

Таким чином, в роботі показано, що використання ТАМ як ініціатора полімеризації дозволяє здійснювати контрольований методом п'єзокварцевого зважування синтез тонких плівок поліакрилової кислоти з акрилової кислоти (з газової фази). Встановлено, що синтезована плівка поліакрилової кислоти оборотно зв'язує пари води та амоніаку.

РЕЗЮМЕ. Показано, что использование триацетилацетоната марганца (III) как инициатора полимеризации позволяет осуществлять контролируемый методом пьезокварцевого взвешивания синтез из газовой фазы тонких пленок полиакриловой кислоты из акриловой кислоты. Установлено, что синтезированная пленка полиакриловой кислоты обратимо связывает пары воды и аммиака.

SUMMARY. Manganese (III) tris-acetylacetonate application as polymerization initiator is shown to allow the piezoquartz weighting controlled synthesis of thin polyacrylic acid films from gaseous acrylic acid. The resulting polyacrylic acid film is found to bind reversibly the vapours of water and ammonia.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

УДК 541.547.54

Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець

МАТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ АЛКІЛЮВАННЯ НАТРІЙ КАРБОНАТУ

Проведено математичний аналіз можливих шляхів перебігу процесу алкілювання натрій карбонату в дипольних апротонних розчинниках. Змодельовано кінетику процесу для найбільш вірогідних випадків.

Створення систем з підвищеною нуклеофільністю, які б характеризувались високою специфічністю та вибірковістю, є одним з напрямків інтенсивного розвитку органічної та біоорганічної хімії [1, 2]. На наш погляд, досить цікавим є вивчення реакційної здатності низькорекційних субстратів у дипольних негідроксильних розчинниках, які проявляють ряд цінних властивостей, включаючи зниження сольватації аніонних нуклеофілів і, як наслідок, збільшення їх реакційної здатності [3].

До типових реакцій нуклеофільного заміщення відноситься алкілювання карбонатів металів [4]. При цьому для калій карбонату використання диметилформаміду (ДМФА) як розчинника за-

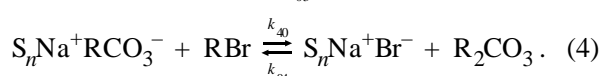
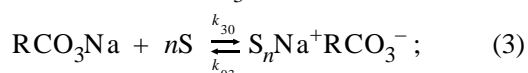
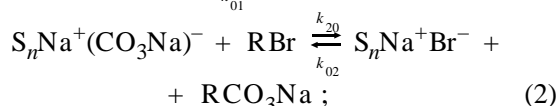
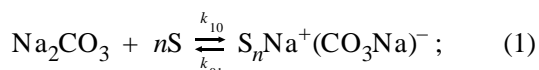
1. *Ballantine D.S., White R.M., Martin S.J. et al.* Acoustic wave sensors: theory, design, and physicochemical application; -San Diego: Academ. Press Inc., 1997.
2. *Zhou R., Haimbodi M., Everhart D., Josse F.* // Sens. Actuators B. -1996. **35-36**. -P. 176—182.
3. *Коренман Я.И., Кучменко Т.А.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2002. -**XLVI**, № 4. -С. 34—42.
4. *Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Пушкарева Л.И.* // Журн. прикл. химии. -1976. -**49**, вып.4. -С. 934.
5. *Бухтияров В.К., Кресс Е.Е., Бударин Л.И.* // β-Дикетонаты металлов / Под ред. Л.И. Мартыненко. Сб. научн. тр. -Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1990. -С. 70—83.
6. *А.с. СССР №1129907.* -Бюл. изобрет., 1983. -№ 7.
7. *Пат. UA 44575A (Україна).* -Бюл. изобрет., 2002. -№ 2.
8. *Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бондаренко С.Г. и др.* // Журн. прикл. химии. -1982. -**55**, № 8. -С. 1826—1831.
9. *Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Шибалович В.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1980. -**17**, № 6. -С. 449—553.
10. *Николаев А.Ф., Бондаренко С.Г., Белгородская К.В. и др.* // Журн. прикл. химии. -1983. -**55**, № 3. -С. 686—689.

