

УДК 547.541

З. З. МАЛИНИНА ^а, Ю. Ю. МАЛИНИН ^б, Т. Ю. МАЛИНИНА ^с

^а Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^б Донецкое областное клиническое территориальное медицинское объединение, ^с Донецкий национальный университет

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОМЕТИНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Изучены количественные закономерности образования мономерных азометинов и их полимерных аналогов на основе замещенных ароматических аминов и альдегидов в неводных средах. Кинетические исследования проводили в условиях стехиометрического соотношения реагентов в бензоле и диметилформамиде (ДМФА), избытка амина и варьировании концентрации катализатора в толуоле. За скоростью процесса следили по количеству выделившейся воды (азеотропная отгонка с бензолом); с помощью контроля азота по Дюма (в ДМФА); по накоплению бензилиденанилинов спектрофотометрическим методом (в толуоле). Исследовано электронное влияние заместителей в альдегидной и аминной компонентах на скорость реакции, предложен механизм и определены величины энтальпии и энтропии активации для каталитической реакции в толуоле, что создает предпосылки для управления данной реакцией. Изучена возможность использования полиазометинов и продуктов их модификации по азометиновому мостику для структурного окрашивания поверхностного слоя изделий из строительных материалов. Показано, что цветовая гамма может быть расширена комплексобразованием этих полимеров с ионами тяжелых металлов.

азометин, полиазометин, органические растворители (бензол, толуол, ДМФА), скорость реакции, энтальпия и энтропия активации, структурное окрашивание, комплексобразование

Изучение реакции конденсации замещенных ароматических альдегидов с низко- и высокомолекулярными замещенными ароматическими аминами в неводных средах (бензоле, толуоле и ДМФА) обусловлено новизной теоретических исследований и практическим значением продуктов этой реакции, особенно полиазометинов, широко используемых в качестве структурно-окрашенных полимеров и комплексообразователей.

Синтетические возможности низкомолекулярных представителей этого класса соединений достаточно подробно изучены в водных и водно-органических средах [1–3], тогда как ряд вопросов строения азометинов, закономерностей в физико-химических свойствах и реакционной способности, в частности влияния неводных полярных и неполярных сред на скорость реакции, остаются неизученными. Еще менее изучены кинетические закономерности в случае полиазометинов, наличие полимерной матрицы в которых существенно расширяет область их практического применения по сравнению с низкомолекулярными азометинами. Особенно это касается полимерных азометинов, полученных модификацией карбоцепного полимера путем образования азометиновых звеньев из функциональных составляющих (аминной и альдегидной). Проведение кинетических исследований реакции в органических растворителях связана также с необходимостью расширения представлений о механизме образования оснований Шиффа (ОШ).

Целью данной работы явилось количественное изучение реакции взаимодействия замещенных бензальдегида с низко- и высокомолекулярными ароматическими аминами в органических растворителях при варьировании структуры субстрата и концентрации катализатора, установление механизма протекаемой реакции.

Кинетические опыты, как уже было отмечено, проводили в условиях стехиометрического соотношения реагентов в бензоле и ДМФА [4] Обработка кинетических кривых показала, что имеет место общий второй порядок реакции и первый по каждому реагенту. Показано, что в случае взаимодействия поли-*p*-аминосирола с 4-замещенными бензальдегида наблюдаются те же кинетические

закономерности, что и для низкомолекулярных аналогов, причем полимерная матрица замедляет процесс.

Реакция бензальдегида (Ба) с анилином (Ан) в толуоле изучена спектрофотометрическим методом в избытке анилина [5], что позволило провести реакцию по псевдопервому порядку, при температурах 40, 60, 70 °С и $\lambda = 350$ нм. Измеренные при трех различных температурах константы скорости второго порядка ($k_0 \cdot 10^5$, л·моль⁻¹·с⁻¹) этой реакции равны соответственно: 4,131; 6,180 и 19,726.

