

РЕЗЮМЕ. Виявлено, що величина питомої електропровідності оксигідратних адсорбентів $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ і $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, де М — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), після насичення іонами Cu(II), Cd(II), Pb(II) з розчинів різної концентрації знаходиться в межах $0.02\text{—}0.1\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Знайдено, що енерговитрати на електродеіонізаційне вилучення іонів Cu(II) з 0.005 М розчину $CuCl_2$ з використанням подвійних оксигідратів в якості іонообмінного транспортного середовища становлять від 7 до 20 Вт·год. При порівнянні величин рухливості адсорбованих іонів, розрахованих з електроміграційного потоку, питомої електропровідності оксигідратів і часу напівобміну знайдено, що величина рухливості залежить від рН і концентрації розчину.

SUMMARY. It was found that the values the electrical conductivity of (hydr)oxides $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al_xM_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (M — Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV)) after adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) from solutions of different concentrations are in the range $0.02\text{—}0.1\text{ Sm}\cdot\text{m}^{-1}$. It was found that (hydr)oxides are very efficient materials for water treatment processes. The energy consumptions for removal of 1 g of copper by electrodeionization process are from 7 to 20 Wt·h with using double (hydr)oxides as the ion trans-

port media. It was found in comparison with values of mobility of adsorbed ions, calculated from the electromigration data, from electrical conductivity of oxides and half-exchange time that the mobility depends on pH and concentration of the solution.

1. Gleiter H. // Nanostructured Materials. -1995. -**6**, -P. 3—14.
2. Gleiter H. // Acta Materialia. -2000. -**48**, № 1. -P. 1—29.
3. Rigney M.P., Funkenbusch E.F., Carr P.W // J. Chromatogr. A. -1990. -**499**. -P. 291—304.
4. Vasilyuk S.L., Maltseva T.V., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -**162**. -P. 249—254.
5. Мальцева Т.В., Куделко Е.О., Яценко Т.В., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 28—33.
6. Куделко Е.О., Пальчик А.В., Мальцева Т.В. // Там же. -2006. -**72**, № 1. -С. 67—69.
7. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Mc. Graw Hill Book Company, 1962.
8. Spoor P. Removal of nickel ions from galvanic wastewater streams using a hybrid ion exchange electro dialysis system. -Eindhoven: Technische Universiteit, 2002.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.11.2010

УДК 547:541.127:541.128

И.В. Садовая

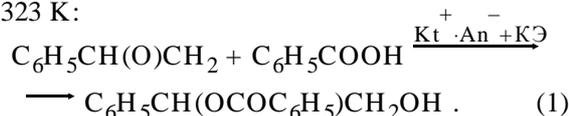
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Изучены каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие добавок краун-эфира (дибензо-18-краун-6) в модельной реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле при 323 К. Обнаружено, что в реакционной системе иодиды лития, калия и тетраэтиламмония быстро превращаются в соответствующие бензоаты, которые являются катализаторами процесса раскрытия оксиранового цикла. Обсужден механизм катализа.

Галогениды и карбоксилаты тетраалкиламмония $R_4N^+ \cdot An^-$ ускоряют раскрытие оксиранового цикла протонодонорными реагентами (карбоновые кислоты [1—3], фенолы [4—6], бензанилиды [7], аренсульфонамиды [8]). Каталитическая активность указанных солей может быть увеличена с помощью краун-эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. С целью выявления эффективных катализаторов процесса раскрытия оксиранового цикла в

настоящей работе исследованы каталитические эффекты солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — иодидов лития, калия и тетраэтиламмония, а также бензоата калия в присутствии и отсутствие краун-эфира дибензо-18-краун-6 (КЭ) в модельной реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (НА) в ацетонитриле при 323 К:



