



4853636

БАРУТА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

**АССОЦИАЦИЯ РЕАГЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия
02.00.04 – Физическая химия
(химические науки)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

2 9 СЕН 2011

Нижний Новгород – 2011 г

Работа выполнена в Дзержинском политехническом институте (филиале)
Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Казанцев Олег Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Додонов Виктор Алексеевич

кандидат химических наук
Кобякова Надежда Ксенофоновна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тольят-
тинский государственный университет»

Защита диссертации состоится " 7 " октября 2011 года в 13⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном тех-
ническом университете им. Р.Е.Алексева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород,
ул. Минина 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государствен-
ного технического университета им. Р.Е. Алексева.

Автореферат размещен на сайте Нижегородского государственного технического
университета им. Р.Е. Алексева www.nntu.sci-nnov.ru/RUS/aspir-doktor/avtoreferat/

Автореферат разослан " 5 " сентября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Четвертичные аммониевые соли (ЧАС), карбокси- и сульфобетaines входят в состав многих косметических композиций и фармацевтических препаратов, применяются в качестве катализаторов, ингибиторов коррозии и т.д., а при наличии (мет)акрилового фрагмента они являются сырьем для получения разнообразных широко используемых ионогенных карбоцепных полимеров. Другим перспективным классом ионогенных полимеров являются ионены (полимерные ЧАС, содержащие аммониевые группы в основной цепи). Наиболее технически простыми и экологически чистыми вариантами получения ряда соединений перечисленных классов являются проводимые в водных растворах одностадийные синтезы, основанные на реакциях нуклеофильного замещения с участием третичных аминов и доступных водорастворимых хлорпроизводных и на реакциях нуклеофильного присоединения третичных аминов к различным акриловым или эпоксисодержащим соединениям. При этом могут быть синтезированы разнообразные многофункциональные аммониевые продукты.

Одной из малоизученных проблем при проведении подобных реакций в гомогенных средах является учет влияния предреакционных ассоциативных взаимодействий реагентов. В последние годы этому вопросу (применительно к различным системам) уделяется все большее внимание. Такие исследования проводятся, в частности, в рамках развития актуального и перспективного направления, связанного с формированием молекулярных нанореакторов и проведением в них реакций. Эти работы находятся в русле биомиметических подходов к развитию синтетической химии и направлены на моделирование процессов, проходящих в живой природе (с целью их более глубокого изучения), и на повышение эффективности разрабатываемых промышленных технологий (за счет «заимствования» химических «приемов», отобранных и отработанных до совершенства в ходе эволюции). В частности, важнейшие процессы в клетках проходят с участием аминокислотсодержащих молекул, при этом одной из основных причин высокой селективности и скорости протекания реакций является нацеленное ориентирование реагирующих

молекул за счет их ассоциации. Таким образом, исследование взаимосвязи ассоциации аминов и их химических превращений представляет как теоретический, так и практический интерес.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является выявление роли ассоциации многофункциональных реагентов в протекании реакций нуклеофильного замещения и присоединения с участием третичных аминов в водных растворах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- выявление концентрационных эффектов в реакциях нуклеофильного замещения с участием третичных аминов и бифункциональных галогенпроизводных, а также в реакциях нуклеофильного присоединения третичных аминов к акриловым производным в водных растворах;
- выявление закономерностей влияния концентрации реагентов на физические свойства водных растворов в исследуемых системах;
- разработка модели влияния ассоциации реагентов на нуклеофильные реакции третичных аминов в водных растворах на основе рассмотрения всех полученных экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования;
- определение благоприятных условий для синтеза бетаинов, низкомолекулярных ЧАС и ионенов в исследуемых системах.

Объекты исследования. В работе было использовано 16 аминов, 4 (мет)акриловых мономера, 3 хлорпроизводных. В реагентах варьировались углеродные скелеты и природа функциональных групп (аминных, кислотных, спиртовых, нитрильных, амидных, сложноэфирных и др.), что позволяло изменять типы ассоциативных взаимодействий в исследуемых системах.

Методы исследования

Газо-жидкостная хроматография, титриметрические методы, вискозиметрия, рефрактометрия, тензометрия, ЯМР- и ИК-спектроскопия, элементный анализ. Компьютерное моделирование ассоциатов реагентов проводилось методом молекулярной механики в параметризации MM+.