Надійшла 28.08.2006

© Б.В. Скіп, А.Ф. Чобан, О.С. Лявинець, 2007

15 хв), а граничні ступені перетворення алкілгалогенідів дуже низькі (1—2 %) [5].

Щоб розібратися в особливостях даного процесу, ми провели математичне моделювання. Для цього була використана запропонована у роботі [5] схема процесу, яка включає такі стадії:



На основі цієї схеми складено диференціальні рівняння, які описують кінетику зазначених перетворень для кожного компонента:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_{10}C_1(C_3)^n + k_{01}C_2; \quad (5)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{10}C_1(C_3)^n - k_{01}C_2 - k_{20}C_2C_4 + k_{02}C_5C_6; \quad (6)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = -nk_{10}C_1(C_3)^n + nk_{01}C_2 - nk_{30}(C_3)^n C_6 + nk_{03}C_7; \quad (7)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = -k_{20}C_2C_4 + k_{02}C_5C_6 - k_{40}C_4C_7 + k_{04}C_5C_8; \quad (8)$$

$$\frac{dC_5}{dt} = k_{20}C_2C_4 - k_{02}C_5C_6 + k_{40}C_4C_7 - k_{04}C_5C_8; \quad (9)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = k_{20}C_2C_4 - k_{02}C_5C_6 + k_{03}C_7 - k_{30}(C_3)^n C_6; \quad (10)$$

$$\frac{dC_7}{dt} = k_{30}(C_3)^n C_6 - k_{03}C_7 - k_{40}C_4C_7 + k_{04}C_5C_8; \quad (11)$$

$$\frac{dC_8}{dt} = k_{40}C_4C_7 - k_{04}C_5C_8, \quad (12)$$

де C_1 — концентрація Na_2CO_3 у розчині; C_2 — сольватованого Na_2CO_3 ($\text{S}_n\text{Na}^+(\text{CO}_3\text{Na})^-$); C_3 — ДМСО (S); C_4 — концентрація алкілброміду; C_5 — сольватованого натрій броміду ($\text{S}_n\text{Na}^+\text{Br}^-$); C_6 — моноалкілкарбонату натрію (RCO_3Na); C_7 — проміжного продукту ($\text{S}_n\text{Na}^+\text{RCO}_3^-$); C_8 — диалкілкарбонату натрію (R_2CO_3).

Як вихідні умови для розробки математичної моделі були прийняті такі положення. Насамперед, концентрацію натрій карбонату в розчині (C_1) прийнято постійною внаслідок його низької розчинності у ДМСО та наявності твердої фази у системі. Швидкість розчинення Na_2CO_3 достатня для забезпечення сталості його концентрації у

розчині. Окрім того, прийнято, що реакції гомогенні, гомофазні й перебігають у розчині. Тверда фаза у процесі алкілювання не приймає участь. Сольвати утворюються у вигляді сполук з сольватним числом n . Найпростіший випадок існування сольватів — у вигляді монотриплатів з $n=1$. Для останнього було виконано декілька варіантів розрахунків.

Результати числового інтегрування системи диференціальних рівнянь (5)—(12) за умови, що рівновага реакції (2) зсунута вправо, ілюструє модельна картина, що зображена на рис. 1, а, якщо рівновага реакції (2) зсунута вліво — на рис. 1, б, поблизу рівноваги — на рис. 1, в. Як видно з рис. 1, а, концентрація ДАК упродовж перших 15 хв зростає, а потім зменшується за рахунок витрати на утворення сольватованого моноалкілкарбонату (МАК) з ДАК, при цьому перший накопичується в розчині. Згідно з кінетичними кривими, значна частина алкілброміду витрачається (крива 4). На це також вказує крива накопичення сольватованого броміду натрію (крива 5).

Натомість зі збільшенням константи швидкості зворотної реакції (2) концентрації МАК і сольватованого МАК швидко зростають (рис. 1, а–в), водночас максимум концентрації ДАК стає різкіше вираженим та вищим. Після цього починається зменшення максимальної концентрації ДАК з одночасним зниженням концентрацій МАК, сольватованого броміду натрію і зменшенням витрати алкілброміду.