© И.В. Садовая, 2011

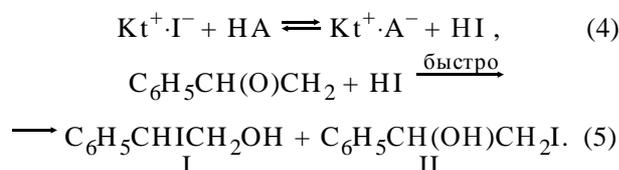
Как и в случае ранее изученных некатали- тических реакций арилоксиранов с бензойными ки- слотами [9, 10], продуктом реакции (1) является 2-фенилкарбоксилато-2-фенилэтанол. Для измере- ния скорости процесса использовали методику [9], основанную на рН-метрическом титровании вод- ным раствором NaOH не вступившей в реакцию кислоты. В кинетических опытах начальные кон- центрации фенилоксирана превышали таковые бензойной кислоты в десять и более раз ($[S]_0 \gg [HA]_0 = 0.04\text{—}0.2$ моль/л), в свою очередь $[HA]_0 \gg [Kt^+ \cdot An^-]_0 \approx [KЭ]_0 = 0.001\text{—}0.01$ моль/л. В этих кон- центрационных условиях выполняется первый порядок как по оксирану, так и по соли, и нуле- вой по кислоте, так что при постоянной концен- трации соли m , моль/л кинетика процесса описы- вается уравнением:

$$-d[HA]/dt = k_0 = k_1[S]_0. \quad (2)$$

Константы скорости нулевого порядка k_0 , моль·л⁻¹·с⁻¹ находили из линейных зависимостей текущей концентрации кислоты [HA] от времени t ($r \geq 0.997$):

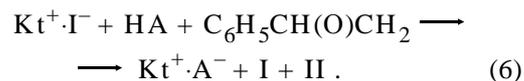
$$[HA] = [HA]_{\text{экт}} - k_0 t. \quad (3)$$

Погрешность определения k_0 не превышала 5 %. Во всех опытах с бензоатом калия, также как и с ранее изученным бензоатом тетраэтиламмония [11], свободный член $[HA]_{\text{экт}}$ в уравнении (3) совпадал с начальной концентрацией кислоты ($[HA]_{\text{экт}} = [HA]_0$), в то время как в случае иодидов лития, ка- лия и тетраэтиламмония с добавками КЭ и в его от- сутствие он был меньше $[HA]_0$ на величину, рав- ную концентрации соли m , моль/л, то есть $[HA]_{\text{экт}} = [HA]_0 - m$. Последнее связано с образованием в реакционной среде бензоатов лития, калия или тет- раэтиламмония ($Kt^+ \cdot C_6H_5COO^-$), которые, как бу- дет показано ниже, являются истинными катали- заторами процесса.



Равновесие (4) значительно смещено влево, поскольку $pK_a^{HA} \gg pK_a^{HI}$, однако из-за высокой реакционной способности галогеноводородов по отношению к α -оксиям [12], а также благодаря большему избытку фенилоксирана происходит бы- строе, по сравнению со скоростью основной реак-

ции (1), взаимодействие последнего с HI (схема (5)), что обеспечивает практически полное превра- щение используемых иодидов лития, калия или тетраэтиламмония в соответствующие бензоаты согласно суммарному уравнению:



Превращение исходной соли $Kt^+ \cdot I^-$ в соответ- ствующий бензоат $Kt^+ \cdot A^-$ контролировали по убыли концентрации I^- в реакционной системе с течением времени. Концентрацию в реакционной системе I^- определяли по методике [11]. Результа- ты контрольных опытов, представленные в табл. 1, показывают, что концентрация иодид-аниона уме- ньшается до нуля на начальном этапе реакции (1) при конверсии HA, не превышающей 5—10 %. Причем отсутствие I^- в реакционной системе на- блюдается до 70 % конверсии HA. На основании этих данных можно заключить, что присутствующ- ие в реакционной системе иодиды щелочных металлов и тетраэтиламмония ($Kt^+ \cdot I^-$) быстро пре- вращаются в соответствующие бензоаты, концен- трация которых сохраняется постоянной и равной исходной концентрации $Kt^+ \cdot I^-$ до глубокой кон- версии HA. На заключительном этапе процесса концентрация иодид-аниона постепенно увели- чивается (табл. 1).