Значения величин энтальпии (ΔH^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger) активации были определены с использованием соотношения (1):

$$RT \ln k_0 = -\Delta G^\ddagger = -\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger, \quad (1)$$

Из линейной зависимости $\ln k_0$ от $1/T$ методом наименьших квадратов были найдены параметры ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger :

$$RT \ln k_0 = (46970,7 \pm 8,1666) \cdot 1/T - (64,998 \pm 24,949)$$

$$n = 3 \quad R = 0,958 \quad s = 1,617$$

$$\Delta H^\ddagger = 46,970 \pm 0,008 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^\ddagger = -65 \pm 25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Взаимодействие 4-нитробензальдегида с анилином было изучено тем же методом в толуоле при каталитическом влиянии уксусной кислоты ($[УК] = 0,1074\text{М}$) при температурах 20 и 40 °С в избытке анилина и уксусной кислоты. Измеренные при двух различных температурах константы скорости второго порядка (k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹) этой реакции равны соответственно: 1,87 и 4,98.

Так как строго установлено, что исследуемую реакцию можно рассматривать как реакцию второго порядка, то с использованием известных соотношений

$$\lg(k_{T_1}/k_{T_2}) = \Delta H^\ddagger (1/T_1 - 1/T_2)/2,303R, \quad (2)$$

$$\lg kT = \lg A - \Delta H^\ddagger / 2,303RT, \quad (3)$$

$$\Delta S^\ddagger / 2,303R = \lg A, \quad (4)$$

где k_T – константа равновесия каталитической реакции при температуре T ,
 $\lg A$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (при $1/T \rightarrow 0$),

для нее получены параметры $\Delta H^\ddagger = 37,32$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 132,59$ Дж/(моль·К).

Показано, что некаталитическая реакция протекает необратимо и отвечает кинетическому уравнению второго порядка.

Изучение кинетики реакции бензальдегида с анилином в толуоле присутствии уксусной кислоты в концентрационных условиях $[Ан] \gg [УК] \gg [Ба]$ при 40 °С спектрофотометрическим методом показало, что предельные значения наблюдаемых констант скорости (k_n) возрастают по мере увеличения концентрации уксусной кислоты (рис. 1).

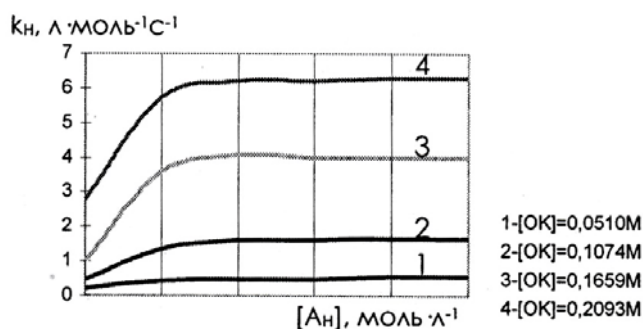


Рисунок 1 – Зависимость наблюдаемой константы скорости k_n от концентрации анилина A_n при изменении концентрации уксусной кислоты УК в реакции с бензальдегидом Ба в толуоле, 40 °С.

Порядок реакции по анилину изменяется от первого до нулевого. В случае УК установлен второй порядок (рис. 2) при нулевом порядке по анилину. Аналогичная картина наблюдается также в случае 4-замещенных бензальдегида.

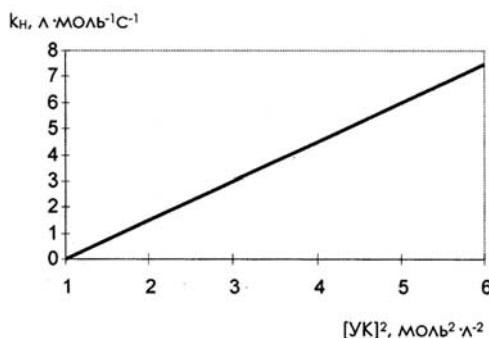


Рисунок 2 – Зависимость наблюдаемой константы скорости k_n от концентрации уксусной кислоты $УК_2$ при постоянной концентрации анилина ($[Ан] = 3,12$ моль $л^{-1}$).

