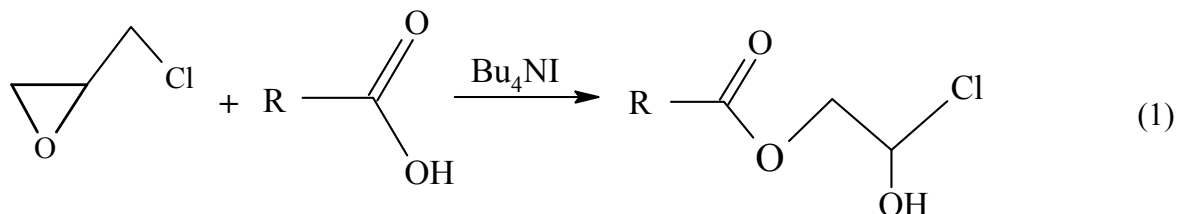


компоненти фарб і покриттів, фарб для принтерів, лікарських препаратів, твердників піщаних сумішей в металургії, компоненти охолоджуючих агентів для низькотемпературних процесів, розчинники для фарбування композицій, компоненти антикорозійного покриття і цементних модифікаторів.

Метою даної роботи є дослідження каталітичних закономірностей в реакції хлорметилоксирану з бензойною кислотою в присутності каталізатора – тетрабутиламоній йодида.



В якості кислотного реагента обрана бензойна кислота. Каталізатором реакції (1) обрано тетрабутиламоній йодид, концентрація якого варіюється в межах $0,00125 \div 0,0050$ моль/л. Дослідження проводились в температурному інтервалі $313 \div 353$ К у надлишку хлорметилоксирану, що є і розчинником, і субстратом одночасно. Вихідні речовини очищали за методиками, які були опрацьовані в попередніх дослідженнях, їх температури топлення та кипіння відповідають літературним даним. Реакційну здатність бензойної кислоти (реагент) вивчено за апробованою кінетичною методикою, контроль за витрачанням реагента здійснювався методом кислотно-основного потенціометричного титрування.

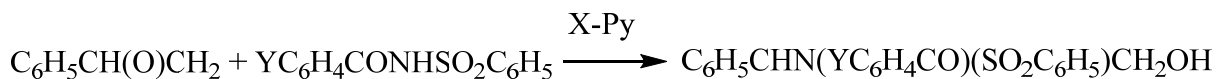
В надлишку хлорметилоксирану, розраховано спостережувані константи швидкості реакції, константа швидкості некаталітичного та каталітичного потоків реакції. Встановлено порядок реакції та співставленні отримані данні з аналогічними для реакції (1) в присутності різних тетраалкіламонієвих галогенідів. Визначено, що у відсутності каталізатора реакція на декілька порядків більш повільніша, ніж при наявності його, що доводить ефективність тетрабутиламоній йодиду як каталізатора реакції (1). Оцінені енергетичні параметри (енергія активації, ентальпія та ентропія) реакції хлорметилоксирану з бензойною кислотою при каталізі тетрабутиламоній йодидом. Порівняно активаційні параметрами реакції з даними для інших амонієвих солей, які є співрозмірними. Це дозволяє деталізувати механізм каталітичної взаємодії карбонових кислот в присутності солей тетрабутиламонію. В подальшому актуальним є здійснення дослідів щодо впливу будови карбонових кислот на закономірність розкриття оксиранового циклу в присутності тетрабутиламоній йодиду.

УДК 547:541.127.4/128/5:544.421.032.76

КАТАЛІЗ ПІРИДИНАМИ РЕАКЦІЙ ФЕНІЛОКСИРАНА З N-АРОЇЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМІДАМИ

І. В. Шпанько

Досліджено сумісний вплив структури (замісники X, Y) і температури T на швидкість та активаційні параметри каталізованих X-заміщеними піридинами X-Py (X = 4-Et, H, 3-COOEt, 4-CN) реакцій фенілоксирану з Y-заміщеними N-ароїлбензолсульфонамідами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Y = 4-CH₃, H, 4-NO₂) в ацетонітрилі при $T = 293, 308, 323$ К.