Исходя из уравнения (2) наблюдаемые кон- станты скорости первого порядка k_1 , с⁻¹ определя-

Т а б л и ц а 1

Зависимость концентрации I^- от времени в реакции фе- нилоксирана (S) с бензойной кислотой (HA) в ацетонит- риле при 323 К в присутствии KI + КЭ ($[S]_0 = 0.820$, $[HA]_0 = 0.0633$, $[KI]_0 = [KЭ]_0 = 0.00677$ моль/л)

τ , мин	$[I^-] \cdot 10^3$, моль/л	Убыль, %	
		$[I^-]$	$[HA]$
3	4.59	32.1	—
5	3.70	45.3	—
10	2.17	67.9	—
30	0.510	92.4	—
60	0	100	—
120	0	100	10.7
240	0	100	13.4
1270	0	100	39.5
2880	0.510	92.4	72.3

Т а б л и ц а 2

Значения констант скорости k_2 (л/моль·с) для реакции фенилоксирана (S) с бензойной кислотой (НА) в ацетонитриле при 323 К в присутствии и без КЭ с иодидами и бензоатами щелочных металлов и тетраэтиламмония

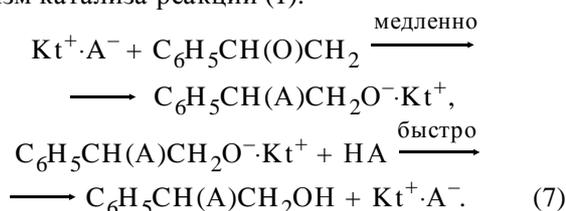
Номер реакции	Реакционная смесь	Действующий нуклеофил	$k_2 \cdot 10^5$
1	S + НА + KI + КЭ	C ₆ H ₅ COOK + КЭ	4.9 ± 0.1
2	S + KI + КЭ	KI + КЭ	Нет реакции
3	S + НА + KI	C ₆ H ₅ COOK	0.53 ± 0.01
4	S + KI	KI	0.038 ± 0.002
5	S + НА + C ₆ H ₅ COOK + КЭ	C ₆ H ₅ COOK + КЭ	3.1 ± 0.1
6	S + НА + LiI + КЭ	C ₆ H ₅ COOLi + КЭ	1.2 ± 0.1
7	S + НА + LiI	C ₆ H ₅ COOLi	2.8 ± 0.1
8	S + НА + Et ₄ NI + КЭ	C ₆ H ₅ COONEt ₄ + КЭ	4.4 ± 0.3
9	S + НА + C ₆ H ₅ COONEt ₄	C ₆ H ₅ COONEt ₄	3.2 ± 0.1 [11]
10	S + НА + Et ₄ NI	C ₆ H ₅ COONEt ₄	4.5 ± 0.2 [11]
11	S + Et ₄ NI	Et ₄ NI	0.125 ± 0.002
12	S + Et ₄ NI + КЭ	Et ₄ NI + КЭ	Нет реакции

ли из соотношения $k_1 = k_0/[S]_0$. Между величинами k_1 и m выполняются линейные зависимости $k_1 = k_2 \cdot m$ ($r \geq 0.994$), экстраполируемые в ноль. Это свидетельствует, во-первых, о выполнении первого порядка по соли, и, во-вторых, о незначительном вкладе побочных реакций, например, некаталитической, в суммарную скорость процесса. Угловые коэффициенты этих зависимостей соответствуют константам скорости второго порядка k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹ каталитического процесса.

В табл. 2 приведены константы скорости k_2 реакций оксиранового субстрата с бензойной кислотой в присутствии солей как с добавками, так и без добавок КЭ, а также значения k_2 для различных вариантов реакций фенилоксирана с иодидами калия и тетраэтиламмония в отсутствие бензойной кислоты. Данные табл. 2 показывают, что в реакционной системе фенилоксиран (значительный избыток)—бензойная кислота—соль $Kt^+ \cdot A^-$ + дибензо-18-краун-6 скорость процесса оказалась мало чувствительной к смене катионной (кроме Li⁺) и анионной компоненты соли. Это указывает на участие в лимитирующей стадии сравниваемых реакций одного и того же нуклеофильного реагента — бензоат-аниона (см. табл. 2) в комплексе с дибензо-18-краун-6. Тот факт, что в случае реакций 8 и 10 с участием тетраэтиламмонийиодида константы скорости k_2 одинаковые, указывает на отсут-

ствие влияния на скорость реакции добавок КЭ, размер полости которого (0.26—0.32 нм [13]) больше соответствует размеру K⁺ (ионный радиус $r = 0.133$ нм [2]), чем Et₄N⁺ ($r = 0.40$ нм [2]). Следует также отметить, что для реакции 6 с участием катиона лития ($r = 0.068$ нм [14]) скорость падает в 4 раза по сравнению с реакцией 1 и в 2 раза по сравнению с реакцией 7, что, по-видимому, также обусловлено несоответствием размеров полости КЭ и Li⁺. В то время как в случае реакции 1 с участием катиона калия скорость увеличивается почти на порядок (ср. реакции 1 и 3). Эти данные свидетельствуют об ускоряющем влиянии КЭ на скорость реакции (1) с участием KI, размер катиона которого соответствует полости КЭ.

