

7.Наказ Держспоживстандарту України від 03.09.2009 № 313 «Про створення технічного комітету стандартизації "Клінічні лабораторні дослідження та системи для діагностики in vitro" (ТК 166)»

8.Наказ МОЗ України від 17.11.2010 р. № 1003 «Про затвердження Плану заходів щодо реалізації Концепції управління якістю клінічних лабораторних досліджень на період до 2015 року»

9.Т.А. Хейломская Регулирование рынка медицинских изделий // Биомедицинская инженерия. — 2011. — №1. — С. 12-15.

УДК 547-311 + 547.58 + 547.29 : 544.476

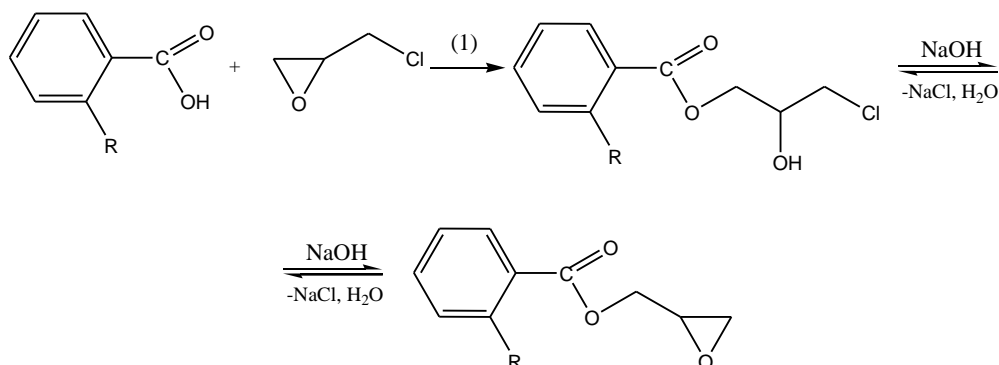
## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА СТРУКТУРИ орто-ЗАМЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ

Д.С.Степанова, М.А.Сінельникова, О.М.Швед

*Резюме.* В роботі проведено дослідження температурно-структурних чинників на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину о-заміщеними бензойними кислотами в присутності тетраетиламоній броміду. Кінетичні вимірювання здійснювали рН-потенціометрично. Визначено нульовий порядок реакції за нуклеофільним реагентом. Показано, що реакція має низьку чутливість до природи замісника в орто-бензойних кислотах. Розраховано активаційні параметри реакції. Показано, що найбільш чутливою до природи кислоти є ентропія активації.

*Ключові слова:* кінетика, ацидоліз, епіхлоргідрин, активаційні параметри.

Полімерні композиції на основі епоксидних сполук характеризуються високими експлуатаційними властивостями, що дозволяє широко використовувати їх у медицині, промисловості, авто- і авіабудуванні як пластифікатори, герметики, гідроізолятори, клеї [1,2,3]. Одним зі шляхів отримання епоксидних мономерів є реакція епіхлоргідрину з карбоновими кислотами з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового естеру:



Реакція каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину (ЕХГ) крім практичного значення використовується як модельна реакція для вивчення механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу О-кислотами. Не дивлячись на значну кількість робіт по дослідженню реакції  $\alpha$ -окисей з карбоновими кислотами, кінетичні закономірності цієї реакції вивчено недостатньо. Залишаються відкритими питання, що пов'язані з порядками реакції за вихідними реагентами, впливу природи кислоти на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину.

Метою даної роботи є вивчення впливу структури бензойних кислот і температури на швидкість каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину.

Об'єктами дослідження обрано серію ароматичних монокарбонових кислот  $RC_6H_4COOH$ , де R – H (1), 2- $CH_3$  (2), 2-Cl (3), 2- $OCH_3$  (4), 2- $NO_2$  (5), каталізатор –  $(C_2H_5)_4NBr$ .

