

На правах рукопису

УДК 547.466

Кондратов Сергій Олексійович

**РЕАКЦІЇ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНИХ КАРБОНОВИХ
КИСЛОТАХ ТА ПОХІДНИХ СЕЧОВИНИ**

02.00.03 - органічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеню
доктора хімічних наук

м. Львів, 1996



00752494 (V)

В 35.167

роботу виконано в Інституті органічної хімії Міністерства освіти України (м. Рубіжне)

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор,
академік АН України

В.З.Маслош

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор Вісгерт Регіна Вікентіївна
2. Доктор хімічних наук, професор Тюпало Микола Федорович
3. Доктор хімічних наук, професор Шибанов Володимир Вікторович

Провідна установа: Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України (м.Донецьк)

Захист відбудеться 28 червня 1996 р. о 15 год на засіданні спеціалізованої Ради Д 04.06.09 у Державному університеті "Львівська політехніка" (290646, Львів-13, пл. Св.Юра, 3/4, ауд. 240)

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" (вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано 27 травня 1996

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар спеціалізованої Вченої ради доктор хімічних наук, професор

Федорова В.О.

Відгуки на автореферат можна надсилати за адресою: 290646, м. Львів-13, вул. С.Бандери, 12, Держуніверситет "Львівська політехніка", відділ аспірантури або Вченому секретареві Ради Д.04.06.09 проф. Федоровій В.О.

Актуальність теми Традиційним об'єктом досліджень процесів нуклеофільного заміщення є реакції заміщення атомів галогенів, що зв'язані з алифатичними, ароматичними та карбонільними атомами вуглецю. Значно менш уваги надається процесам нуклеофільного заміщення оксигруп. Між тим з точки зору сучасних вимог економіки, енергетики та екології, що ставляться до промислово-важливих реакцій, процеси нуклеофільного заміщення оксигруп є надто привабливими. Як правило, оксисполуки значно дешевші, ніж відповідні галогенпохідні, а у реакціях заміщення утворюється, як побічний продукт, тільки вода. Головною проблемою, що заважає широкому використанню цих процесів для органічного синтезу та промислової практики є низька реакційна здатність оксисполук. Тому розробка ефективних методів активації реакцій нуклеофільного заміщення оксигруп, виявлення загальних закономірностей та механізмів процесів, поширення їх синтетичних можливостей є актуальною проблемою.

Важливими процесами нуклеофільного заміщення гідроксильних груп є процеси алкилювання та ацилювання ароматичних амінів гідроксильними сполуками, в яких гідроксильна група зв'язана з алифатичними та карбонільними атомами вуглецю. Вони широко використовуються в промисловому органічному синтезі. В першу чергу це стосується процесів отримання арилідів ароматичних карбонових кислот, що широко використовуються в синтезі барвників, пігментів, лікарських засобів, термостійких полімерів. Однак реакційна здатність карбонових кислот є низькою, тому процеси амідотворення проводять або як багатостадійні (зпочатку перетворюють кислоти в більш реакційноздатні хлорангідриди, які потім уводять до реакції з амінами), або як одностадійні у присутності стехіометричних кількостей промоторів, хлоридів фосфору. Це удорожує процеси і створює додаткові токсичні відходи.

З практичної точки зору найбільш цікавим засобом підвищення реакційної здатності карбоксильних груп може бути каталіз, оскільки він є найбільш дешевим засобом активації, що створює мінімум проблем, пов'язаних з утворенням додаткових відходів або з відділенням продуктів. До цього часу каталітичні процеси ацилювання ароматичних амінів карбоновими кислотами вивчені в недос-

татній мірі, тому є малопоширеними. Виходячи з цього, виявлення загальних закономірностей реакцій каталітичного ацилювання ароматичних амінів, механізмів реакцій, розробка на цій основі ефективних каталітичних методів синтезу арилідів карбонових кислот є актуальною проблемою.

Нуклеофільне заміщення оксигруп, зв'язаних з алифатичними атомами вуглецю, як правило протікає в жорстких умовах: у паровій фазі над гетерогенними каталізаторами при 200-300°C. Однак серед сполук, в яких гідроксильна група зв'язана з алифатичним атомом вуглецю, високою реакційною здатністю відрізняються N-метилольні заміщені сечовини та її похідних. Завдяки цьому N-метилолзаміщені сечовини дуже широко використовуються в хімії та технології високомолекулярних сполук, наприклад, у виробництві сечовино-формальдегідних смол та багатьох полімерних матеріалів на їх основі. На цьому фоні застосування N-метилольних заміщених сечовини в "звичайному" органічному синтезі залишається дуже обмеженим та явно недостатнім.

Серед N-метилолзаміщених сечовини унікальний комплекс властивостей має поліметиленсечовина, що утворюється у вигляді дрібнодисперсного порошку при поліконденсації метилолсечовини в кислому середовищі. Незважаючи на низьку розчинність у воді та органічних розчинниках, невелику молекулярну масу (400-600) та питому площу поверхні (1-5 м²/г), поліметиленсечовина, за рахунок кінцевих метилольних груп, має високу реакційну здатність. Вона вступає у взаємодію з деякими органічними речовинами, наприклад, фенолами. Продукти взаємодії слід розглядати, як новий клас речовин, що лежать між "звичайними" та високомолекулярними органічними сполуками. Вони добре сумішуються з найважливішими полімерними матеріалами, наприклад, з полівінілхлоридом. З цієї точки зору великі потенційні можливості, зокрема, для практичних цілей, відкриваються для хімічної модифікації поліметиленсечовини за допомогою ароматичних амінів, серед яких є сполуки з властивостями барвників, антиоксидантів, фізіологічно-активних речовин, комплексоутворювачів та ін. Виходячи з цього, виявлення закономірностей взаємодії поліметиленсечовини з ароматичними амінами, кінетики та механізмів процесів, розробка шляхів практичного використання продуктів, що отримуються, є актуальною проблемою.

Перспективність даного наукового напрямку було підтверджено включенням його до переліку найважливіших науково-дослідницьких робіт Міннафтохімпрому СРСР на 1986-90 рр. (тема "Розробити теоретичні та прикладні проблеми металокомплексного та міжфазного каталізу в синтезі N-, O- та S-вмісних ароматичних сполук") та до Державної програми найважливіших науково-дослідницьких робіт ДКНТ на 1994-95 рр. "Нові хімічні речовини і матеріали малотонажного виробництва для заміни імпортованих."

Мета роботи: Розробка теоретичних та прикладних проблем процесів нуклеофільного заміщення оксигруп, що зв'язані з карбонільними та аліфатичними атомами вуглецю, виявлення загальних закономірностей та механізмів реакцій каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами, розробка на цій основі ефективних каталітичних методів синтезу азотвмісних похідних ароматичних карбонових кислот, виявлення загальних закономірностей кінетики та механізмів взаємодії поліметиленсечовини з ароматичними амінами, розробка на основі продуктів, що отримуються, нових засобів термостабілізації полівінілхлориду, виявлення механізму їх дії.

Наукова новизна. Вперше проведено вивчення закономірностей каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами. Підібрано каталізatori - сполуки елементів III-V груп, серед яких найбільшу активність мають сполуки титану (тетрабутоксититан). Виявлено роль "старіння" каталізатора як регулятора каталітичної активності та механізм "старіння", визначено можливий склад комплексу тетрабутоксититану, що має максимальну каталітичну активність. На основі вивчення впливу розчинників, замісників, домішок виявлено синтетичні можливості каталітичних процесів безпосереднього ацилювання. Запропоновано та обгрунтовано механізм каталітичного ацилювання, що включає створення циклічних перехідних становищ.

Вперше, з використанням препаративних, кінетичних та математичних методів проведено комплексне вивчення закономірностей гетерогенної кислотно-каталітичної взаємодії поліметиленсечовини з ароматичними амінокислотами. Вперше встановлено, що ця взаємодія може протікати двома маршрутами: гетерогенному та гомогенному, виявлено роль структурних факторів у визначенні маршруту. Вперше

виявлено роль в механізмі реакції оклюзії поверхнево-зв'язаних молекул вглиб часток поліметиленсечовини, її вплив на кінетику реакції та властивості продуктів, що отримуються.

Вперше розроблено застосування структурно-модифікованих поліметиленсечовин як термостабілізаторів полівінілхлориду, виявлено тонкошаровий механізм термостабілізації. На основі цього зпрогнозовано та підтверджено новий тип синергійного ефекту термостабілізації.

Практична корисність. На основі вивчення закономірностей каталітичного ацилювання розроблено нові методи синтезу арилідів ароматичних карбонових кислот, в тому числі практично-важливих арилідів 2,3-оксинафтойної кислоти. На основі вивчення властивостей модифікованої поліметиленсечовини, виявлення тонкошарового механізму термостабілізації розроблено нові засоби термостабілізації полівінілхлориду, в тому числі новий термостабілізатор ППХ-1, що був впроваджений в Акціонерному товаристві "Порошкова хімія"

Особистий внесок автора полягає у виборі наукового напрямку, постановці цілей та завдань, їх теоретичному обґрунтуванні, в розробці експериментальних підходів до їх вирішення, в теоретичній інтерпретації та узагальненні експериментальних результатів, в розробці методів та комп'ютерних програм розрахунків, у видачі рекомендацій щодо практичної реалізації технологічних процесів.

Автор був науковим співкерівником та консультантом у виконанні двох кандидатських дисертацій.

Публікації. По темі роботи опубліковано 50 робіт, з яких 37 було покладено в основу дисертації.

Апробація роботи. Результати роботи обговорювалися на 2-й Всесоюзній нараді з хімії азинів (Свердловськ, 1985), на Всесоюзній конференції "Хімія та технологія органічних барвників та напівпродуктів" (Ленінград, 1985), на VI Міжнародній конференції з органічного синтезу (Москва, 1986), на II і III Всесоюзних конференціях "Сучасне становище і перспективи розвитку синтезу моно-

мерів для термостійких полімерних матеріалів" (Тула, 1987, 1990), на V Московській конференції з органічної хімії і технології (Москва, 1986), на семінарі-наradі "Споживачі і виробники органічних реактивів" (Єрван, 1990), на Всесоюзній нараді "Механізми реакцій нуклеофільного заміщення та приєднання" (Донецьк, 1991), на Міжнародній зустрічі "Цеолітний каталіз в вирішенні екологічних проблем" (Москва, 1992), на XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992).

Структура та об'єм. Дисертація складається з вступу, 5-ти розділів, висновків, списку літератури з 346 найменувань, додатків, викладена на 311 сторінках машинописного тексту, що включає 25 малюнків та 27 таблиць.