Научная новизна работы

- Впервые выявлены зависимости начальных скоростей и достигаемых конверсий от исходной концентрации реагентов при протекании в водных растворах следующих реакций:
 - синтез многофункциональных ЧАС кватернизацией третичных аминов этиленхлоргидрином и хлоруксусной кислотой;
 - присоединение третичных аминов к кратным связям кислот акрилового ряда с образованием β -бетаинов;
 - присоединение третичных аминов к кратным связям акриламидных мономеров в присутствии хлористого водорода с образованием низкомолекулярных ЧАС и ионенов;
 - получение ионена взаимодействием 1,3-бис(N,N-диметиламино)пропанола-2 с эпихлоргидрином.
- Впервые определено влияние строения аминов на характер найденных концентрационных зависимостей (на интервалы исходных концентраций, «благоприятных» или «неблагоприятных» для протекания исследуемых реакций).
- На основе проведенного анализа концентрационных зависимостей физических свойств исследуемых систем зафиксированы процессы ассоциации реагентов, определено влияние строения реагентов на их ассоциирующую активность. С использованием результатов компьютерного моделирования для ряда систем предложены наиболее вероятные структуры ассоциатов исходных реагентов.
- Предложена модель, объясняющая влияние ассоциации реагентов на реакции нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения с участием третичных аминов в водных растворах.

Практическая значимость. Найдены условия синтеза в мягких условиях с высокими выходами 8 многофункциональных ЧАС, бетаинов и ионена. Определены условия получения содержащих мономерные ЧАС и бетаины водных растворов, которые могут применяться для производства полимерных флокулянтов.

Полученные в работе данные нашли подтверждение при оптимизации технологических параметров опытно-промышленного производства катионного ионенового реагента «Эпам» (ЗАО «ФИНЭКО» г. Дзержинск), применяемого для выделения бутадиен-стирольных каучуков из латексов (ООО «Тольятти-Каучук», г. Тольятти) и в качестве добавки при производстве бумаги (ОАО «Волга», г. Балахна). Предложенная модель по влиянию ассоциации аминосодержащих реагентов на их нуклеофильные реакции может быть использована при изучении поведения и биохимических превращений аминосодержащих молекул в живых системах.

Положения, выносимые на защиту:

- концентрационные эффекты в реакциях нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения с участием третичных аминов в водных растворах как проявление влияния предреакционной ассоциации реагентов и ассоциации реагентов с образующимися продуктами;

- влияние строения и природы реагентов, температуры и полярности среды на характер концентрационных эффектов;

- обобщающая модель влияния ассоциативных предреакционных взаимодействий на реакции нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения третичных аминов;

- оптимальные условия синтеза многофункциональных ЧАС, бетаинов и ионена.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Международной молодежной научной конференции «Научному прогрессу – творчество молодых» (Йошкар-Ола, 2010 г.), VIII и X Международных молодежных научно-технических конференциях «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2009 г. и 2011 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Казань, 2010 г.), IV, V и VI открытых городских научно-практических конференциях «Молодежь города – город молодежи» (Дзержинск, 2009-2010 гг.).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, и 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 154 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 171 наименования, содержит 61 рисунок и 10 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности рассматриваемой проблемы, сформулирована цель исследований, научная новизна, практическая ценность работы. В литературном обзоре представлены имеющиеся в литературе данные по нуклеофильным реакциям с участием третичных аминов, ассоциации органических соединений и ее влияния на протекание различных реакций. В экспериментальной части приведены характеристики объектов исследования, описаны экспериментальные методы исследования, представлены результаты анализов выделенных продуктов.

