

of compounds Taft (pK_{HB}), Koppel-Palm (B), Gutmann (DN). Looked a probable mechanism of influence of nature of solvent on the process of formation of semicarbazide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984. - 264 с.
2. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. - 360 с.
3. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. - 258 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. - 222 с.
5. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплодами их смешения с хлороформом // Укр. хим. ж. - 1980. - Т.46. - № 1. - С. 83-88.
6. Копель И. А., Паю Н. И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. - 1974. - Т. 11. - Вып. 2. - С. 121-138.
7. Reichardt D. C. // Angew. Chem. - 1965. - Bd 77. - N 1. - S. 30.
8. Копель И. А., Пальм В.А. Общее уравнение для учета сольватационных эффектов // Реакц. способн. орган. соедин. - 1971. - Т. 8. - Вып. 1. - С. 291-295.
9. Taft R.W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshys W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. 5. Linear free energy relationships with OH reference acids // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - V. 91. - N 17. - P. 4801-4808.
10. Joris L., Mitsky J., Taft R.W. The effects of polar aprotic solvents of linear free-energy relationships in hydrogen-bonded complex formation // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - V. 94. - N 10. - P. 3438-3442.
11. Панченко Б.В., Олейник Н.М., Садовский Ю.С., Дадали В.А., Литвиненко Л.М. О зависимостях между константами образования комплексов с водородной связью. I. Реакц. способн. орган. соедин. - 1980. - Т. 17. - Вып. 1. - С. 68-89.
12. Gutmann V., Wychera E. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1933. - V. 2. - P. 257.
13. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press, 1972. - P. 203-280.
14. Макитра Р.Г., Пириг Я.М., Сендега Р.В., Туркевич О.Е. Кореляція між параметром електронодонорності (основності) розчинників та їх донорною силою // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. - 1976. - № 11. - С. 998-1001.
15. Янчук Н.И. Количественные закономерности реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с пикрилхлоридом в растворителях различной природы // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 12. - С. 1987-1993.
16. Греков А.П., Шандрук М.И., Янчук Н.И. Влияние растворителей на скорость и механизм реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом // Доклады АН СССР. - 1974. - Т. 214. - № 5. - С. 1077-1080.
17. Литвиненко Л. М., Савелова В.А. // Журн. общ. химии. - 1968. - Т. 38. - Вып. 4. - С. 747.
18. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в различных растворителях // Журн. общ. химии. - 1995. - Т. 65. - Вып. 2. - С. 244-250.
19. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424-2432.
20. Шандрук М.И., Янчук М.И., Греков А.П. α -Эффект в реакциях фосфорорганических сполук гидразину з деякими електрофільними реагентами // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. - 1974. - № 4. - С. 349-352.
21. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
22. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбозидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
23. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
24. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Мир, 1958. - 520 с.
25. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194-2198.
26. Kreutzkamp N., Schindler H. // Arch. Pharm. - 1960. - Bd 293. - N 3. - S. 296-305.

Поступило до Редакції 12.04.2005 р.

М.І. Янчук, І.М.Панцирна, О.Б.Скакун

УДК 547.234.1: 547.241:541.127

α -ЕФЕКТ В РЕАКЦІЯХ ГІДРАЗИДІВ О,О-ДІАРИЛТІОФOSФОРНИХ КИСЛОТ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ

Встановлено, що похідні гідразину в реакціях з карбонільними електрофільними реагентами проявляють підвищену реакційну здатність, так званий α -ефект [1,2]. Відомо також, що дані реакції протікають з утворенням циклічних перехідних станів, а, відповідно, прояв α -ефекту і його величина обумовлені механізмом реакцій [1-3].

В зв'язку з цим становить інтерес кількісно оцінити величини α -ефекту в реакціях гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом, для яких характерним є утворення в перехідному стані п'ятичленного циклічного комплексу [4].

Едвардс і Пірсон [5] показали, що реакційна здатність нуклеофільних реагентів обумовлена декількома факторами: основністю, поляризованістю і наявністю однієї або декількох неподілених пар електронів на атомі, суміжному з нуклеофільним центром.