На основании полученных результатов предложен следующий механизм катализа реакции (1):



Согласно схеме (7) катализ реакции (1) осуществляется бензоатами щелочных металлов и тетраэтиламмония $Kt^+ \cdot A^-$ ($Kt^+ = K^+, Li^+, Et_4N^+$; $A^- = C_6H_5COO^-$), которые в ацетонитриле, вероятнее всего, имеют строение ионной пары. Они либо непосредственно вводились в реакционную среду, либо, как было показано выше, быстро образовывались по уравнению (4) при использовании иодида калия, лития и тетраэтиламмония как с добавками КЭ, так и в отсутствие КЭ. Этот механизм согласуется с нулевым порядком по кислотному реагенту, поскольку сначала в медленной стадии бензоат-анион атакует α-углеродный атом оксиранового цикла, и лишь затем в быстрой стадии кислотный реагент НА взаимодействует с алкоголятом с образованием продукта реакции (1) — 2-фенилкарбоксилато-2-фенилэтанола и регенерацией катализатора — бензоата лития, калия или тетраэтиламмония.

Таким образом, в настоящей работе установ-

лено, что в реакционной системе фенилоксиран—бензойная кислота—соль $Kt^+ \cdot An^-$ в присутствии и отсутствие добавок КЭ иодида лития, калия и тетраэтиламмония быстро превращаются в соответствующие бензоаты, которые являются катализаторами процесса раскрытия оксиранового цикла. Показано, что добавки КЭ увеличивают скорость реакции (1) с участием KI. В случае остальных солей ускоряющий эффект КЭ не обнаружен.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичні ефекти солей ($Kt^+ \cdot An^-$) — йодидів літію, калію і тетраетиламонію, а також бензоату калію у присутності і відсутності добавок краун-етеру — дибензо-18-краун-6 у модельній реакції фенілоксирану з бензойною кислотою в ацетонітрилі при 323 К. Виявлено, що у реакційній системі йодиди літію, калію і тетраетиламонію швидко перетворюються у відповідні бензоати, які є каталізаторами процесу розкриття оксиранового циклу. Обговорено механізм каталізу.

SUMMARY. The catalytic effects of salts ($Kt^+ \cdot An^-$) such as lithium, potassium, and tetraethylammonium iodides and benzoate potassium in the presence and absence of crown ether — dibenzo-18-crown-6 in the model reaction of phenyloxirane with benzoic acid in acetonitrile at 323 K have been studied. It was found, that in a reactive system lithium, potassium, and tetraethylammonium iodides converted rapidly into benzoates, which are the catalysts of oxirane ring opening. The mechanism of the catalysis is discussed.

Донецкий национальный университет

Поступила 22.06.2010

1. Швед Е.Н., Усачев В.В., Козорезова Е.И. // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 12. -С. 113—117.
2. Гуськов А.К., Сушен Юй, Макаров М.Г. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 6. -С. 873—877.
3. Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А. // Там же. -1982. -**23**, № 4. -С. 841—846.
4. Беспалько Ю.Н., Швед Е.Н., Чепурная Т.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 2. -С. 120—124.
5. Кобзев С.П., Романцевич А.М., Симонов М.А., Опейда И.А. // Кинетика и катализ. -1995. -**36**, № 2. -С. 219—224.
6. Меджитов Д.Р., Шоде Л.Г., Цейтлин Г.М. // Там же. -1996. -**37**, № 3. -С. 416—420.
7. Клебанов М.С., Карат Л.Д., Стрельцов В.И. и др. // Там же. -1991. -**32**, № 1. -С. 50—54.
8. Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Карпов О.Н. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, вып. 12. -С. 2459—2463.
9. Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
10. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
11. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 9. -С. 42—46.
12. Kakiuchi H., Iijima T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1973. -**46**, № 5. -P. 1568—1569.
13. Грагеров И.П. Краун-соединения в органическом синтезе. -Киев: Наук. думка, 1994.
14. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.