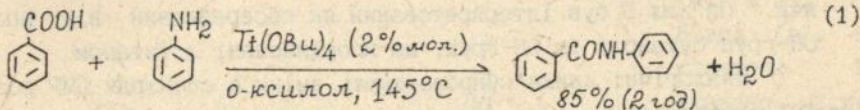
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

1. Вивчення закономірностей взаємодії ароматичних амінів з ароматичними карбоновими кислотами. Синтез арилідів кислот

1.1. Закономірності реакції бензойної кислоти з аніліном у присутності тетрабутоксиду титану

Встановлено, що безпосередня взаємодія бензойної кислоти з аніліном протікає з низькою швидкістю, тому для прискорення процесів необхідні каталізатори.

Внаслідок вивчення каталітичної активності різноманітних сполук біля 30 елементів Періодичної системи в модельній реакції бензойної кислоти з аніліном знайдено, що каталітично-активними є сполуки елементів III-V груп: В, Р, Sb, Sn і, особливо, Ti. Найбільшу активність має тетрабутоксид титану (ТБТ):



При роботі з ТБТ ми звернули увагу на те, що його каталітична активність суттєво змінюється протягом довгого використання зразку. Встановлено, що свіжоперегнаний ТБТ має порівняно невелику активність (15-17% аніліду за 1 год в кил'ячому о-ксилолі). В

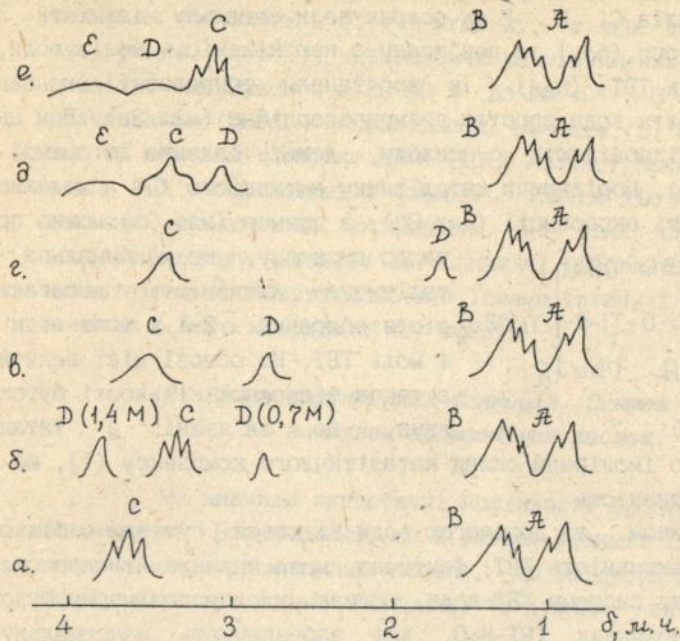
процесі використання зразку ТБТ протягом 2 міс. його активність не змінюється, потім, протягом 3 місяців, зростає, досягаючи максимуму після 6 місяців (55-58 % аніліду за 1 год). Після цього протікає поступове її зменшення аж до 0. Оскільки алкоголяти титану мають схильність до гідролізу, слід припустити, що зміни каталітичної активності пов'язані з цим процесом. Для досягнення відтворюваності та прискорення процесів ми розробили методику штучного "старіння" каталізатору у вологій камері, що дозволяє скоротити "життєвий цикл" каталізатору до 10-12 год та вивчити зміну його структури (за допомогою спектроскопії ПМР) і активності під час "старіння".

В ПМР спектрі розчину ТБТ в CCl_4 є сигнали метильних (А, 1-1.5 м.ч.), метиленових (В, 2 м.ч.) та оксиметиленових (С, 4 м.ч.) груп. (мал. 1а). Із зростанням концентрації ТБТ сигнал С зсувається в слабке поле. Спектр ПМР н-бутанолу відрізняється від спектру ТБТ зсуванням сигналу С в сильне поле і появою сигналу D оксигруп (мал. 1б). Із зростанням концентрації бутанолу спостерігається зсування сигналів С і D в слабке поле. В спектрі суміші ТБТ та бутанолу спостерігається поширення сигналу оксиметиленових груп (мал. 1в), що обумовлено лігандним обміном між вільним та координованим спиртом.

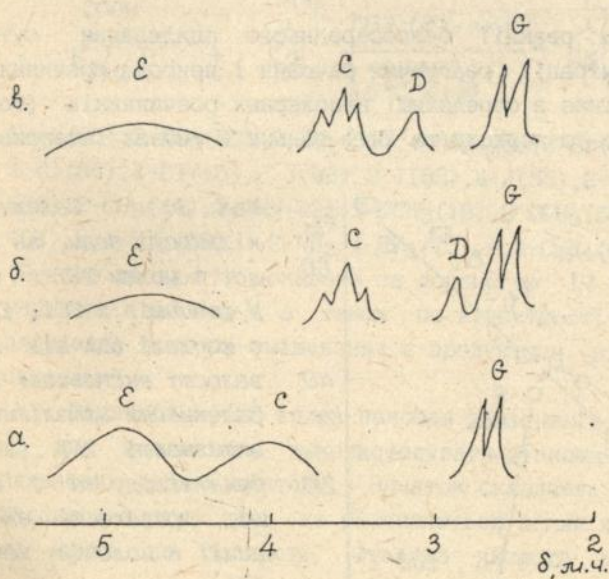
У процесі експозиції розчинів ТБТ в CCl_4 у вологій камері спостерігаються зміни в спектрах ПМР (мал. 1): сигнали протонів оксиметиленових груп розподіляються на 2 поширених сигнали (С, що був інтерпретований як сигнал протонів оксиметиленової групи н-бутанолу, та Е, що був інтерпретований як аналогічний для полібутоксититаноксанів, що утворюються під час гідролізу ТБТ). Разом з ними з'являється сигнал D, інтенсивність якого з часом зростає, і він зміщується в слабке поле, з одночасним розширенням. Сигнал D був інтерпретований як обсервований від протонів ОН-груп бутанолу та ОН-груп, що координовані з титаном.

Аналогічні явища супроводжують зміни в спектрах ПМР розчинів ТБТ в о-ксилолі, однак спектри ускладнюються за рахунок накладання сигналів D і сателітних сигналів о-ксилолу (мал.2), тому в чистому вигляді цей сигнал з'являється тільки після експозиції протягом 4-5 год.

На підставі інтерпретації, виходячи з інтегральних інтенсив-

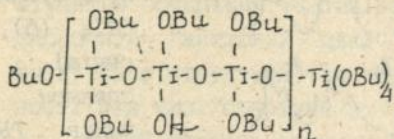


Мал.1. Спектри протонного магнітного резонансу 0.35 М розчину ТБТ в CCl_4 (а), розчину н-бутанолу в CCl_4 (б), їх суміші (в) спектри розчинів ТБТ в CCl_4 після експозиції у вологій камері протягом 1 год (з), 4 год (д), 6 год (е)



Мал.2. Спектри протонного магнітного резонансу 0.35 М розчину ТБТ в о-ксилолі після експозиції у вологій камері протягом 1 год (а), 4 год (б), 6 год (в). На спектрах не вказано місцеположення сигналів метильної та метиленової груп

ностей сигналів С, D, Е ми розрахували загальну кількість протонів ОН груп (n_{OH}) та пов'язану з нею кількість молей води, що вбирає 1 моль ТБТ (n_{aq}). Із зростанням тривалості експозиції кількість молей води зростає прямопропорційно (мал.3а). При цьому точки, що відповідають о-ксилолу, лежать близько до прямої для CCl_4 (мал.3а). Порівнюючи каталітичну активність ТБТ в залежності від тривалості експозиції (мал.3б), з прямою (мал.3а) можна прийти до висновку, що максимальна каталітична активність досягається після вбирання 1.2-1.4 моль води на 1 моль ТБТ. На основі цієї величини, а також відносної кількості бутоксигруп, що зв'язані з титаном, запропоновано імовірний склад каталітичного комплексу (I), що має найбільшу активність

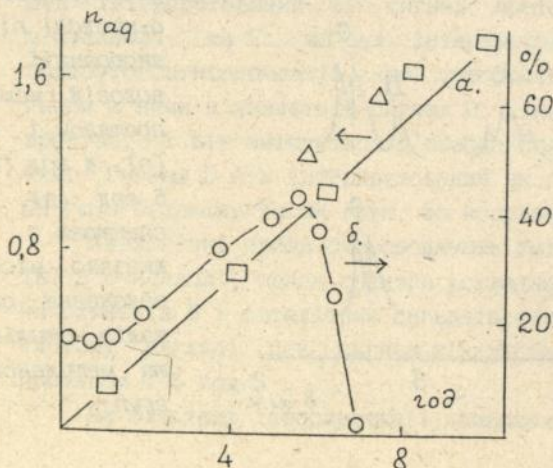


(I)

запропоновано імовірний склад каталітичного комплексу (I), що має найбільшу активність

Таким чином, за допомогою води вдається суттєво збільшити каталітичну активність ТБТ; фактично, мова повинна йти про складну каталітичну систему ТБТ-вода, що має складну полімерну будову, при співвідношеннях ТБТ- H_2O , які забезпечують максимальну активність.

На швидкість реакції безпосереднього ацилювання суттєво впливають концентрації реагуючих речовин і природа розчинників. Реакція (1) протікає в середовищі неполярних розчинників (толуолу, хлорбензолу, о-ксилолу та ін.) тільки в умовах інтенсивного

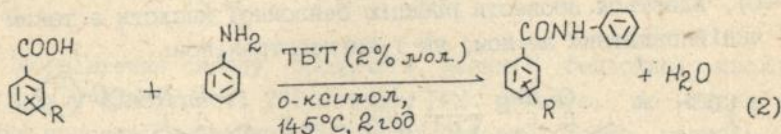


Мал. 3. Залежність кількості води, зв'язаної 1 молям ТБТ з 0.35 М розчинів в CCl_4 (□) і о-ксилолі (Δ) від тривалості експозиції (а). Залежність каталітичної активності ТБТ (вихід бензаніліду за 1 год) від тривалості експозиції в вологій камері (б)

кипіння з відгонкою води, що утворюється. При переході до помірно полярних розчинників (від о-ксилолу, т.кип. 145°C до нітробензолу, т.кип. 206°C), незважаючи на підвищення температури, вихід аніліду зменшується з 50-60 % до 30-40%. В середовищі полярних розчинників (ДМФА, гексаметапол) реакція (1) не протікає. Більш того, невеликі домішки ДМФА (10 % мольн.) повністю гальмують реакцію (1) в середовищі о-ксилолу. Таку ж дію показують невеликі домішки ароматичних оксисполук. Це може свідчити про координаційну природу каталізу ТБТ: вказані речовини виступають як конкурентні комплексоутворювачі з іонами титану і блокують вступ реагентів в його координаційну сферу.

1.2. Вплив структурних факторів. Синтез азотвмісних похідних ароматичних кислот.