Бимолекулярные константы скорости (k_2) на пять порядков выше значения k_0 , что указывает на высокую каталитическую активность УК в исследуемых реакциях. Величина k_0 увеличивается с ростом акцепторного характера заместителя в бензальдегиде и ниже таковых, найденных в водноспиртовых средах [6] (в воднометанольной – $1,5 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и водноэтанольной – $2,5 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹), что свидетельствует о замедлении скорости реакции на порядок при переходе от полярных к неполярным средам.

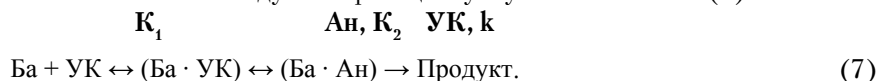
Скорость каталитической реакции описывается суммарным выражением (5):

$$-dx/dt = k_0 [Ан] [Ба] + k_{(ук)} [Ан] [Ба] [УК] + k_{(ук)}^2 [Ан] [Ба] [УК]^2. \quad (5)$$

В случае нулевого порядка по анилину вклад первых двух потоков в выражение (5) незначительный и наблюдаемая константа скорости (k_n) подчиняется выражению (6):

$$k_n = kKp [Ан] [УК]^2 / (1 + Kp [Ан]). \quad (6)$$

Предположена стадийная схема катализа исследуемой реакции уксусной кислотой (7):



Механизм катализа включает быстрое равновесное образование активного ассоциата анилина с димером уксусной кислоты и последующую медленную реакцию последнего с бензальдегидом в присутствии второй молекулы кислоты как катализатора.

В рамках указанного направления проведены кинетические исследования взаимодействия поли-п и поли-м-аминостиролов с салициловым альдегидом и его производными (3 – CH_3 ; 4 – CH_3 ; 5 – CH_3 ; 3 – C_1 ; 5 – C_1 ; 3 – Br; 4 – Br; 5 – Br; 3,5 – C1, C1) при $t = 80, 90, 100$ °C в ДМФА в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Контроль скорости образования продуктов реакции и расчет их звеньевых состава (в том числе содержания азометиновых звеньев в продуктах модификации исходных полиаминостиролов) осуществляли по азоту.

Реакция полиаминостиролов с замещенными салицилового альдегида оказалась достаточно чувствительной к электронному влиянию заместителей в альдегиде, о чем свидетельствуют кинетические данные, приведенные (в качестве примера) на рис. 3.

Установлено, что процентное содержание азометиновых звеньев в полиазометинах коррелирует с σ -константами Гаммета, что, например, проиллюстрировано для реакции взаимодействия поли-п-аминостирола с замещенными салицилового альдегида на рис. 4 (α – отношение среднего значения процентного содержания азометиновых звеньев в замещенном и незамещенном полиазометинах в интервале 0 – 150 мин при $t = 100$ °C).

Проведены испытания, на основании которых предложен способ окрашивания поверхности изделий из строительных материалов путем проведения реакции между поли-п-аминостиролами и производными бензаль- и нафталальдегида с образованием высокомолекулярного красителя непосредственно в порах изделия со цветовой гаммой от желтого до оранжевого цвета. С целью расширения

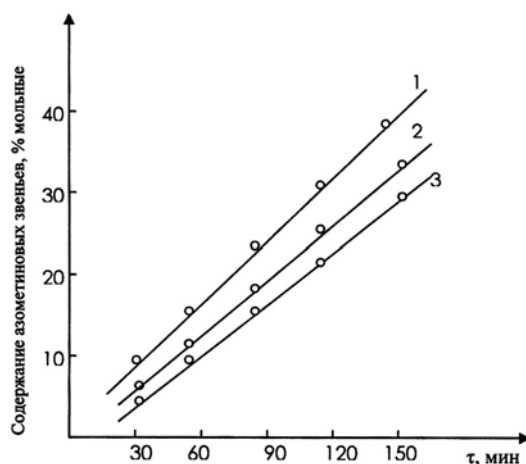


Рисунок 3 – Кинетические кривые реакции поли-*p*-аминостирола с салициловым альдегидом и его замещенными при температуре 80 °С: 1 – 5-Cl; 2 – H; 3 – 4-CH₃.

