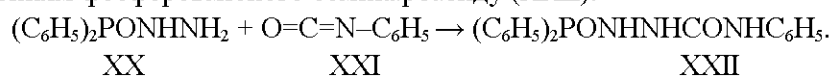


ОРГАНІЧНІ РОЗЧИННИКИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ СЕМИКАРБАЗИДІВ

Рушійною силою основного каталізу в реакціях похідних гідразину з ізотіоціанатами є донорно-акцепторна взаємодія нуклеофільного реагенту і каталізатора [1]. Органічні розчинники можуть суттєво змінювати характер такого процесу, оскільки самі при цьому вступають у взаємодію з компонентами реакції [2].

У зв'язку з цим нами вивчена кінетика реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в бензолному розчині в присутності різних органічних розчинників (I – XIX) при 25°C. В даній роботі вивчено вплив в основному донорних розчинників, які здатні до специфічної взаємодії з реагентами. В даному випадку ми виходили з того, що між специфічною сольватацією і каталізмом немає принципових відмінностей.

Встановлено, що реакція гідразиду дифенілфосфінової кислоти (XX) з фенілізоціанатом (XXI) в бензолі, а також в присутності органічних розчинників як добавок до бензолу протікає кількісно і незворотно з утворенням фосфоровмісного семикарбазиду (XXII):



Кінетика даної реакції описується кінетичним рівнянням другого порядку, про що свідчить лінійна залежність оберненого значення текучої концентрації від часу. Спостережувані константи швидкості k [л/(моль·с)], вираховані у відповідності з цим рівнянням, добре зберігають сталість у ході процесу.

Вивчення впливу донорних розчинників у суміші з бензолом на швидкість реакції показало, що невеликі добавки донорних розчинників суттєво збільшують швидкість реакції (табл. 1). Лінійна залежність між константами швидкості реакцій в бензолі у присутності добавок розчинників і концентрацією цих добавок (до концентрації $m \sim 0.05$ моль/л) свідчить про те, що в суміші бензолу з донорними розчинниками паралельно протікають некаталітичні і каталітичні реакції. В присутності каталізаторів вираз для спостережуваної константи швидкості k [л/(моль·с)] сумарного процесу має вигляд:

$$k = k_0 + k_b \cdot m, \quad (1)$$

де k_0 – константа швидкості другого порядку в бензолі [л/(моль·с)]; k_b – константа швидкості реакції, що каталізується донорними розчинниками [л²/(моль²·с)]; m – концентрація каталізатора (моль/л).

Величини спостережуваної константи швидкості k знаходили за рівнянням реакції другого порядку (табл. 1). Каталітичні константи швидкості k_b , які приведені в табл. 1 і 2, визначені при допомозі рівняння (1) за даними табл. 1 { k_0 0.449 л/(моль·с) [3]}. Як видно із величин k_b/k_0 (табл.2), донорні розчинники (II – XIX) є ефективними каталізаторами реакції утворення семикарбазидів, в той же час як тетрахлорметан (I) повністю позбавлений каталітичних властивостей. Як відомо, цей розчинник відноситься до протоінертних і малополярних розчинників і практично не володіє сольватаційними властивостями. Відсутність такої взаємодії молекул розчинника з реагентами і обумовлює низьку швидкість реакції в присутності цього розчинника. Найбільш активним каталізатором в даній реакції є піридин (XIX), сольватаційна здатність якого є найбільш високою. Каталітична активність вивчених розчинників змінюється симбатно до їх специфічної сольватуєної здатності.

Основним видом специфічної сольватації є, як відомо, утворення Н-зв'язків. Проведений в зв'язку з цим аналіз даних показав, що каталітичні константи швидкості реакції в присутності донорних розчинників змінюються симбатно здатності розчинників до утворення водневого зв'язку, що характеризується величиною pK_{HB} [4, 8 – 10]. Кількісно каталітичний вплив донорних розчинників [дані для діоксану (XII) не використовувались при розрахунках завдяки значному зниженню коефіцієнта кореляції] на швидкість реакції утворення семикарбазидів при використанні констант pK_{HB} описується рівнянням (2):

$$\begin{array}{l} \lg k_b = (-0.0985 \pm 0.1631) + (0.728 \pm 0.105)pK_{\text{HB}}; \\ n \ 14, r \ 0.900, s \ 0.289. \end{array} \quad (2)$$

Наявність даної залежності свідчить про те, що каталітична дія розчинників, мабуть, здійснюється за рахунок часткового відтягування протону від вихідного гідразиду шляхом утворення водневого зв'язку в комплексі типу (XXIII). Якщо це дійсно так, тоді вклад в швидкість реакції за рахунок специфічної сольватації гідразиду в реакціях з фенілізоціанатом і, наприклад, пікрилхлоридом повинен бути однаковим. Одержане значення α в рівнянні (2) (0.728) показує, що ступінь переносу протону від гідразиду до основи в реакції утворення семикарбазидів, дійсно, близький до такого ж (α 0.967) в реакції утворення пікрилгідразидів [11].