Зміна концентрації розчиненого карбонату натрію в діапазоні 10^{-2} — 10^{-5} моль/л приводить до зниження швидкості процесу, але не впливає на вихід продукту та концентрацію вихідних речовин за умови, що рівновага реакції (2) зміщена у бік продуктів реакції. Аналіз розглянутих випадків показує, що згідно із запропонованою схемою для низьких кінцевих виходів діалкілкарбонатів необхідно, щоб $k_{20} \gg k_{02}$.

Для таких умов спочатку вивчено вплив концентрації натрій карбонату на особливості перебігу досліджуваного процесу. Нехай реакції (2) і (4) майже необоротні ($k_{20} \gg k_{02}$, $k_{40} \gg k_{04}$). Оскільки збільшити концентрацію натрій карбонату неможливо внаслідок обмеженої його розчинності у суміші розчинників, то зсув рівноваги реакцій (1) та (3) вправо теоретично можливий тільки за рахунок збільшення концентрації ДМСО і (або) алкілброміду чи відводу з реакційного середовища продуктів реакції, що практично складно реалізувати. Як показують результати розрахунку, зміна концентрації розчиненого карбонату

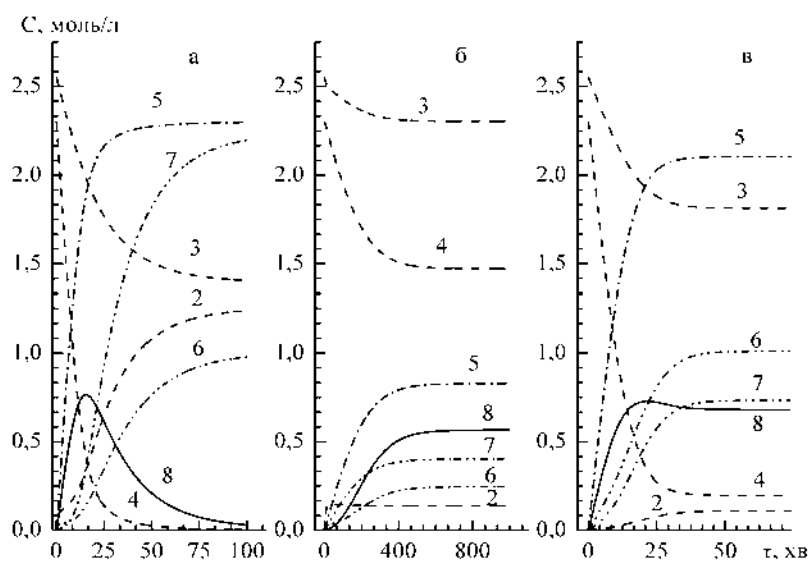


Рис. 1. Динаміка компонентів реакційної суміші. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 у розчині – $1.5 \cdot 10^{-3}$; ДМСО – 10.2; алкілбромід – 2.3; $n=1$. Константи рівноваги: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=10^3$ (а); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=10^3$ (б); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10$; $k_{20}/k_{02}=1$ (в). Номера у підписах до кривих відповідають індексам концентрацій у рівняннях (5)–(12). Масштаб кривих: а – збільшено: 2 – у 15, 6 – 25 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б – збільшено: 6 – у 10^3 , 7 – 25 разів, 3 – зменшено у 4 рази; в – збільшено: 6 – у 10^2 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