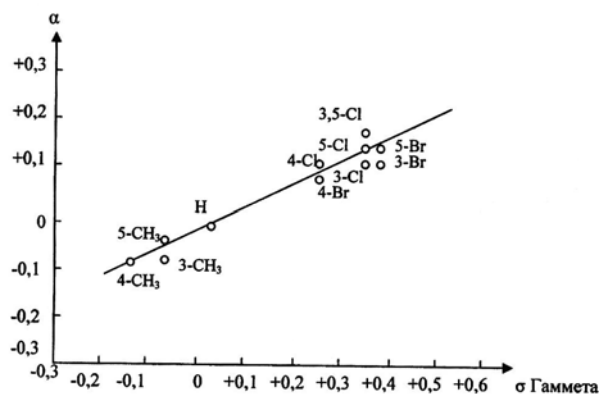


Рисунок 4 – Корреляция α от σ -констант Гаммета для реакции взаимодействия поли-*p*-аминостирола с замещенными салицилового альдегида.

цветового диапазона полиазометины модифицировали по азометиновой группе пикрилхлоридом и ионами тяжелых металлов (реакция комплексообразования). Использование ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} позволило получить окраски, включающие желтые, оранжевые, зеленые, коричневые, розовые тона.

Таким образом, с использованием корреляционных соотношений типа Гаммета проведена количественная оценка реакционной способности замещенных бензальдегида в реакции с низко- и высокомолекулярными аминами в различных растворителях. Обнаружен катализ карбоновыми кислотами образования азометинов в толуоле и доказан стадийный механизм этого каталитического процесса.

Найденные количественные закономерности в реакциях замещенных бензальдегида с низко- и высокомолекулярными ароматическими аминами позволяют дать практические рекомендации для оптимизации процесса синтеза азометинов в органических средах и в присутствии карбоновых кислот как катализаторов.

Полученные результаты позволяют углубить теоретические представления о протекании реакции конденсации в органических растворителях.

На основании проведенных испытаний синтезированные полиазометины рекомендованы в качестве структурно-окрашенных полимеров и комплексообразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилаева, Ю. А. Синтез оснований Шиффа и моделирование реакции их получения [Текст] : дис. на соискание степени канд. хим. наук : специальность 02.00.03 «Органическая химия» [Текст] / Ю. А. Корнилаева, Уфимский гос. нефт. технич. унив., Уфимская акад. экономики и сервиса. – Уфа, 2009. – 198 с.

2. Квантово химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с цинком [Текст] / Р. И. Махмутова, И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов, Э. М. Мовсумзаде. – Уфа : БХЖ, 2005. – 112 с.
3. Безуглый В. Д. Азометины, свойства, применение [Текст] / В. Д. Безуглый, А. Д. Тарновский, Д. А. Жданов. – Ростов-на-Дону : изд-во Ростовского ун-та, 1967. – 115 с.
4. Малинина, З. З. Количественные закономерности и механизм образования бензилиденанилинов в органических растворителях [Текст] : дис. на соискание степени канд. хим. наук : специальность 02.00.03 «Органическая химия» / З. З. Малинина. ИнФОРУ им. Литвиненко НАН Украины. – Донецк, 1991. – 190 с.
5. Тицький Г. Д. Кінетика і механізм каталізованого оцтовою кислотою утворення бензиліденанілінів [Текст] / Г. Д. Тицький, З. З. Малиніна // Матеріали III Міжнародної конференції : «Хімічна термодинаміка і кінетика» / Великий Новгород : НовГУ, 2013. – С. 167–168.
6. Безуглый В. Д. Изучение полярографическим методом реакции взаимодействия анилина с бензальдегидом и его производными [Текст] / В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Л. В. Скворцова // Кинетика и катализ, 1965. – Т. 1V, № 4. – С. 737–740.

