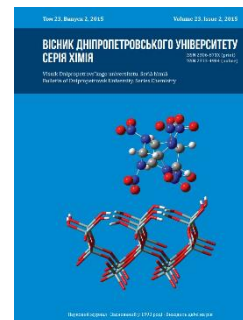


Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC: 544.433.21 [547.233.3 + 547.322] 544.4

## TERTIARY AMINES NUCLEOPHILICITY IN QUATERNIZATION REACTION WITH BENZYL CHLORIDE

Ksenia S. Yutilova, Stanislav G. Bakhtin, Olena M. Shved\*, Yulia M. Bepalko

Donetsk National University, 21 600-richcha Str., Vinnytsia 21021, Ukraine

Received 16 November 2015; revised 21 December 2015; accepted 29 December 2015, available online 17 March 2016

### Abstract

Quaternization reaction of tertiary amines with benzyl chloride was investigated. Reaction orders with respect to the reactants were determined. Kinetic scheme of quaternization reaction was found to be corresponding to reversible process. An influence of amines basicity and steric factor of alkyl substituent bound to the nitrogen atom on tertiary amines reactivity as nucleophiles was studied. It was shown that the rate constants of direct reaction step may serve as a measure of nucleophilicity of amines.

*Keywords:* hydrazide; nucleophilicity; tertiary amines; quaternization; reversible processes.

## НУКЛЕОФІЛЬНІСТЬ ТРЕТИННИХ АМІНІВ В РЕАКЦІЇ КВАТЕРНІЗАЦІЇ БЕНЗИЛХЛОРИДОМ

Ксенія С. Ютілова, Станіслав Г. Бахтін, Олена М. Швед\*, Юлія М. Беспалько

Донецький національний університет, вул. 600-річчя, 21, Вінниця 21021, Україна

### Анотація

Досліджено реакцію кватернізації третинних амінів бензилхлоридом, визначено порядки реакції за реагентами. Встановлено, що кінетична схема, за якою перебігає реакція кватернізації, відповідає оборотному процесу. Вивчено вплив основності третинних амінів та стеричного фактора алкільного замісника, сполученого з атомом азоту, на реакційну здатність третинних амінів як нуклеofilів. Показано, що константи швидкості прямої стадії реакції кватернізації можуть виступати мірою нуклеofilності амінів.

*Ключові слова:* нуклеofilність; третинні аміни; кватернізація; оборотні процеси.

## НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В РЕАКЦИИ КВАТЕРНИЗАЦИИ БЕНЗИЛХЛОРИДОМ

Ксения С. Ютилова, Станислав Г. Бахтин, Елена Н.Швед\*, Юлия Н. Беспалько

Донецкий национальный университет, ул. 600-летия, 21, Винница 21021, Украина

### Аннотация

Исследована реакция кватернизации третичных аминов, определены порядки реакции по реагентам. Установлено, что кинетическая схема, описывающая реакцию кватернизации, соответствует обратимому процессу. Изучено влияние основности третичных аминов и стерического фактора алкильного заместителя, связанного с атомом азота, на реакционную способность третичных аминов как нуклеофилов. Показано, что константы скорости прямой стадии реакции кватернизации являются мерой нуклеофильности аминов.

*Ключевые слова:* нуклеофильность; третичные амины; кватернизация; обратимые процессы.

### Вступ

Аміни завдяки високій реакційній здатності увійшли в синтетичну практику, як ефективні каталізатори цілої серії органічних реакцій [1–4]. Каталітична активність

амінів традиційно пояснюється з позицій основності [5], що є їх термодинамічною характеристикою. Однак у ряді випадків не вдається використовувати дану концепцію для описання поведінки амінів [6].

\*Corresponding author: tel.: +380999501632; e-mail address: [olga010585@gmail.com](mailto:olga010585@gmail.com)

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

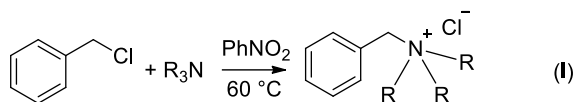
doi: 10.15421/081513

У таких ситуаціях їх реакційну здатність можливо корелювати з нуклеофільністю, що є кінетичною характеристикою амінів. Незважаючи на широке застосування поняття «нуклеофільність» і його очевидний зв'язок з основністю, дотепер не створена універсальна кількісна міра характеристики даної властивості [7], оскільки вона залежить від природи субстрату та механізму реакції.

Метою даної роботи є дослідження нуклеофільності третинних амінів в реакції кватернізації бензилхлоридом кінетичними методами.