Кінетичні дослідження реакції ацидолізу ЕХГ проводять в температурному інтервалі 30-60°C у надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником. Хід процесу контролюють по зміні концентрації бензойних кислот методом потенціометричного кислотно-основного титрування.

Кислоту 1 очищують методом сублімації [4], кислоти 2-5 – перекристалізують з води [5], тетраетиламонійбромід (ТЕАБ) перекристалізують із суміші етанол – бензол (2:3) [5]. Експериментальні температури топлення вихідних речовин узгоджуються з літературними даними. Технічний ЕХГ сушать над сульфатом натрію та перегоняють, відбираючи фракцію з  $T_{кип.} = 116,5-117^\circ C$  (літ.  $T_{кип.} = 117^\circ C$  [5]).

Першочерговим завданням для встановлення кінетичного закону реакції ацидолізу ЕХГ є визначення порядку реакції за вихідними реагентами. Відомо, що порядки реакції за оксирановою сполукою та каталізатором (четвертинною амонієвою сіллю) є переважно першими. У випадку карбонових кислот порядок реакції залежить від природи нуклеофільного реагента. Наприклад, для реакції оцтової та тетрагідрофталевої кислот з ЕХГ в середовищі останнього в присутності четвертинних амонієвих солей спостерігався нульовий порядок за кислотою [6,7]. Для реакції фенілгліцидилового ефіру з бензойною та оцтовою кислотами в присутності N,N-диметиланіліну порядок за кислотою перший [8,9].

Тому важливим етапом дослідження кінетичного закону реакції оксиранових сполук з карбоновими кислотами є визначення порядку реакції за о-бензойними кислотами. Отримані графічні залежності в

координатах вихід продукту від часу мають пряму лінійний характер із задовільним коефіцієнтом кореляції (рис. 1).

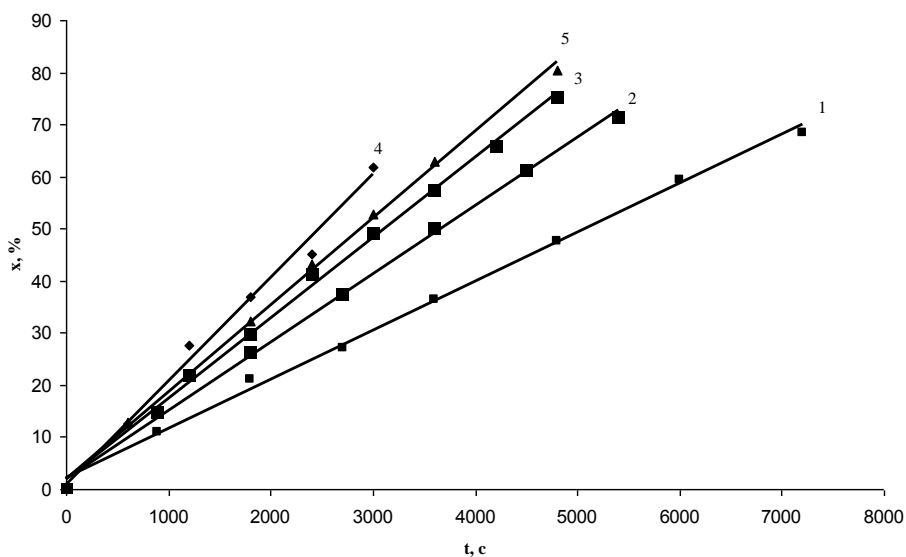


Рис. 1. Залежність виходу продукту реакції (x, %) від часу (t, с) для реакції ЕХГ з R-бензойними кислотами: Н (1), 2-СН<sub>3</sub> (2), 2-Сl (3), 2-ОСН<sub>3</sub> (4), 2-NO<sub>2</sub> (5) в присутності (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr, 60°С

Розрахунок спостережуваних констант швидкості проводять за формулами:

$$k_0 = \frac{x}{bt} \quad 1)$$

$$k_1 = \frac{1}{bt} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad 2)$$

де  $k_0$  – константа швидкості реакції першого порядку, с<sup>-1</sup>;

$k_1$  – константа швидкості реакції другого порядку, л/моль·с;

$a$  – вихідна концентрація заміщеної бензойної кислоти, моль/л;

$x$  – концентрація бензойної кислоти, що прореагувала, моль/л;

$b$  – вихідна концентрація ЕХГ, моль/л;

$t$  – час перебігу реакції, с.

