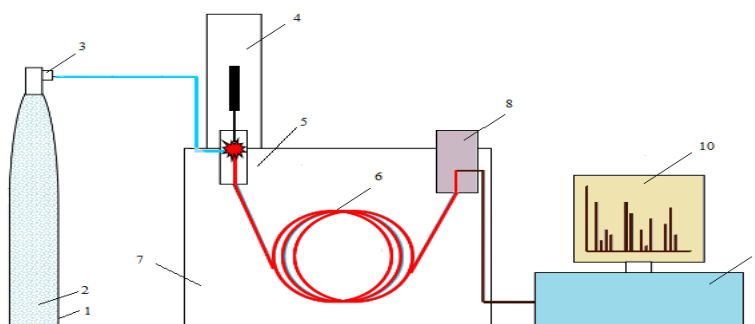


Рисунок 2.2 – Принципова схема газового хроматографа

Як випливає з назви, ГС використовує газ-носієвий (2) для розділення, який відіграє роль рухомої фази. Для установки газ-носієвого необхідний балон (1). Подача газ-носієвого регулюється редуктором (3). Рухома фаза транспортує молекули зразка через систему ГХ, не вступаючи в реакцію зі зразком.

Зразок спочатку вводиться в ГХ, або за допомогою шприца, або передається з автозбірника (4), який може витягувати хімічні компоненти з твердих або рідких зразків після їх випаровування. Зразок вводять у вхідний отвір для ГХ (5) через перегородку, що дозволяє вводити суміш проби без втрати рухомої фази [38].

До вхідного отвору приєднана аналітична колонка (6), довжиною 1-100 м, із внутрішнім діаметром 0,1-0,53 мм. Колонка виготовлена з плавленого діоксиду кремнію або металевої трубки, яка покрита нерухомою фазою на внутрішніх стінках. Рідкі стаціонарні фази переважно поділяються на два типи: на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) або полідиметилсилоксану (ПДМС),

причому останні мають різний відсоток диметилкових, дифенільних або середньополярних функціональних груп, наприклад ціанопропілфеніл. Неполарні колонки з диметилом або низьким відсотком дифенілу добре підходять для відділення неполярних аналітів (фенільні групи). Ті, хто здатний до водневого зв'язку, наприклад кислоти та спирти, найкраще відокремлювати колонками ПЕГ [39].

Потрапляючи в аналітичну колонку, компоненти зразка розділяються за різною здатністю взаємодіяти зі стаціонарною фазою – кожен компонент виходить з колонки в різний час (час утримання). Іншими параметрами, які можуть бути використані для зміни порядку або часу утримання, є витрата газу-носія, довжина колони та температура (швидкість проходження зразка через колонку прямо пропорційна температурі колонки – чим вище температура, тим швидше проба рухається; однак, чим швидше проба рухається по колонці, тим менше вона взаємодіє зі стаціонарною фазою і тим менше відділяється аналітів).

Швидкість просування молекул уздовж колони залежить від сили адсорбції, яка, в свою чергу, залежить від типу молекули та стаціонарних фазових матеріалів. Тому при виборі типу колонки слід враховувати летючість та функціональні групи аналізованих речовин, щоб вони відповідали стаціонарній фазі [40].

Аналітична колонка утримується в колонній печі (7), яку нагрівають під час аналізу для елюювання менш летких компонентів. Завершальним етапом є виявлення компонентів, коли вони елюються з колонки. Існує багато типів детекторів ГХ (8). Найбільш часто використовувані детектори – це детектор полум'яної іонізації (ДПІ) та детектор теплопровідності (ДТ). Обидва вони чутливі до широкого спектру компонентів, і обидва працюють у широкому діапазоні концентрацій. Хоча ДТ по суті універсальні і можуть бути використані для виявлення будь-якого компонента, крім газу-носія, ДПІ чутливі головним чином до вуглеводнів і є більш чутливими до них. Оскільки ДТ є неруйнівним, його можна експлуатувати послідовно перед ДПІ (руйнівним),

забезпечуючи таким чином додаткове виявлення тих самих компонентів [41]. Сигнал реєструється програмним забезпеченням збору даних на комп'ютері (9) для отримання хроматограми (10).

Розподіл молекул розчиненої речовини між нерухомою та рухливою фазами (газ-носії) визначається константами розподілу (КД), що є відношенням концентрації молекул розчиненої речовини у нерухомій фазі до такої у рухливій фазі.

ГС – широко застосовується в більшості галузей промисловості: для контролю якості виробництва багатьох виробів, починаючи від автомобілів, закінчуючи хімічними речовинами та фармацевтичними препаратами; для дослідницьких цілей від аналізу метеоритів до природних продуктів. Газові хроматографи часто доповнюють мас-детекторами (ГХ-МС), щоб забезпечити ідентифікацію хімічних компонентів [42].

2.3 Мас-спектрометрія (МС)

Мас-спектрометрія – метод визначення хімічного, фазового складу і молекулярної структури речовини, що базується на реєстрації спектра мас йонів, утворених внаслідок іонізації атомів і (або) молекул проби. Маса іона визначається за його відхиленням у магнітному полі. Мас-спектрометрія (МС) – це метод дослідження та ідентифікації речовин, який вимірює відношення маси до заряду (m/z) іонів. Цей метод може бути використаний в ГС за рахунок вбудовування мас-детектора (рис. 2.3) [43]. Необхідною умовою є перетворення іонів в газоподібний стан у вакуумній частині мас-спектрометра. Саме глибокий вакуум може забезпечити рух іонів всередині мас-спектрометра, а при його відсутності іони розсіюються і рекомбінуються [44]. Це питання вирішується поєднанням газової хроматографії та мас-спектрометрії.

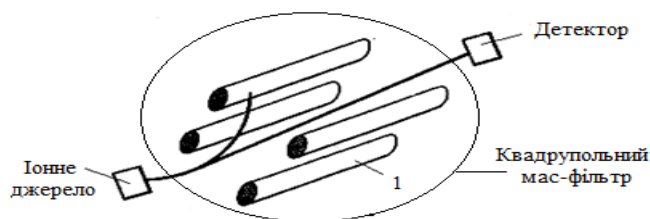


Рисунок 2.3 – Схема квадрупольного мас-детектор, де 1 – металічний стержень, із постійною та змінною електричною напругою

У типовій процедурі МС зразок іонізується (утворює іони), шляхом бомбардування електронами. Це може призвести до того, що частина молекул зразка розпадеться на заряджені фрагменти або просто зарядиться без фрагментації.

На цій стадії виникає електричний струм, пропорційний відносній кількості іонів з певним відношенням (m/z). При умові регулюванні електричного поля відбувається детектування іонізованих пучків з різним відношенням (m/z).

Програмне забезпечення дозволяє порівняти отримані піки хроматограми, тим самим провести їх кількісне та якісне визначення. Одночасно з цим відбувається процес побудови мас-спектру, який дає характеристику про будову компонентів, в тому числі і тих, які раніше були невідомими.

Мас-спектр – це залежність інтенсивності іонного струму (кількості речовини) від відношення маси до заряду (природи речовини). Мас-спектрометрія використовується у багатьох різних областях і застосовується як до чистих зразків, так і до складних сумішей. Дані GC-MS можна використовувати для підтвердження ідентичності, ідентифікації невідомих аналітів та визначення структурних і хімічних властивостей молекул, а також підтвердження хроматограми, яка може бути використана для якісного та кількісного аналізу [45].

Для проведення газової хроматографії використовувався газовий хроматограф – Agilent 7890B (США) з мас-спектрометричним детектором 5977B.

2.4 Визначення вмісту води методом Фішера

Титрування Карла Фішера – класичний метод титрування в хімічному аналізі, який використовує об'ємне титрування для визначення слідових кількостей води у зразку. Він був винайдений у 1935 році німецьким хіміком Карлом Фішером [46]. Сьогодні титрування здійснюється за допомогою автоматизованого титратора Карла Фішера.

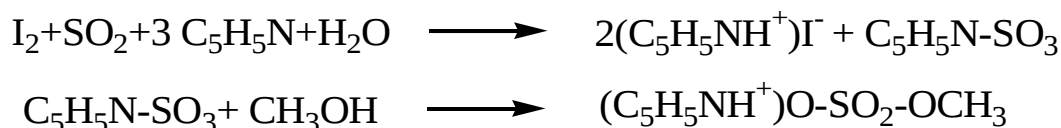
Основоположний принцип, що лежить в основі, базується на реакції Бунзена між йодом і діоксидом сірки у водному середовищі:



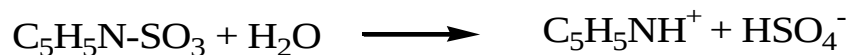
К. Фішер виявив, що якщо додати надлишок діоксиду сірки, метанол, який виступає розчинником, такий метод можна використати для визначення води у неполярному розчиннику. Для зміщення рівноваги вправо, необхідно нейтралізувати кислоти (HI та H₂SO₄), які утворюються під час реакції. Для цього він використав піридин, який було обрано навмання:



Але, через припущення, що метанол діє лише як розчинник, реакція відбувалася одностадійно. Насправді реакція проходить у дві стадії, а саме:



Паралельно проходить інша реакція:



Вода витрачається під час окислення проміжного алкілсульфіту йодом. Реакція чутлива до рН. Вміст води у зразку розраховується з обсягу використаного реагенту. Сьогодні деякі виробники пропонують замість піридину використовувати імідазол.