Близька каталітична активність донорних розчинників в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом [11] свідчить про те, що сольватація електрофільного реагента не відіграє значної ролі, а різний вплив цих розчинників, мабуть, є результатом сольватації вихідного гідразиду або перехідного стану. З цієї точки зору цікаво порівняти вплив цих розчинників в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти і п-толуїдину з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом [12]. Відсутність прискорюючої дії N,N-диметилформаміду і діоксану лише в реакції п-толуїдину з пікрилхлоридом, мабуть, можна пояснити по аналогії з реакціями ароматичних амінів з п-нітробензолсульфобромідом і пікрилхлоридом [13] сольватацією аміногрупи в перехідному стані, оскільки вклад у швидкість реакції за рахунок сольватації вихідного аміну в реакціях з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом повинен бути однаковим. Приблизно однакова ефективність каталізу донорними розчинниками в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом, пікрилхлоридом [11] і фенілізоціанатом [14] свідчить про те, що сольватація зачіпає атом водню вихідного гідразиду.

Таблиця 1

Результати дослідження кінетики реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом при різних концентраціях розчинників як добавок до бензолу ($[\text{гідразид}]_0 = [\text{ізоціанат}]_0 = 0.000625$ моль/л, 25°C)

№ розчинника	Концентрація розчинника, моль/л	k, л/(моль·с)	k _b , л ² /(моль ² ·с)
I	0.01	0.4416±0.0043	0
	0.02	0.4501±0.0052	0
	0.03	0.4467±0.0048	0
II	0.01	0.4537±0.0032	0.470
	0.02	0.4594±0.0047	0.520
	0.03	0.4641±0.0041	0.503
III	0.01	0.4543±0.0094	0.530
	0.02	0.4586±0.0054	0.480
	0.03	0.4647±0.0067	0.523
IV	0.01	0.4546±0.0031	0.560
	0.02	0.4599±0.0038	0.545
	0.05	0.4746±0.0049	0.512
V	0.005	0.4516±0.0050	0.520
	0.02	0.4603±0.0057	0.565
	0.03	0.4654±0.0068	0.547
VI	0.001	0.4505±0.0033	1.50
	0.01	0.4664±0.0041	1.74
	0.02	0.4788±0.0052	1.49
VII	0.001	0.4514±0.0044	2.40
	0.005	0.4617±0.0063	2.54
	0.01	0.4750±0.0087	2.60
VIII	0.001	0.4517±0.0042	2.70
	0.0025	0.4552±0.0075	2.48
	0.005	0.4627±0.0068	2.74
IX	0.005	0.4691±0.0037	4.02
	0.01	0.4889±0.0041	3.99
	0.02	0.5334±0.0045	4.22
X	0.005	0.4731±0.0062	4.82

	0.01	0.4962±0.0046	4.72
	0.05	0.6805±0.0079	4.63
XI	0.005	0.4819±0.0034	6.58
	0.0075	0.4980±0.0030	6.53
	0.01	0.5158±0.0053	6.68
XII	0.001	0.4608±0.0055	11.8
	0.005	0.5135±0.0039	12.9
	0.01	0.5780±0.0046	12.9
XIII	0.001	0.4557±0.0042	6.70

Таблиця 1 (продовження)

№ розчинника	Концентрація розчинника, моль/л	к, л/(моль·с)	к _б , л ² /(моль ² ·с)
XIV	0.005	0.4817±0.0081	6.54
	0.0075	0.5006±0.0094	6.88
	0.005	0.4884±0.0036	7.88
	0.0075	0.5078±0.0059	7.84
XV	0.01	0.5257±0.0044	7.67
	0.0005	0.4608±0.0032	23.6
	0.001	0.4709±0.0041	21.9
XVI	0.002	0.4960±0.0060	23.5
	0.0001	0.4521±0.0047	31.0
	0.0005	0.4654±0.0078	32.8
XVII	0.001	0.4803±0.0056	31.3
	0.0001	0.4538±0.0048	48.0
	0.00075	0.4858±0.0068	49.1
XVIII	0.001	0.4955±0.0054	46.5
	0.0001	0.4532±0.0033	42.0
	0.0005	0.4694±0.0037	40.8
XIX	0.001	0.4889±0.0059	39.9
	0.0001	0.4555±0.0040	65.0
	0.0005	0.4818±0.0056	65.6
	0.001	0.5171±0.0051	68.1