Об'єктами дослідження обрано серію стерично розгалужених третинних амінів.

У якості модельної реакції обрано кватернізацію третинних амінів бензилхлоридом (BnCl) у нітробензолі при 60°C, що перебігає за механізмом нуклеофільного заміщення S<sub>N</sub>2 (реакція Меншуткіна, I) (схема 1).



R<sub>3</sub>N: Et<sub>3</sub>N, Bu<sub>3</sub>N, Oct<sub>3</sub>N, MeOct<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>BuN, NMP, NMM

**Scheme 1. Quaternization reaction of tertiary amines.**  
NMP – N-methylpiperidine, NMM – N-methylmorpholine

**Схема 1. Реакція кватернізації третинних амінів.**

NMP – N-метилпіперидин, NMM – N-метилморфолін

## Результати та їх обговорення

Традиційно реакція кватернізації описується як необоротня реакція другого порядку, що має перший порядок за кожним реагентом [8]. Проте дослідження кінетики реакції (I) (табл. 1) показало, що розраховані за рівнянням (1) константи швидкості другого порядку ( $k_2$ ) систематично спадають зі збільшенням часу перебігу реакції, що відповідає завищеному порядку реакції. Однак розрахунок констант швидкості першого порядку ( $k_1$ ) за рівнянням (2) також показав, що величини  $k_1$  знижуються за ходом процесу.

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}; \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}; \quad (2)$$

де  $k_1$  – константа швидкості реакції першого порядку, с<sup>-1</sup>;  $k_2$  – константа швидкості реакції другого порядку, л/(моль·с);  $a$  – вихідна концентрація бензилхлориду, моль/л;  $b$  – вихідна концентрація R<sub>3</sub>N, моль/л;  $x$  – поточна концентрація солі [R<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, що утворилась, моль/л;  $t$  – час перебігу реакції, с.

Table 1  
**Kinetic studies of reaction of benzyl chloride (a = 0.1 mol/L) with tertiary amines (b = 0.1 mol/L) in nitrobenzene at 60°C**

Таблиця 1

**Кінетика реакції бензилхлориду (a = 0.1 моль/л) з третинними амінами (b = 0.1 моль/л) у нітробензолі при 60°C**

Tertiary amine	t, min	Yield, %	$k_1 \cdot 10^5, s^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, L/(mol \cdot s)$
Et <sub>3</sub> N	180	11.5	1.14	1.21
	1284	44.0	0.753	1.02
	1730	50.0	0.668	0.964
	2643	61.0	0.593	0.986
	8433	69.0	0.231	0.439
Bu <sub>3</sub> N	353	9.16	0.454	0.476
	1445	25.4	0.337	0.392
	3981	45.8	0.256	0.353
	5693	53.1	0.221	0.331
	9710	64.3	0.177	0.309
Oct <sub>3</sub> N	21	3.00	2.13	2.45
	40	5.09	2.02	2.23
	60	7.05	1.93	2.10
	129	12.1	1.62	1.78
	180	14.5	1.41	1.57
MeOct <sub>2</sub> N	55	13.8	4.51	4.86
	115	24.7	4.11	4.75
	187	34.2	3.73	4.63
	256	40.3	3.36	4.40
	1360	73.8	1.64	3.44
Me <sub>2</sub> BuN	4	5.83	23.5	25.7
	10	13.7	23.9	26.3
	15	19.2	23.2	26.3
	77	46.3	13.3	18.6
	110	54.7	11.9	18.2
NMP	20	13.3	11.9	12.8
	60	29.3	9.61	11.5
	95	36.0	7.84	9.88
	150	40.4	5.75	7.53
	2830	83.8	1.07	3.04
NMM	193	7.83	0.704	0.733
	485	21.1	0.815	0.919
	1363	37.6	0.576	0.736
	2407	49.6	0.475	0.682
	4288	58.0	0.337	0.536

Систематичне зниження констант швидкості як першого, так і другого порядків вказує на те, що реакція перебігає за іншою кінетичною схемою.