Експериментальні дані про вплив замісників різної електронної природи в ядрах на реакційну здатність гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом свідчать про те, що активність фосфоровмісних гідразидів змінюється пропорційно їх основності (див. таблицю). Рівняння Бренстеда для реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом має вигляд (1):

$$\lg k = (-19.5 \pm 2.0) + (5.91 \pm 0.73) pK_{BH^+};$$

$$n = 7, r = 0.961, s = 0.116. \quad (1)$$

Таблиця

Кількісна оцінка α -ефекту реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот [(RC₆H₄O)(R'C₆H₄O)PSNHNH₂] з фенілізотіоціанатом в бензолі при 25°C

R	R'	pK _{BH⁺} [3,5]	k · 10 ⁴ , л/(моль · с)	α -Ефект
п-CH ₃	п-CH ₃	2.76	3.90 ± 0.24	634
п-CH ₃	H	2.74	2.39 ± 0.17	410
м-CH ₃	м-CH ₃	2.73	2.48 ± 0.19	437
H	H	2.70	0.958 ± 0.029	183
H	п-Cl	2.68	0.920 ± 0.025	185
п-Cl	п-Cl	2.63	0.465 ± 0.014	107
м-Cl	м-Cl	2.58	0.372 ± 0.011	98.2
Анілін		4.19	0.0301 ± 0.0016	

Отже, зміна реакційної здатності вивчених гідразидів пов'язана із зміною їх основності. Тому слід було б чекати наступний порядок зміни реакційної здатності нуклеофільних реагентів: анілін > гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот. Однак, як видно із таблиці, більш активними нуклеофілами порівняно з аніліном в реакціях з фенілізотіоціанатом є менш основні фосфорорганічні похідні гідразину. Таким чином, аномальну реакційну здатність гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот не можна пояснити лише впливом основності, необхідно також враховувати і інші фактори.

Раніше було встановлено, що вплив поляризованості в досліджених реакціях незначний [3]. Очевидно, підвищена реакційна здатність гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот є наслідком впливу суміжного з нуклеофільним центром атома нітрогену з неподіленою парою електронів, так званого α -ефекту. α -Ефект проявляється як позитивне відхилення точки α -нуклеофілу від бренстедівської прямої для сполук із звичайною реакційною здатністю [6]. Кількісно α -ефект визначали як відношення константи швидкості гідразиду до константи швидкості первинного ароматичного аміну однакової основності [3]. В таблиці подані результати кількісної оцінки α -ефекту гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом з використанням у ряді випадків констант швидкості, розрахованих за рівнянням Бренстеда для реакцій ароматичних амінів з фенілізотіоціанатом [рівняння(2)] [3]:

$$\lg k = -9.44 + 1.17 pK_{BH^+};$$

$$r = 0.997, s = 0.088. \quad (2)$$

Результати, представлені в таблиці, свідчать про те, що електронодонорні замісники в ароматичних ядрах гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти в реакціях з фенілізотіоціанатом підвищують α -ефект, а електроноакцепторні – понижають його. Величини α -ефекту реакцій з фенілізотіоціанатом змінюються симпатно основності гідразидів, дана залежність виражається рівнянням (3):

$$\alpha\text{-Ефект} = (-7059 \pm 1879) + (2735 \pm 699) pK_{\text{BH}^+};$$

$$n = 7, r = 0.868, s = 110. \quad (3)$$

Кількісно вплив замісників на величину α -ефекту у вивчених реакціях описується рівнянням (4) з використанням констант σ^Φ :

$$\alpha\text{-Ефект} = (242 \pm 42) - (930 \pm 225) \Sigma\sigma^\Phi;$$

$$n = 7, r = 0.879, s = 106. \quad (4)$$

В даний час встановлено декілька ймовірних причин прояву α -ефекту, однак ні одна із них окремо не пояснює повністю природу даного явища [1,2,7]. Виходячи із припущення, що α -ефект в значній мірі визначається структурою перехідного стану [8,9], підвищену реакційну здатність гідразидів кислот фосфору можна пояснити особливим типом перехідного стану. Похідні гідразину, які є біфункціональними реагентами, можуть утворювати в перехідному стані циклічні комплекси [1].

Перебіг цих реакцій через циклічні перехідні стани є енергетично вигідним, тому вони супроводжуються підвищенням їх швидкості. Утворення в перехідному стані А [4] водневих зв'язків між імінним і амінним атомами гідрогену гідразиду і атомами сульфуру і нітрогену ізотіоціанату збільшує частковий позитивний заряд на реакційному атомі карбону ($C^{\delta+}$) ізотіоціанату за рахунок зміщення електронної густини атома карбону ізотіоціанату на атоми сульфуру і нітрогену, а також підвищує нуклеофільність амінного атома нітрогену гідразиду, що сприяє утворенню і посиленню нового зв'язку С-Н і підвищує швидкість реакцій. Перехідні стани типу А [4] відзначаються високою стабільністю внаслідок їх ароматичного характеру і наявності $(4n+2)$ електронів. До того ж перехідний стан циклічної будови сприяє більш повному переносу електронної пари від нуклеофільного центра, полегшуючи тим самим утворення нового зв'язку С-Н [2].