Обробка експериментальних даних за рівняннями (1) і (2) показує сталість констант в межах похибки експерименту для першого порядку реакції та збільшення констант швидкості за ходом реакції для другого порядку. Таким чином, графічним методом та методом сталості констант доведено нульовий порядок реакції за о-заміщеними бензойними кислотами. Середні значення спостережуваних констант швидкості першого порядку для реакції (1) наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетика реакцій о-заміщених бензойних кислот (0,300 моль/л) з ЕХГ (12,22-12,33 моль/л) в присутності (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr (m=0.005 моль/л) при різних температурах.

$T, ^\circ C$	$k_0 \cdot 10^7, c^{-1}$	$T, ^\circ C$	$k_0 \cdot 10^7, л/моль \cdot с$
2-СН <sub>3</sub> -С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СООН (рК <sub>а</sub> = 3,91)		2-Сl-С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СООН (рК <sub>а</sub> = 2,94 )	
30	2,21 ± 0,09	30	2,51 ± 0,16
40	7,40 ± 0,14	40	7,58 ± 0,09
50	14,3 ± 0,3	50	17,0 ± 0,4
60	39,9 ± 0,8	60	43,6 ± 1,4
2-ОСН <sub>3</sub> -С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СООН (рК <sub>а</sub> = 4,47 )		2-NO <sub>2</sub> -С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> СООН (рК <sub>а</sub> = 2,17 )	
30	1,45 ± 0,13	30	3,35 ± 0,15
40	3,9 ± 0,4	40	6,9 ± 0,4
50	8,1 ± 0,4	50	17,9 ± 1,2
60	24,4 ± 0,7	60	43 ± 3
С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> СООН (рК <sub>а</sub> = 4,18 )			
30	2,18 ± 0,03		
40	5,67 ± 0,09		
50	13,9 ± 0,5		
60	33,3 ± 0,4		

Аналіз даних табл. 1 показує, що при зміні кислотних властивостей бензойних кислот більш ніж на 2 порядку константи швидкості змінюються несуттєво. Введення електроноакцепторних замісників в бензойну кислоту збільшує швидкість реакції. Для бензойної та 2-метилбензойної кислот значення констант швидкості є співрозмірними. Оцінку залежності швидкості реакції від структури нуклеофільного реагента проводять за рівняннями Бренстеда (3) та Гаммета (4):

$$\lg k_{cn} = \lg k_h + \alpha \cdot pK_a \quad 3)$$

$$\lg k_{cn} = \lg k_h + \rho \cdot \sigma \quad 4)$$

Залежності, що отримали, мають незадовільний коефіцієнт кореляції ( $r = 0.62$  та  $r = 0.52$  відповідно), що свідчить про низьку чутливість реакції до природи о-заміщених бензойних кислот.

Таким чином, на основі визначених порядків реакції за бензойними кислотами запропоновано кінетичне рівняння швидкості для реакції (1):

$$\frac{dx}{dt} = k'_{cn} \cdot (a - x)^0 \cdot m, \quad 5)$$

$$\text{де } k'_{cn} = b(k_0 + k_{kat})$$

Важливою характеристикою реакції є її активаційні параметри. Енергію активації розраховують за рівнянням Арреніуса [11]:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad 6)$$

Графічні залежності в координатах  $\ln k$  від  $1/T$  (рис. 2) мають пряму лінійний характер із задовільними коефіцієнтами кореляції, що свідчить про незмінність механізму реакції в даному температурному інтервалі.