Исследование концентрационных эффектов при проведении нуклеофильных реакций третичных аминов в водных растворах

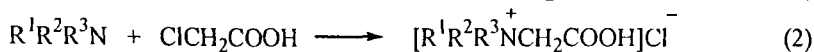
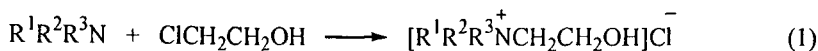
Для изучения влияния предреакционных ассоциативных взаимодействий реагентов на протекание нуклеофильных реакций третичных аминов использовалось несколько групп однотипных реагентов, при этом внутри групп в молекулах варьировались углеводородные фрагменты и природа реагирующих и дополнительных функциональных групп. Именно эти факторы являются, как известно, ответственными за способность органических соединений к ассоциированию. При этом учитывалось, что на активность аминогрупп в нуклеофильных реакциях влияют стерические и индуктивные эффекты заместителей при атоме азота. Для их характеристики использовались расчетные значения суммарных стерических ΣR_S и индуктивных $\Sigma \sigma^*$ констант заместителей в аминогруппе, найденные по методу Галкина-Черкасова (см. табл.1).

Таблица 1. Используемые третичные амины и значения расчётных суммарных индуктивных ($\Sigma\sigma^*$) и стерических (ΣR_s) констант заместителей при аминном азоте

Обозначение	Название	Формула	$\Sigma\sigma^*$	$-\Sigma R_s$
ДН	3-диметиламинопропониитрил	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.3607	4.53
ДА	3-диметиламинопропанамид	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1178	4.707
ДЭ	2-диметиламиноэтанол	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1023	4.29
ДП1	3-диметиламинопропанол-1	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.0363	4.683
ДП2	1-диметиламинопропанол-2	$\text{HO}(\text{CH}_2)\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1083	4.744
ДБ	N,N-диметилбутиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0	5.436
ДМ	2-(диметиламино)этилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.691	4.74
ДМАА	N-(3-диметиламинопропил)метакриламид	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1726	4.95
ДАА	N-(3-диметиламинопропил)акриламид	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1724	4.72
ДДАА	N-[3-(диметиламино)-1,1-диметилпропил]акриламид	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1725	5.31
МП	N-метилпиперидин	$\text{CH}_3\text{NC}_4\text{H}_{10}$	0	5.093
Пир	пиридин	NC_5H_5	-	4.262
ММ	4-метилморфолин	$\text{CH}_3\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$	0.4175	4.775
ДАБЦО	1,4-диазабифило[2,2,2]октан	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-	-

Концентрационные эффекты в реакциях нуклеофильного замещения с участием третичных аминов

Были проведены серии экспериментов по определению влияния начальных концентраций реагентов (при их эквимольном соотношении) на начальные скорости и достигаемые за контрольное время конверсии в реакциях N-алкилирования третичных аминов водорастворимыми хлорпроизводными – содержащим OH-группу этиленхлоргидрином (ЭХГ) и имеющей карбоксильную группу хлоруксусной кислотой (ХУК).



Известно, что реакции нуклеофильного замещения подчиняются уравнению второго порядка, что и было подтверждено для взаимодействия аминов с ЭХГ в разбавленных растворах. Кроме того, для этих условий была показана хорошая корреляция ($r = 0.98$) для модифицированного уравнения Тафта, учитывающего, наряду с индуктивными и стерическими факторами, число подвижных атомов во-

дорода в амине (n):

$$\lg v_0 = -0.82368 - 2.74054 \cdot \sum \sigma^* + 0.672135 \cdot \sum R_s - 0.81923 \cdot n$$

На основе экспериментов, проведенных при различных исходных концентрациях реагентов, были получены концентрационные зависимости начальных скоростей реакции (1) для различных аминов. Все они проходят через максимум. При этом замена не участвующих в реакциях функциональных групп или углеродного скелета в нуклеофилах в одних случаях мало влияла на протекание реакции (например, для трех аминокспиртов – ДЭ, ДП1, ДП2), а в других – сильно сдвигало положение максимума, его «высоту», наклоны участков роста начальных скоростей или их снижения (аналогично влияло изменение температуры).