У зв'язку з цим для встановлення порядків реакції за реагентами була досліджена кінетика реакції (I) на початкових ступенях перетворення (< 20%) і при співвідношенні концентрацій вихідних реагентів, відмінних від еквімолярних (табл. 2). На основі даних табл. 2 побудовано графічні залежності (рис. 1

і рис. 2) у координатах, що відповідають кінетиці реакцій другого порядку:  $F(x) - t$ , де  $F(x)$  обчислюється за формулою (3).

$$F(x) = \frac{1}{a-b} \left[ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \quad (3)$$

Table 2  
Kinetic studies of reaction of benzyl chloride ( $a$ , mol/L) and triethylamine ( $b$ , mol/L) reaction in nitrobenzene at 60°C

Таблиця 2  
Кінетика реакції бензилхлориду ( $a$ , моль/л) з триетиламіном ( $b$ , моль/л) у нітробензолі при 60°C

$a = 0.18, b = 0.10$			
$t$ , min	Yield, %	$k_1 \cdot 10^5, s^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, L/(mol \cdot s)$
24	3.25	2.30	1.30
43	5.51	2.20	1.25
74	9.85	2.33	1.34
143	15.7	1.98	1.16
224	21.5	1.80	1.08
$a = 0.10, b = 0.15$			
$t$ , min	Yield, %	$k_1 \cdot 10^5, s^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, L/(mol \cdot s)$
21	3.17	2.56	1.71
42	5.92	2.42	1.38
83	9.93	2.10	1.21
123	13.5	1.96	1.14
180	18.6	1.91	1.13

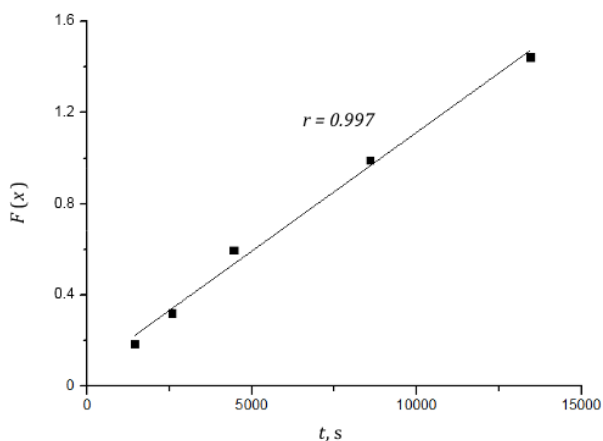


Fig. 1. Kinetic studies of reaction (I) at low degrees of conversion at  $C^\circ$  (BnCl) = 0.179 mol/L,  $C^\circ$  (Et<sub>3</sub>N) = 0.1 mol/L in nitrobenzene at 60°C  
Рис. 1. Кінетика реакції (I) на початкових ступенях перетворення при  $C^\circ$  (BnCl) = 0.179 моль/л,  $C^\circ$  (Et<sub>3</sub>N) = 0.1 моль/л у нітробензолі при 60°C

Як видно з наведених залежностей, кінетичні криві у вказаних координатах спрямляються. Більш того, тангенси кутів нахилу даних прямих однакові (у рамках похибки експерименту). Ці факти свідчать про те, що досліджувана реакція (I) все ж відповідає кінетиці реакцій другого порядку.

З літературних джерел відомо, що для реакції кватернізації спостерігаються відхилення від кінетичних закономірностей для простих реакцій другого порядку [9]. Для пошуку можливої причини несталості

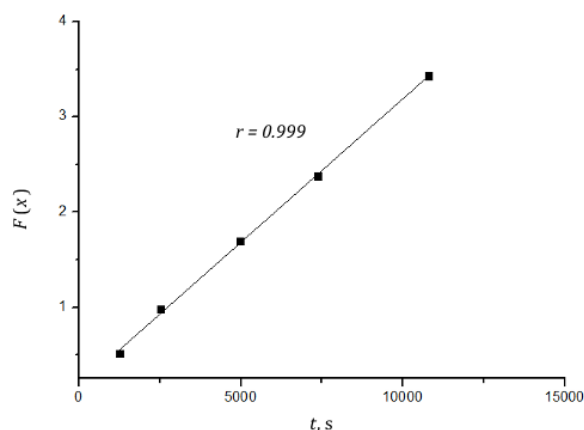


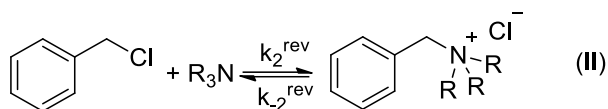
Fig. 2. Kinetic studies of reaction (I) at low degrees of conversion at  $C^\circ$  (BnCl) = 0.1 mol/L,  $C^\circ$  (Et<sub>3</sub>N) = 0.151 mol/L in nitrobenzene at 60°C  
Рис. 2. Кінетика реакції (I) на початкових ступенях перетворення при  $C^\circ$  (BnCl) = 0.1 моль/л,  $C^\circ$  (Et<sub>3</sub>N) = 0.151 моль/л у нітробензолі при 60°C