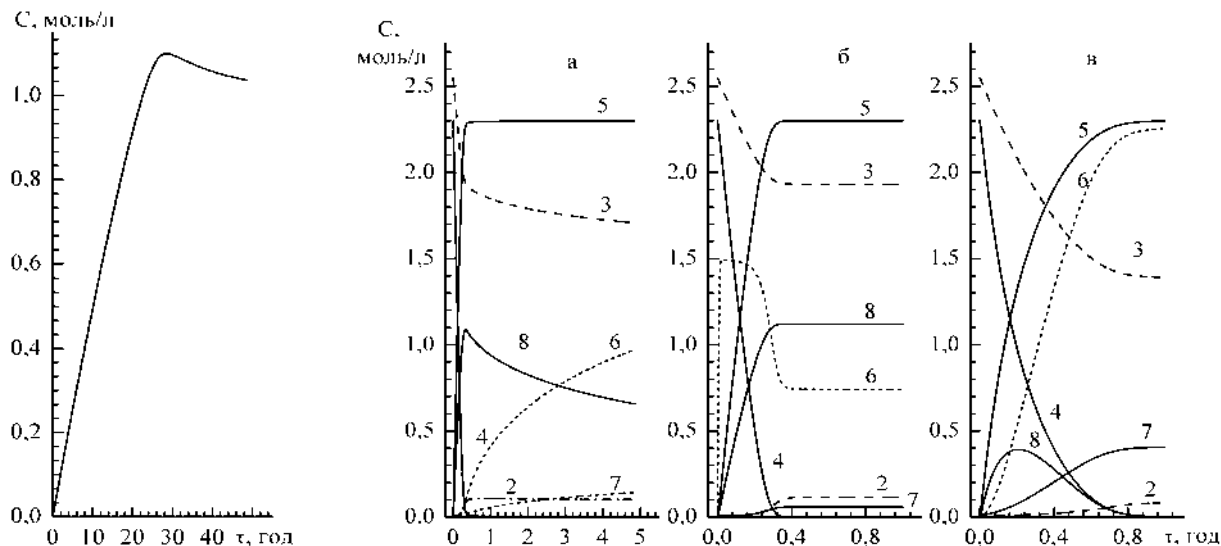


Рис. 2. Модельна кінетична крива накопичення діалкілкарбонату при концентрації Na_2CO_3 $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Умови аналогічні наведеним до рис. 3, а.

Рис. 3. Динаміка реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$; $k_{20}/k_{02}=k_{40}/k_{04}=10^3$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=0$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б); $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=1$; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в). Концентрації, моль/л: ДМСО – 10.0; алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: а – збільшено: б – у 10^2 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б – збільшено: 6 – у 10^3 разів, 3 – зменшено у 4 рази; в – збільшено: 6 – у 10 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

натрію в діапазоні 10^{-2} – 10^{-5} моль/л при рівновазі, зміщеній у бік продуктів реакцій (2) і (4), помітно гальмує процес (рис. 2 та 3, а). Зростання концентрації натрій карбонату в розчині зумовлює появу максимуму на кінетичній кривій ДАК (рис. 3, а) зі збереженням постійної максимальної концентрації та зростанням різниці між постійним піковим значенням концентрації та значенням концентрації після максимуму (рис. 2 та 3, а). Як видно з рис. 3, за таких умов весь алкілбромід прореагував з вивільненням броміду натрію, тоді як кількість ДАК, що утворилась для випадку рис. 3, а, досягнувши максимуму, починає витрачатися на зворотню реакцію (рис. 3, а, в), а в розчині накопичується суміш моноалкілкарбонатів. У випадку, що ілюструє рис. 3, б, концентрація ДАК, досягнувши максимального значення, залишається незмінною. Збільшення константи рівноваги реакції (2) за допомогою константи швидкості k_{02}

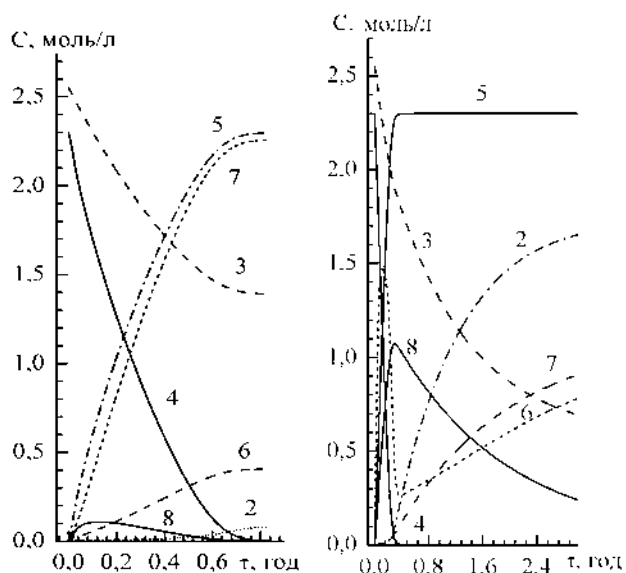


Рис. 4. Динаміка реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=10^3$, $k_{40}/k_{04}=0.1$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10.2, алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: збільшено: 6 – у 10 разів, 3 – зменшено у 4 рази.