Кореляційний аналіз результатів багатфакторного кінетичного експерименту показав, що коефіцієнт чутливості ρ_X^{YT} у рівнянні Гамета до ефектів замісників X в катализаторі при закріпленому заміснику Y = H в NH-кислоті практично не залежить від температури T: ρ_X^{YT} ($r \geq 0.996$) = -0.85 ± 0.02 , -0.77 ± 0.05 , -0.816 ± 0.005 відповідно при 293, 308 і 323 К. Коефіцієнт чутливості ρ_Y^{XT} до зміни замісників Y при закріпленому заміснику X = H також зберігає сталість значень при варіюванні T: ρ_Y^{XT} ($r \geq 0.998$) = 1.21 ± 0.04 , 1.21 ± 0.02 , 1.21 ± 0.04 при 293, 308 і 323 К. Така поведінка ρ_X^{YT} і ρ_Y^{XT} вказує на відсутність взаємодії ефектів замісників X і температури з одного боку, і замісників Y і температури з іншого боку. Отже сумісні ефекти структури і температури в перехресній реакційній серії є адитивними. Досліджувані реакції виявились ізоентальпійними щодо ефектів структури: при Y = H ΔH_{XY}^\ddagger (X), кДж/моль = 72 (4-Et), 71 (H), 73 (3-COOEt), 73 (3-CN); при X = H ΔH_{XY}^\ddagger (Y), кДж/моль = 71 (4-Me), 71 (H), 71 (4-NO₂). Таким чином, $\Delta H_{X(Y)}^\ddagger = \text{const}$, $\delta_{X(Y)}\Delta H^\ddagger = 0$ і вплив замісників X і Y на величину вільної енергії активації ΔG_{XY}^\ddagger , а, отже, і на швидкість каталітичного процесу, здійснюється тільки завдяки зміні ентропійного терму ($\delta_{X(Y)}\Delta G^\ddagger = -T\delta_{X(Y)}S^\ddagger$), що підтверджується, наприклад, лінійними співвідношеннями (1) і (2).

$$\Delta G_{XY=HT=293}^\ddagger = (56 \pm 3) \times 10^3 + (-451 \pm 27)\Delta S_X^\ddagger \quad (1)$$

S 268, r 0.996, n 4.

$$\Delta G_{X=HT=293}^\ddagger = (67 \pm 1) \times 10^3 + (-339 \pm 16)\Delta S_Y^\ddagger \quad (2)$$

S 256, r 0.999, n 3.

Враховуючи адитивність ефектів структури і температури для кількісної оцінки їх сумісного впливу на швидкість каталітичних реакцій розрахована полілінійна регресія з високим рівнем надійності (F -критерій Фішера):

$$\lg k_{XYT} = (-5.21 \pm 0.01) + (-0.84 \pm 0.02)\sigma_X + (1.22 \pm 0.02)\sigma_Y + (-3.82 \pm 0.05)\tau_K \quad (3)$$

S 0.026, R 0.999, F 4075, n 18.

Тут τ_K (Т К) = $(1/T - 1/293) \times 10^3 = 0$ (293), -0.166 (308), -0.317 (323).

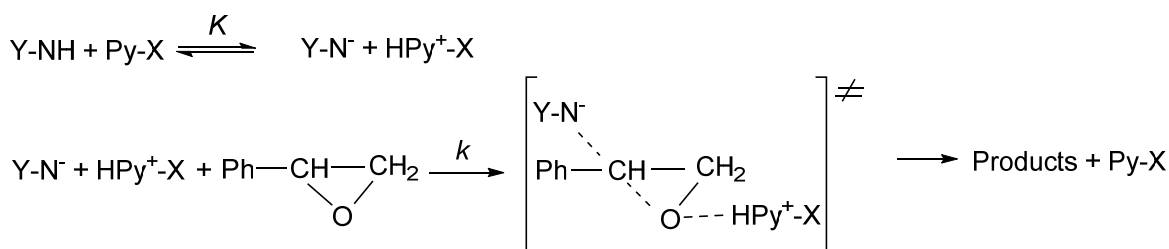
Сумісний вплив структури і температури на вільну енергію активації каталітичного процесу описується регресією (4).

$$\Delta G_{XYT}^\ddagger = (100.9 \pm 0.2) + (6.6 \pm 0.6)\sigma_X + (-7.8 \pm 0.5)\sigma_Y + (0.08 \pm 0.01)\tau_G \quad (4)$$

$$S = 0.586, R = 0.976, F = 188, n = 18.$$

В регресії (4) τ_G (Т К) = $(T - 293) = 0$ (293), 15 (308), 30 (323).