констант швидкості запропоновано описувати дану реакцію як оборотну. Дійсно, результати досліджень вказують на те, що в певних умовах реакція Меншуткіна може перебігати за оборотною схемою [10], однак протягом тривалого часу достовірно встановити цей факт не вдавалось через недосконалість технічного обладнання. На користь даного припущення свідчить і той факт, що в деяких реакціях кватернізації [11] спостерігаються відносно невисокі виходи четвертинних амонієвих солей. Для перевірки даної гіпотези та встановлення кінетичної схеми реакції (I) проведено дослідження для більшого часу перебігу реакції при еквімолярному співвідношенні реагентів Et<sub>3</sub>N і BnCl. Встановлено, що при  $t \sim 90$  год. ступінь конверсії реагентів перестає збільшуватись і реакція досягає стану рівноваги ( $t_\infty$  і  $x_\infty$ ). Це дозволило розрахувати константи швидкості реакції другого порядку для оборотної кінетичної схеми за рівнянням (4).

$$k_2^{rev} = \frac{x_\infty}{2a(a-x_\infty)t} \ln \left( \frac{2x_\infty - a}{a} \cdot \frac{\frac{ax_\infty}{2x_\infty - a} - x}{x_\infty - x} \right) \quad (4)$$

де  $k_2^{rev}$  – константа швидкості прямої реакції другого порядку, л/(моль·с);  $x_\infty$  – рівноважна концентрація солі  $[R_4N]^+Cl^-$ , моль/л.

Дані розрахунки показують, що визначені за рівнянням (4) значення констант є сталими (у межах похибки експерименту) і не залежать від ступеня конверсії реагентів. Таким чином, встановлено, що реакція кватернізації з дослідженими об'єктами є оборотною та описується схемою 2 (II).



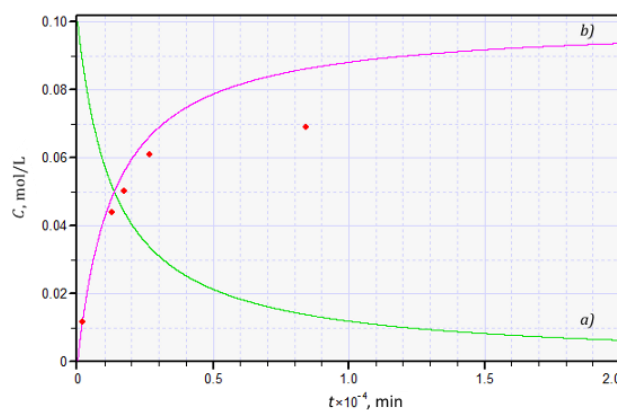
**Scheme 2. Reversible quaternization of tertiary amines**  
**Схема 2. Оборотна реакція кватернізації третинних амінів**

Відомо, що у випадку оборотного процесу мірою реакційної здатності нуклеофіла виступають лише константи швидкості прямої стадії [6]. Для розрахунку  $k_2^{\text{rev}}$  необхідно залучати значення рівноважних ступенів перетворення  $x_\infty$ , як це показано вище у рівнянні (4). Однак цей підхід не завжди вдається здійснити з експериментальної точки зору, оскільки навіть для такого реакційоздатного нуклеофіла, як триетиламін, потрібен великий час перетворення (до декількох діб). У зв'язку з цим для вирішення проблеми знаходження значень  $k_2^{\text{rev}}$  для обробки кінетичних даних застосовано математичну програму Kinet, що методом математичного моделювання дозволяє визначати константи швидкості прямої реакції. При цьому не потрібно доводити процес до рівноважного стану і, відповідно, експериментально знаходити величини  $x_\infty$ .

Методом математичного моделювання реакції кватернізації триетиламіну бензилхлоридом для необоротної (рис. 3) і оборотної (рис. 4) схем перебігу реакції побудовано кінетичні криві.

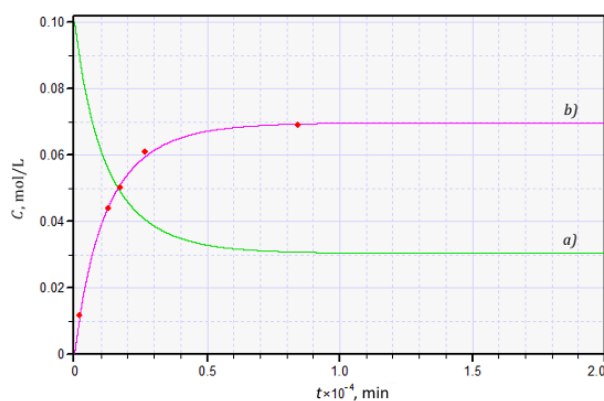
Збіг експериментальних точок з теоретичною кінетичною кривою має місце у другому випадку, коли кінетична схема реакції відповідає оборотному процесу. Розраховане за допомогою програми значення  $k_2^{\text{rev}}$  ( $1.12 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с)) для реакції бензилхлориду з триетиламіном у нітробензолі (60°C) добре збігається із значенням ( $1.13 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с)), що знайдено за рівнянням (4). Тому подальші розрахунки констант швидкостей прямих реакцій в досліджуваній системі проведено за допомогою програми Kinet (табл. 3).

