

УДК 541.127:541.12.038.2

Գ.Ս. СИМОНЯՆ, Յ. Գ. ПИРУМՅԱՆ, Ն. Մ. БЕЙЛЕРՅԱՆ

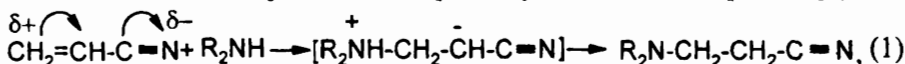
## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ АКРИЛОНИТРИЛА СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ В СМЕШАННОМ РАСТВОРЕ ВОДА – 1,4-ДИОКСАН

Исследована кинетика реакций акрилонитрил (АН) – вторичный амин [пиперидин (ПП), морфолин (МФ), диэтиламин (ДЭА), дипропиламин (ДПА) и диэтанолламин (ДЭОЛА)] в воде и в смеси вода – 1,4-диоксан УФ-спектроскопическим и dilatометрическим методами при 298 К.

Показано, что для всех изученных пар  $W=K[АН]$  [Амин]. Установлена корреляция между константами скорости реакции и производной потенциала ионизации ( $I$ ), а также основностью амина ( $pK_a$ ).

Показано, что с увеличением доли воды в смеси вода – 1,4-диоксан скорость реакции АН – вторичный амин увеличивается. Выявлено влияние среды на скорость реакции АН – вторичный амин с учетом вязкости, диэлектрической проницаемости, показателя преломления, электрофильности и нуклеофильности воды и 1,4-диоксана.

Реакции присоединения аминов по активированной двойной углерод-углеродной связи широко известны под названием "реакции Михаэля", и применяются они в многочисленных синтезах. Несмотря на различия и характер алкенов, нуклеофильных реагентов ( $N$  или  $N$ ), практически всегда присоединение начинается с нуклеофильной атаки  $\beta$ -углеродного атома двойной связи с образованием промежуточного цвиттер-иона [1]:



вслед за которой происходит быстрое протонирование анионного продукта либо растворителем, либо молекулой донора.

Протеканию реакции благоприятствуют как специфическая сольватация промежуточного комплекса, обусловленная основностью растворителя, так и неспецифическое взаимодействие, обусловленное полярностью среды.

Роль первого из этих факторов сводится, вероятно, к быстрому протонированию анионного промежуточного продукта. Увеличению полярности среды способствует разделение зарядов как в комплексе с переносом заряда (КПЗ), так и в активированном состоянии.

В системе АН – вторичный амин – растворитель возможны следующие взаимодействия: АН – вторичный амин [1, 2], АН – растворитель [3–6], амин – растворитель [7]. Система еще более осложняется, когда используется двухкомпонентный растворитель.

По нашему мнению, для выявления роли растворителя в реакции АН – вторичный амин нужно рассматривать все свойства растворителя, напр.,

вязкость, основность, диэлектрическую проницаемость, электрофильность, нуклеофильность и т.д.

Цель настоящей работы – изучение кинетики взаимодействия АН со вторичными аминами и исследование влияния строения амина, а также природы растворителя на кинетику реакции.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Очистка исходных веществ проводилась согласно [8]. Скорость реакции АН – амин определяли методами дилатометрии [2] и УФ-спектроскопии на спектрометрах "Safas - 170" и СФ-26. За расходом АН следили по интенсивности оптической плотности при  $\lambda=210$  нм.

Вязкости растворов определялись модифицированным капиллярным вискозиметром Уббелодде с висязим уровнем, позволяющим производить разбавление исходного раствора непосредственно в самом приборе.

В качестве реакционноспособного  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного субстрата использован АН, а в качестве аминов – ПП, МФ, ДЭА, ДПА и ДЭоЛА. Реакцию проводили в воде, 1,4-диоксане и в смеси вода – 1,4-диоксан.

При изучении реакции АН – вторичный амин в вышеупомянутых растворителях установлено, что скорость реакции для всех изученных пар описывается уравнением  $W=K[АН][\text{Амин}]$ . Надо отметить, что скорость реакции практически не зависит от того, проводится она на воздухе или в инертной атмосфере, а также от присутствия ингибитора. Полученные данные удовлетворяют механизму (1).