Жоден посуд не здатний бути абсолютно герметичним: вода, що міститься в повітрі проникає всередину посуду. Наявність вологи може спричинити недостовірні результати. Тому існує поняття визначення величини дрейфу – кількість води, що проникає в посуд для титрування за одиницю часу. Частково цю проблему допомагають вирішити молекулярні сита.

Після визначення дрейфу приступають до аналізу. Точну масу досліджуваної речовини розчиняють в метанолі, вносять в посуд для титрування. Перемішування підтримують магнітною мішалкою. Кінцеву точку титрування визначають вольтамперометрично. Система складається з датчика із подвійним платиновим електродом. Крізь датчик пропускають постійний струм (струм поляризації). Для утримання заданого струму необхідна висока напруга – 400-600 мВ.

Після того як вода прореагує з йодом, в розчині з'являється вільний йод. Він починає реагувати на платинових електродах датчика, створюючи іонну провідність. В цей момент для підтримки заданого струму необхідно значно менше напруги – 100 мВ. Коли напруга падає нижче заданого рівня, титрування вважають завершеним [47].

Недоліки та переваги методу.

KF є селективним для води, оскільки сама реакція титрування споживає воду. На відміну від цього, вимірювання втрат маси при сушінні виявить втрату будь-якої леткої речовини. Однак сильна окислювально-відновна хімія (SO_2/I_2) означає, що окисно-відновно-активні складові зразка можуть реагувати з реагентами. З цієї причини KF непридатний для розчинів, що містять напр. диметилсульфоксид.

КФ має високу точність, в межах 1% від доступної води, наприклад 3,00% виглядає як 2,97–3,03%. Незважаючи на те, що КФ є деструктивним аналізом, кількість зразка невелика і, як правило, обмежується точністю зважування. Відгук КФ є лінійним. Отже, достатньо одноточкового калібрування із застосуванням каліброваного 1% водного стандарту, і ніякі калібрувальні криві не потрібні.

Потрібна невелика підготовка зразка: рідкий зразок зазвичай можна безпосередньо вводити за допомогою шприца. Зазвичай аналіз завершується протягом хвилини. Однак КФ страждає від помилки, яка називається дрейфом. [48]. Об'ємне титрування здатне визначити концентрацію води від 0,01 % до 100 %.

2.5 Інфрачервона спектроскопія (ІЧ)

Найбільше значення для молекулярного спектрального аналізу мають спектри поглинання в інфрачервоній області. Інфрачервона спектроскопія – молекулярна оптична спектроскопія, яка вивчає коливальні стани молекули, або інших складних частин і переходів між цими станами. Такі переходи спостерігаються при дії електромагнітного випромінювання на речовину. ІЧ вивчає спектри поглинання, відбиття у діапазоні довжин хвиль (λ) від 0,75 до 2000 мкм. В ІЧ замість довжини хвилі використовують хвильове число (ν) (ближня область – $14000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, середня область – $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ і дальня область – $400\text{--}10\text{ см}^{-1}$). Хвильове число розраховується за формулою 2.1 [49].

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Обов'язковою умовою безпосереднього поглинання сполукою ІЧ-випромінювання є зміна постійного дипольного моменту молекул у процесі коливального переходу [50].

Коливальна спектроскопія є методом не деструктивного аналізу, вона молекулярно-специфічна, що дозволяє отримувати інформацію про функціональні групи в молекулі, їх типи, взаємодії та орієнтації, селективна по відношенню до ізомерів, завдяки середній ділянці.

В середній ІЧ-ділянці можна виділити три типи коливань:

- 1) 4000-2500 см^{-1} . Ділянка валентних коливань простих зв'язків Х-Н: О-Н, N-H, C-H, S-H.
- 2) 2500-1500 см^{-1} . Ділянка валентних коливань кратних зв'язків Х=Y, Х≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N.
- 3) 1500-500 см^{-1} . Ділянка валентних коливань простих Х-Y: C-C, C-N, C-O і деформаційних коливань простих зв'язків Х-Н: C-H, О-Н, N-H [51].

Ця ділянка є найбільш інформативною, оскільки в даному діапазоні (1500-500 см^{-1}) отримують так звані характеристичні піки (піки характеристичних груп) – «ділянка відбитків пальців» – положення та інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні суто індивідуальні для кожної конкретної органічної сполуки. Тільки за умови повного збігу частот та інтенсивності ліній у цій ділянці ІЧ-спектра можна говорити про ідентичність порівнюваних об'єктів.

Інтенсивність смуг в ІЧ-спектрах тим більша, чим більша полярність відповідних зв'язків. Перевагою методів коливальної спектроскопії є те, що вони допускають дослідження практично будь-якої неорганічної або органічної речовини в будь-якому агрегатному стані (газ, рідина, кристали). Виявлення може відбуватись шляхом порівняння отриманого спектра зі спектрами відомих речовин із наявних бібліотек [52]. При більш детальному вивченні спектрів можливо визначити структурний склад речовин.

Дослідження ІЧ-спектрів проводили на спектрофотометрі Bruker Alpha в області 7500-400 см^{-1} із використанням методу нанесення рідини на плівку.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Синтез та дослідження будови естерів 3-хлоропропанової кислоти

Бутил 3-хлоропропіонат є важливим органічним проміжним продуктом, який широко застосовується в сільськогосподарських і медичних хімікатах, косметичі тощо [6]. В традиційному синтезі реакція естерифікації моноклорооцтової кислоти із бутан-1-олом каталізується з використанням мінеральних рідких кислот, такі як сірчана кислота і *n*-толуенсульфокислота.

Реакційна спроможність естерів більша, ніж у карбонових кислот, робить їх придатними для багатьох синтезів. Більшість реакцій використовують високу реакційну здатність зв'язку C-Cl у моноклорооцтовій та 3-хлоропропіоновій кислот [25].

Вихідні реагенти для синтезу були закуплені у Sigma (Aldrich). Розчиняємо 47,3 г (0,5 моль) 3-хлоропропанової кислоти в 0,8 моль бутан-1-олу і додаємо 11 мл (0,22 моль) концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$ г/мл) (рис. 3.1). Ставимо нагрівати зі зворотнім холодильником на киплячу водяну баню впродовж 5-6 годин при температурі 100 °C, а також на піщаній бані при температурі кипіння бутан-1-олу (120 °C). При охолодженні розчин виливаємо у ділительну воронку з холодною водою, промиваємо водою, а потім насиченим розчином натрій гідрогенкарбонату до нейтрального середовища. Переганяємо при нормальному тиску та сушимо над кальцій хлоридом.

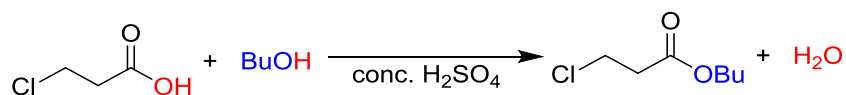


Рисунок 3.1 – Схема синтезу бутил 3-хлоропропаноату

Бутил 3-хлоропропіонат. Вихід 90,8 %. Безбарвна або світло солом'яного кольору рухлива рідина з специфічним запахом. $T_{\text{кип.}} = 183,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_d = 1.071\text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,430$. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z 102 (M^+ , 1%), 87 (16), 74 (64), 71 (50), 59 (22), 43 (100).

Через 20, 40, 90, 120, 160, 200, 240, 360 хвилин відбирали із реакційного середовища проби і аналізували за допомогою газової хроматографії.

При аналізі мас-спектру бутил 3-хлоропропаноату (рис. 3.2) протонований молекулярний іон ледь помітний у спектрі. Було виявлено, що молекули бутил 3-хлоропропаноату фрагментуються до фрагмента 3-хлоропропанової кислоти при m/z 95, іони при m/z 43 та m/z 41 швидше за все фрагмент $(\text{CH}_3\text{CO})^+$. Іони m/z 55, m/z 56, m/z 57 свідчать про фрагменти залишків бутилового радикала – C_4H_9^+ , $\text{C}_4\text{H}_8^{2+}$, $\text{C}_4\text{H}_7^{3+}$. Фрагментація також мала тенденцію до утворення іонів m/z 77 і m/z 79, що утворенні відриванням естерного залишку – $(\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CO})^+$. Ступінь фрагментації бутил 3-хлоропропаноату також пояснює підвищений RSD для сполуки, оскільки частина вимірюваних мас мала дуже низькі концентрації.