Дані табл. 3 показують, що константи швидкості реакції кватернізації амінів, що



**Fig. 3. Kinetic curve corresponding to irreversible benzyl chloride ( $a = 0.1$  mol/L) and triethylamine ( $b = 0.1$  mol/L) reaction scheme in nitrobenzene at 60°C: a) - benzyl chloride expenditure; b) - ammonium salt accumulation**

**Рис. 3. Кінетична крива, що відповідає необоротній схемі реакції бензилхлориду ( $a = 0.1$  моль/л) з триетиламіном ( $b = 0.1$  моль/л) у нітробензолі при 60°C: a) - витрачання бензилхлориду; b) - накопичення солі амонію**



**Fig. 4. Kinetic curve corresponding to reversible benzyl chloride ( $a = 0.1$  mol/L) and triethylamine ( $b = 0.1$  mol/L) reaction scheme in nitrobenzene at 60°C: a) - benzyl chloride expenditure; b) - ammonium salt accumulation**

**Рис. 4. Кінетична крива, що відповідає оборотній схемі реакції бензилхлориду ( $a = 0.1$  моль/л) з триетиламіном ( $b = 0.1$  моль/л) у нітробензолі при 60°C: a) - витрачання бензилхлориду; b) - накопичення солі амонію**

характеризують їх нуклеофільні властивості, змінюються в ряду:

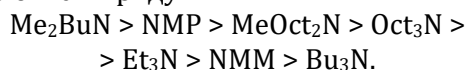


Table 3

**Rate constants of reaction of tertiary amines with benzyl chloride in nitrobenzene at 60°C proceeding at reversible scheme and  $pK_a$  values for studied series of amines**

Таблиця 3

**Константи швидкості реакції третинних амінів з бензилхлоридом у нітробензолі при 60°C, що протікає за оборотною схемою, та величини  $pK_a$  для досліджуваної серії амінів**

Tertiary amine	Et <sub>3</sub> N	Bu <sub>3</sub> N	Oct <sub>3</sub> N	MeOct <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> BuN	NMP	NMM
$k_2^{\text{rev}} \cdot 10^4, \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	1.12±0.05	0.38±0.02	2.24±0.06	4.68±0.07	25.2±1.20	10.4±0.90	0.82±0.03
$pK_a$	10.87	11.04	11.20	10.14	10.02	10.08	7.38

Найменшу реакційну здатність, тобто найнижчу нуклеофільність, має  $\text{Bu}_3\text{N}$ , що характеризується найбільшим значенням  $pK_a$ . Тож ряд зміни нуклеофільності амінів не збігається із рядом зміни їх основності. Більш високу нуклеофільність у досліджуваній реакційній серії виявляють метилзаміщені аміни, що узгоджується із уявленнями про більшу стеричну доступність в них атома азоту. Виключення складає *N*-метилморфолін, що може бути зумовлено наявністю у молекулі електроноакцепторного кисню.

Для оцінки впливу стеричного фактора на нуклеофільні властивості амінів в реакції кватернізації проведено поступову заміну вуглеводневого радикала R на метильні групи, що призводить до зменшення просторових ускладнень біля азоту в амінах типу  $R_n\text{NMe}_{3-n}$ . Дослідження проведено для серії амінів  $\text{Oct}_3\text{N}$ ,  $\text{MeOct}_2\text{N}$  та  $\text{Me}_2\text{BuN}$ . Оскільки електронні та стеричні фактори *n*-Bu та *n*-Oct замісників досить близькі (табл. 4), то можна вважати, що в  $\text{Me}_2\text{BuN}$  цілком відповідає  $\text{Me}_2\text{OctN}$ , та в досліджуваній серії відбувається монотонне зменшення стеричних перешкод біля реакційного центра. Реакційна здатність  $R_n\text{NMe}_{3-n}$  в реакції кватернізації (рис. 5) суттєво зростає із збільшенням кількості метильних груп, що дає змогу встановити ряд зростання нуклеофільності амінів:



Table 4

#### Electronic and steric factors of substituents in the amines

Таблиця 4

Електронні та стеричні фактори замісників в амінах		
Substituent	$\sigma^*$	$E_s^c$
<i>n</i> -Bu	-0.130	-0.70
<i>n</i> -Oct	-0.148	-0.64

Слід зазначити, що основність для даної серії амінів змінюється у протилежному напрямку зміні  $pK_a$  (див. табл. 3). З урахуванням близьких значень  $pK_a$ , що визначаються тільки електронними факторами (термодинамічна характеристика), для алкілзаміщених амінів нуклеофільність (кінетична характеристика) визначається, у першу чергу, стеричними перешкодами біля атома Нітрогену.