Високе значення β -сталої в рівнянні Бренстеда (1) свідчить про високу упорядкованість перехідного стану і про значний ступінь утворення зв'язку в структурі А [4].

Таким чином, реакції гідразидів кислот фосфору, які відбуваються з утворенням циклічних ароматичних комплексів, є енергетично більш вигідними і тому характеризуються високим α -ефектом.

Експериментальна частина

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [10]. Гідразиди О,О-діарилтіофосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [11,12]. Фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням.

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом [13,14]. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6-8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80 %. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірча ймовірність 0.95) [15].

РЕЗЮМЕ

Встановлена лінійна залежність величин α -ефекту в реакціях гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом від констант основності (pK_{BH^+}) гідразидів і суми констант σ^Φ для замісників біля атома фосфору гідразидів.

РЕЗЮМЕ

Установлена линейная зависимость величин α -эффекта в реакциях гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом от констант основности (pK_{BH^+}) гидразидов и суммы констант σ^Φ для заместителей у атома фосфора гидразидов.

SUMMARY

Linear dependence of sizes of α -effect in the reaction of О,О-diarylthiophosphorus acids with phenylisothiocyanate on constants of basicity (pK_{BH^+}) of hydrazides and sum of constants σ^Φ for substitutes near the phosphorus atom of hydrazides is established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
2. Греков А. П., Веселов В. Я. α -Эффект в химии органических соединений // Успехи химии. - 1978. - Т. 47. - Вып. 7. - С. 1200-1230.

3. Янчук Н.И. α -Эффект в реакциях гидразидов кислот фосфора с электрофильными реагентами // Журн. общ. химии. - 1981. - Т. 51. - Вып. 10. - С. 2347-2352.
4. Янчук М.І., Іванець Л.М. Кінетика реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізоціанатом в бензолі // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2003. - Вып. 7. - С. 42-44.
5. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 11. - С. 2357-2360.
6. Dixon J.E., Bruice T.C. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - V. 94. - N 6. P. 2052-2056.
7. Fina N.J., Edwards J.O. The alpha-effect. A review // Int. J. Chem. Kinet. - 1973. - V 5. - N 1. - P. 1-26.
8. Gregory M.J., Bruice T.C. The α -effect. II. Displacements on sp^3 carbon // J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - V. 89. - N 17. - P. 4400-4402.
9. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. - 362 с.
10. Янчук Н.И., Грод И.Н., Іванець Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 11. - С. 1889-1894.
11. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194-2198.
12. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. - 1960. - Bd 93. - S. 1088-1092.
13. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
14. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424-2432.
15. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

Поступило до Редакції 14.04.2005 р.

Д. В. Бражник, Ю. П. Зайцев, В. А. Зажигалов, А. Коваль*
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
***Інститут каталізу та хімії поверхні**
Польської Академії Наук, м. Краків, Польща

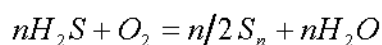
УДК 544.47, 661.873

ОКИСНЕНИЯ СІРКОВОДНЮ НА ВАНАДІЙВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Вступ

Видалення сірководню з природних, а також викидних газів промислових підприємств є важливим аспектом захисту навколишнього середовища. При цьому основною проблемою є знешкодження низькоконцентрованих H_2S -вмісних газів.

На даний час використовуються три основні групи методів очистки газів від сірководню: а) абсорбційні, б) адсорбційні, в) каталітичні. Основна перевага перших двох груп методів – висока ступінь очистки газу (99,9%) від сірководню при невисоких температурах (30-40 °C). До основних недоліків можна віднести великий розхід сорбційного матеріалу і невелику споживчу цінність кінцевих продуктів. Найбільш перспективні процеси каталітичного окиснення сірководню киснем, які представлені загальним рівнянням реакції:



де n – число атомів в молекулі сірки, рівне 2...8 [1].

В різних процесах ця реакція може здійснюватись по різному, можуть відбуватися найрізноманітніші реакції, але сумарна реакція окиснення сірководню в елементарну сірку залишається незмінною.