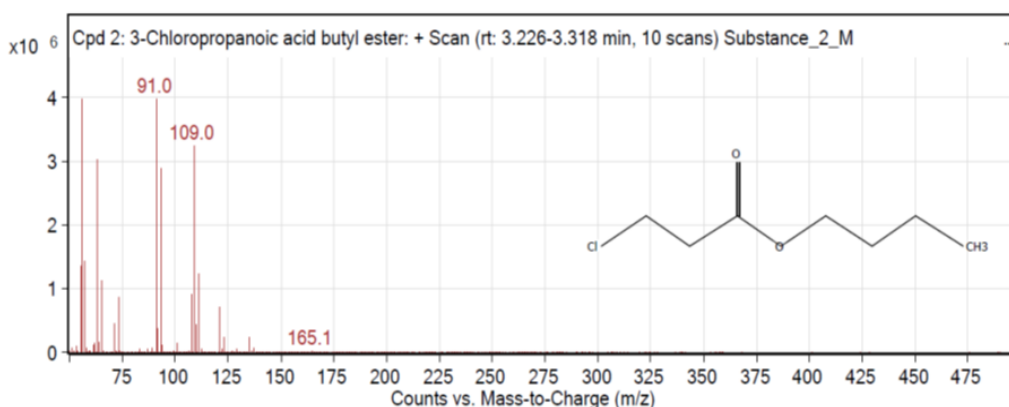


Рисунок 3.2 – Мас-спектр (EI, 70 eV) бутил
3-хлоропропаноату

m/z	Abund
41.1	7283847.5
42.1	2474448.75
43.1	1463869.88
49	3601381.75
51	1346001.63
55.1	2331922.25
56.1	8025752.5
57.1	7829255.5
77	7658797.5
79	3705241.75
95	2132575.75
107	2100698.25

Для остаточного підтвердження бутил 3-хлоропропаноату нами були знятий ІЧ-спектр на плівці. В ІЧ-спектрі наявні смуги поглинання характерні

для таких груп $\nu\text{C=O}$ в межах $1739\text{--}1757\text{ cm}^{-1}$, груп C-C-O $1185\text{--}1311\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3.3).

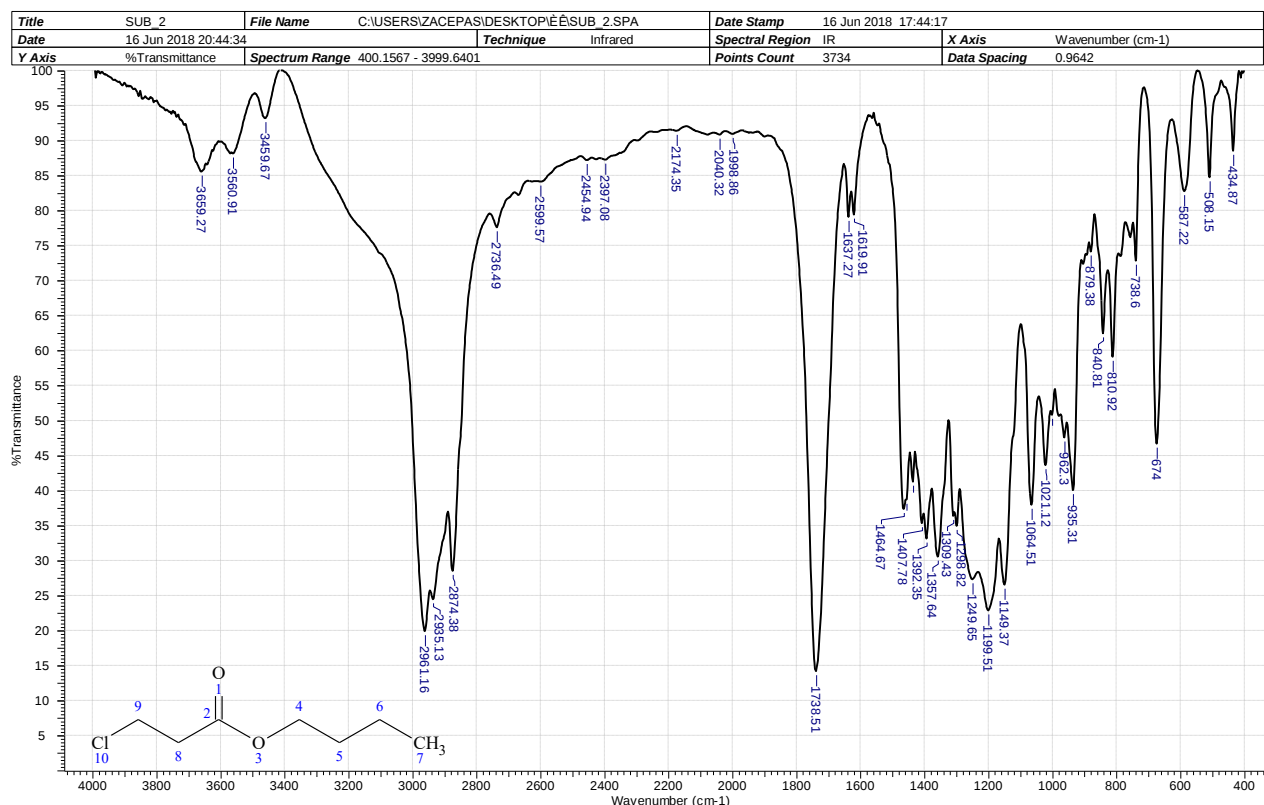
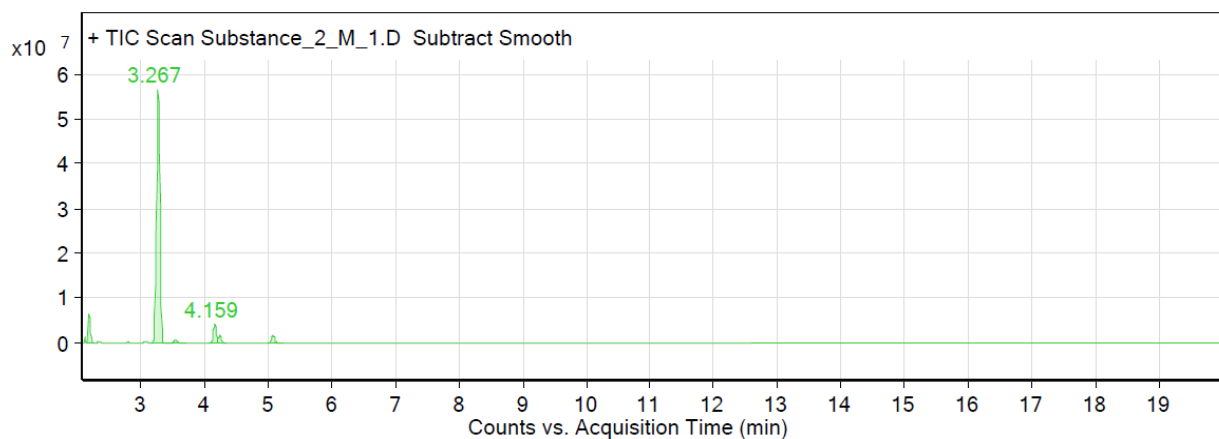


Рисунок 3.3 – ІЧ-спектр бутил 3-хлоропропаноату

Сильні асиметричні вібрації груп CH_3 , CH_2 реєструються в межах $2875\text{--}2961\text{ cm}^{-1}$. В області 1086 cm^{-1} відповідає вібрації фрагменту $\text{O-CH}_2\text{-C}$. Зв'язок C-Cl реєструється з сильною інтенсивністю в межах 785 cm^{-1} .

3.2 Дослідження кінетики реакції естерифікації 3-хлоропропанової кислоти за допомогою газової хроматографії

Впродовж дослідження на спектрах хроматограми присутні в основному 2 піка, що відповідають бутан-1-олу та бутил 3-хлоропропаноату. Дані про хроматографічні піки наведені у табл. 3.1 (рис. 3.4).



Ри

сунок 3.4 – Спектр газової хроматограми естерифікації при 360 хв.

Таблиця 3.1 – Дані спектру газової хроматограми реакції естерифікації

Сполука	RT	Height, %	Area, %	Area Sum %	Base Peak, m/z
Бутан-1-ол	2,097	65,43	58,2	33,22	56,1
Бутил 3-хлоропропіонат	3,267	100	100	61,93	56,1
Дибутиловий естер сульфатної кислоти	4,159	5,2	5,85	3,96	55,1

На рис. 3.5, 3.6 наведені кінетичні криві реакції естерифікації 3-хлоропропанової кислоти, отримані по даним газової хроматографії витрачення бутан-1-олу та утворення бутил 3-хлоропропаноату в реакції.