#### Експериментальна частина

Нітробензол, бензилхлорид та аміни очищували перегонкою під вакуумом. Диметилбутиламін, *N*-метилпіперидин та *N*-метилморфолін були синтезовані за реакцією Лейкарта – Валлаха [12], екстраговані та перегнані.

Контроль за чистотою речовин здійснювали за температурами кипіння:

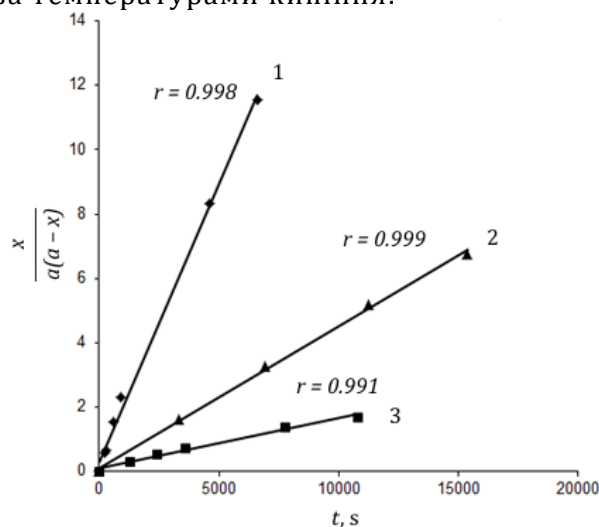


Fig. 5. Kinetic relations at coordinates of second reaction order for  $\text{BnCl}$  ( $a = 0.1 \text{ mol/L}$ ) and amines  $R_n\text{NMe}_{3-n}$  ( $b = 0.1 \text{ mol/L}$ ) interaction in nitrobenzene at  $60^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{Me}_2\text{BuN}$ , 2 –  $\text{MeOct}_2\text{N}$ , 3 –  $\text{Oct}_3\text{N}$

Рис. 5. Кінетичні залежності у координатах другого порядку реакції для взаємодії  $\text{BnCl}$  ( $a = 0.1 \text{ моль/л}$ ) з амінами  $R_n\text{NMe}_{3-n}$  ( $b = 0.1 \text{ моль/л}$ ) у нітробензолі при  $60^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{Me}_2\text{BuN}$ , 2 –  $\text{MeOct}_2\text{N}$ , 3 –  $\text{Oct}_3\text{N}$

нітробензол  $210\text{--}211^\circ\text{C}$  ( $210.9^\circ\text{C}$  [13]), бензилхлорид  $178\text{--}180^\circ\text{C}$  ( $179^\circ\text{C}$  [13]), триетиламін  $90\text{--}91^\circ\text{C}$  ( $89.5^\circ\text{C}$  [13]), трибутиламін  $215\text{--}217^\circ\text{C}$  ( $216.5^\circ\text{C}$  [14]), триоктиламін  $365\text{--}370^\circ\text{C}$  ( $365.7^\circ\text{C}$  [14]), метилдиоктиламін  $163\text{--}165^\circ\text{C}$  ( $162\text{--}165^\circ\text{C}$  [14]), диметилбутиламін  $94\text{--}95^\circ\text{C}$  ( $95^\circ\text{C}$  [12]), *N*-метилпіперидин  $104\text{--}106^\circ\text{C}$  ( $105.9^\circ\text{C}$  [12]), *N*-метилморфолін  $115\text{--}117^\circ\text{C}$  ( $116\text{--}117^\circ\text{C}$  [12]).

Розчини третинних амінів і бензилхлориду готували за точною наважкою реагентів. Розчин  $\text{AgNO}_3$  для потенціометричного аргентометричного титрування стандартизували за  $0.1 \text{ M}$  розчином  $\text{KBr}$ .