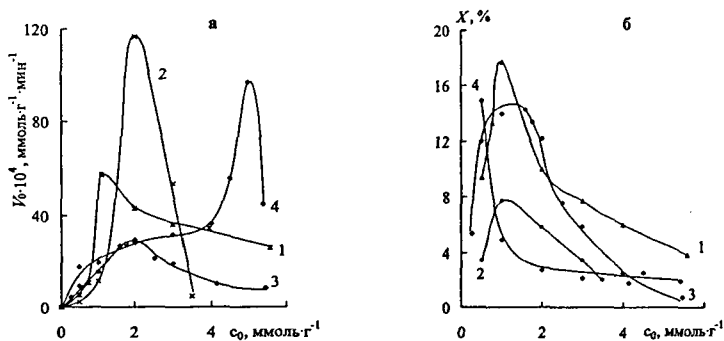


Рис. 1. Влияние c_0 на начальные скорости v_0 (а) и достигаемые конверсии X (б) реакций ЭХГ с ДН (1), ДА (2), ДЭ (3), ММ (4) в воде; $T = 30^\circ\text{C}$ (2-4), 70°C (1); $\tau = 90$ мин.

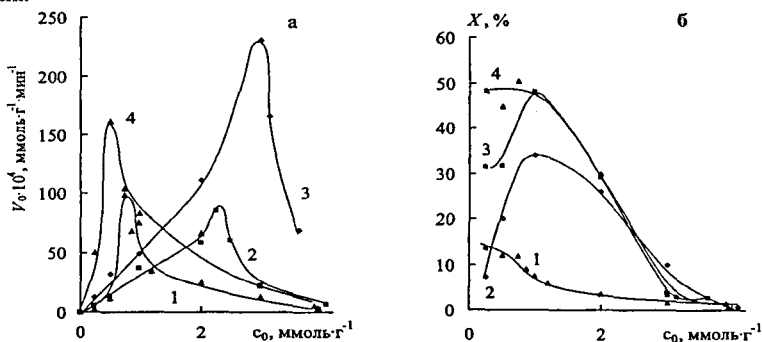


Рис. 2. Влияние c_0 на начальные скорости v_0 (а) и достигаемые конверсии X (б) реакций ЭХГ с ДМАА (1, 4), ДАА (2), ДДАА (3) в воде; $T = 30^\circ\text{C}$ (1-3), 50°C (4); $\tau = 90$ мин.

В качестве примеров на рис. 1а показано влияние функциональных групп (спиртовой, амидной и нитрильной) в молекулах типа $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X}$, а на рис. 2а – влияние температуры и углеродного скелета (наличия или отсутствия метильных заместителей в 3-м или 6-м положениях от аминного азота для трех N-(диметиламиноалкил)(мет)акриламидов). Зависимости достигаемых за контрольное время конверсий от начальных концентраций реагентов разделились на 2 типа – убывающие (S-образно или экспоненциально) и проходящие через максимум (рис. 1б и 2б). Причем начальная активность аминов не коррелировала с достигаемой степенью протекания реакции. Из полученных данных явно следуют два вывода. Во-первых, существуют одни довольно узкие концентрационные интервалы, при которых происходит резкое возрастание значений v_0 , и другие интервалы, благоприятные для протекания реакции при относительно глубоких конверсиях. Во-вторых, найденные кардинальные различия в концентрационных зависимостях не связаны с индуктивными или стерическими эффектами заместителей в аминогруппах нуклеофильных реагентов. На это указывают, в частности, данные табл. 1 и мало отличающиеся значения pK_a многих аминов. Например, для показанных на рис. 2а аминоамидов они составляют 9.23 (ДАА), 9.25 (ДМАА) и 9.39 (ДДАА). Наличие «благоприятных» и «неблагоприятных» для протекания реакции концентраций нельзя объяснить и постепенным снижением полярности среды при возрастании

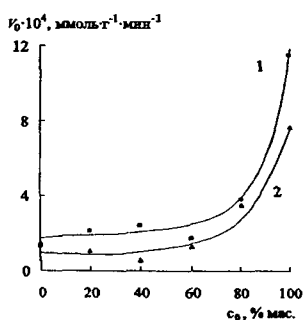


Рис. 3. Зависимость v_0 реакций ЭХГ с ДМАА (1) и ДЭ (2) от соотношения воды и ИПС (1), воды и этанола (2); c_0 - по 0.5 ммоль \cdot г $^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$.

c_0 . Это показали эксперименты по проведению реакции (1) в водно-спиртовых растворителях (рис. 3). Кроме того, полярность однопипных аминов (и, следовательно, характер изменения полярности среды при концентрировании) не должна существенно различаться, т.е. этот фактор не может отвечать за наблюдаемые эффекты.