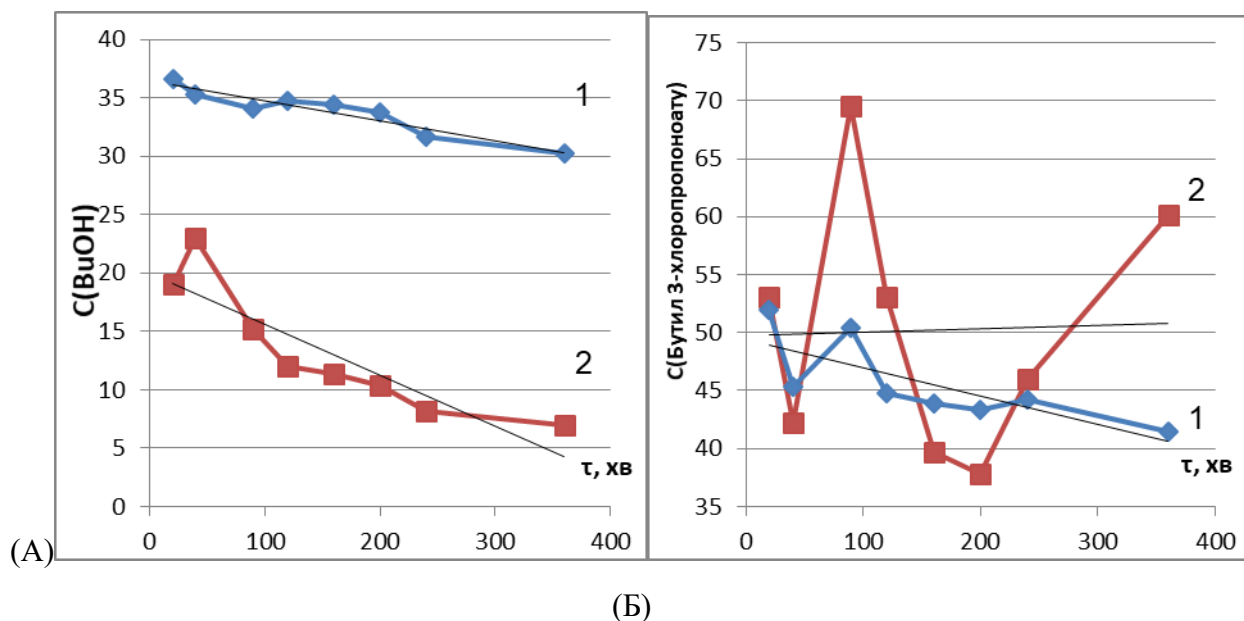


Рисунок 3.5 – Залежність концентрації бутан-1-олу (А) та бутил 3-хлоропропаноату (Б) від часу: (1) – $T = 100^\circ\text{C}$; (2) – $T = 120^\circ\text{C}$

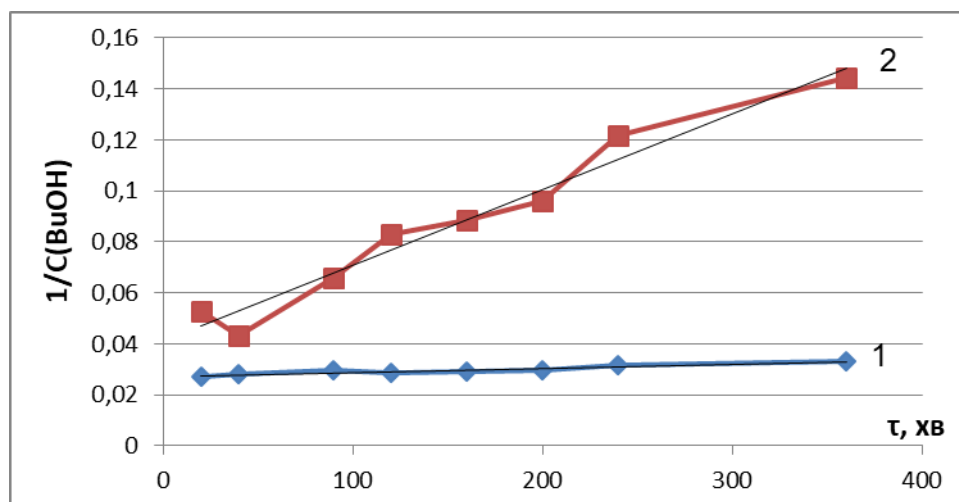


Рисунок 3.6 – Кінетичні криві реакції естерифікації 3-хлоропропанової кислоти: (1) – $T = 100^\circ\text{C}$ ($y = 0,0003x + 0,041$; $R^2 = 0,9651$);
(2) – $T = 120^\circ\text{C}$ ($y = 2\text{E-}05x + 0,0272$; $R^2 = 0,9008$)

Константи швидкості реакції, котрі досліджували розраховували за кінетичними рівняннями другого порядку графічним методом за тангенсом кута нахилу кінетичної кривої. Значення отриманих констант швидкостей реакцій 2-го порядку наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Значення константи швидкостей реакції другого порядку

№ з/п	Температура, К	Константа реакції
1	100	0,0003
2	120	0,00002

Аналіз хроматограм показав, що 3-хлоропропіонова кислота повністю переходить у водну фазу, в органічному шарі її немає. Питання про зміну початкового об'єму реакційної суміші було досліджено вимірюванням густини на початку і в кінці реакції естерифікації. Встановлено, що зміна об'єму за рахунок реакції не перевищує 0,1 % і ним можна знехтувати.

Також були розраховані молярні об'єми системи через масу моля системи і експериментально визначеної щільності. Отримали, що відхилення об'ємів від розрахованих за адитивною формулою незначні. Тому, ми вважаємо за краще розглядати реакційні суміші як ідеальні щодо об'єму. Помилка, яка вноситься за цим наближенням, не перевищує 0.5 %.

Експериментальні криві добре вкладаються на прямі в координатах $1/C - \tau$ (рис. 3.6), що свідчить про те, що реакція естерифікації 3-хлоропропанової кислоти має другий порядок по бутан-1-олу. Варто відзначити, що при побудові кінетичних кривих не враховувалась початкова концентрація бутан-1-олу після додавання у реактор, так як визначення концентрації неможливо через збереження сталості концентрації розчину під час відбору проби.

Константа швидкості змінюється в залежності від температури та природи речовин, що вступають в реакцію. Отримані в ході одного кінетичного дослідження константи швидкості не можна піддати статистичній обробці, так як вони безперервно змінювалися з часом. Однак за будь-якої температури проводилося не менше 2-3 дослідів, відтворюваність між повторними дослідом була близько 3%. Ми можемо оцінити інструментальну помилку у визначенні константи швидкості, яка складається з помилки ваг,

термостатування, визначення початкових концентрацій хроматографічним методом. Приблизно вона склала 3,5-4%.

Енергія активації ($E_{\text{акт}}$) знайдена за графіком залежності $\ln k$ від величини зворотної абсолютної температури (тангенс кута нахилу цієї прямої чисельно дорівнює $E_{\text{акт}}$ і дорівнює 1,65 кДж/моль. Енергія активації описує потенціальний бар'єр, який повинні подолати частинки для того, щоб реакція відбулася. Чим менша енергія активації реакції, тим вища її швидкість, що ми й спостерігаємо – реакція при температурі 120 °С відбувається на порядок швидше. Взагалі дана реакція можлива і при кімнатній температурі, але потребує відповідно більшого часу для витримання реакційної суміші.

3.3 Визначення вмісту води за К. Фішером та дослідження кінетичних характеристик за продуктом реакції

Для визначення вмісту води в органічних сполуках слід підібрати таку реакцію, в яку вступає лише розчинена вода, а сам метод може бути використаний для широкого класу сполук.

Це завдання вдалося вирішити в 1935 році німецькому хіміку Карлу Фішеру. Титрування являє собою трьох стадійний процес, як показано на рис. 3.7.

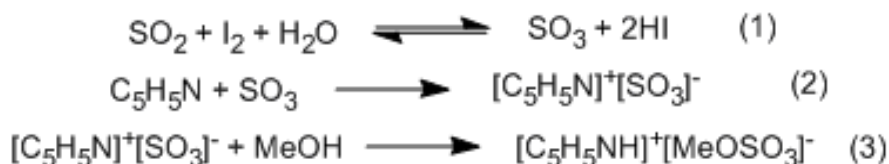


Рисунок 3.7 – Трьох стадійний процес титрування

На першій стадії вода реагує з діоксидом сірки, у результаті чого I_2 відновлюється до I^- (реакція 1). Виділяється триоксид сірки, який утворює з

піридином комплекс (реакція 2), який в присутності метанолу (або іншого спирту) перетворюється в стабільний піридиновий комплекс (реакція 3). Таким чином, для титрування кожного еквівалента води витрачається один еквівалент йоду. Як спирт зазвичай використовується метанол, рідше діетиленгліколь. В якості основи – піридин, але частіше імідазол або первинні аміни. Принципова схема визначення води для нашої реакції представлена на рис. 3.8.