Кінетичні дослідження проводились у спеціальних колбах з двома відростками. В один із відростків вносили  $2 \text{ ml}$   $0.1 \text{ M}$  розчину третинного аміну у нітробензолі, в другий –  $2 \text{ ml}$  розчину  $0.1 \text{ M}$  розчину бензилхлориду у нітробензолі. Колбу термостатували при температурі  $60^\circ\text{C}$  протягом  $10 \text{ хв}$ , після цього розчини швидко перемішували та колбу знов вміщували в термостат. За вихідну точку відліку часу приймали початковий момент перемішування розчинів.

Через необхідний проміжок часу реакцію припиняли шляхом додавання до реакційної суміші  $10 \text{ ml}$   $0.1 \text{ M}$  розчину азотної кислоти при швидкому змішуванні (метод розведення і охолодження). Суміш з колби кількісно переносили в комірку для титрування і

визначали кількість отриманого продукту (солі аміну) методом потенціометричного аргентометричного титрування розчином  $\text{AgNO}_3$ .

## Висновки

Дослідження реакції кватернізації третинних амінів бензилхлоридом у нітробензолі дало змогу встановити, що реакція має перший порядок за третинним аміном та субстратом і перебігає за механізмом нуклеофільного заміщення за оборотною кінетичною схемою. Перебіг оборотної реакції кватернізації залежить від нуклеофільності третинних амінів, на яку, в свою чергу, впливають стеричний фактор та основність. Мірою нуклеофільності третинних амінів можуть виступати константи швидкості прямої стадії реакції кватернізації.

## Бібліографічні посилання

- [1] Mingfa Y. Controllable ring-opening polymerization of trimethylene carbonate catalyzed by aliphatic tertiary amines in the presence of benzyl alcohol or F127 / Y. Mingfa, W. Tao, Q. Na, Q. Daping // *Polymer International*. – 2012. – Vol.61, N 10. – P. 1525–1531. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4240>
- [2] Kas'yan L. I. Experimental and theoretical study on the reaction of bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ylmethanamine with glycidyl ethers / L. I. Kas'yan, A. V. Turov, L. D. Karat, S. A. Prid'ma, V. A. Pal'chikov, L. K. Svyatenko, S. I. Okovityi // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 47, N 1. – P. 74–82. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1134/s1070428011010088>
- [3] Синельникова М. А. Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед, В. В. Усачев, Н. М. Олейник // *Теор. и exper. химия*. – 2010. – Т. 46, N 3. – С. 164–170.
- [4] Choe Y.-S. Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Phenyl Glycidyl Ether by TEA-CP-MS41 Catalyst / Y.-S. Choe, S.-W. Park, D.-W. Park, S.-S. Kim // *J. Jpn. Petrol. Inst.* – 2010. – Vol. 53, N 3. – P. 160–166. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1627/jpi.53.160>
- [5] Klopman G. *Chemical Reactivity and Reaction*. – New York: Wiley, 1974. – 369 pp.
- [6] Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
- [7] Zhou X.-Y. Hirshfeld Charge as a Quantitative Measure of Electrophilicity and Nucleophilicity: Nitrogen-Containing Systems / X.-Y. Zhou, C.-Y. Rong, T. Lu, S.-B. Liu // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2014. – Vol. 30, N 11. – P. 2055–2062. – Way of Access: <http://dx.doi.org/10.38-66/PKU.WHXB201409193>
- [8] Takayama C. Quantitative separation of electronic and steric substituent effects in reactions between aliphatic amines and electron acceptors / C. Takayama, T. Fujita, M. Nakajima // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44, N. 16. – P. 2871–2879. – Way of Access: <http://dx.doi.org/10.10-21/jo01330a011>

- [9] Фираго Д. С. Изучение кинетики реакции кватернизации 1-метилимидазола 1-бромбутаном в ацето-нитриле / Д. С. Фираго // *Сборник работ 67 научной конференции студентов и аспирантов Белорусского государственного университета*. 17–20 мая 2010 г., Минск. В 3ч. Ч.1. – Мн., 2011. – С. 221–225.
- [10] Arnett E. M. Electronic effects on the Menshutkin reaction. A complete kinetic and thermodynamic dissection of alkyl transfer to 3- and 4-substituted pyridines / E. M. Arnett, R. Reich // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, N 18. – P. 5892–5902. – Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00538a031>
- [11] Журавлев О. Е. Синтез и биологическая активность четвертичных солей N-алкилпиперидиния / О. Е. Журавлев, Н. В. Веролайнен, Л. И. Ворончихина // *Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. Хим.* – 2012. – Вып. 14. – С. 78–85.
- [12] Беккер Х. *Органикум: В 2-х т. Т. 2* / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, К. Гевальд, Ф. Генц, Р. Глух, Г. Домшке, Э. Зайлер, Р. Майер, П. Мец, К. Мюллер, Д. Пафель, Э. Фаигхенель, Ю. Фауст, М. Фишер, В. Хабахер, К. Шветлик, Г. Шмидт, К. Шольберг, Г. Цеппенфельд. – М.: Мир, 1992. – 474 с.
- [13] *Справочник химика* / Под ред. Б. П. Никольского и др. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.
- [14] Умланд Ф. *Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения* / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 531 с.