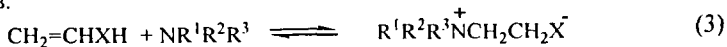
При использовании карбоксисодержащего хлорпроизводного (ХУК) произошло изме-

нение характера концентрационных зависимостей (рис.4, кр. 2, 4). Для большинства использованных аминов при концентрациях 0.25 - 3 ммоль·г⁻¹ реакция протекала медленно, при этом отсутствовала корреляция по модифицированному уравнению Тафта (что говорит о преобладающем влиянии кислотно-основных взаимодействий). При небольших содержаниях воды происходило очень резкое повышение скорости – в 10 раз и более. Соотношение активностей для разных аминов сильно отличалось от проявленного ими при взаимодействии с ЭХГ. Например, ДЭ и, особенно, ДН в реакции (1) давали самые низкие значения максимально достигнутых η_0 , а с ХУК наблюдалась обратная картина - максимальные начальные скорости были в 5-50 раз выше, чем для других аминов. При использовании ХУК конверсионные зависимости в большинстве случаев были однотипными по сравнению с найденными для начальных скоростей. При этом ряды активности аминов по наибольшим достигаемым скоростям и по конверсиям (за контрольное время) не совпадали – они соответственно составили ДЭ>ДН>ДП1>ДП2>ДА>ДМАА>ДМ и ДМАА>ДН>ДП2>ДЭ>ДМ>ДП1>ДА.

Таким образом, на характер концентрационных эффектов при проведении реакции Меншуткина в водных растворах сильное влияние оказывает строение обоих реагентов, при этом могут быть выделены участки «благоприятного» и «неблагоприятного» влияния исходной концентрации реагентов на протекание процесса.

Концентрационные эффекты в реакциях нуклеофильного присоединения третичных аминов к С=C-связям акриловых мономеров

Нуклеофильное присоединение третичных аминов к кратным связям кислот акрилового ряда является одним из способов получения карбокси- и сульфобетанов:



XH= COOH (АК), CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H (АМПСК), CONHCH₂COOH (АУК)

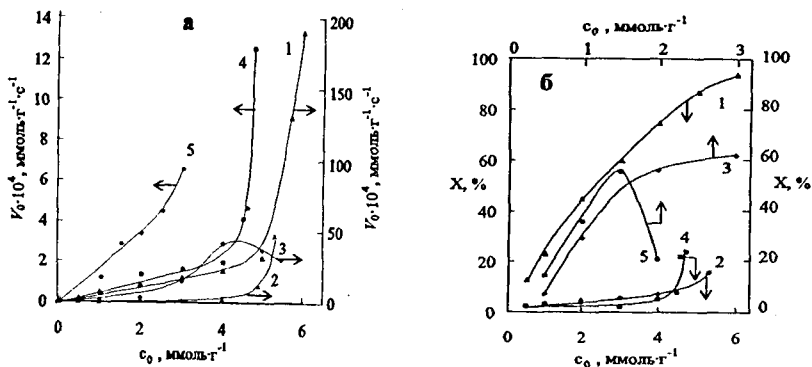


Рис. 4. Влияние c_0 реагентов (1:1) на начальные скорости v_0 (а) и конверсии X (б) реакций АК и ДЭ (1), АК и ДП1 (3), ХУК и ДЭ (2), ХУК и ДП2 (4), АУК и ДЭ (5) в воде; $T = 30^\circ\text{C}$ (2, 4), 50°C (1, 3), 70°C (5). Даны равновесные конверсии (1, 3, 5) и достигаемые за 90 мин (2, 4).