В работах [1, 7, 9] показано, что скорость реакции  $\alpha, \beta$ -ненасыщенный субстрат – вторичный амин зависит от основности амина. Однако в работах [2, 10] показано, что нет четкого соответствия между основностью и реакционной способностью амина. К такому выводу приводят и наши данные (табл. 1). В работе [2] нами сделана попытка связать реакционную способность амина с  $I$  амина. Как видно из табл. 1, ни основность, ни  $I$  амина отдельно не обуславливают реакционноспособность амина. По нашему мнению, эти два фактора влияют одновременно. Как следует из данных табл. 1, с возрастанием произведения  $I \cdot pK_a$  закономерно возрастает константа скорости реакции АН – амин.

Таблица 1

Влияние природы амина на константу скорости реакции амина с АН в воде при 293К

Амин	ПП	ДЭА	ДПА	МФ	ДЭоЛА
$K, M^{-1} c^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$
$pK_a[11]$	11,12	11,93	10,91	8,7	8,88
$I, эВ [12-13]$	8,7	7,85	7,76	8,5	6,0
$pK_a \cdot I$	96,744	93,65	84,66	73,95	53,28

Как видно из табл. 2, в смеси 1,4-диоксан – вода с повышением доли воды скорость реакции АН – вторичный амин увеличивается. Для смесей растворителей можно пользоваться уравнением

$$K=K_1N_1+K_2N_2 \quad (2)$$

где  $K$  – константа скорости реакции в данном составе смеси,  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости в соответствующих чистых растворителях,  $N_1, N_2$  – молярные доли составляющих растворителей.

Наши кинетические данные не удовлетворяют уравнению (2). Как видно из табл. 2, с увеличением доли воды  $K$  увеличивается. Но  $K$  не удовлетворяет уравнению Кирквуда  $\lg K \sim \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ .

Таблица 2

Константа скорости реакции АН-МФ при  $T=293K$  методом УФ ( $K_1$ ) и АН-ДЭоЛА при  $T=313K$  методом дилатометрии ( $K_2$ ) в растворе  $H_2O - 1,4$ -диоксан

$N H_2O$	$\varepsilon_{293c}$ [14]	$n_{293c}$	$\eta_{40c}$	$Y$ [15]	$E_T$ [16]	$B$ [17]	$10^3 K_1$ , $M^1 c^{-1}$	$10^3 K_2$ , $M^1 c^{-1}$
0	2,24	1,4076	1,0	-	36,0	129	0,001	0,008
0,1	2,5		1,02	-			0,0016	-
0,2	3,19		1,06	-2,8			0,0041	0,0055
0,35	6,65		1,17	-2			0,026	-
0,4	8,0		1,21	-1,7			-	
0,55	12,19		1,35	-0,9			0,077	-
0,6	15,5		1,38	-0,7			-	0,26
0,7	24,0		1,46	0,3			0,18	0,52
0,8	35,0		1,4	1,2			1,0	0,7
0,92	54		1,1	2,5			2,4	-
1,0	80,38	1,333	0,67	3,5	63,1	123	3	2,2

В зависимости от состава смеси 1,4-диоксан – вода величина  $\eta$  проходит через максимум. В точке максимума молярное соотношение 1,4-диоксан –  $H_2O$  составляет 1:2. Следует отметить, что в квазидвойной системе 1,4-диоксан – вода в присутствии АН и аминов в отдельности не изменяют картины зависимости вязкости от состава смеси. Для выявления роли  $\eta$  реакцию АН-МФ в воде исследовали в присутствии 20% глицерина и 30 % сахарозы. Вязкость ( $\eta$ ) этих растворов равна 1,5 [18]. Показано, что  $\eta$  не влияет на скорость реакции. Таким образом, влиянием  $\eta$  на скорость реакции можно пренебречь.

Для характеристики растворителей, помимо  $\eta$ ,  $\varepsilon$ ,  $n$ , используют также другие параметры, напр., ионизирующую силу растворителя ( $Y$ ), которая симбатна к  $\varepsilon$ , электрофильность ( $E_T$ ) по Димроту-Райхарду, которая для воды больше, чем для 1,4-диоксана, нуклеофильность ( $B$ ) по Пальму, которая у воды меньше, чем у 1,4-диоксана, растворимость ( $\delta$ ) и т.д.