Получено 24.12.2013

З. З. МАЛІНІНА ^a, Ю. Ю. МАЛІНІН ^b, Т. Ю. МАЛІНІНА ^c
ДЕЯКІ КІНЕТИЧНІ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ УТВОРЕННЯ
АЗОМЕТИНІВ В НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

^a Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ^b Донецьке обласне клінічне територіальне медичне об'єднання, ^c Донецький національний університет

Вивчено кількісні закономірності утворення мономерних азометинів та їх полімерних аналогів на основі заміщених ароматичних амінів і альдегідів, що широко використовуються як структурно забарвлені полімери і комплексоутворювачі. Кінетичні дослідження проводилися в умовах стехіометричного співвідношення реагентів (в бензолі і диметилформаміді) і в умовах надлишку аміну при варіюванні концентрації каталізатора (у толуолі). За швидкістю процесу стежили за кількістю виділеної води (азеотропна відгонка з бензолом); за допомогою контролю азоту за Дюма (в диметилформаміді); по накопиченню бензилиденанілінов спектрофотометричним методом (у толуолі). Досліджено електронний вплив замісників у альдегідній і аміній компонентах на швидкість реакції, для каталітичної реакції в толуолі запропоновано механізм та визначено величини ентальпії та ентропії активації. Вивчено можливість використання поліазометинів і продуктів їх модифікації для фарбування поверхневого шару виробів з будівельних матеріалів. Показано, що колірна гама може бути розширена комплексоутворенням цих полімерів з іонами важких металів.

азометин, поліазометин, органічні розчинники (бензол, толуол, диметилформамід), швидкість реакції, ентальпія та ентропія активації, структурне фарбування, комплексоутворення

ZINAIDA MALININA ^a, YURIY MALININ ^b, TETIANA MALININA ^c
DETERMINATION OF QUANTITATIVE THE STRUCTURAL
CHARACTERISTICS OF THE REACTION OF FORMATION OF
STRUCTURALLY COLORED POLYMERS BASED ON MONO-AND
POLYAZOMETHINES

^a Dondas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association, ^c Donetsk National University

The paper deals with a quantitative patterns of the formation of monomeric azomethines and its polymeric analogues based on substituted aromatic amines and aldehydes, which are widely used as structural stained polymers and complexing. Kinetic investigations were carried out in a stoichiometric ratio of the reactants (in benzol and DMF) and with excess of the amine at varying concentrations of catalyst (in toluene). The rate of the process was determined by the number of the allocated water (azeotropic distillation with benzene); by controlling the nitrogen by Dumas (in DMF); by the accumulation of benzyliidenaniline spectrophotometrically (in toluene). The influence of electronical substituents in the amine and the aldehyde components of the reaction rate was investigated. For the catalytic reaction in toluene was proposed the mechanism and was defined enthalpy and activation of the entropy. The possibility of using of polyazomethines modifications and products for colouring the surface layer of the building material products. It is shown that the colours could be enhanced by complication of these polymers with ions of heavy metals.
azomethine, polyazomethine, organic solvents (benzene, toluene, DMF), the reaction rate, the enthalpy and entropy of activation, structural staining, complication

Малініна Зінаїда Захарівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються в будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять хромофорні угруповання.

Малінін Юрій Юрійович – кандидат медичних наук, лікар вищої категорії Донецького обласного клінічного територіального медичного об'єднання. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження сукупності факторів (зокрема хімічних), що впливають на утворення ракових пухлин.

Малініна Тетяна Юріївна – магістрант Донецького національного університету. Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження економічної доцільності використання запропонованих барвників.

Малинина Зинаида Захаровна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих хромофорные группы.

Малинин Юрий Юрьевич – кандидат медицинских наук, врач высшей категории Донецкого областного клинического территориального медицинского объединения. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования совокупности факторов (в частности химических), влияющих на образование раковых опухолей.

Малинина Татьяна Юрьевна – магистрант Донецкого национального университета. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования экономической целесообразности использования предложенных красителей.

Malinina Zinaida – PhD in Chemical Science, Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physic-chemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds, which includes chromospheres groups.

Malinin Yuriy – PhD, doctor of the highest category of the Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association. Scientific interests: theoretical and experimental investigations the combination of factors (eg, chemical) that affect the formation of cancerous tumors.

Malinina Tetiana – Master, Donetsk National University. Scientific interests: theoretical and experimental research of economic feasibility of the proposed use of dyes.