Рис. 5. Динаміка реагентів з параметрами: $k_{10}/k_{01}=k_{20}/k_{02}=k_{30}/k_{03}=k_{40}/k_{04}=10^3$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10.2; алкілброміду – 2.3; $n=1$. Масштаб кривих: збільшено: 6 – у 10^3 раз; 3 – зменшено у 4 рази; 2,7 – у 2 рази.

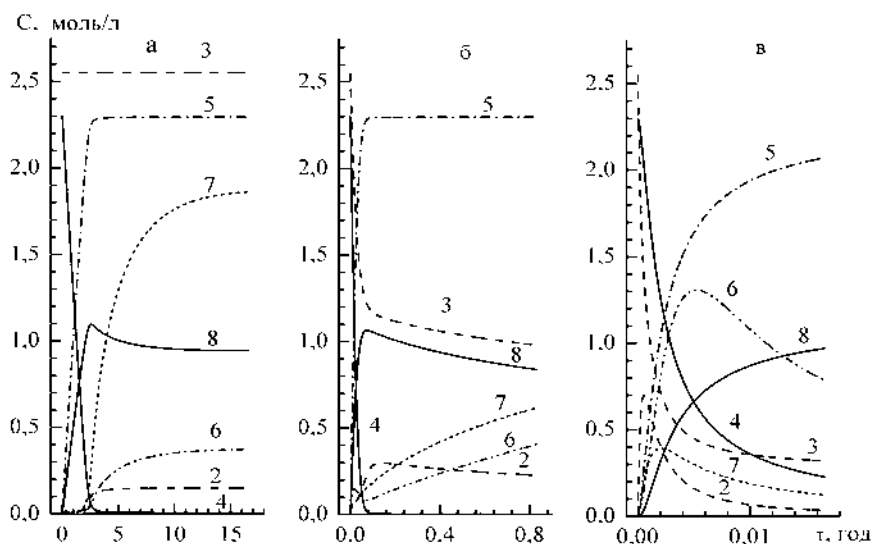


Рис. 6. Вплив сольватного числа на динаміку реагентів при співвідношенні констант швидкостей реакцій: $k_{10}/k_{01}=k_{30}/k_{03}=10$, $k_{20}/k_{02}=k_{40}/k_{04}=10^3$. Концентрації, моль/л: Na_2CO_3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$, ДМСО – 10, алкілброміду – 2.3. $n=0$ (а); $n=2$ (б); $n=4$ (в). Масштаб кривих: а – збільшено: 2,6 – у 10 разів, 7 – у 5 разів, 3 – зменшено у 4 рази; б, в – збільшено: б – у 100, 3 – зменшено у 4 рази.

мало впливає на кінетичні закономірності. Натомість зсув рівноваги реакції (4) вправо (зменшення константи швидкості k_{04}) змінює кінетичну картину як кількісно, так і якісно (рис. 3, а, б). Заслугує уваги випадок, коли рівновага реакції (4) зсунута ліво, оскільки у цьому випадку кінетика нагромадження бромід-іонів найбільше відповідає експериментальним даним роботи [5]. Результати такого розрахунку ілюструє рис. 4. Як видно, у даному випадку майже вся маса продукту зосереджена у вигляді сольватованого МАК (майже кількісно, відносно алкілброміду), а вихід ДАК — мізерний.

Окрім того, заслуговує уваги ситуація зсунутих вправо рівноваг усіх реакцій ($K_f=10^3$) (рис. 5). Аналіз результатів для даного випадку показує, що після накопичення деякої кількості ДАК спостерігається різке зменшення концентрації ДАК за рахунок зворотного перетворення ДАК у сольватований моноалкілкарбонат натрію і збільшення концентрації сольватованого карбонату натрію. Класичний вигляд кінетична крива 8 матиме при значеннях константи рівноваги $k_{40}/k_{04} > 10^6$, тобто при майже незворотній реакції (4).

Оскільки процес сольватації теоретично може протікати і при $n > 2$, було проаналізовано зміну динаміки реагентів при різних значеннях сольватних чисел.