Ми вивчили синтетичні можливості процесів каталітичного ацилювання. Встановлено, що в умовах реакції (1) анілін реагує з широким колом ароматичних кислот, що вміщують донорні та акцепторні замісники (окрім ОН-групи) (в дужках - вихід анілідів, %):



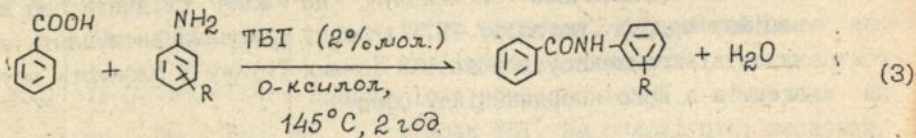
R- H(85), 2-NO₂(98), 3-NO₂(65), 4-NO₂(98), 2-Br(98), 3-Br(65), 2-Cl(98), 3-Cl(86), 4-Cl(46), 2-J(98), 3-J(63), 4-J(55), 2-F(62), 4-F(50), 3-COOH(22), 2-CH₃(46), 3-CH₃(42), 2-OCH₃(18), 3-OCH₃(60), 4-OCH₃(42), 2-NH₂(38), 2,4-Cl₂(62), 2-NH₂-4-CF₃(75), 2,3-C₄H₄(98)

(Будова продуктів доведена за допомогою ІЧ спектроскопії, елементного аналізу, а також по відсутності депресії температури плавлення в пробі змішування з продуктами, що отримані зустрічним синтезом).

Відзначимо, що вплив природи замісників на вихід - слабкий, що дає можливість використовувати різноманітні кислоти в майже однакових умовах синтезу. Виняток складають ізофталева та терефталева кислоти, які не розчиняються в кип'ячому о-ксилолі і тому майже не реагують. Фталева кислота в одну стадію дає

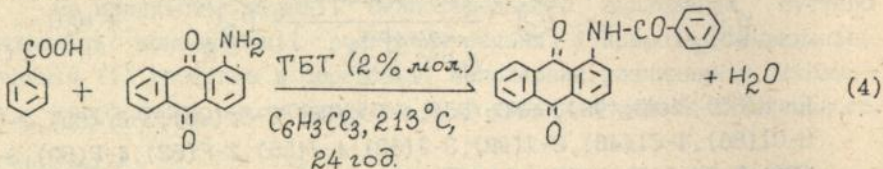
N-фенілфталімід. 3- та 4-Амінобензойні кислоти в умовах реакції (2) перетворюються в полімерні продукти з амідозв'язком, одночасно з анілідами. 2- Ізомер, на відмінність, перетворюється тільки в анілід.

В умовах каталітичного синтезу бензойна кислота реагує з широким колом ароматичних амінів, що містять донорні (окрім OH групи) та акцепторні замісники (в дужках -вихід арилідів в %):

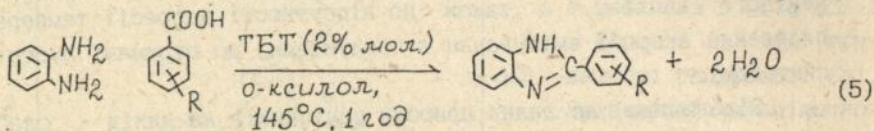


4-NH₂(61), 3-OCH₃(45), 4-OCH₃(97), 2-CH₃(38), 3-CH₃(41), 4-CH₃(67), 3-F(69), 4-F(98), 4-Cl(98), 3-Br(18), 4-Br(40), 3-NO₂(6), 4-NO₂(25 за 22 год.)

Вплив замісників в амінах на вихід арилідів також слабкий. Тільки з сильноакцепторними замісниками (NO₂-група) ацилювання протікає з невеликою швидкістю (22. % за 6 год). Використовуючи висококип'ячі розчинники, наприклад, тріхлорбензол (т.кип. 213° C), вдається провести реакцію бензойної кислоти з таким низькорекційноздатним аміном, як 1-аміноантрахінон:



Ароматичні о-діаміни, наприклад, 1,2-фенілендіамін, в умовах каталітичного синтезу, дають в одну стадію 2-арилбензімідазоли (в дужках - вихід в %):



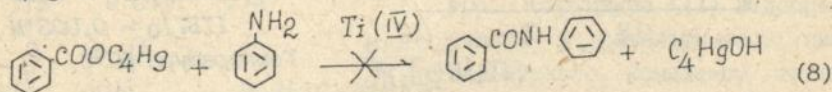
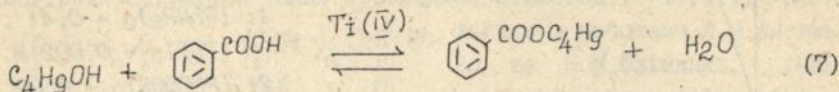
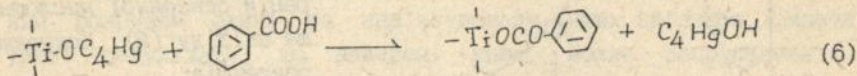
R-H(54), 2-NH₂(35), 2-CH₃(80), 2-Cl(65), 4-Cl(69), 2-NO₂(95), 4-NO₂(48)
 Відзначимо, що в реакцію вдається ввести антранілову та 2-нітробензойну кислоти, які не реагують з 1,2-фенілендіаміном в умовах класичного синтезу (нагрівання з HCl при 170°С, О.Е.Порай-Кошиць

із співр., 1947 р.).

На жаль можливості розробленої загальної методики не вдається розповсюдити на реакції ацилювання ароматичних амінів ароматичними оксикислотами, в першу чергу, 2-оксикислотами, ариліди яких мають велике практичне значення.

1.3. Механізм реакції ацилювання у присутності ТБТ.

При вивченні механізму було досліджено можливість протікання реакції ацилювання за схемою (6-8), що припускає утворення н-бутанолу, з послідууючою реалізацією подвійного каталітичного циклу: по Ti(IV) та н-бутанолу, з проміжним створенням складного ефіру:

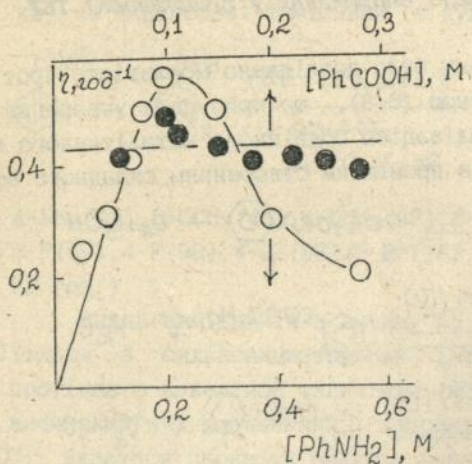


Дослідження складу продуктів реакції бензойної кислоти з аніліном у присутності ТБТ методом ГРХ показує, що серед продуктів присутні н-бутанол та н-бутилбензоат, тобто, реакції (6,7) дійсно реалізуються. Окремою перевіркою було встановлено, що н-бутилбензоат в умовах каталітичного синтезу не реагує з аніліном, тобто, реакція (8) не реалізується. Протікання реакції (7) свідчить, що формування каталізатору здійснюється не тільки при "старінні", але і в процесі ацилювання, імовірно каталізаторами, що регенеруються у каталітичному циклі, є карбоксилати титану.

Для виявлення механізму досліджено кінетику та вивчено вплив концентрацій аміну та кислоти на оцінку констант швидкості I порядку (η) на початковій ділянці кінетичних кривих. Внаслідок впливу неконтрольованих факторів (масопереносу, часових змін каталітичної активності) проведення повних кінетичних досліджень виявилось неможливим, тому ми були змушені обмежитися спрощеними

кінетичними вимірами, що можна використовувати тільки для якісної інтерпретації механізму.

Як витікає з мал. 4, спостерігається незалежність η від початкової концентрації бензойної кислоти, а залежність η від початкової концентрації аніліну має максимум.



Мал. 4. Залежність величини оцінки константи швидкості першого порядку реакції бензойної кислоти з аніліном (η) від початкових концентрацій бензойної кислоти (1) та аніліну (2). Концентрації реагентів:

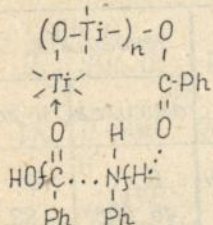
- 1: $[\text{PhNH}_2]_0 = 0,41$,
 $[\text{ТБТ}]_0 = 0,002$ М
- 2: $[\text{PhCOOH}]_0 = 0,02$ М
 $[\text{ТБТ}]_0 = 0,003$ М

Температура 60°C

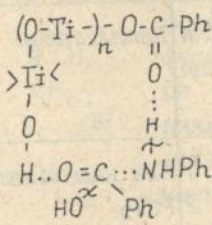
З точки зору загальних уявлень кінетики гомогенно-каталітичних реакцій ці закономірності свідчать, що взаємодія каталізатору з карбоною кислотою є слабкою, а взаємодія каталізатору з аніліном протікає з утворенням порівняно стабільних проміжних та "глухокутних" комплексів тощо. Спираючись на особливості координаційної хімії титану, ці дані можна інтерпретувати таким чином. Слабка взаємодія каталізатору з карбоною кислотою може свідчити, що карбоксилатні ліганди у внутрішній координаційній кулі, що міцно зв'язані з іонами Ti , не беруть участь в ацилюванні. Скоріше за все слабкий комплекс каталізатор-карбонова кислота утворюється або за рахунок екстраординації по 5- або 6 координаційним місцям Ti(IV) , або шляхом взаємодії з іншими координованими лігандами за рахунок водневого зв'язку. Як відомо з хімії титану, аміни, в тому числі анілін, утворюють виключно комплекси приєднання по 5- та 6-му координаційним місцям. З цієї точки зору гальмування каталітичного процесу надлишком аніліну можна пояснити тим, що для створення каталітичного комплексу необхідна,

в крайньому випадку, координація однієї молекули аніліну з каталізатором, а друга виступає як конкурентний інгібітор, що блокує вступ карбонової кислоти.

Ці закономірності, а також наявність інших експериментальних даних (протікання реакції ацилювання у середовищі неполярних розчинників, вплив домішок ДМФА та оксисполук, що гальмують процес), наявність в комплексах титану нуклеофільних та електрофільних центрів дуже добре відповідає можливості реалізації механізму біфункційного каталізу, що є характерним до реакцій амінолізу похідних карбонових кислот (Л.М.Литвиненко із співр., 1970-1990 рр.). Основна концепція біфункційного каталізу полягає в можливості утворення циклічних перехідних становищ із синхронним розривом одних та зав'язуванням інших зв'язків. Маючи на увазі результати, що наведені вище, можна запропонувати 2 імовірних структури таких перехідних становищ (II, III) (за ана-



(II)



(III)

логією з роботами Л.М.Литвиненко та Н.М.Олійника, 1982-88 рр). Структура (II) відображає участь у каталітичному циклі полімерного комплексу титану, що утворюється за рахунок гідролізу- поліконденсації при взаємодії з водою. При цьому,

утворюється нуклеофільний центр (карбонільна група ацидоліганда, а також електрофільний центр (аміногрупа аніліну, що координована з титаном). Структура (III) відображає можливість координації за рахунок оксигруп, що можуть вміщувати комплекси титану. Можливість реалізації таких структур не суперечить експериментальним даним, однак особливості системи, що досліджена, не дозволяють зробити вибір між ними. На наш погляд, враховуючи складність системи та зміни її складу у процесі реакції, імовірно створення усіх з відмічених структур на різних етапах процесу, в залежності від первинного стану каталізатору. Так, структура (II) при невеликих значеннях n може бути характерною для слабогідролізованого ТБТ на початкових ступенях процесу, а (II) та (III) при великих значеннях n - для сильногогідролізованого ТБТ або на заключних етапах ацилювання.