У реакційній системі каталітична роль піридинів полягає в посиленні нуклеофільних властивостей кислотного реагента Y-NH (Y-заміщені іміди) за рахунок кислотно-основних взаємодій: Y-NH + Py-X \rightleftharpoons Y-NH...Py-X \rightleftharpoons Y-N⁻...HPy⁺-X \rightleftharpoons Y-N⁻ // HPy⁺-X \rightleftharpoons Y-N⁻ + HPy⁺-X. З усіх можливих H-комплексів і іонних інтермедіатів в рівноважній системі в середовищі полярного розчинника – ацетонітрила ($\epsilon = 37.5$), максимальний каталітичний ефект здатні забезпечити вільні іони – аніон іміда Y-N⁻ = (YC₆H₄CO)(C₆H₅SO₂)N⁻ і піридиній-катион HPy⁺-X. Представлений на схемі механізм каталітичної дії піридинів можна охарактеризувати як основний механізм з електрофільним сприянням.

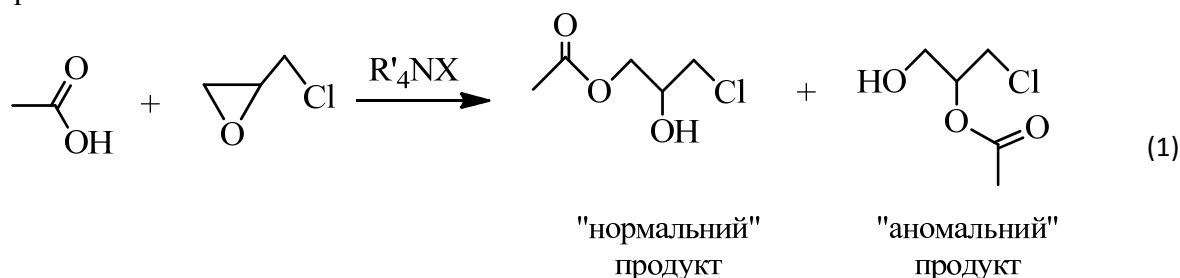


УДК 544.4:547.233.4+547-311

КАТАЛИТИЧНА ПОВЕДІНКА ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ У РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ

К. С. Ютілова, О. М. Швед

Епіхлоргідрин (2-(хлорметил)оксиран, ЕХГ) є важливим інтермедіатом і синтоном в органічному синтезі, спектр використання якого включає виробництво епоксидних смол, синтетичних каучуків, поліолів і гліцидилових ефірів. Зв'язок С–О у напруженому оксирановому циклі ЕХГ легко розривається під дією протоновмісних реагентів (1), таких як карбонові кислоти.



Згідно з правилом Красуського, розкриття циклу несиметричних оксиранів відбувається здебільшого з розривом зв'язку С–О відносно найменш розгалуженого атома Карбону. До утворення мономерів епоксидних смол приводять перетворення тільки «нормального» продукту реакції (1), оскільки в «аномальному» продукті подальше утворення оксиранового циклу неможливе.

Ефективними каталізаторами процесу (1) є четвертинні амонієві солі. Поведінка галогенідів тетраалкіламонію у реакції (1) залежить від реакційної системи. Встановлено, що для розкриття фенілоксиранів бензойною кислотою в присутності галогенідів тетраетиламонію відбувається зменшення, а далі збільшення концентрації йодид-аніону, тоді як хлорид-аніон повністю витрачається у процесі реакції. Встановленню поведінки каталізатора у реакції з ЕХГ методом аргентометричного титрування заважає наявність галогену (Cl) у молекулі самого ЕХГ. Альтернативою є спектрофотометричне дослідження у присутності індикатора, що здатний утворювати комплекси з катіоном тетраалкіламонію.

Метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей реакції епіхлоргідрину з оцтовою кислотою у присутності четвертинних амонієвих солей. Дослідження проводили у надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником у складі бінарного розчинника ЕХГ:ТГФ (тетрагідрофуран, 50 % об.).

Об'єктами дослідження є оцтова кислота, ЕХГ, серія четвертинних амонієвих солей: тетраетиламоній бромід (Et₄NBr), тетраетиламоній йодид (Et₄NI), тетрабутиламоній йодид (n-C₄H₉)₄NI. Дослідження проводилось для концентрації кислоти 0,200 моль/л, каталізатора 0,00125; 0,00375; 0,00250; 0,00500 моль/л при температурах 40, 60 і 80 °С. Контроль за перебігом реакції здійснювався методом кислотно-основного рН-потенціометричного титрування. Моніторинг концентрації четвертинних амонієвих солей під час реакції