Таблиця 2

Вплив структури органічних розчинників на швидкість реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в бензолі при 25°C

№	Розчинник	ρ _{к_{нв}} [4]	DN [5, 6]	B [6, 7]	к _б , л ² /(моль ² ·с)	к _б /к ₀
I	Тетрахлорметан	–	0	0	0	0
II	Толуол	–	–	58	0.498 ± 0.063	1.11
III	Мезитилен	–	–	77	0.511 ± 0.067	1.14
IV	Нітрометан	–	2.7	65	0.539 ± 0.061	1.20
V	Нітробензол	0.73	4.4	67	0.544 ± 0.056	1.21
VI	Анізол	0.02	–	155	1.58 ± 0.35	3.52
VII	Бензонітрил	0.80	11.9	155	2.51 ± 0.25	5.59
VIII	Ацетонітрил	0.90	14.1	160	2.64 ± 0.34	5.87
IX	Метилацетат	1.00	16.5	170	4.08 ± 0.31	9.08
X	Етилацетат	1.09	17.1	181	4.72 ± 0.24	10.5
XI	Діетиловий ефір	1.01	19.2	280	6.60 ± 0.19	14.7
XII	Діоксан	0.73	14.6	237	12.5 ± 1.5	27.8
XIII	Дибутиловий ефір	1.02	–	285	6.71 ± 0.42	14.9
XIV	Тетрагідрофуран	1.26	20.0	287	7.80 ± 0.28	17.4
XV	N,N-Диметилформамід	2.06	26.6	291	23.0 ± 2.3	51.2
XVI	N,N-Диметилацетамід	2.38	27.8	343	31.7 ± 2.4	70.6
XVII	N,N-Діетилацетамід	2.47	32.2	335	47.9 ± 3.2	106
XVIII	Диметилсульфоксид	2.53	29.8	362	40.9 ± 1.6	91.0
XIX	Піридин	1.88	33.1	472	66.2 ± 4.1	147

Важливою характеристикою донорних розчинників є їх донорне число (DN). Донорне число як кількісна характеристика розчинника було запропоновано Гутманом [5, 15] в якості параметра люїсівської основності і характеризує загальну величину взаємодії розчинника з акцепторною молекулою. Каталітична активність розчинників суттєво залежить від їх природи і, як видно із табл. 2, збільшується з підвищенням значення донорного числа. Вплив каталізаторів [дані для

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що каталітична активність донорних розчинників як добавок до бензольного розчину в реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом добре корелює як із спектроскопічними, так і термодинамічними параметрами основності речовин Тафта (pK_{HB}), Коппеля-Пальма (В), Гутмана (DN).

РЕЗЮМЕ

Установлено, что каталитическая активность донорных растворителей как добавок к бензольному раствору в реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом хорошо коррелирует как из спектроскопическими, так и термодинамическими параметрами основности веществ Тафта (pK_{HB}), Коппеля-Пальма (В), Гутмана (DN).

SUMMARY

Investigated that catalytic activity of donor solvents as additions to benzene solution in the reaction between hydrazide of diphenylphosphine acid and phenylisocyanate correlates very well as with spectroscopic as with thermodynamic parameters of basicity of substances Taft (pK_{HB}), Koppel-Palm (В), Gutman (DN).