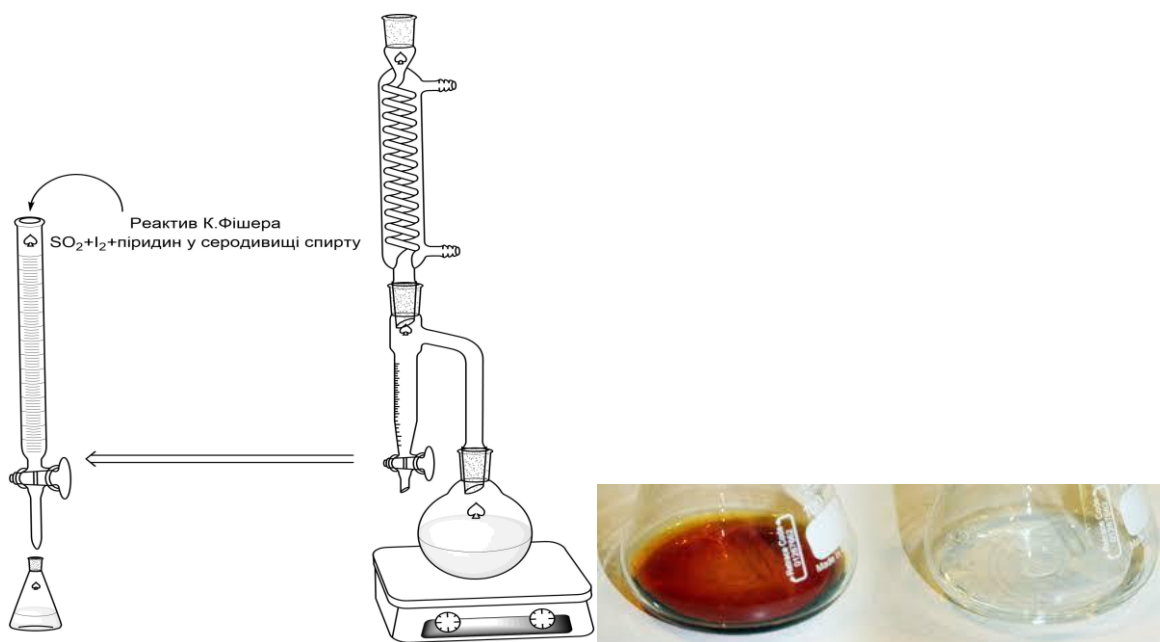


Рисунок 3.8 – Схема визначення води за методом К. Фішера

Дослідження кінетики процесу реакції естерифікації в малих концентраціях вихідних реагентів ($\approx 0,02$ моль/л) в температурному інтервалі від 100 до 120 °С дозволили встановити складний характер його залежності від температури.

Збільшення температури до 100 °С викликає підвищення швидкості реакції взаємодії карбонової кислоти з бутиловим спиртом, викликане прискоренням дифузійних процесів. Подальше підвищення температури до 120 °С можливо викликає зворотній гідроліз й, відповідно, спад швидкості реакції естерифікації (рис. 3.9).

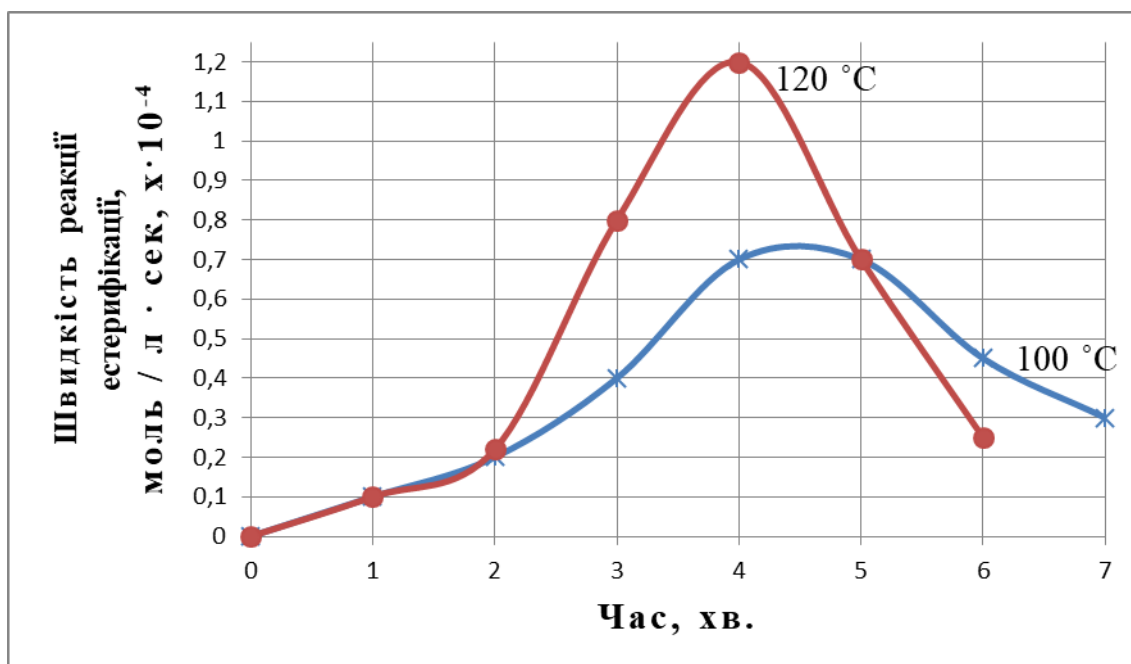


Рисунок 3.9 – Швидкість реакції естерифікації за компонентом продукту реакції з моменту утворення першої краплі розчину в насадці Діна Старка

Зміна температури реакційного середовища викликає спочатку підвищення швидкості утворення води, а потім її зменшення.

Величина енергії активації (табл. 3.3), визначена по рівнянню С. Ареніуса (3.1), для цієї реакції становить 1,34 кДж/моль.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \rightarrow E_a = 2,3 \log \frac{k_2}{k_1} 1,98 \frac{T_2}{T_1} \quad (3.1)$$

Зрушення максимуму швидкості й незначна енергія активації при підвищенні температури може бути пояснена з позиції теорії сольватації за рахунок більшої рухливості й менших розмірів усіх іонів в розведених розчинах [31], у порівнянні з відносно невеликою рухливістю молекул 3-хлоропропанової кислоти.

Таблиця 3.3 – Кінетичні параметри реакції естерифікації за продуктом реакції визначеного методом К. Фішера

Темпе- ратура, t°, C	Час естери- фікації $\tau, \text{хв}$	Концентрація $\text{H}_2\text{O},$ $\text{моль/л} \times 10^{-2}$	Швидкість реакції естерифікації, $\text{моль/л} \cdot \text{сек} \times 10^{-5}$	Константа швидкості реакції, $K = \frac{2,3}{\tau} \log \frac{C_a}{C},$ сек^{-1}	Енергія активації, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
			$-\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \text{H}_2\text{O}$		
100	8,00	2,68	1,44	-3,16	1,34
	6,30	2,65	2,76	-3,24	
120	5,30	2,70	2,14	-3,82	
	8,30	2,75	1,86	-2,80	
	11,00	2,79	3,83	-2,20	

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Тема моєї кваліфікаційної роботи «Кінетичні параметри реакцій естерифікації монохлорокарбонових кислот» Безпосередньо до початку роботи зі мною було проведено інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки моїм науковим керівником Панасенко Т.В.

Основну небезпеку несли такі фактори, як скляний посуд, робота з електроприладами, робота з токсичними розчинами та реактивами, органічними сполуками, робота з комп'ютером [53-55].

Умови праці в лабораторії

Для забезпечення чистого повітря робочої зони в хімічній лабораторії згідно з 12.1.016-79 ССБТ «Повітря робочої зони» постійно діюча вентиляція повинна забезпечувати кратність повітрообміну, який розраховується залежно від виду та класу небезпеки речовини, що перебуває в обігу в хімічній лабораторії, та роботу системи місцевих відсмоктувань для видалення пилу та вибухонебезпечних речовин від місць їхнього утворення. Всі роботи з хімічними речовинами слід проводити тільки у витяжних шафах. Витяжні шафи повинні бути обладнані відсмоктувачами.

Для очищення вибухонебезпечної пилоповітряної суміші необхідно використовувати пилоуловлювачі або фільтри.

Для попередження впливу вібрацій були виконані дії за ДСН 3.3.6.039-99 «Державні санітарні норми виробничої, загальної та локальної вібрації». Вібрації, які можуть виникнути, не перевищують допустимі норми і не заважають пр У робочій зоні хімічних лабораторій вміст пилу, газів і пари шкідливих речовин не повинен перевищувати ГДК, встановлені ГОСТ 12.1.005-88и роботі, і складають не більше 80-100 дБ.

У робочій зоні хімічних лабораторій вміст пилу, газів і пари шкідливих речовин не повинен перевищувати ГДК, встановлені ГОСТ 12.1.005-88.

Освітлення приміщень хімічної лабораторії має забезпечуватись штучними та суміщеними методами освітлення. Відповідно до ДБН В.2.5-28-2006 «Природне і штучне освітлення» заборонено використовувати при роботі в хімічній лабораторії лише місцеве освітлення, у супровід має застосовуватись загальне освітлення [56].

Загальні умови при роботі у хімічній лабораторії.