1.4. Взаємодія бензойної кислоти з аніліном у присутності сполук фосфору

В тому разі, якщо припущення відносно протікання реакцій безпосереднього ацилювання є вірними, слід очікувати, що деякі сполуки, для яких доведена їх роль, як біфункційних каталізаторів у споріднених процесах, наприклад, амінолізу складних ефірів, також повинні каталізувати процеси безпосереднього ацилювання. До числа таких відносяться сполуки фосфору, наприклад, фосфінові кислоти, що є ефективними каталізаторами ацилювання ацилфторидів та ефірів. Виходячи з цього, ми досліджували каталітичну активність різноманітних сполук фосфору в реакції бензойної кислоти з аніліном. Результати наведені у табл. 1. Як слідує з даних табл. 1, каталітичну активність, дійсно мають виключно кислоти фосфору або речовини, що здатні перетворюватися в кислоти під час ацилювання (PCl_3 або PBr_3). Сполуки фосфору іншої природи (трифенілфосфін, аміді та ефіри фосфорної кислоти) мають незначну активність.

Природу каталітичної дії кислот фосфору можна пояснити в рамках концепції біфункційного каталізу, якщо мати на увазі, що

Таблиця 1.

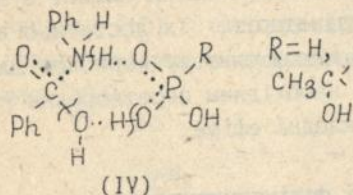
Вихід бензаніліду в реакції бензойної кислоти з аніліном в присутності сполук фосфору (2 % моль.) в кип'ячих о-кислалі $145^{\circ}C$, 6 год.) і декані ($174^{\circ}C$, 7 год.)

№	Каталізатор	бензанілід, %	
		о-кислал	н-декан
1	без каталізатору	5	9
2	PCl_3	46 (93)	83
3	PBr_3	41 (92)	82
4	$CH_3C(OH)(PO_2H)_2$	42	
5	$(PhN=P-N-Ph)_2$	41	
6	H_3PO_3	69 (94)	95
7	$(HPO_2)_n$	24	
8	PPH_3	10	
9	PCl_5	15	41
10	$POCl_3$	10	
11	P_2O_5	8	
12	$(PhO)_3P=O$	10	
13	$(n-BuO)_3P=O$	9	
14	$[(CH_3)_2N]_2P=O$	8	

(В дужках - вихід при кип'ячінні протягом 12 годин)

якщо мати на увазі, що

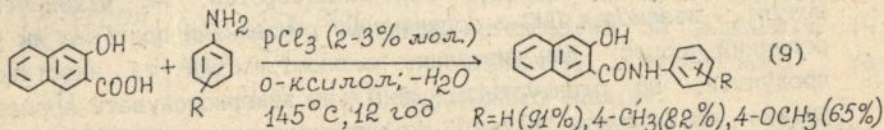
фосфориста кислота фактично є сполукою п'ятивалентного фосфору. Як відомо, критерієм наявності біфункційного каталізу кислотами фосфору у реакціях амінолізу похідних карбонових кислот є наявність слабого каталітичного ефекту у монофункційних сполук, що мають тільки протонно-кислотний центр, або тільки нуклеофільний центр (групування Р-О) спільно з різким зростанням активності сполук, що містять у своєму складі обидва центри (Л.М.Литвіненко, 1972). Теж саме має місце в реакції бензойної кислоти з аніліном: окремі протонні кислоти або ефіри та амідні фосфорної кислоти не мають помітної каталітичної активності. В одночас сполуки, що мають обидві групування (фосфориста та оксиетилдендіфосфонова кислоти) мають достатньо високу активність. Це є доказом, що безпосереднє ацилювання в присутності сполук фосфору протікає за механізмом біфункційного каталізу. За аналогією з даними Л.М.Литвіненко із співр. стосовно каталітичної дії кислот



фосфору у реакціях амінолізу ацилфторидів та складних ефірів (1972 р) це може бути зв'язано з утворенням циклічного перехідного становища (IV), в якому спостерігається одночасний розрив старих та створення

нових зв'язків.

Каталітична активність кислот фосфору є більш низькою у порівнянні із ТБТ. Однак, на відмінність від останнього, сполуки фосфору є малочутливими до впливу оксизамісників в ароматичному кільці карбонових кислот. Наприклад, 2,3-оксинафтойна кислота реагує з аніліном, а також, з 4-толуїдином у середовищі кип'ячих о-кислоту (12 год.) або n-декану (7 год.) у присутності 2-3 % мольн. PCl_3 або H_3PO_3 , із створенням високим виходом відповідних арилідів:



В цих умовах вихід в присутності ТБТ складає не більш, ніж 10%. Таким чином, у реакціях ацилювання ароматичних амінів оксикарбоновими кислотами сполуки фосфору є більш активними каталіза-

ЛНВ ім. В. Стефаніва
АН України

торами, ніж сполуки титану.

Відзначимо, що ариліди 2,3-оксинафтоїної кислоти (азотолі) є важливими продуктами аніліно-барвникової промисловості. Існуючий промисловий спосіб їх отримання включає конденсацію кислоти та аміну в присутності стехіометричної кількості трихлориду фосфору. Проведення реакції (9) в каталітичному варіанті дозволяє отримувати продукти з непоганими показниками виходу та якості. В порівнянні з діючою технологією вдається у 10-15 разів скоротити витрати трихлориду фосфору та у стільки ж разів зменшити виділення хлористого водню, а в разі використання фосфористої кислоти, позбавитись його зовсім.

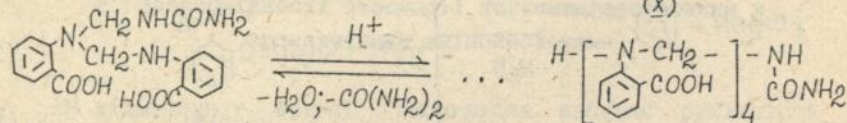
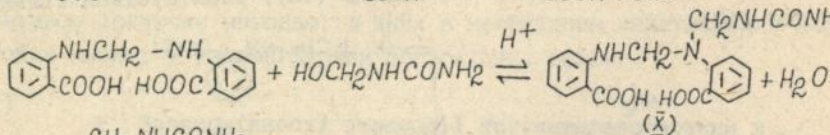
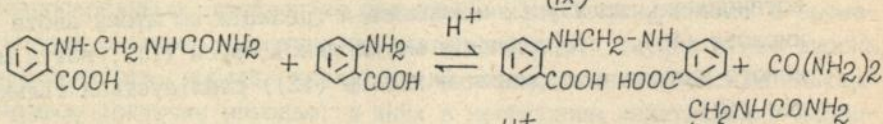
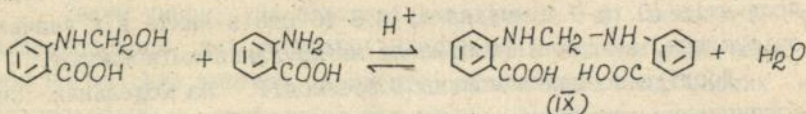
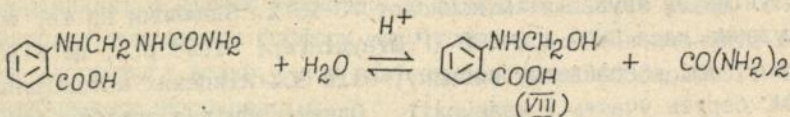
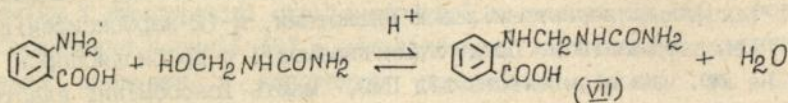
Таким чином, на підставі досліджень, що виконані, вперше запропоновано дві унікальні каталітичні системи (ТБТ-вода, PCl_3 або H_3PO_3) для синтезу арилідів ароматичних карбонових кислот безпосередньою взаємодією ароматичних карбонових кислот з ароматичними амінами. Доступність каталізаторів, їх достатньо висока ефективність роблять каталітичний метод синтезу корисною альтернативою існуючим методам, в яких є необхідним перетворення карбонових кислот у хлорангідриди або складні ефіри.

2. Закономірності взаємодії поліметиленсечовини з ароматичними амінокислотами

Як відмічено у вступі, оксигрупа набуває рухливості по відношенню до реакцій нуклеофільного заміщення не тільки за рахунок приєднання оксогрупи, але, ще в більшій мірі, за рахунок приєднання до реакційного центру залишків сечовини. З цієї точки зору велику зацікавленість викликають реакції поліметиленсечовини (ПМС) з ароматичними амінами, як потенційний спосіб отримання нових сполук із заданим комплексом властивостей. Як відзначено у вступі, взаємодія ПМС з органічними речовинами протікає як гетерогенний процес. Для вивчення закономірностей та властивостей продуктів, що отримуються, доцільно використовувати ароматичні аміни, що вміщують "мітки", що легко виявити, наприклад, карбоксильні групи. Тому було проведено дослідження загальних закономірностей взаємодії ПМС з ароматичними амінами на прикладі реакцій нуклеофільного заміщення з участю ароматичних амінокислот.

гетерогеним, пов'язаним із входженням амінокислоти до складу твердої ЛМС (домінуючий шлях) та гомогенним (схема 1). При цьому, створення продукту (V) протікає послідовно. З початку метилолсе-

Схема 1

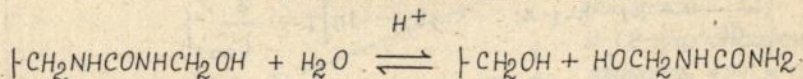


човина реагує з антраніловою кислотою з утворенням продукту (VII). Останній може реагувати з другою молекулою амінокислоти або за рахунок гідролізу з утворенням метилольного похідного (VIII), або за рахунок безпосередньої транс-етерифікації (схема 1)

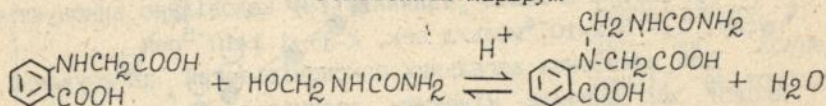
Можна припустити, що у випадку, коли використовується N-монозаміщена амінокислота, то, в силу монофункційності азоту, стає можливим зв'язування тільки за гетерогенним шляхом. Дійсно, при використанні 2-(N-карбоксіфеніл) глицину (VI) ми не спостерігали утворення продуктів типу (V). Це можна пояснити тим, що внаслідок гомогенного маршруту утворюється сполука (XI), що є розчинною та здатною до взаємодії з кінцевими метилольними групами ЛМС за рахунок амідогруп (схема 2).