Для систем амин – АК коэффициент корреляции для модифицированного уравнения Тафта составил 0,93, т.е. кинетика осложнена кислотно-основными взаимодействиями, но в меньшей степени, чем в реакции (2) с использованием более сильной кислоты – ХУК. Зависимости начальной скорости и равновесной конверсии от концентрации реагентов не были однотипными для всех вариантов реакции (3) (примеры показаны на рис.4-6). При этом аналогичный по сравнению с реакцией (2) вид зависимостей был зафиксирован только в парах ДЭ-АК, ДЭ-АМПСК и ДП1-АУК. Всего из 22 изученных пар реагентов зависимость v_0 от c_0 проходила через максимум в 10 системах, а в остальных - возрастала S-образно (6 систем), монотонно (3 системы) или с резким ускорением при высоких концентрациях (3 системы). Равновесные конверсии при увеличении начальных концентраций проходили через максимум (11 систем) или постоянно возрастали (11 систем), причем часто - до достижения высоких значений. Во многих случаях при концентрировании исходных растворов происходило изменение соотношений активностей аминов. В частности, для систем МП-АК и ММ-АК по значениям достигаемых равновесных конверсий такое изменение происходит дважды – в области разбавленных и наиболее концентрированных растворов конверсии выше в первой паре, а в умеренно концентрированных растворах – во второй. При всем многообразии полученных зависимостей, можно выделить и общие закономерности для

некоторых групп аминов. Так, три амина с шестичленными азотсодержащими циклами имели однотипные кривые (и «скоростные», и конверсионные). Это же относится к молекулам типа $(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{CONH}_2$).

На примере ДМАА было изучено влияние температуры - ее повышение приводило к увеличению ярко выраженного узкого концентрационного интервала резкого роста v_0 , при этом концентрационный интервал, соответствующий наибольшим равновесным конверсиям, также расширялся (рис.6, кр. 2 и 4). В результате проведенных экспериментов, кроме получения большого массива опытных данных, необходимых для построения модели влияния ассоциации на реакции аминов, были определены условия синтеза с высокими выходами 5 многофункциональных бетайнов (продукты выделены и идентифицированы).

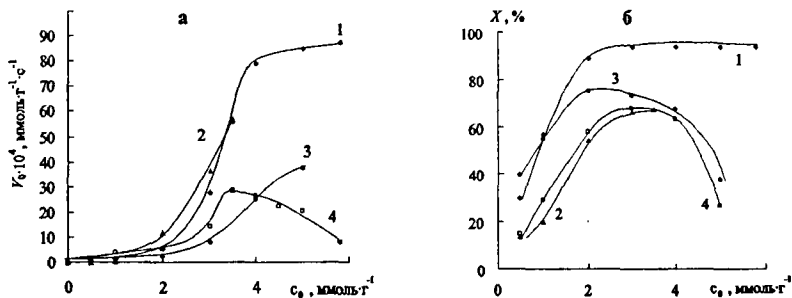


Рис. 5. Влияние c_0 реагентов (1:1) на начальные скорости v_0 (а) и равновесные конверсии X (б) реакций АК с ДН (1), ДА (2), ДБА (3), ММ (4) в воде; $T=50^\circ\text{C}$.

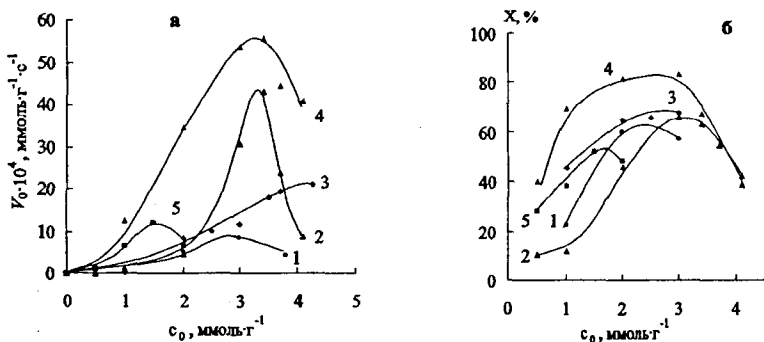


Рис. 6. Влияние c_0 реагентов на начальные скорости v_0 (а) и равновесные конверсии X (б) реакций АК с ДДА (1), ДМА (2, 4), ДА (3) и АУК с ДМА (5) в воде; $T=50^\circ\text{C}$. Амин : кислота=1:1(1-4), 1,5:1 (5)

Было также изучено влияние концентрации реагентов на нуклеофильное присоединение третичных аминов к акриlamиду (AA) в присутствии донора протонов:



Если в реакции (1) кислоты не участвовали, а в реакциях (2) и (3) амины реагировали с хлоруксусной и акриловой кислотами, то в реакции (4) ионные взаимодействия протекают, но без участия субстрата. В этом случае зависимости v_0 и равновесной конверсии от суммарной исходной концентрации реагентов были однотипны (рис.7), причем для аминок спирта (ДЭ) и мономерного аминок амида (ДМАА) достигнуты более высокие начальные скорости, чем для других аминов, в то время как равновесные конверсии для этих нуклеофилов не были наибольшими.