Порівнюючи кінетичні криві рис. 3, а при $n=1$ з аналогічними випадками при $n=0,2,4$ (рис. 6) видно, що вихід ДАК знижується із синхронним зменшенням у часі концентрації ДМСО (що спостерігалось й у роботі [5]) і сольватованого S_nNaBr та зростанням концентрації непрореагованого алкілброміду (рис. 3, а, та 6, а–в). Екстремальними є залежності динаміки МАК та сольватованого МАК від сольватного числа. Максимум концентрацій сольватованого МАК та мінімум МАК спостерігаються при $n=2$.

Отже, мала кількість S_nNaBr у реакційній суміші, яка експериментально зафіксована [5], свідчить про високу ймовірність великих сольватних чисел або ж наявність більш складних процесів, ніж

запропоновано рівняннями (1)–(4). Аналогічне припущення було висунуте в роботі [5]. Непрямим доказом на користь припущення про високі сольватні числа повинна бути залежність кінетики, особливою якої повинна бути висока чутливість до зміни концентрації ДМСО (сольванта) як кількісно, так і якісно. Перевірка зазначеного припущення на кінетичній моделі процесу показала, що для умов рис. 3, *a–в* зростання концентрації ДМСО сприяє прискоренню усіх реакцій (рис. 6). Якісних змін характеру кінетичних кривих моделювання процесу для сольватних чисел $n = 0–4$ не виявлено.

Щодо модельного аналізу динаміки процесу алкілювання натрій карбонату за схемою, запропонованою у роботі [5], слід зауважити, що найбільш близькими до експериментальних даних, наведених у згаданій роботі, є випадки, якісно аналогічні представленим на рис. 4 і 6 з високими сольватними числами. Найімовірніше, у диполярному негідроксильному розчиннику ДМСО процес алкілювання натрій карбонату зупиняється на стадії утворення моноал-

кілкарбонату. Проте за накопиченням даного продукту аналітичний контроль не проводився.

РЕЗЮМЕ. Проведен математический анализ возможных путей протекания процесса алкилирования натрий карбоната в диполярных апротонных растворителях. Смоделирована кинетика процесса для наиболее достоверных случаев.

SUMMARY. Mathematical analysis of possible ways of sodium carbonate alkylation processes in dipolar aprotic solvents are carried out. The kinetic of process are modeled for the most credible cases.

1. Попов А.Ф., Савелова В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -**35**, № 1. -С. 1—16.
2. Schulz P.G. // Science. -1988. -**240**, № 4851. -P. 426—433.
3. Паркер А.Дж. // Усп. химии. -1963. -**32**, № 10. -С. 1270—1295.
4. Fukui K., Yoneda S., Takayama U., Kitano H. // Chem. Abstr. -1963. -**58**. -P. 2366.
5. Слипченко Е.К., Чобан А.Ф., Лявинец А.С., Червинский К.А. // Журн. общ. химии. -2006. -**76**, вып. 1. -С. 60—63.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 20.04.2006

УДК 542.924-546.215:546.3-386

Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕМИКАРБАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАЛЕРАТОВ И БЕНЗОАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исследована каталитическая активность семикарбазидных комплексов валератов и бензоатов марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) в разложении пероксида водорода. Определено влияние на каталитическую активность комплексов природы металла-комплексобразователя и ацидолиганда и строения координационного полиэдра.

Изучение реакции разложения пероксида водорода в присутствии комплексных ионов, содержащих 3d-металлы в качестве комплексобразователей, представляет как практический, так и теоретический интерес. Разложение гидропероксидных групп может быть причиной стабилизирующего действия комплексов в полимерах [1, 2], дезактивация пероксидных соединений в живых организмах может быть эффективной терапевтической процедурой [3, 4]. Ранее [5—7] нами была изучена каталитическая активность в разложении пероксида водорода ряда комплексов с тиосемикарбазидом. Установлено, что каталитическая ак-

тивность тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов зависит от природы металла-комплексобразователя и аниона, а для практически не растворимых в воде и обладающих полупроводниковыми свойствами гексацианоферрат (II)-тиосемикарбазидных комплексов 3d-металлов наблюдается симбатное изменение каталитической активности и электропроводности в твердом виде. Представляет интерес исследование каталитической активности комплексов и с кислородным аналогом тиосемикарбазидом — семикарбазидом (L).

Цель настоящей работы — исследование каталитических свойств семикарбазидных комплек-

© Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, 2007