ЛІТЕРАТУРА

1. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с электрофильными реагентами в присутствии органических оснований // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 2. - С. 236-240.
2. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. Киев: Наукова думка, 1984. - 264 с.
3. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424-2432.
4. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. - 259 с.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. - 222 с.
6. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. - 1980. - Т. 46, № 1. - С. 83-88.
7. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. - 1974. - Т. 11. - Вып. 1. - С. 121-138.
8. Taft R.W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshys W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. 5. Linear free energy relationships with OH reference acids // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - V. 91, N 17. - P. 4801-4808.
9. Joris L., Mitsky J., Taft R.W. The effects of polar aprotic solvents of linear free-energy relationships in hydrogen-bonded complex formation // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - V. 94, N 10. - P. 3438-3442.
10. Панченко Б.В., Олейник Н.М., Садовский Ю.С., Дадали В.А., Литвиненко Л.М. О зависимостях между константами образования комплексов с водородной связью. I. Реакц. способн. орган. соедин. - 1980. - Т. 17. Вып. 1. - С. 69-89.
11. Янчук Н.И. Количественные закономерности реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с пикрилхлоридом в растворителях различной природы // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 12. - С. 1987-1993.
12. Греков А.П., Шандрук М.И., Янчук Н.И. Влияние растворителей на скорость и механизм реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом // Доклады АН СССР. - 1974. - Т. 214. № 5. - С. 1077-1080.
13. Литвиненко Л.М., Савелова В.А. // Журн. общ. химии. - 1968. - Т. 38. - С. 747.
14. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в различных растворителях // Журн. общ. химии. - 1995. - Т. 65. - Вып. 2. - С. 244-250.
15. Gutmann V., Wycheva E. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1966. - V.2. - P. 257.
16. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press, 1972. - P. 203-280.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. - 520 с.
18. Янчук М.І., Шандрук Р.М., Лучейко І.Д., Олійник Ю.О. // Вплив розчинника і параметра розчинника S на процес утворення семикарбазидів // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 2000. - Вип. 4. - С. 24-29.

19. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194-2198.
20. Kreuzkamp N., Schindler H. // Arch. Pharm. - 1960. - Bd 293. - N 3. - S. 296-305.
21. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
22. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

Поступило до Редакції 11.04.2002 р.

Л.Д. Масленникова¹, Ф.Г. Фабуляк²

¹ **Київський державний торговельно-економічний університет**

² **Національний технічний університет України**

“Київський політехнічний інститут”

УДК 541.678

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА ЗМІНУ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕБАЯ В СУМІШАХ ПОЛІМЕРІВ ТРЬОХВИМІРНИЙ ПОЛІІЗОПРЕН – ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТ

Полімерні тіла здатні переносити теплоту від більш нагрітих елементів до менш нагрітих. Як відомо цей ефект зв'язаний з теплопровідністю, яка кількісно характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , а тепловий потік q виражається через λ і градієнт температури наступним співвідношенням

$$q = - \lambda \text{ grad } T$$

Коефіцієнт теплопровідності λ характеризує теплопровідність матеріалу, теоретичний розгляд якої для полімерів розглядається з використанням уявлень, розроблених для твердих діелектриків. Згідно цих уявлень [1], теплопровідність обумовлена розповсюдженням і розсіюванням пружних хвиль (фононів), які спонукаються тепловими коливаннями складових частин тіла.

Враховуючи те, що за рахунок фонон-фононних взаємодій і фонон-дефектних коливання структурних одиниць буде колективним, а при деякій характеристичній температурі Дебая на температурній залежності λ спостерігається максимум, представляє інтерес провести дослідження суміші полімерів з суттєво різною хімічною природою по полярності.

З другої точки зору базуючись на напівемпіричних теоріях теплопровідності рідин, де трактується теплопередача між сусідніми атомами і макромолекулами через хімічні зв'язки або фізичні контакти з урахуванням того припущення, що тепловий опір ковалентних хімічних зв'язків на порядок менший опору фізичних контактів, а максимум λ проявляється при температурі склування, вивчення вище указаних механізмів теплопровідності для досліджуваних сумішей полімерів дає можливість оцінити молекулярні взаємодії в сумішах полімерів. При розгляді наших досліджуваних сумішей має місце взаємне проникнення полімолекулярних асоціатів і макромолекул лінійного полівінілацетату в трьохмірну сітку вулканізованого поліізопрену, та існування певних сформованих трьохвимірних структур поліізопрену в матриці полівінілацетату, тому що ацетатні прививки до макромолекул полівінілацетату через групи $-\text{COO}-$ будуть виступати регуляторами структуроутворення [2] в суміші полімерів вулканізація поліізопрену – полівінілацетат. Тобто карбоніл виконує роль наче “координуючого” центру структуроутворення.

Для проведення досліджень були виготовлені зразки різного співвідношення вихідних компонентів – латексу і полівінілацетатної емульсії. Суміш латексу та полівінілацетатної емульсії ретельно гомогенізувались, після чого виготовлялись плівки товщиною 1 мм, які термічно вулканізувались.

Ізопренові каучуки, і в тому числі натуральний каучук, кристалізуються. Ступінь кристалічності має величину 30 – 35 %. Полівінілацетат має аморфну структуру. Гуми, які одержані на основі ізопренових каучуків кристалізуються. Каучук кристалізується в умовах кімнатної температури при розтягуванні на 70 %, а його вулканізати – при розтягуванні більше ніж