Схема 2

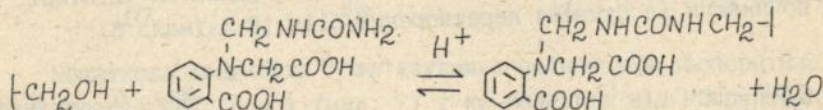
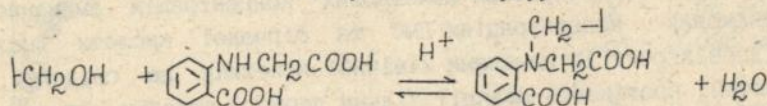
Гідроліз поліметиленсечовини



Гомогенний маршрут



Гетерогенний маршрут



Це свідчить, що за допомогою додаткового алкилювання атомів азоту аміногрупи можливо керувати шляхами зв'язування (у спрямуванні реакції в бік тільки гетерогенного зв'язування).

2.2. Кінетика та механізм взаємодії амінокислот з ПМС.

Взаємодія ПМС з амінокислотами складається з реакцій гідролізу та безпосередньої взаємодії. Вивчено кінетику обох процесів. Як слідує з мал.4, часткове розчинення та гідроліз ПМС протікає як зворотній процес; рівновага встановлюється протягом 1 год. Кінетику утворення метилосечовини з ПМС вдається описати в рамках слідуєчих міркувань. Маючи на увазі, що тільки порівняно невелика частина ПМС (біля 15 %) переходить до розчину при встановленні рівноваги, прийняли, що процес розчинення-гідролізу

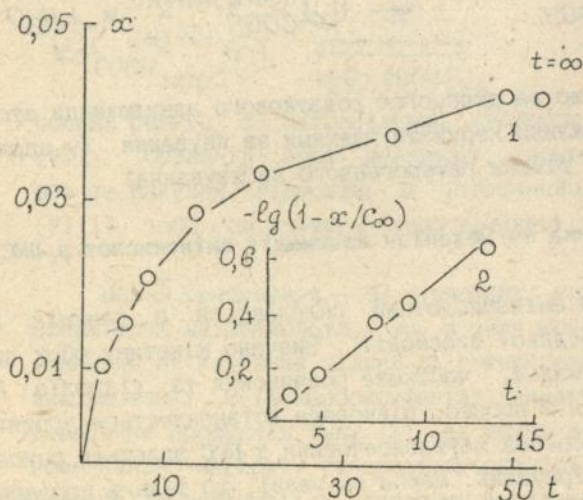
протікає по нульовому порядку, а зворотня реакція протікає по першому порядку. Тоді кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_{-1} x; \quad k_{-1}t = -\ln\left[1 - \frac{x}{C_{\infty}}\right] \quad (13)$$

x , C_{∞} - поточна і рівноважна концентрації метилолсечовини;
 $C_{\infty} = k_1/k_{-1}$.

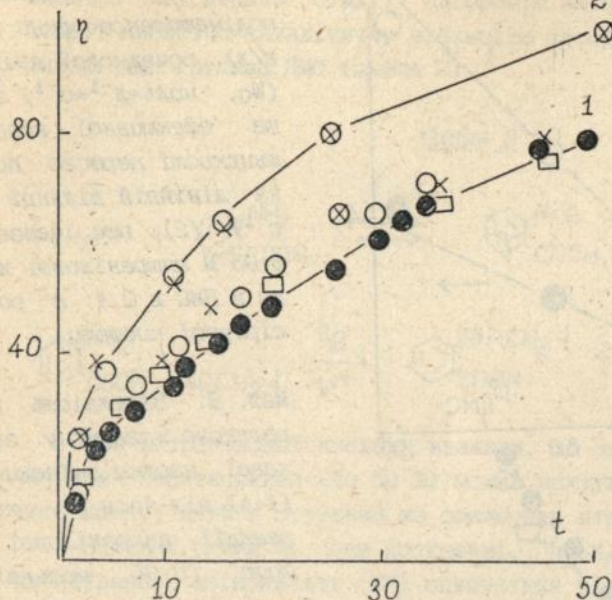
Як слідує з мал.5 рівняння (13) задовільно виконується; при цьому, $k_1 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л сек, $k_{-1} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ сек.

Для виявлення загальних закономірностей зв'язування амінокислот ми вивчили кінетику взаємодії антранілової кислоти та N-(2-карбоксіфеніл)глицину (VI) з ПМС. Для обох кислот кінетичні криві зв'язування практично збігаються у координатах час-ступінь перетворення для різних початкових концентрацій амінокислот та однакових концентраціях ПМС та сірчаної кислоти (мал.6). У відповідності із законами хімічної кінетики це свідчить, що у системі протікають реакції тільки першого порядку. Однак, анаморфози цих кривих в напівлогарифмічних координатах лінійні тільки починаючи із ступеня перетворення біля 10 % (мал. 6).



Мал. 5. Кінетична крива накопичення метилолсечовини при взаємодії 30 г/л ПМС з 0.1 н сірчаною кислотою при 60°C (1) та її анаморфоза в координатах $t - \lg(1 - x/C_{\infty})$ (2) (x - концентрація, моль/л, t - час, хвилин. Вказано рівноважну концентрацію метилолсечовини при $t = \infty$).

Мал. 6. Кінетичні криві реакції 50 г/л ПМС з антраніловою кислотою (1) та N-(2-карбоксифеніл) глицином (2) в 0.1 н сірчаній кислоті при 60°C. η - ступінь перетворення, %; t - час, хв. Концентрації, амінокислот:



1:

● - 0,05 моль/л

○ - 0,07 моль/л

X - 0,08 моль/л

□ - 0,035 моль/л

2:

○ - 0,01 моль/л

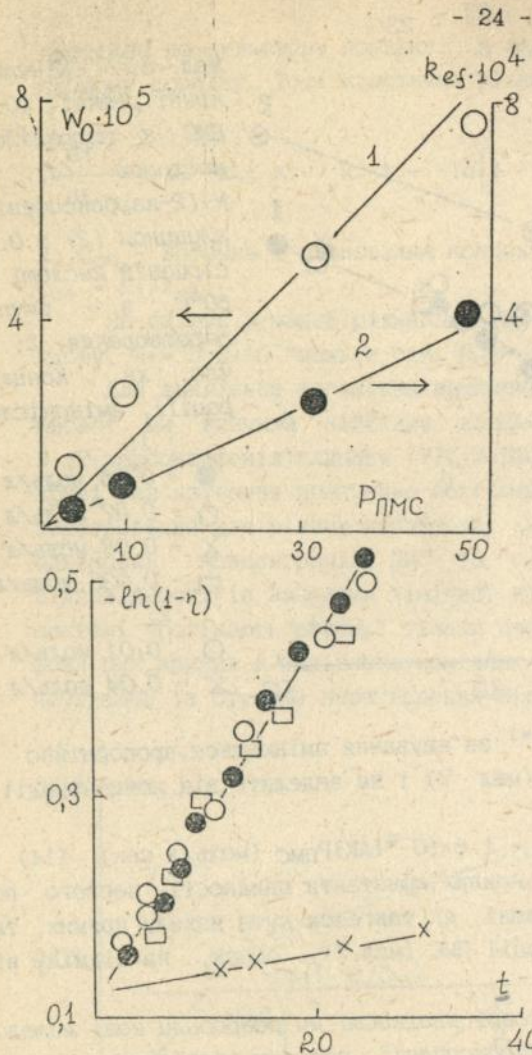
X - 0,04 моль/л

Початкова швидкість*) зв'язування змінюється пропорційно концентрації ПМС ($R_{\text{ПМС}}$) (мал. 7) і не залежить від концентрації сірчаної кислоти:

$$W_0 = k_1 [AK] R_{\text{ПМС}} = 1.6 \cdot 10^{-4} [AK] R_{\text{ПМС}} \text{ (моль/л сек)} \quad (14)$$

На лінійній ділянці кривих константи швидкості першого порядку ($k_{\text{ef.}}$), що розраховані, як тангенси кута нахилу прямих, також пропорційні концентрації ПМС (мал.7), однак, на відміну від

*) Для розрахунків початкової швидкості ми розробили нові методи: шматково-поліноміальної апроксимації, варіант інтегрального методу розрахунків формального порядку реакції та константи швидкості та апроксимації кінетичних кривих за допомогою раціональних дробів. Ці методи дозволяють отримувати гладкі та монотонні апроксимуючі функції, чого у нашому випадку не вдається досягнути за допомогою класичної поліноміальної апроксимації. Розбіжність у величині W_0 , що розрахована цими методами, була в межах 10-15 % відн.



Мал. 7. Залежність від початкової концентрації поліметиленсечовини (РПМС, г/л) початкової швидкості (W_0 , моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$) (1) та ефективної константи швидкості першого порядку на лінійній ділянці (k_{ef} , с $^{-1}$) (2) при взаємодії 0.05 М антранілової кислоти з ПМС в 0.1 н розчині сірчаної кислоти

Мал. 8. Залежність натурального логарифму залишкової частки амінокислоти (1- η) від часу (t , хв) в реакції антранілової кислоти (0,05 моль/л) з поліметиленсечовиною (30 г/л) при різних концентраціях сірчаної кислоти при 60°C

$[H_2SO_4]$, н:

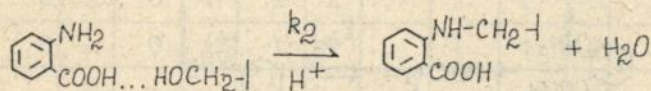
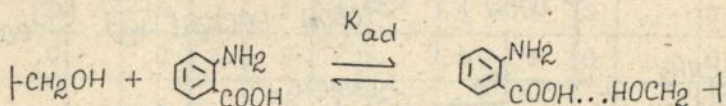
- - 0,1
- - 0,2
- - 0,4
- × - 0

початкової ділянки, залежать від концентрації H_2SO_4 (мал.8)

На модельній взаємодії ПМС з бензойною кислотою було знайдено, що першою, швидкою стадією є адсорбція за рахунок карбоксильних груп (час встановлення рівноваги складає 7-10 хв). Імовірно, адсорбція протікає за рахунок створення водневих зв'язків між кінцевими поверхневими метилольними групами ПМС та карбоксильними групами карбонової кислоти:

Виходячи з цього допущена схема протікання зв'язування, що включає на першій стадії адсорбцію амінокислоти, а на другій стадії кислотно-каталітичну взаємодію адсорбованої кислоти з метилольними групами ПМС (схема 3)

Схема 3



Для антранілової кислоти вважали, що при порівняно невеликих ступенях перетворення (до 50 %) можна нехтувати внеском гомогенного шляху, який є суттєвим на заключних етапах зв'язування.