Для того, щоб забезпечити відповідний рівень безпеки, було використано положення та загальні правила, які прописано в «Правилах охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях:

- 1) перед початком роботи в хімічній лабораторії, необхідно одягнути спеціальний одяг – халат, інші індивідуальні засоби безпеки обираються в залежності від складності хімічного аналізу і токсичності використовуваних реактивів;
- 2) все устаткування та електричні прилади мають відповідати правилам устаткування електроустановок та правилам їх використання;
- 3) реактиви та матеріали, що використовуються для виконання роботи повинні відповідати технічним умовам виготовлення та мати етикетки, в яких зазначено назву реактиву, дату його приготування та концентрацію;
- 4) кожен працівник повинен працювати лише на закріпленому за ним робочим місцем;
- 5) до початку та після закінчення роботи приміщення лабораторії необхідно прибирати будь-яким вологим способом.

Працівникам лабораторії забороняється:

- 1) У хімічних лабораторіях забороняється працювати студентам із реактивами, приладами та посудом без нагляду викладача або старших лаборантів; приносити у лабораторію сторонні речі;
- 2) Забороняється залишати без нагляду робоче місце, ввімкнені нагрівальні прилади і працююче лабораторне обладнання, перелік якого визначений інструкцією з охорони праці.

При проведенні досліджень необхідно дотримуватись наступних умов:

- 1) працюючи у витяжній шафі з отруйними речовинами, вікна шафи піднімайте не більш як на $1/3$ від його висоти;
- 2) перед початком роботи потрібно досконало оглянути установку, прилади, посуд, допоміжні матеріали, правила її безпечного виконання;
- 3) дотримуватись записів, брати для роботи лише вказану кількість та концентрацію речовини, використовувати вказаний посуд та прилади, проводити роботу в умовах, які рекомендуються в підручниках та інструкціях.;
- 4) витяжну шафу необхідно включати за 10 хв. до початку роботи;
- 5) нагрівати отруйні речовини можна тільки у круглодонних колбах.

Безпека під час виконання роботи в хімічній лабораторії

- 1) Робочий процес здійснюється під наглядом наукового керівника.
- 2) Досліди проводяться лише в чистому посуді.
- 3) Необхідно слідкувати за розчинами, розчинниками та речовинами, щоб уникати їх потрапляння на шкіру та одяг.
- 4) Забороняється пробувати речовини чи розчини. Вдихати дозволяється лише обережно направляючи на себе пар або газ легкими рухами руки.
- 5) При нагріванні рідких та твердих речовин у колбах, отвір необхідно направляти від себе.
- 6) Робота з отруйними, леткими, концентрованими речовина повинна виконуватись під витяжною шафою, подалі від електроприладів, відкритого вогню та при наявності захисного одягу.
- 7) Не можна виливати концентровані розчини кислот, лугів, солей важких металів в раковину.

Правила роботи з газовим хроматографом

Основну небезпеку несуть: частини хроматографа, крізь які проходить струм, газові магістралі високого тиску, поверхні термостатів, які мають високу температуру, робота з балонами.

До обслуговування балонів допускаються особи віком не молодше 18 років, які пройшли медичне обстеження, і не мають медичного протипоказання,

пройшли спеціальні курси, або допускаються під наглядом наукового керівника.

Перед початком роботи з балоном необхідно вдягти індивідуальні засоби захисту, включити вентиляцію за 15-20 хвилин до початку. Балони повинні мати вентиля, щільно вкручені в отвори горловини. Забороняється повністю використовувати наявний газ в балоні. Залишковий тиск має бути не менше 0,05 МПа. Випускання газів балонів в ємності з меншим робочим тиском має здійснюватися через редуктор.

Балони, які встановлюються у приміщенні повинні знаходитись на відстані не менше 1 м від радіаторів опалення, і не менше ніж на 5 м від джерел тепла з відкритим вогнем.

Після закінчення роботи персонал зобов'язаний вимкнути обладнання та прибрати своє робоче місце. Перекрити вентиль подачі газу з балона. При виявленні вм'ятин, тріщин, заїдання вентиля і т.д. негайно сповістити керівника робіт або іншу посадову особу.

Правила роботи з комп'ютером

Розпочинаючи працювати на ПК, необхідно пам'ятати, що це дуже складна апаратура, яка потребує акуратного й обережного ставлення до неї, високої самодисципліни на всіх етапах її експлуатації. При використанні персонального комп'ютера (ПК) на працівника діють небезпечні та шкідливі фактори:

- 1) високий рівень електромагнітного випромінювання;
- 2) підвищений рівень статичної електрики;
- 3) знижена іонізація робочого повітря;
- 4) наявність статичних фізичних перевантажень;
- 5) надмірне навантаження зорових нервів;
- 6) відсутня достатня кількість освітлення робочого місця.

Робоче місце повинно забезпечувати можливість розвороту корпусу в горизонтальному і вертикальному положенні з можливістю фіксації в заданому положенні для того, щоб забезпечити фронтальне спостереження монітора.

Також на робочому місці має бути передбачене регулювання яскравості і контрасту.

Приміщення, де розміщується робоче місце, повинно бути обладнаним захисним заземленням, відповідно до технічних вимог з використання. Екран (монітор) повинен знаходитись на відстані 600-700 мм, але не ближче 500 мм від очей працівника з урахуванням розмірів цифрового позначення знаків і символів.

У випадку отримання травми або поганого самопочуття необхідно зупинити роботу, повідомити наукового керівника і звернутися до медичного закладу.

Вимоги охорони праці перед початком роботи на ПК:

- 1) підготувати робоче місце;
- 2) налаштувати освітлення на робочому місці, переконатися у відсутності відблиску на екрані;
- 3) оглянути чи правильно підключено обладнання в електромережу;
- 4) перевірити справність проводів і відсутність оголених ділянок.
- 5) переконатись у наявності заземлення системного блоку, монітору і захисного екрану.
- 6) використати антистатичну серветку для очищення поверхні екрану монітора і захисного екрана.

Вимоги охорони праці під час роботи на ПК.

Працівнику під час роботи забороняється:

- 1) не дотримуватися інструкції з експлуатації апаратури;
- 2) працюючи з дискетами, піддавати їх ударам, дії магнітного поля й тепла, не правильно вставляти дискети в дисковод;
- 3) перемикати роз'єми інтерфейсних кабелів периферійних пристроїв при включеному живленні;
- 4) допускати потрапляння вологи на поверхню системного блоку (процесора), монітора, робочу поверхню клавіатури, дисководів, принтерів і інших пристроїв;

- 5) торкатись задньої панелі системного блоку (процесора) при ввімкненому стані;
- 6) виконувати самостійне розкриття і ремонт обладнання ПК;
- 7) вимикати обладнання від електромережі і висмикувати, тримаючись за шнур;
- 8) під час перерви з метою зниження емоціонального напруження, запобігання розвитку втоми організму, в особливості зорового аналізатора, виконувати комплекс вправ;
- 9) коректно завершувати роботу з тим чи іншим програмним засобом.

Вимоги охорони праці в аварійних ситуаціях

Забезпечення пожежної безпеки в лабораторії визначається «Правилами пожежної безпеки в Україні».

В лабораторії повинні бути справні первинні засоби пожежогасіння:

- 1) вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які розміщують безпосередньо в лабораторії;
- 2) ящик або відро з піском (об'ємом близько 0,01 м²) і совком;
- 3) покривало з вогнетривкого матеріалу. До них обов'язково необхідно забезпечити вільний доступ.

У всіх випадках обриву проводів живлення, несправності заземлення та інших пошкоджень, появи горілого, негайно вимкнути живлення і повідомити про аварійну ситуацію керівнику. Не приступати до роботи до усунення несправностей. При виникненні пожежі, задимлення:

- 1) Негайно повідомити по в пожежну охорону, сповістити працюючих, довести до відома керівника.
- 2) Відкрити запасні виходи з будівлі, знеструмити електроживлення, закрити вікна і прикрити двері.
- 3) Погасити пожежу первинними засобами пожежогасіння, якщо це не викликає ризик для життя.
- 4) Залишити приміщення і знаходитися у безпечній зоні.

5) При нещасному випадку треба негайно надати першу допомогу потерпілому і за необхідності доставити його до медичного закладу [57].

Надання першої допомоги при нещасних випадках.

Кожен працівник хімічної лабораторії повинен знати місце розташування первинних засобів пожежогасіння та вміти користуватися ними, бути ознайомленим з основними вимогами виробничої та особистої гігієни, правилами надання першої медичної допомоги.

Тверді відходи, які накопичуються в хімічній лабораторії, необхідно збирати в окрему тару і знищувати у місцях, узгоджених з органами санітарного і пожежного нагляду.

Забороняється використовувати хімічні речовини не за призначенням, а також передавати їх із однієї лабораторії в іншу без дозволу керівника (заступника керівника) підприємства або завідувача лабораторії.

Перша допомога при ураженні електричним струмом.