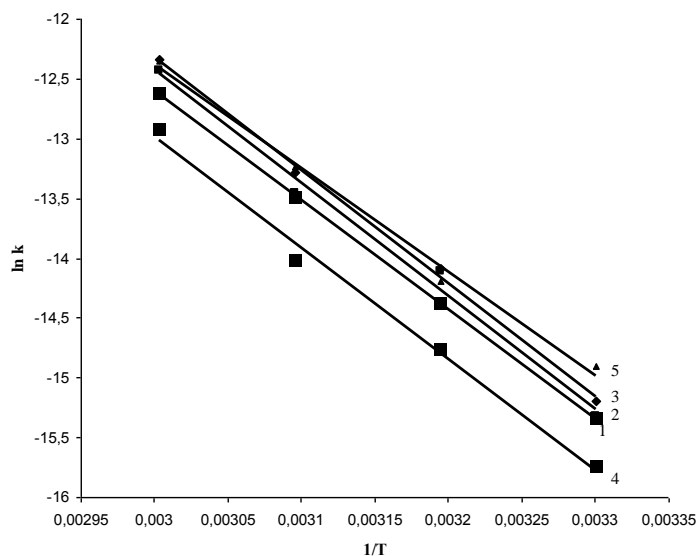


Рис. 2. Залежність  $\ln k$  від  $1/T$  для реакції ЕХГ з R-бензойними кислотами: Н (1), 2-CH<sub>3</sub> (2), 2-Cl (3), 2-OCH<sub>3</sub> (4), 2-NO<sub>2</sub> (5) в присутності (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr в температурному інтервалі 30-60°C

Ентальпію ( $\Delta H_{333}^\#$ ) та ентропію ( $\Delta S_{333}^\#$ ) активації розраховують за рівняннями [11]:

$$\Delta H_{333}^\# = E_a - RT \quad 7)$$

$$\Delta S_{333}^\# = R \cdot \left( \ln A - \ln T - n - \ln \frac{k_0}{h} \right) \quad 8)$$

Розраховані активаційні параметри наведені в табл. 2.

Активационні параметри реакції о-заміщених R-бензойних кислот (0,300 моль/л): Н (1), 2-CH<sub>3</sub> (2), 2-Cl (3), 2-OCH<sub>3</sub> (4), 2-NO<sub>2</sub> (5) з ЕХГ (12,22-12,33 моль/л) в присутності (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr (m=0.005 моль/л).

R в RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	E <sub>a</sub> , кДж/моль	-ln A	ΔH <sub>333</sub> <sup>#</sup> , кДж/моль	-ΔS <sub>333</sub> <sup>#</sup> , Дж/моль·К
Н	76.0 ± 0.5	14.8 ± 0.2	73,3	139
2-CH <sub>3</sub>	78.4 ± 5.5	15.9 ± 2.1	75,6	130
2-Cl	78.6 ± 2.6	16.1 ± 0.9	75,9	128
2-OCH <sub>3</sub>	77.2 ± 4.7	14,9 ± 1.8	74,4	139
2-NO <sub>2</sub>	72.2 ± 4.0	13,7 ± 1,5	69,4	149

Отримані значення енергії та ентальпії активації є співрозмірними в межах похибки експерименту для кислот 1-5, рK<sub>a</sub> яких змінюється в межах 2,17÷4,47. Найбільш чутливою до природи нуклеофільного реагента є ентропія активації, яка найнижча для найбільш сильної 2-нітробензойної кислоти. Від'ємні значення ентропії активації свідчать про впорядкованість перехідного стану у порівнянні з вихідними реагентами. Значення енергії та ентальпії активації співпадають з відповідними величинами для реакції оцтових кислот з ЕХГ в присутності (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr [12] (77 ÷ 79 кДж/моль та 71 ÷ 71 кДж/моль відповідно). Слід відзначити, що для серії о-заміщених бензойних кислот значення ентропії активації менші у порівнянні з реакційною серією оцтових кислот (-81 ÷ -96 Дж/моль·К).