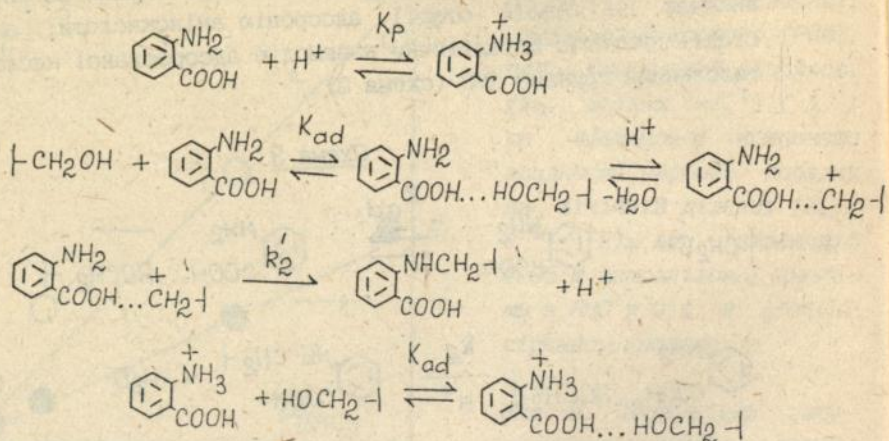
В межах схеми 3, при допущенні, що K_{ad} невелика, кінетика зв'язування амінокислот (АК) описується рівнянням першого порядку:

$$\frac{d[\text{AK}]}{dt} = -k_2 K_{ad} [\text{AK}] P_{\text{ПМС}} \quad (14)$$

Тоді на лінійній ділянці кривих (мал.7) $k_{ef.} = k_2 K_{ad} P_{\text{ПМС}}$.

Залежність $k_{ef.}$ від концентрації сірчаної кислоти якісно можна пояснити, якщо, в доповнення до схеми (16), зважити на те, що антранілова кислота протонується по аміногрупі і прийняти, що обидві форми однаково адсорбуються ПМС, але хімічно зв'язується тільки непротонована форма (схема 4). Зв'язування останньої протікає як кислотно-каталітичний процес, що містить протонування метилольної групи ПМС з утворенням реакційноздатних катіонних часток. Таким чином, протікають 2 протилежні за дією процеси з участю протонів: протонування амінокислоти із створенням неактивної протонованої форми, що не лежить на координаті реакції нуклеофільного заміщення, а також протонування кінцевої метилольної групи із створенням, після елімінування води, реакційноздатного карбокатиону.

Схема 4



Проводячи кінетичний аналіз, можна показати, що для схеми буде дійсним кінетичне рівняння (15):

$$k_{ef} = \frac{k_2 K_{ad} [\text{H}^+]}{1 + K_p [\text{H}^+]} \quad (15)$$

Константа протолітичної рівноваги K_p для антранілової кислоти - біля 100, тому в досліджуваному діапазоні концентрацій сірчаної кислоти $K_p [\text{H}^+] \gg 1$ і $k_{ef} = k_2 K_{ad}$ не залежить від концентрації сірчаної кислоти.

2.3. Статистичне моделювання взаємодії амінокислот з ПМС. Загальний механізм гетерогенних органічних реакцій

Для з'ясування механізму зв'язування амінокислот ПМС необхідно дати відповідь на питання: чому кінетика взаємодії підпорядковується залежностям першого порядку і у чому причина низької обмінної ємності продуктів. Оскільки експериментальне вивчення цих питань скрутне, ми вивчили їх на математичній моделі. Раніше (О.В.Фомічова, В.З.Маслош, 1989-92 рр) було знайдено, що ПМС являє собою полімер з дуже невеликою кількістю мономерних ланок (5-7). Тому частки ПМС слід розглядати, як конгломерат окремих молекул ПМС, що зв'язані водневими або Ван-дер-Ваальсовими зв'язками. Виходячи з того, була розроблена двовимірива модель взаємодій.

В цій моделі окрема частка ПМС в середовищі розглядається, як субматриця В (пхп) в полі матриці А(пхп) більшого розміру (мал.9).

..
0	..	0	0	0	0	..	0	0	0	..	0
0	..	0	1	1	1	..	1	1	0	..	0
0	..	0	1	2	2	..	2	1	0	..	0
..
0	..	0	1	2	2	..	2	1	0	..	0
0	..	0	1	1	1	..	1	1	0	..	0
..

Мал.9. Двовірна "частка" ПМС. 0 - "зовнішнє середовище", 1-кінцеві "молекули" ПМС, 2-внутрішні "молекули" ПМС

Кінцеві "молекули" ПМС позначаємо, як 1, глибинні - як 2. При взаємодії з амінокислотою можуть протікати (спрощено) слідуючі процеси, які схематично наведені на мал. 10: а)розчинення - гідроліз, б) зворотня поліконденсація-осадження в)взаємодія АК з кінцевою групою ПМС, (г) осадження ПМС з розчину на кінцевій АК, що зв'язана з ПМС (оклюзія).

2 1 0	→	2 1 0	2 1 0	→	2 1 0	Мал. 10. Схематичне зображення процесів а-г. 1-кінцева "молекула" ПМС, 2 - глибинна "молекула" ПМС, 3-поверхнево-зв'язана АК, 4-оклюдована АК.
2 1 0		1 0 0	2 1 0		2 2 1	
2 1 0		2 1 0	2 1 0		2 1 0	
		а			б	
2 1 0	→	2 1 0	2 1 0	→	2 1 0	
2 1 0		2 2 3	2 3 0		2 4 1	
2 1 0		2 1 0	2 1 0		2 1 0	
		в			г	

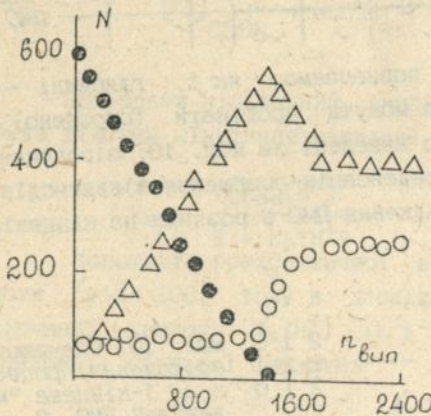
Моделювання проводили методом Монте-Карло, за співвідношення імовірностей приймали співвідношення констант швидкостей, знайдених вище. Приймали, що константи швидкостей стадій б) і г) збігаються. Принципово алгоритм моделювання був таким:

1. Задавали початковий розмір матриць В (від 36x36 до 90x90) та А (100x100-150x150), співвідношення імовірностей процесів а-г (1:20:3:20), початкову кількість АК (200-800)

2. Задану кількість разів (3000-6000) проводили розгравання подій, будували картину змін кількостей АК, кінцевих та оклюдова-

них молекул, запам'ятали результати останніх 500 розіграшів, розраховували середні величини.

Коли моделювання проводили при $N_{AK} = 0$, то в процесі моделювання з'являються такі явища: поступово руйнується структура початкової "частки" ПММ, утворюються каверни, острівки, відбувається розпад на окремі дрібні частки. При достатньо великому $N_{AK} (>100)$ картина якісно змінюється. Із зростанням кількості випадкових випробувань не відбувається суттєвого руйнування початкової структури. Навпаки, система приходить до "рівноважного" стану: кількість кінцевих ПММ і АК, а також, оклюдованих АК, стає майже постійним, відбуваються тільки коливання біля середніх значень.



Мал.11. Залежність від числа випадкових випробувань кількості "вільних", поверхневих та оклюдованих "молекул" амінокислоти при її взаємодії з поліметиленсечовиною.

$N_0 = 600$

матриця $B (50 \times 50)$.

\bullet - "вільні" молекули АК у розчині;

\circ - поверхнево-зв'язані молекули АК;

Δ - оклюдовані молекули АК.

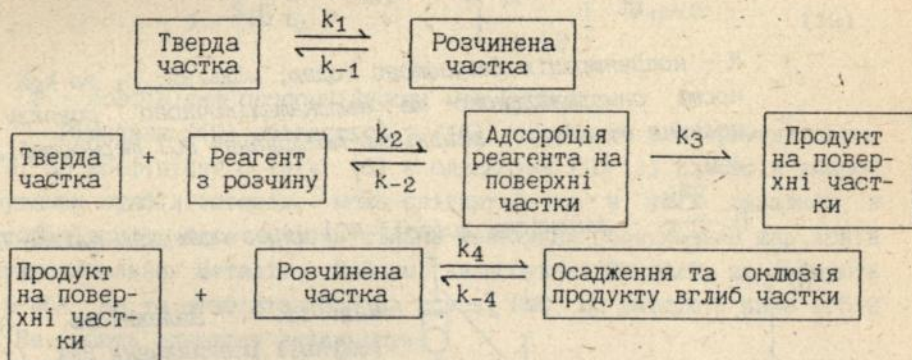
Несподіваним виявляється те, що в процесі взаємодії відбувається спочатку лише збільшення числа оклюдованих "молекул" АК; при цьому кількість кінцевих молекул АК стаціонарна. Тільки після повного вичерпання вільних "молекул" АК відбувається поступове перегрупування із зростанням кількості поверхневих "молекул" АК (мал. 11). При тому, кількість поверхневих "молекул" АК складає в стані "рівноваги" лише 20-30 % від загальної кількості.

Отримані результати знаходяться в якісному погодженні з явищами, що відбуваються при взаємодії ПМС з АК: модель показує, що кількість поверхневих "молекул" ПМС майже стаціонарна, що обумовлює часовий перший порядок реакції. З іншого боку, низьку обмінну

ємкість можна пояснити тим, що основна кількість зв'язаних молекул АК - це оклюдовані молекули, що не здатні до іонного обміну.

Взаємодія ПМС з амінокислотами є типовою гетерогенною органічною реакцією в системі тверде тіло-розчин. На основі результатів, що отримані, можна запропонувати загальний механізм протікання таких гетерогенних процесів (схема 5)

Схема 5



Ця схема дозволяє пояснити, чому гетерогенні органічні реакції, що є дуже розповсюдженими у промисловості, можуть протікати до високих ступенів перетворення. Така можливість обумовлена обміном твердої частки з розчином і визначається співвідношенням констант швидкості окремих стадій, що наведені у схемі 5.

3. Термостабілізатори ПВХ на основі ПМС. "Тонкошаровий" механізм стабілізації

Ми синтезували на основі модифікованих ПМС бар'євні солі і вивчили їх термостабілізуючі властивості. Знайдено, що їх термостабілізуюча здатність близька до такої для традиційних стабілізаторів: солей жирних або ароматичних кислот: період індукції розпаду (2 ч стабілізатора на 100 ч ПВХ) складає 24-27 і 27-30 хв. відповідно. Ми вивчили залежність періоду індукції (τ) від вмісту термостабілізатора в композиції (P) і знайшли, що вона описується рівнянням (21) (мал. 11)

$$\tau = \tau_0 + C \cdot P^{0,5} \quad (16)$$

τ_0 - період індукції розпаду нестабілізованого ПВХ.