При ураженні електричним струмом необхідно якомога швидше звільнити потерпілого від струмопровідних частин обладнання. Провідники перерізають інструментом з ізольованими ручками, перерубують сокирою з дерев'яним сухим топорищем. Відтягуючи потерпілого за ноги, не можна торкатися його взуття, оскільки воно може бути сирим і стає провідником електричного струму. Після звільнення потерпілого від дії струму потрібно відразу ж надати йому необхідну медичну допомогу.

Перша допомога при пораненнях.

Не промивати рану водою. По можливості очистити рану (витягнути скло), використовуючи стерильну марлю або пінцет. Змазати шкіру навколо рани 3 %-м спиртовим розчином йоду. При порізі присипати рану порошком білого стрептоциду та забинтувати, при сильній кровотечі накласти джгут, накрити рану стерильною пов'язкою та звернутися до лікаря.

Перша допомога при термічних опіках.

Обробіть рану прохолодною водою чи водою кімнатної температури. Не прикладайте до рани лід. Не обробляйте уражену поверхню шкіри жодними

кремами чи жирними речовинами. Прикрийте рану стерильною пов'язкою. Можна також дати знеболювальний лікарський засіб, наприклад парацетомол чи ібупрофен, які використовують для полегшення болю будь-якого типу та інтенсивності. Оптимальна поза для людини з опіком обличчя або очей, сидяча. Це допоможе зменшити набряк. Перша допомога при термічних опіках.

Перша допомога при хімічних опіках.

Для нейтралізації пролитих кислот або лугів в хімічній лабораторії мають бути склянки із заздалегідь приготовленими нейтралізуючими розчинами (харчової соди - для кислот та оцтової кислоти – для лугів тощо).

При опіках кислотами слід обмити пошкоджену ділянку шкіри мильною водою або 2 % розчином питної соди. Якщо опік дуже сильний, потрібно звернутись до лікаря. При опіках лугами необхідно промити уражене місце великою кількістю води, а потім 3 %-м розчином борної або оцтової кислоти. При опіках лугом пошкоджену ділянку шкіри слід промити слабким розчином лимонної кислоти або оцту.

При отруєнні шкідливими газами або парами шкідливих летючих речовин (амоніак, бензол, хлороформ) потрібно на потерпілого надіти протигаз або ватну марлеву пов'язку, попередньо змочивши її при отруєнні хлором водою або 2% розчином питної соди, а при отруєнні аміаком – водою або 5% розчином лимонної кислоти, і винести або вивести його із зони ураження. Забезпечити потерпілому спокій і тепло. Вимити очі і відкриті ділянки тіла чаєм, молоком тощо. Звернутися за допомогою до медиків. [58].

Пройшовши курс «Охорона праці», мною був зведений до мінімуму ризик роботи з хімічними реактивами, електричними приладами, лабораторним посудом, персональним комп'ютером та ін., при проведенні дослідів та обробки даних, які необхідні для виконання і оформлення кваліфікаційної роботи. Набуті знання з курсу «Охорона праці» використовувала на практиці.

ВИСНОВКИ

1. Проведений літературний огляд з теми синтезу та особливостей кінетики реакції естерифікації.

2. Ресинтезовано естер – бутил 3-хлоропропаноату. При аналізі мас-спектру бутил 3-хлоропропаноату було виявлено, що молекули бутил 3-хлоропропаноату фрагментуються до фрагменту 3-хлоропропаноату кислоти, фрагменту $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, залишки бутилового радикала, та іонів $(\text{Cl-CH}_2\text{CO})^+$. В ІЧ-спектрі наявні смуги поглинання характерні для естерів, а саме груп: $\nu\text{C=O}$, C-C-O , CH_3 , CH_2 , $\text{O-CH}_2\text{-C}$, C-Cl .

3. На спектрах хроматограми присутні в основному 2 піка, що відповідають бутан-1-олу та бутил 3-хлоропропаноату. Отримані результати дозволяють встановити, що підвищення температури від $100\text{ }^\circ\text{C}$ до $120\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до зменшення константи швидкості реакції. Згідно результатів дослідження хроматограм повна конверсія бутил 3-хлоропропаноату настає при температурі $120\text{ }^\circ\text{C}$ за 90 хв., а при температурі $100\text{ }^\circ\text{C}$ за 240 хв. Енергія активації ($E_{\text{акт}}$) реакції естерифікації дорівнює $1,65\text{ кДж/моль}$.

4. Швидкість реакції за компонентом продукту реакції, води, визначеної за методом К. Фішера дозволило встановити складний характер реакції естерифікації. Збільшення температури до $100\text{ }^\circ\text{C}$ викликає підвищення швидкості реакції взаємодії карбонової кислоти з бутиловим спиртом, викликане прискоренням дифузійних процесів. Подальше підвищення температури до $120\text{ }^\circ\text{C}$ можливо викликає зворотній гідроліз й, відповідно, спад швидкості реакції. Величина енергії активації, визначена за рівнянням С. Ареніуса для цієї реакції становить $1,34\text{ кДж/моль}$.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

В подальшому можливий розвиток дослідження експериментального вивчення кінетики реакції естерифікації та вдосконалення цих методик. Кінетичні характеристики можуть застосовуватись на виробництві в якості регулювання процесу органічного синтезу.

Отримані результати експериментальних досліджень кваліфікаційної роботи магістра (газові хроматограми, мас-спектри та ІЧ-спектри) можуть бути використані в освітньому процесі:

1) Для здобувачів ступеня вищої освіти «бакалавра» – під час викладання практичних та лабораторних занять навчальних дисциплін: «Фізичні методи дослідження речовини», «Органічна хімія», «Статистичні та хемометричні методи в хімії».

2) Для здобувачів ступеня вищої освіти «магістра»: «Методи виділення та ідентифікації природних сполук», «Великий практикум з біоорганічної хімії», «Сучасні методи досліджень в хімії», «Функціональний та елементний аналіз».

Результати дослідження кінетики реакції естерифікації бутил 3-хлоропропіонату можна використовувати на заняттях для вивчення навчальних дисциплін «Фізична хімія» та «Органічна хімія».

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Otera J, Nishikido J. Esterification: Methods, Reactions, and Applications, 2nd ed. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 363 p.
2. Siengalewicz P, Mulzer J, Rinner U. Synthesis of Esters and Lactones. In *Comprehensive Organic Synthesis*, 2014. Vol. 6. Issue 2. P. 355-410.
3. Li J. J., Corey E. J. Carboxylic Acid Derivatives Synthesis, in *Name Reactions for Functional Group Transformations*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, 2007. P. 457-550.
4. Шарафутдинов Р. А. Изучение кинетики эстерификации пропионовой кислоты н-бутанолом в присутствии кислотного катализатора. *Вестник технологического университета*. 2015, Т.18, №11. С. 60-61.
5. Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций : учеб. пособие. Москва : МГУ, 1995. 351 с.
6. Karpenko Y. V., Omelyanchyk, L. A. Studying the Kinetics of Liquid Phase Hydrazinolysis Butyl 2-(2R-9-Oxoacridine-10(9H)-Yl) Acetates. *J. Chem. Technol*, 2018. Vol. 26. Issue 1. P. 31-39.
7. Dyke C. A., Bryson T. A. Esterification of Carboxylic Acids with Boron Trichloride. *Tetrahedron Lett*, 2001. Vol. 42. Issue 24. P. 3959-3961.
8. Nada S. Ahmed Zeki, Maha H. Al-Hassani, Haider A. Kinetic. Study of Esterification Reaction. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 2010. Vol 6. Issue 2. P. 33-42.
9. Altiokka, M. R., Citak A. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Amberlite Catalyst Appl*, 2003. Vol. 239. Issue 2. P. 141-148.

10. Sema Akyalcin. Kinetics of esterification of acetic acid with 2-ethylhexanol in the presence of amberlyst. *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering*, 2017. Vol. 18. Issue 5. P. 1098-1106.
11. Hirose D, Gazvoda M, Kosmrlj J, Taniguchi T. Advances and mechanistic insight on the catalytic Mitsunobu reaction using recyclable azo reagents. *Chemical Science*, 2016. Vol. 7. P. 5148-5159.
12. Зайлалова В. Р. Вивчення кінетики і рівноваги кислотно-каталізуючої реакції естерифікації оцтової кислоти бутанолом. *Башкірський хімічний журнал*, 2013. Т. 20, №3. С. 135-138.
13. Dubenko R. G., Bazavova I. M., Pel'kis P. S. Investigations in the 4-aryl-5-arylamino-1,2,4-triazoline-3-thione series. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1971. №7. P. 121-124.
14. Shiryaev A. K., Kolesnikova N. G., Kuznetsova N. M. Alkylation of tetrahydropyrimidine-2-thiones with Ethyl Chloroacetate. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014. №49. P. 1681-1686.
15. Singh S. K., Manne N., Ray P. C. Synthesis of imidazol-1-yl-acetic acid hydrochloride: A key intermediate for zoledronic acid. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2008. №4. P. 1-4.
16. Ali M., Ali S., Khan M. Synthesis, biological activities, and molecular docking studies of 2-mercaptobenzimidazole based derivatives. *Bioorganic Chemistry*. 2018. №80. P. 472-479.
17. Bakhite E. A., Abdel-Rahman A. E., Al-Taifi E. A. Fluorine-containing heterocycles: Part III. Synthesis of some new furo[2,3-b]-, pyrazolo[3,4-b]- and thieno[2,3-b]pyridines with anticipated biological activities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. №7. P. 936-946.
18. Keith A. K., Wulff W. D. Traceless Stereoinduction in the One-Pot Assembly of All Three Rings of Hexahydrodibenzopyrans. *Journal of the American Chemical Society*. 2008. №130. P. 2898-2899.

