

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$

Г. А. КАЗАРЯН, Н. Г. ТЕРЕЦЯН, А. Н. КАРАПЕТЯН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 25 XII 1976

Измерены значения функции кислотности системы $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ индикаторным методом при комнатной температуре. Показано, что по мере увеличения концентрации $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ возрастает кислотность среды.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Комплексные соединения фтористого бора с водой, органическими и неорганическими кислотами, аминами, спиртами и эфирами являются очень эффективными катализаторами для целого ряда кислотно-основных процессов [1].

Ряд авторов считает, что фтористый бор, образуя комплексные соединения со спиртами, эфирами, органическими и неорганическими кислотами, усиливает кислотные свойства последних, а комплексы, обладая кислотными свойствами, являются катализаторами [2].

В работе [3] большое внимание уделено связи функции кислотности среды с ее каталитической активностью при катионных процессах полимеризации. В работах по димеризации изобутилена в присутствии пленочных фосфорнокислотных катализаторов, полимеризации изобутилена и стирола под действием серной, фосфорной кислот и эфирата фтористого бора авторы приходят к выводу о применимости уравнения $\lg K = -\text{BH}_0 + \text{const}$, где K — эффективная константа скорости полимеризации.

С другой стороны, известно, что кислоты Льюиса являются хорошими отвердителями для эпоксидных смол. В настоящей работе изучено влияние кислотности среды на кинетику отверждения олигомеров. Ранее нами были измерены значения функции кислотности системы $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ индикаторным методом [4] при комнатной температуре.

Диметилформамид марки «х. ч.» дополнительно очищали от примесей. Для этого его промывали концентрированной серной кислотой в делительной воронке, отбирали верхнюю фракцию, промывали разбавленным раствором едкого натра и дистиллированной водой. Промы-

тый диметилформамид выдерживали в течение 12—16 час. над окисью бария и хлористым кальцием, после чего фильтровали и перегоняли. Показатель преломления n_D при этом равнялся 1,4265.

Индикаторы очищались 2-кратной перекристаллизацией из этилового спирта. В качестве индикаторов использовали 2,4-дихлор-6-нитроанилин, *p*-нитроанилин и 2,4-динитроанилин. Концентрация индикаторов в растворе была 10^{-4} моль/л. Измерение функции кислотности производили в кварцевых вакуумных кюветах по [4].

Таблица

Результаты функции кислотности системы
 $\text{BF}_3 \cdot \text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NHCO}$

$C_{\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$	$\lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}}$	H_0
---	--	-------

Индикатор 2,4-динитроанилин $P^{\text{KB}} = -4,44$

$3,0 \cdot 10^{-2}$	-1,84	-2,60
$4,8 \cdot 10^{-2}$	-1,44	-3,00
$6,0 \cdot 10^{-2}$	-1,02	-3,42
$9,0 \cdot 10^{-2}$	-0,34	-4,10
$1,3 \cdot 10^{-1}$	-0,14	-4,56

Индикатор 2,4-дихлор-6-нитроанилин
 $P^{\text{KB}} = -3,34$

$1,2 \cdot 10^{-3}$	-2,07	-1,27
$3,0 \cdot 10^{-3}$	-1,9	-1,44
$5,2 \cdot 10^{-3}$	-1,64	-1,70
$8,0 \cdot 10^{-3}$	-1,38	-1,97
$1,5 \cdot 10^{-2}$	-1,08	-2,26

Индикатор *p*-нитроанилин $P^{\text{KB}} = -2,14$

$1,0 \cdot 10^{-4}$	-1,63	-0,51
$1,8 \cdot 10^{-4}$	-1,48	-0,66
$3,0 \cdot 10^{-4}$	-1,27	-0,37
$5,0 \cdot 10^{-4}$	-1,04	-1,10
$6,5 \cdot 10^{-4}$	-0,97	-1,17
$8,0 \cdot 10^{-4}$	-0,90	-1,24
$9,0 \cdot 10^{-4}$	-0,84	-1,30
$2,0 \cdot 10^{-3}$	-0,64	-1,50
$3,6 \cdot 10^{-3}$	-0,44	-1,70
$6,3 \cdot 10^{-3}$	-1,14	-2,00

Функцию кислотности $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ в $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ вычисляли по формуле

$$H_0 = P^{K_B} + \lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$$

где P^{K_B} — константа основности, C_B и C_{BH^+} — концентрации неионизированной и ионной форм индикатора, соответственно.

Нами были определены H_0 раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ в $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ в интервале концентрации кислоты от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л. Полученные результаты приведены в таблице.

Величину P^{K_B} 2,4-динитроанилина определяли сопоставлением $\lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$ и функции кислотности, измеренной индикатором с известным P^{K_B} .

Как видно из таблицы, по мере увеличения концентрации $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ возрастает кислотность среды.

Вопрос о том, является ли измеренная индикаторным методом функция кислотности количественной характеристикой каталитической активности, в настоящее время еще не может быть решен окончательно.

$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԹԵՐԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ
 և Ֆ. Ս. ԴՅԱԿՈՎՍԿԻ

Որոշված են $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ սիստեմի թթվայնությունը ֆունկցիայի արժեքները ինդիկատորային եղանակով, սենյակային շերմաստիճանում: $\lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$ և հալանի P^{K_B} ունեցող ինդիկատորի թթվայնության ֆունկցիայի համեմատությունից որոշված է 2,4-դինիտրոանիլինի P^{K_B} , ծուլը է տրված, որ $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ զուգընթաց մեծանում է նաև միջավայրի թթվայնությունը:

DETERMINATION OF THE ACIDITY FUNCTION OF THE SYSTEM $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$

G. A. KAZARIAN, N. G. TERETSIAN, A. N. KARAPETIAN
 and F. S. DYACHKOVSKY

The acidity function values of the system $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ have been measured by an indicator method at room temperature. The P^{K_B} value of 2,4-dinitroaniline has been determined by comparing

$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ and the acidity function of an indicator with a known pK_B value.

It has been shown that the medium acidity increases with an increase in the concentration of $BF_3 \cdot NH_2C_6H_5$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Буз, Д. Мартин, Химия трехфтористого бора и его производных, Изд. «Химия», М., 1955.
2. A. Evans, G. Meadows, J. Polymer. Sci, 4, 359 (1949).
3. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
4. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Н. С. Ениколопян, ВМС, (А) 11, 822 (1969).