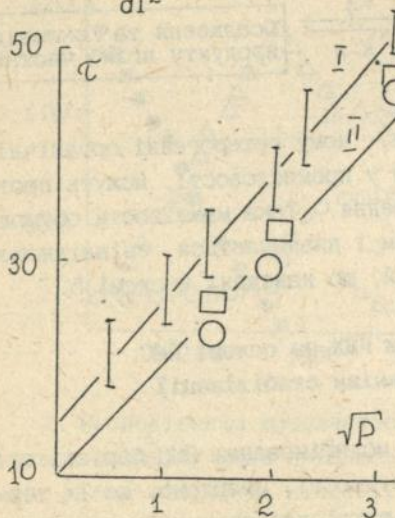
Як слідує з мал. 11, тангенс кута нахилу (τ) обох прямих однакові, і різниця міститься тільки в τ_0 , який, в невеликих межах може змінюватися від одного зразка ПВХ до іншого.

Для пояснення сенсу рівняння (16) ми розглянули загальне рівняння розпаду ПВХ (Пудов, Варанд, 1987):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1 + k_2 X - W_{\text{інг.}} + D \frac{\partial^2 X}{\partial l^2} \quad (17)$$

X - концентрація хлористого водню, моль/кг; k_1 та $k_2 X$ - швидкості самодовільного та автокаталітичного розпаду ПВХ, моль/кг с; $W_{\text{інг.}}$ - швидкість поглинання HCl термостабілізатором;

$D \frac{\partial^2 X}{\partial l^2}$ - швидкість дифузії HCl через поверхню плівки ПВХ



Мал. 11. Залежність періоду індукції розкладання ПВХ (τ , хв) від квадратного кореня з вмісту термостабілізатору у композиції у розрахунку на 100 мас.ч. ПВХ ($P^{0,5}$)

Пряма I:

стеарат Ва, адінінат Ва, бензоат Ва, фталат Ва, стеарат Са.

Пряма II:

- антранілат Ва/ПМС,
 τ - ϵ -амінокапронат Ва/ПМС.

Використовували різні зразки ПВХ

На основі припущення, що зв'язування HCl протікає за механізмом зовнішньосферної дифузії, а також, завдяки загальному підходу, що прийнятий до кінетики інгібування реакцій, нам вдалося звести рівняння (17) до системи з двох звичайних диференціальних рівнянь, рішення яких має вигляд:

$$A = \frac{k_3 k_1}{(k_2 - k_3)^2} \left[\exp(k_2 - k_3) \tau_c - 1 \right] - \frac{k_3 k_1}{k_2 - k_3} \tau_c \quad (18)$$

A-концентрація активних центрів стабілізатору в масі ПВХ глівки, k_3 -константа швидкості зовнішньосферної дифузії, τ_c - період часу вичерпання активних центрів ($\tau = \tau_0 + \tau_c$)

Після розкладання експоненти рівняння (18) у ряд Тейлору, з обмеженням квадратичним членом і послідовними перетвореннями, отримали:

$$\tau = \tau_0 + \left[\frac{2f}{k_1 k_3} \right]^{0.5} p^{0.5} \quad (19)$$

f - коефіцієнт пропорційності між P та A.

Рівняння (19) збігається з (16), отриманим експериментально. Те, що коефіцієнт C (рів. 16) є однаковим (10-11) для всіх випробуваних стабілізаторів, може свідчити, що в усіх випадках в стабілізації бере участь тільки невеликий поверхневий шар іонів лужноземельних металів. Дійсно, випробувані Ва солі, що вміщують 15-46% Ва та стабілізатори на основі ПМС, що вміщують лише 1.5-2% Ва, мають однакову активність.

На основі концепції тонкошарового механізму стабілізації були розроблені нові типи термостабілізаторів ПВХ. Перш за все - це нанесений термостабілізатор ППХ-1, побудований на основі плівкоутворювача, що містить солі Ва, нанесені на інертні носії. Плівкоутворювач був синтезований шляхом одночасного гідролізу і оксиметилування ϵ -капролактаму під дією гідроксиду Ва і формаліну. На модельній реакції капролактаму з NaOH та формаліном знайдено, що введення до молекули капролактаму оксиметиленової групи значно прискорює гідроліз, імовірно, за рахунок внутрішньомолекулярного каталізу. Термостабілізатор ППХ-1 пройшов впровадження в АТ "Порошкова хімія".

Іншим класом нових стабілізаторів є кольорові стабілізатори. Вони побудовані на основі водорозчинних барвників, що хімічно зв'язані з ПМС, після їх перетворення до Са-форми. Ці продукти мають не тільки властивості термостабілізаторів, але кольорових наповнювачів, що є добре сумісними з ПВХ тощо. Для фарбування ПВХ ці наповнювачі використовують в кількості 8-10 ч на 100 ч ПВХ, що забезпечує ефект стабілізації на рівні таких потужних стабілізаторів, як оловоорганічні сполуки.

На підставі обговорення відносно тонкошарового механізму

можна прийти до висновку, що, чим більшою буде концентрація активних центрів стабілізаторів в масі ПВХ, тим потужніше буде ефект стабілізації. Цю концентрацію можна підвищити за рахунок мікрокапсулювання часток ПВХ за допомогою полімерів, що вміщують іони лужних або лужноземельних металів. В зв'язку з цим, можна прогнозувати, що при одночасній обробці ПВХ водорозчинною смолою (наприклад, сечовино-формальдегідною) з розчиненою в ній соллю (карбоксилату натрію або кальцію) буде спостерігатися синергійний ефект: значне підвищення періоду індукції в порівнянні з окремим використанням кожного з компонентів. Дійсно, знайдено, що при використанні ацетату натрію або адіпінату кальцію сумісно з сечовино-формальдегідною смолою, що не має термостабілізуючої здатності, період індукції підвищується з 22-25 хв до 45-60 хв, що еквівалентно використанню оловоорганічних стабілізаторів. Це свідчить про плідність концепції тонкошарового механізму для створення нових термостабілізаторів ПВХ.

В И С Н О В К И.

1. Розроблено теоретичні та прикладні проблеми реакцій нуклеофільного заміщення гідроксильних груп, зв'язаних з алифатичними та карбонільними атомами вуглецю: в ароматичних карбонових кислотах та поліметиленсечовині. Внаслідок вивчення закономірностей каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами, комплексного вивчення кінетики та механізму взаємодії поліметиленсечовини з ароматичними амінокислотами, вивчення властивостей продуктів, що отримуються, розроблено наукові принципи безпосереднього каталітичного синтезу азотвмістних похідних ароматичних кислот, структурного модифікування сечовино-формальдегідних полімерів, термостабілізації полівінілхлориду солями лужноземельних металів; на цій основі розроблено нові методи синтезу арилідів ароматичних кислот, нові засоби термостабілізації полівінілхлориду.

2. Вперше встановлено, що сполуки елементів III-V груп мають каталітичну активність у реакції безпосереднього ацилювання ароматичних амінів ароматичними кислотами. Знайдено, що каталітична

активність тетрабутоксиду титану, найбільш ефективного каталізатору, суттєво змінюється за рахунок взаємодії з водою з парової фази. Методом спектроскопії ПМР, спільно з вимірюваннями каталітичної активності, визначено співвідношення тетрабутоксититан-вода, що приводить до утворення комплексу з максимальною активністю.

3. На основі дослідження впливу розчинників, замісників, домішок виявлено загальні закономірності протікання безпосереднього ацилювання ароматичних амінів ароматичними кислотами, що каталізуються тетрабутоксититаном. Процеси ефективно протікають при кип'ячінні у неполярних органічних розчинниках з обов'язковим вилученням води. Вони малочутливі до впливу замісників, за винятком оксигруп, що гальмують реакції. При використанні 1,2-фенілєндіаміну, як амінокомпоненту, удається провести в умовах каталізу не тільки ацилювання, але і гетероциклізацію з утворенням 2-арилбензімідазолів.

4. Розроблено каталітичну систему на основі сполук фосфору, що є малочутливою до впливу оксигруп і дозволяє проводити процеси ацилювання ароматичних амінів ароматичними оксикислотами.

6. Вперше встановлено, що при взаємодії поліметилєнєсєховини з ароматичними амінокислотами в умовах кислотного каталізу відбувається утворення структурно-модифікованих поліметилєнєсєховин, що мають ієнообмінні властивості. При цьому спостєрігається значна невідповідність між кількістю амінокислоти, що зв'язалася, та обмінною ємкістю продуктів. Показано, що зв'язування амінокислот протікає по двох маршрутах: гетєрогенєному (за рахунок поверхневих метилєольних груп) та гомогенєному (за рахунок взаємодії з метилєольєсєховиною, що утворюється при кислотному гідролізі полімера). За рахунок зміни структури амінокислоти можна направити взаємодію тільки за гетєрогенним маршрутом.

7. На основі детальних кінєтичних досліджень взаємодії поліметилєнєсєховини з амінокислотами з використанням декількох знов створєних методів первинної обробки кінєтичних даних, а також з вико-

ристанням імітаційного математичного моделювання вперше виявлено загальні закономірності гетерогенних органічних реакцій в системі тверде тіло-розчин. Ці реакції включають адсорбцію реагента, його наступну реакцію з активним центром на поверхні та оклюзію вглиб твердих часток. Протікання оклюзії обумовлено обміном поверхневих груп твердої частки з розчином. Можливість досягнення великих ступенів перетворення визначається співвідношенням констант швидкості окремих хімічних та фізико-хімічних стадій.

8. На основі порівняльного дослідження термостабілізуючих властивостей структурно-модифікованих поліметиленсечовин (у формі Ва солей) та Ва та Са солей органічних кислот, з використанням математичних методів вперше запропоновано та експериментально підтверджено "тонкошаровий" механізм стабілізації полівінілхлориду, сутність якого полягає в тому, що у стабілізації приймає участь тільки невелика кількість іонів лужноземельних металів, що знаходяться на поверхні твердих часток та зв'язують хлористий водень за механізмом зовнішньосферної дифузії.

9. Внаслідок виконаної роботи розроблено каталітичні методи синтезу арилідів ароматичних карбонових кислот, у тому числі практично важливі ариліди 2,3-оксинафтоїної кислоти, розроблено нові засоби термостабілізації полівінілхлориду (нанесені та кольорові термостабілізатори), що впроваджено в АТ "Порошкова хімія".