19. Alime Citak. Kinetics of the esterification of propionic acid with isobutyl alcohol over amberlyst 36 and amberlyst 70. *Uludag University Journal of The Faculty of Engineering*, 2018. Vol. 23, Issue 3. P. 237-248.
20. Ma J., Jiang H., Gong H., Sun Z. L. Esterification of Chloroacetic Acid with Alcohols Catalyzed by Zinc Methanesulfonate. *Petroleum Science and Technology*, 2006. Vol. 24. Issue. 5. P. 431-440.
21. Черних В. П., Зіменковський Б. С., Гриценко І. С. Органічна хімія. Підручник для студентів вищих навчальних закладів / за заг. ред. В. П. Черних. 2-ге вид., випр. і доп. Харків : Вид-во НФаУ; Оригінал, 2008. 752 с.
22. Дикусар Е. А. Применение простых и сложных эфиров: современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ и биологически активных соединений до применения в медицинских нанотехнологиях. *Химия растительного сырья*, 2014. №3. С. 61-84.
23. Dhimitruka I., SantaLucia J. Investigation of the Yamaguchi Esterification Mechanism. Synthesis of a Lux-S Enzyme Inhibitor Using an Improved Esterification Method, 2006. Vol. 8, P. 47-50.
24. Yadav G. D., Thathagar M. B. Esterification of Maleic Acid with Ethanol over Cation-Exchange Resin Catalysts. *React. Funct. Polym*, 2002. Vol. 52. Issue 14. P. 99-110.
25. Xue D. Mechanism of Chlorination Process: From Propanoic Acid to α -Chloropropanoic Acid and Byproducts Using Propanoic Anhydride as Catalyst. *J. Chem*, 2017. Vol. 5. P. 1-8.
26. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Москва : Химия, 1988. 592 с.
27. Haynes W. Handbook of Chemistry and Physics 99th Edition. Boca : CRC Press, 2018. 1550 p.
28. Бартон Д., Оллис У. Д., Кочетков Н. К. Общая органическая химия. Карбоновые кислоты и их производные. Т. 4. Москва : Химия, 1983. 729 с.
29. Yakovenko A. A., Gallegos J. H., Antipin M. Yu., Masunov A., Timofeeva T. V. Crystal Morphology as an Evidence of Supramolecular

Organization in Adducts of 1,2-Bis(chloromercurio)tetrafluorobenzene with Organic Esters. *Cryst. Growth Des*, 2011. Vol. 11. P. 3964-3978.

30. Волков В. А. Выдающиеся химики мира. Москва : Высшая школа, 1991. 656 с.

31. Zhang W., Wang P. G. Ytterbium (III) Trifluoromethanesulfonate Catalyzed Electrophilic Aromatic Substitution with Glyoxalate and Lipase-Mediated Product Resolution: A Convenient Route to Optically Active Aromatic α -Hydroxy Esters. *J. Org. Chem*, 2000. Vol. 61. Issue 14. P. 4732-4735.

32. Mekala M. Kinetics of Esterification of Methanol and Acetic Acid with Mineral Homogeneous Acid Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015. №23. P. 100-105.

33. Casas C., Bringue R., Fite C., Iborra M., Tejero J. Kinetics of the liquid phase dehydration of 1-octanol to di-n-octyl ether on Amberlyst 70. *AIChE J.*, 2017. Vol. 63. Issue 9. P. 3966-3978.

34. Akbay E. O., Altıokka M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. *Applied Catalysis A: General*, 2011. Vol. 396. Issue 2. P. 14-19.

35. Tsai Y.T., Lin H. M., Lee M. J. Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over Amberlyst 36. *Chem. Eng. J.*, 2011. Vol. 171. Issue 3. P. 1367-1372.

36. Skoog D. A.; West D. M.; James H. F.; Crouch S. R. Fundamentals of analytical chemistry. USA : Belmont, 2013. 1048 p.

37. Reckhow D., Yu R. Instrumental Analysis: Gas Chromatography. Amherst : University of Massachusetts Amherst, 2014. 57 p.

38. Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз : підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. О. Мінаєва. Черкаси : ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. 284 с.

39. Harris D. C. Gas Chromatography. Quantitative chemical analysis. New York : W. H. Freeman and Company, 1999. P 675-712.

40. Janssen H., Alkema G., Kaal E. Sample Introduction in Capillary Gas Chromatography. Eindhoven : GL Sciences B.V., 2014. 27 p.
41. Попик А. І., Кисличенко В. С., Король В. В., Кочкіна О. С. Хромато-мас-спектрометричне дослідження ефірної олії. *Медична хімія*, 2011. Т. 13, №3 (48). С. 47-50.
42. Лисенко О. М., Ковальчук Т. В., Зайцев В. М. Основи газової хроматографії : навч. посібник. Київ, 2013. 166 с.
43. Chakraborty P., Pradeep T. The emerging interface of mass spectrometry with materials. *NPG Asia Materials*, 2019. №11 (1). P. 1-22.
44. McLafferty F. A. Century of Progress in Molecular Mass Spectrometry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2011. №4. P. 1-22.
45. Xian F., Hendrickson C. L., Marshall A. G. High resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2012. №84 (20). P. 708-719.
46. Margreth M., Schlink R., Steinbach A. Water Determination By Karl Fischer Titration. *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2010. P. 1-35.
47. Tavcar E., Turk E., Kreft S. Simple Modification of Karl-Fischer Titration Method for Determination of Water Content in Colored Samples. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*,. 2012. Vol. 2. P. 6.
48. Бланк Т. А., Экспериандова Л. П. Развитие современных методов акваметрии химических веществ. *Вестник Харьковск. нац. ун-та*, 2010. №820. Вып. 16 (39). С. 27-38.
49. Tinti A., Tugnoli V., Bonora S., Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components. *Journal of Central European Agriculture*. 2015. №16. P. 1-22.
50. Смагин В. П. Физические методы исследования в химии : учебное пособие / В. П. Смагин. Барнаул : Алт. университета, 2014. 342 с.
51. Ateku D. Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy method for analysing soils using bruker alpha spectrometer. Nairobi : Standard operating procedures, 2014. 10 p.

52. Торосян В. Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практ. руков. / В. Ф. Торосян. Томск : Томск. политех. ун-та, 2010. 195 с.
53. Пашков В. І., Жовтяк Г. А., Бодня З. К. Основи охорони праці : конспект лекцій. Харків : ХНАМГ, 2012. 83 с.
54. Robert H., David C. Laboratory Safety for Chemistry Students. Wiley, 2016. Vol. 2. 576 p.
55. Najat R., Ramnik S. Manual of Laboratory Safety: Chemical, Radioactive, and Biosafety With Biocides. Jaypee Brothers Medical Pub, 2013. Vol. 1. 162 p.
56. Одарченко М. С., Одарченко А. М., Степанов В. І., Черненко Я. М. Основи охорони праці : підручник. Харків : Основа, 2017. 334 с.
57. Грибан В. Г., Негодченко О. В. Охорона праці : навчальний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2010. С. 204-206.
58. Ткачук К. Н., Третьякова Л. Д., Зеркалов Д. В. Охорона праці та промислова безпека : монографія / під ред. К.Н. Ткачук. Київ : Основа, 2014. 823 с.

**Декларація
академічної доброчесності
здобувача ступеня вищої освіти ЗНУ**

Я, Лісова Марина Дмитрівна, студентка 2 курсу магістратури, заочної форми навчання, біологічного факультету, спеціальності 102 Хімія, адреса електронної пошти marina142515@gmail.com.

– підтверджую, що написана мною кваліфікаційна робота на тему «Кінетичні параметри реакцій естерифікації монохлорокарбонових кислот» відповідає вимогам академічної доброчесності та не містить порушень, що визначені у ст. 42 Закону України «Про освіту», зі змістом яких ознайомлений/ознайомлена.

– заявляю, що надана мною для перевірки електронна версія роботи є ідентичною її друкованій версії;

згодна на перевірку моєї роботи на відповідність критеріям академічної доброчесності у будь-який спосіб, у тому числі за допомогою інтернет-системи, а також на архівування моєї роботи в базі даних цієї системи.

Дата _____ Підпис _____ ПІБ Лісова М.Д.
..... (студент)

Дата _____ Підпис _____ ПІБ Панасенко Т.В.
(науковий керівник)