В настоящее время установлено, что в общем случае влияние растворителя на скорость реакции невозможно описать адекватно при помощи только какой-либо одной характеристики. Поэтому к величинам констант скорости второго порядка взаимодействия АН – вторичный амин следует применять многопараметровое уравнение [17], которое содержит вышеуказанные параметры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химия алкенов, под ред. С. Патая. Л.: Химия, 1969, с. 260.
2. Симомян Г.С., Бейлерян Н. М. – Кинетика и кат., 1997, т. 38, №1, с. 32.
3. Согомонян Б. М., Симомян Г. С. – Уч. зап. ЕГУ, 1984, №2, с. 91.
4. Чесняков В. Ф., Хазова И. В., Нилов О. В. – ЖОХ, 1972, т. 42, №8, с. 1671.
5. Бехли А. Ф. – ДАН СССР, 1957, №113, с. 86.
6. Luskin L., Culver M., Gantert G., Craig W., Cook R. – J. ACS, 1956, v. 78, p. 4042.
7. Швец В. Ф., Эльшахед М.Ф., Лебедев В.В. – ЖОрХ, 1974, т. 10, в.9, с. 1816.
8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М., – Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС, Л.: Химия, 1972.
9. Malik K. L., Das M.N. – Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1960, N25, p. 206.
10. Rouvier J., Giaacomoni J.-C., Combon A. – Bull. Soc.Chim. Fr., 1971, N5, p. 1717.
11. Альберт А., Сергент. Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.- Л.: Химия, 1964, с. 136.
12. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва хим. связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 229.
13. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н. А. - Докл. АН СССР, 1987, т. 294, №6, с. 1411.
14. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977, с. 285.
15. Grumwald E., Winstein S. – J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 846.
16. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann E. – Ann., 1963, v. 661, p. 1.
17. Копель И.А., Пальм В.А. Реакционная способность орг. соединений, 1971, т. 8, с. 291.
18. Краткий справочник химика, М.: Госхимиздат, 1954, с. 231.

Գ. Ս. ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Է. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ - ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  
ՉՈՒՐ – 1,4-ԴԻՕՔՍԱՆ ԽԱՆՆՈՒՐԴՈՒՄ

### Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է ակրիլոնիտրիլ (ԱՆ)–երկրորդային ամին (պիպերիդին (ՊՊ), մորֆոլին (ՄՖ), դիէթիլամին (ԴԷԱ), դիպրոպիլամին (ԴՊԱ) և դիէթանոլամին (ԴԷՆ-լԱ)) ռեակցիաների կինետիկան ջրում և ջուր – 1,4-դիօքսան խառնուրդում ՌԻՄ-սպեկտրոսկոպիկ և դիատոմետրիկ մեթոդներով 298 K - ում:

Ցույց է տրված, որ բոլոր ուսումնասիրված զույգերի դեպքում  $W=K [ԱՆ] [Ամին]$ : Հաստատված է կոռելյացիա ռեակցիայի արագության հաստատունների և իոնիզացիան արտեցիվի (I) միջև, մաք ամինի հիմնայնության ( $pK_B$ ) հետ:

Ցույց է տրված, որ ջրի բաժնի մեծացման հետ ջուր – 1,4-դիօքսան խառնուրդում ԱՆ–երկրորդային ամին ռեակցիայի արագությունը մեծանում է:

Զննարկված է միջավայրի ազդեցությունը ԱՆ–երկրորդային ամին ռեակցիայի արագության վրա՝ հաշվի առնելով ջրի և 1,4-դիօքսանի մածուցիկությունը, դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, բեկման ցուցիչը, էլեկտրոֆիլությունը և նուկլեոֆիլությունը:

G. S. SIMONIAN, E. G. PIRUMYAN, N. M. BEYLERIAN

## KINETICS OF REACTIONS ACRYLONITRILE – SECONDARY AMINE IN WATER – 1,4-DIOXANE MIXTURES

### Summary

Kinetics of the reactions acrylonitrile (AN) – secondary amine [piperidine (PP), morpholine (Mph), diethylamine (DEA), dipropylamine (DPA) and

dietanolamine (DEoIA)] has been studied in aqueous solutions and water – 1,4-dioxane mixtures, using UV-spectroscopic and dilatometric methods at 298 K.

It has been shown, that for all studied couples the reaction law is:  $W=K[AN][\text{Amine}]$ . A correlation between reactions' rate constants and the product of ionization potential (I) with amine's basicity ( $pK_b$ ) has been established.

It has been shown, that with increase of water fraction in water – 1,4-dioxane mixtures the rate of AN – secondary amine reaction increases. Influence of medium on the AN – secondary amine reaction rate, taking into account medium viscosity, dielectric constant, refraction index, electrophilicity and nucleophilicity of water and 1,4-dioxane has been discussed.