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ

1. Кондратов С.А., Литвак В.В., Шейн С.М. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. LIV. Кинетика реакции о-бромбензоата натрия с водным пиридином в присутствии бромистой меди // *Ж. орг. химии.* - 1977. - Т. 13, N 6. - С. 1210-1215
2. Кондратов С.А., Литвак В.В., Шейн С.М. Катализ соединениями меди в реакции о-бромбензоата натрия с водным пиридином // *Кинетика и катализ.* - 1979. - Т. 20, N 1. С. 101-105.
3. Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ комплексами меди в реакции о-нитрохлорбензола с аммиаком // *Кинетика и катализ.* - 1980. - Т. 21, N 5. - С. 1232-1237.
4. Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ комплексами меди (II) в реакции аммонолиза ароматических галогенпроизводных // *Укр. хим. журнал.* - 1986. - Т. 66, N 8. - С. 858-860

5. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Бойко В.Д. Катали- тический метод получения 2-арилбензимидазолов // Ж. орг. химии. - 1986. - Т. 22, N 11. - С. 2466-2467.
6. Кондратов С.А., Шейн С.М. Кинетика и механизм катализируемой 1,3-дикетонатами меди (II) реакции 2-бромбензоата натрия с водным аммиаком // Кинетика и катализ. - 1987. - Т. 28, N 3. с. 573-578.
7. Кондратов С.А., Шейн С.М. Активация реакций нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов галогенов с помощью соеди- нений переходных металлов // Изв. Сиб. отд. АН СССР. - 1987. - N 9B вып. 3. С. 96-110.
8. Кондратова Г.Б., Кондратов С.А., Шейн С.М. Метод конкурент- ных реакций для описания бензилирования по Фриделю-Крафтсу // Кине- тика и катализ. - 1987, - Т. 28, N 3. - С. 730-732.
9. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещенными бензойными кислотами // Ж. орг. химии. - 1988. - Т. 24, N 9. - С. 1968-1972.
10. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ тетрабу- токситаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // Ж. орг. химии. - 1989. - Т. 25, N 9. - С. 1945-1949.
11. Кондратов С.А. Кусочно-полиномиальная аппроксимация зависи- мостей методом наименьших квадратов // Ж. прикл. химии - 1989. - Т. 62, N 1. - С. 88-93.
12. Кондратов С.А., Фомичева О.В., Маслош В.З. Расчет констант скорости и порядков реакций интегральным методом // Ж. прикл. хи- мии. - 1990. - Т. 63, N 7. - С. 1512-1517.
13. Кондратов С.А., Куджиков Ю.П., Савицкая А.В. Расчет верхней и нижней точек гелеобразования в системе линейный олигомер - три- или тетрафункциональный мономер методом Монте-Карло // Высокомогл. соед. - 1992. - Т. 34B, N 1. - С. 69-80.
14. Штейнберг Л.Я., Бойко В.Д., Кондратов С.А., Шейн С.М., Штейнберг Я.В. Катализ соединениями фосфора в реакции бензойной кислоты с анилином. // Ж. орг. химии. - 1992. - Т. 28, N 5. - С. 1034- 1036.
15. Кондратов С.А., Штейнберг Л.Я., Шейн С.М. Каталитический синтез анилида 2,3-оксинафтойной кислоты // Ж. орг. химии - 1993. - Т. 29, N 9. - С. 1914-1915.
16. Кондратов С.А., Козловский В.В., Замашников В.В., Маслош В.З. Об эффективности бариевых и кальциевых термостабилизаторов поли- винилхлорида // Ж. прикл. химии. 1993. - Т. 66, N 7. - С. 1599-1604.
17. Кондратов С.А., Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Удовиченко Л.В. Бойко В.Д. Каталитический аминолиз 2,3-оксинафтойной кислоты. // Ж. орг. химии. - 1994. - Т. 30, N 5. - С. 1034-1036

18. Кондратов С.А. Усовершенствованный метод Гаусса-Ньютона с автоматическим выбором начального приближения для решения обратных задач кинетики и равновесий // Г.Рубежное, 1994. - 16 с. /Деп. ПНТБ Украины, N 294-Ук94
19. Кондратов С.А., Ульяновский Ф.Е., Козловский В.В., Маслош В.З. Влияние формальдегида на скорость размыкания цикла капролактама при щелочном гидролизе. // Ж. орг. химии. 1994. - Т.30, N 2. - С.317-318
20. Кондратов С.А., Носач В.З. Приближенное представление равновесных составов пар-жидкость для бинарных смесей // Изв. вузов. Химия и химич. технология. - 1995. - Т.38, N 3. - с. 49-94
21. Кондратов С.А., Козловский В.В., Замащиков В.В., Маслош В.З. Реакционная способность полиметилена мочевины. Кинетика взаимодействия полиметилена мочевины с антралиновой кислотой // Ж. прикл. химии. - 1995. - Т. 68, N 4. - С. 684-688
22. Кондратов С.А., Маслош В.З. Статистическое моделирование взаимодействия полиметилена мочевины с аминокислотами. // Ж. прикл. химии. - 1995. - Т. 68, N 10. - С. 1713-1717
23. Кондратов С.А., Козловский В.В., Замащиков В.В., Тихонов В.Н., Маслош В.З. Получение термостабилизаторов поливинилхлорида на основе полиметилена мочевины и аминокислот // Ж. прикл. химии. - 1996. - Т. 69, N 1. - С. 132-134
24. Кондратов С.А., Маслош В.З. Новый тип синергического эффекта при стабилизации поливинилхлорида // Ж. прикл. химии. - 1996 - Т. 69, N 3. - С. 521
25. А.с. СССР N 1235153. Способ получения анилида 2,3-оксинафтойной кислоты/Кондратов С.А., Шейн С.М., Штейнберг Л.Я.
26. А.с. РФ N 1810931(51). Способ получения арилидов 2,3-оксинафтойной кислоты/Салов Б.В., Боченкова К.А., Сахарова Г.Н., Бойко В.Д., Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Кондратов С.А.
27. Заявка Украины N БЗВ 07154 от 01.12.93 г. Способ получения термостабилизатора поливинилхлорида / Кондратов С.А., Маслош В.З., Замащиков В.В., Козловский В.В.
28. Шелягин О.П., Кондратов С.А., Пушкина Л.Л., Шейн С.М., Штейнберг Л.Я. Межфазный и металлокомплексный катализ в химии азинов и азолов /кн."Тезисы докладов 2-го Всесоюзного совещания по химии азинов"//Свердловск. - 1985. - С.106.
29. Шелягин О.П., Пушкина Л.Л., Кондратов С.А., Шейн С.М., Штейнберг Л.Я. Металлокомплексный и межфазный катализ в синтезе азотсодержащих производных карбоновых кислот и гетероциклов/кн."Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов"//Л.: ЛТИ. - 1985.

30. Шейн С.М., Шеляпин О.П., Кондратов С.А., Пушкина Л.Л., Штейнберг Л.Я. Межфазный и металлокомплексный катализ в синтезе гетероциклов / кн. "Тезисы докладов VI Международной конференции по органическому синтезу" // М.: Наука. - 1986. - С. 157

31. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Бойко В.Д. Металлокомплексный катализ в реакциях ароматических аминов с ароматическими карбоновыми кислотами / кн. "Тезисы докладов II Всесоюзной конференции "Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов" // Тула. - 1987. - С. 114-115.

32. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Бойко В.Д. Каталитический метод синтеза арилидов замещенных бензойных кислот / кн. "Тезисы докладов V Московской конференции по органической химии и технологии" // М. - 1986. - Т.2. - С. 167-168.

33. Шейн С.М., Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Мокшанова Н.П. Катализ в реакциях нуклеофильного замещения у ароматического и карбонильного атома углерода. / кн. "Тезисы докладов Международной встречи "Цеолитный катализ в решении экологических проблем" // М.- 1992. - С.187.

34. Штейнберг Л.Я., Бойко В.Д., Кондратов С.А., Шейн С.М., Долмат В.М. Роль воды в катализируемой тетрабутоксититаном реакции бензойной кислоты с анилином. / кн. "Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов" // Тула. - 1990. - С. 133.

35. Штейнберг Л.Я., Бойко В.Д., Кондратов С.А., Шейн С.М., Долмат В.М. Активация и торможение при каталитическом ацилировании ариламинов замещенными бензойными кислотами. / кн. "Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения" // Донецк. - 1991. - С.174.

36. Шейн С.М., Кондратов С.А., Штейнберг Л.Я. Металлокомплексный катализ в реакции ацилирования ароматических аминов замещенными бензойными кислотами /кн. "Тезисы докладов семинара-совещания "Потребители и производители органических реактивов" //Ереван. - 1990. - С.77.

37. Кондратов С.О., Козловський В.В., Ульяновський Ф.Е., Маслош В.З. Вплив формальдегіду на швидкість лужного гідролізу капролактаму /кн. "Тези доповідей XVI Української конференції з органічної хімії" //Тернопіль. - 1992.

Кондратов С. А. Реакции нуклеофильного замещения в ароматических карбоновых кислотах и производных мочевины.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1996.

Вид диссертации - рукопись.

В результате изучения закономерностей взаимодействия ароматических аминов с ароматическими карбоновыми кислотами и полиметиленамочевинной разработаны научные и практические основы каталитических процессов прямого ацилирования ароматических аминов ароматическими кислотами, синтеза производных полиметиленамочевины и их использования в качестве термостабилизаторов поливинилхлорида.

Kondratov S.O. Nucleophilic substitution reactions in aromatic carboxylic acids and urea derivatives

Thesis of dissert...Chem. Sci. Dr. State University "Lviv Polytechnika", Lviv, 1996 year.

As the result of investigations of the reactions of aromatic amines with aromatic acids and polymethylene urea the scientific and practical basis of the catalytic process of direct acylation of aromatic amines, the synthesis of derivatives of polymethylene urea and its application to the thermostabilization of PVC were worked up.

Ключові слова: нуклеофільне заміщення, оксигрупа, ароматичні кислоти, ароматичні аміни, поліметиленамочевина, кінетика, каталіз, механізми реакцій, полівинилхлорид, термостабілізація

С. Кондратов

Підп. до друку 17.05.96. Формат 60x84¹/₁₆
Офс. друк. Умовн. друк. арк. 2, 5. Умовн. видав.
арк. 2, 17. Тираж 100 прим. Зам. 01 Безплатно

СП "Інжекол", 349870, м. Рубіжне, пл. Хіміків, 2

АВЗВ 164

УДК 621.372.6.01

ДИРЕКЦІЯ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ БІБЛІОТЕКИ НАУКИ

На правах рукопису

ДИПЛОМ НА ПРАВО АКАДЕМІКА

РОЗРОБКА ТА ВИТОВАРЯВАННЯ
РЕЗУЛЬТАТІВ НАУКОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
ДИПЛОМА МАРГАНЦЕВІ ФІРОС ПЛАВІВ
У ПОВ'ЯЗАНІ З НИМ СУДОВІ РОЗКРИВАЛЬНИХ
ЕЛЕКТРОНІВ

Сторінка № 1602 -- збіжжівні об'єкти матеріалів

АКАДЕМІКА

Директор Національного центру
наук та технологій

Дипломна робота
1999

436601