Ізокінетична залежність в координатах ΔH<sub>333</sub><sup>#</sup> від ΔS<sub>333</sub><sup>#</sup> (рис. 3) має лінійний характер та описується кореляційним рівнянням:

$$\Delta H_{333}^{\#} = (117 \pm 7) \cdot 10^3 + (313 \pm 54) \cdot \Delta S_{333}^{\#}$$

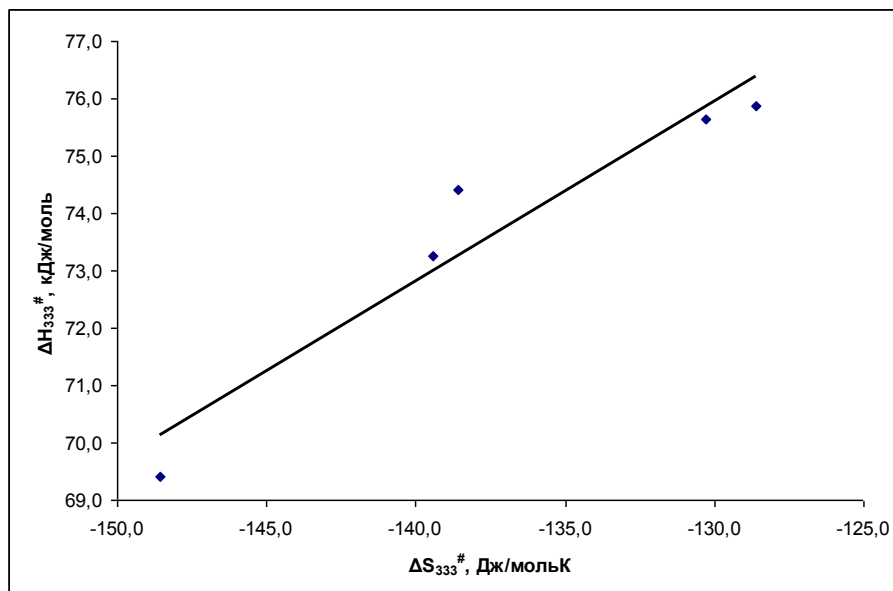


Рис. 3. Залежність ΔH<sub>333</sub><sup>#</sup> від ΔS<sub>333</sub><sup>#</sup> для реакції о-заміщених R-бензойних кислот: Н (1), 2-CH<sub>3</sub> (2), 2-Cl (3), 2-OCH<sub>3</sub> (4), 2-NO<sub>2</sub> (5) з ЕХГ в присутності (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr в температурному інтервалі 30-60°С

Наведена ізокінетична залежність свідчить про сталість механізму реакції при варіюванні структури кислоти в умовах даного експерименту.

Таким чином, реакція ацидолізу ЕХГ о-заміщеними бензойними кислотами має нульовий порядок за нуклеофільним реагентом, описується кінетичним рівнянням другого порядку та ефективно каталізується тетраалкіламонійовими солями. Найбільш чутливим фактором до структури бензойних кислот є ентропія активації.

### Література

1. А.Д.Елисеєв, В.А.Бобылев. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – №10. – С. 10-26.
2. Pat. 20030004281A1 USA/ Smits J., Marks E., Kooijmans P. et al. – Publ. 2003.
3. Качнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. – М.: ООО «Пейнт Медиа», 2006. – 197 с.
4. Володина Г.Б., Якунина И.В. Лабораторный практикум по органической химии. – Тамбов: ТГТУ, 2004. – 60 с.

5. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского и др. – Л.: Химия. – 1971 г. – Т.2 – 1168 с
6. Шологон И.Э., Клебанов Н.С., Алдошин В.А. Кинетика и механизм реакций замещенных  $\alpha$ -окисей с карбоновыми кислотами. // Кинетика и катализ. – 1982. - № 4. – С. 841-846.
7. Усачев В.В., Швед Е.Н., Козорезова Е.И. Влияние структуры алифатических карбоновых кислот на каталитический ацидолиз эпихлоргидрина // Укр. хим. журнал. – 2006. - № 4. – С. 108-112.
8. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шоде, В.В.Веслов и др. // Химия и химическая технология. – 1980. – Т.23. - № 8. – С. 963-967.
9. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Веслов В.В. Катализ реакции  $\alpha$ -окислов с карбоновыми кислотами жирноароматическими третичными аминами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1980. - № 8. – С. 963-967.
10. Свойства органических соединений. Справочник под ред. А.А.Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для химических факультетов университетов. (4-е изд., перераб. и доп.). – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
12. Усачов В.В. Ацидолиз епіхлоргідрину насиченими моно карбоновими кислотами в присутності органічних основ / Автореферат дисерт. на здобут. наукового ступеня канд. хім. наук. – Донецьк, 2009. – 21 с.

УДК 581.5:632.52:581.15(477.60)

### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИНДИКАЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *CAPELLA BURSA-PASTORIS* (L) MEDIC.

*Ю.Б. Сулейманова, А.И. Сафонов*

*Резюме.* В работе рассматривается задача использования *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic. в качестве индикатора техногенного загрязнения. Для анализа образцов почв опытных участков на территории г. Донецка предложен метод фитотоксичности. Изучена эколого-морфологическая изменчивость индикаторных параметров данного вида на контрольном участке в условиях природного экотопа.

*Ключевые слова:* фитоиндикация, мониторинг, *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic.

Во многих регионах фоновое загрязнение и дальнейший перенос поллютантов приводят к острым повреждениям растений далеко от источников эмиссий. Для реализации своевременных мероприятий по защите природной среды очень важно разрабатывать систему раннего выявления и экспресс-диагностики изменений в экосистемах. В этом направлении существуют программы локального и комплексного мониторинга. Особо актуальны эти вопросы для антропогенно трансформированных регионов, среди которых на территории Украины выделяется Донбасс [1, 2].

В условиях Донбасса изучают механизмы устойчивости и адаптации растений к условиям техногенных экотопов на физиолого-биохимическом уровне. Данные многолетних исследований обобщены в монографии И.И.Коршикова [2]. Основное внимание уделено структурно-функциональным изменениям деревьев и травянистых растений, которые произрастают в зоне рассеивания эмиссий разных промышленных предприятий [2].

На современном этапе экологических исследований, в связи с постоянным повышением уровня техногенного загрязнения экотопов, возникает важное и актуальное задание поиска индикаторов для оценки состояния антропогенно измененной среды и динамики трансформаций экосистем.

Морфометрический подход широко применяется часто в ботанических исследованиях, поскольку он позволяет применять и использовать диагностику жизнеспособности растений. Отмечено, что в экстремальных условиях морфологическая изменчивость у растений несколько увеличивается или, наоборот, уменьшается. Это обусловлено тем, что устойчивость популяций в условиях изменяющейся среды, может быть достигнута за счет, как автономности, стабильности, так и пластичности параметров, которые их характеризуют. В.Н. Голубев [7] одним из первых высказал мнение, что даже такие элементарные характеристики растений, как их высота, длина и ширина листьев имеют существенное индикаторное значение. До сегодняшнего времени эта проблема представлена отдельными научными трудами относительно индикаторного значения количественных морфологических признаков некоторых растений.

Фитоиндикация применяется как наиболее доступный метод анализа для экологического мониторинга, что представляет комплексную систему наблюдений, оценки и прогноза состояния биосферы, которая испытывает влияние природных и антропогенных факторов.

Все чаще индикаторами состояния среды выступают не виды растений (то есть элементы), а их признаки, свойства (то есть структуры элементов) [5]. Индикаторные признаки – это некоторое качественное или количественное выражение особенности видов или сообществ, которые имеют индикаторное значение, хотя сам вид или сообщество не являются индикаторами. Такое перемещение центра тяжести с элементов на их структуру свидетельствует об изменении методологии в исследовании растительных сообществ в направлении углубленного изучения их организации во взаимосвязи и взаимозависимости с внешними экологическими условиями, оно имеет огромное научное и практическое значение [6, 7].