## References

- [1] Mingfa, Y., Tao, W., Na, Q., & Daping, Q. (2012) Controllable ring-opening polymerization of trimethylene carbonate catalyzed by aliphatic tertiary amines in the presence of benzyl alcohol or F127. *Polymer International*, 61(10), 1525–1531. doi: 10.1002/pi.4240
- [2] Kas'yan, L. I., Turov, A. V., Karat, L. D., Prid'ma, S. A., Pal'chikov, V. A., Svyatenko, L. K., & Okovityi, S. I. (2011). Experimental and theoretical study on the reaction of bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-ylmethanamine with glycidyl ethers. *Russ. J. Org. Chem.*, 47(1), 74–82. doi: 10.1134/s1070428011010088
- [3] Sinelnikova, M. A., Shved, E. N., Usachov, V. V., & Oleynik, N. M. (2010). [Modeling the mechanism of amine catalysis of epichlorohydrin acidolysis with aliphatic and aromatic carboxylic acids]. *Teor. i eksp. khim. – Theoretical and experimental chemistry*, 46(3), 164–170 (in Russian).
- [4] Choe, Y.-S., Park, S.-W., Park, D.-W., & Kim, S.-S. (2010). Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Phenyl Glycidyl Ether by TEA-CP-MS41 Catalyst. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 53(3), 160–166. doi: 10.1627/jpi.53.160
- [5] Klopman, G. (Ed.). (1974). *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. New York: Wiley.
- [6] Palm, V. A. (1977). [*Fundamentals of quantitative theory of organic reactions*]. Leningrad, USSR: Khimiya (in Russian).
- [7] Zhou, X.-Y., Rong, C.-Y., Lu, T., & Liu, S.-B. (2014). Hirshfeld Charge as a Quantitative Measure of Electrophilicity and Nucleophilicity: Nitrogen-Containing Systems. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 30(11), 2055–2062. doi: 10.3866/PKU.WHXB201409193
- [8] Takayama, C., Fujita, T., & Nakajima, M. (1979). Quantitative separation of electronic and steric substituent effects in reactions between aliphatic

- amines and electron acceptors. *J. Org. Chem.*, 44(16), 2871–2879. doi: 10.1021/jo01330a011
- [9] Firago, D. S. (2011). [Kinetic study of quaternization reaction of 1-methylimidazole with 1-brombutane in acetonitrile]. *Sb. robot 67 nauchnoy conf. stud. i asp. BGU, 17-20.05.2010, Minsk. V 3 ch. Ch. 1. – Works digest of 67<sup>th</sup> student and post-graduate student scientific conference of Belarus State University, May 17<sup>th</sup>–20<sup>th</sup> 2010, Minsk. In 3 parts. P. 1. Minsk, Belarus. 221–225 (in Russian).*
- [10] Arnett, E. M., & Reich, R. (1980). Electronic effects on the Menshutkin reaction. A complete kinetic and thermodynamic dissection of alkyl transfer to 3- and 4-substituted pyridines. *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(18), 5892–5902. doi: 10.1021/ja00538a031
- [11] Juravlyov, O. E., Verolaynen, N. V., & Voronchihina, L. I. (2012). [Synthesis and biological activity of N-alkyl-piperidinium quaternary salts]. *Vestn. Tver. Gos. Univ.: Khim. – Bull. Tver State University: Chem.*, (14), 78–85 (in Russian).
- [12] Bekker, H., Bekkert, R., Berger, V., Gevald, K., Gents, F., Gluh, R., Domshke, G., Zailer, E., Mayer, R., Mets, P., Muller, K., Pafel, D., Faighenel, E., Faust, Yu., Fisher, M., Habiber, V., Shvetlik, K., Schmidt, G., Sholberg, K., & Tseppenfeld, G. (1992). [*Organicum*]. Moscow, USSR: Mir (in Russian).
- [13] Nikolsky, B. P. (1964) [*Reference Book in Chemistry*]. Moscow–Leningrad, USSR: Khimia (in Russian).
- [14] Umland, F., Yansen, A., Tirig, D., & Vyunsh, G. (1975). [*Complex compounds in analytic chemistry. Theory and practice of using*]. Moscow, USSR: Mir (in Russian).