Полученные данные показывают, что в реакциях нуклеофильного присоединения третичных аминов к акриловым мономерам, как и при нуклеофильном замещении, зафиксированы интервалы «благоприятных» и «неблагоприятных» исходных концентраций реагентов.

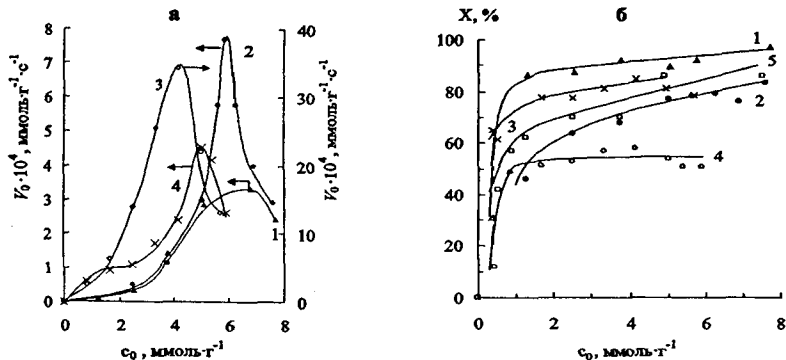
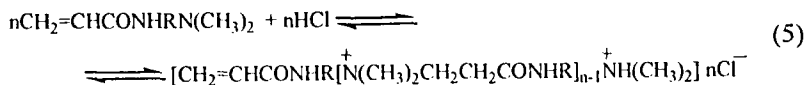


Рис. 7. Зависимость начальных скоростей v_0 (а) и равновесных конверсий X (б) реакции (4) от суммы c_0 амина и AA для систем ДН-АА-НСl (1), ММ-АА-НСl (2), ДМАА-АА-НСl (3), ДМ-АА-НСl (4), ДЭ-АА-НСl (5). Амин : АА : НСl = 1.5: 1.0: 1.0; $T=25^\circ C$.

Синтез ионенов на основе третичных аминов

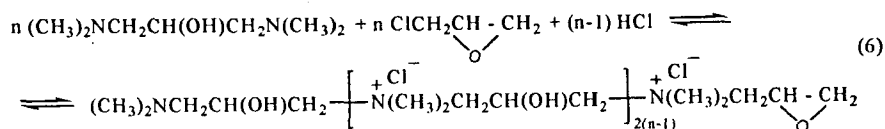
В водных растворах мономеров, имеющих стерически малозатрудненную третичную аминогруппу и акриловую С=C-связь, за счет последовательного осуществления цепочки превращений типа реакции (4) протекает ступенчатая олигомеризация (5) с образованием макромономеров ионенового типа (в этом случае реагирующие молекулы участвуют и в ионных взаимодействиях).



где R = C(CH₃)₂CH₂CH₂ (ДДАА), (CH₃)₃ (ДАА)

Из рис. 8 видно, что обе концентрационные зависимости для реакции (5) также имели одинаковый вид, при этом разветвление углеводородного скелета в амидной группе N-(3-диметиламиноалкил)акриламида понижает активность мономера и сильно «сглаживает» скачок v₀, наблюдаемый при исходной концентрации 1.5-3.0 ммоль·г⁻¹.

Другой тип ионена был получен по реакции (6), в которой участвуют содержащий две третичные аминогруппы 1,3-бис(диметиламино)пропанол-2 (диамин) и эпихлоргидрин (ЭпХГ):



Синтез проводился в две стадии – сначала диамин и ЭпХГ легко реагировали по реакции Меншуткина с образованием промежуточного аминоэпоксида, затем в систему вводился HCl и при температуре 90⁰С в течение 6-8 ч проходил синтез ионена за счет последовательных реакций нуклеофильного присоединения с участием амино- и эпоксигрупп. Было определено влияние начальной концентрации на равновесную конверсию эпоксигрупп и среднюю степень полимеризации. Обе зависимости проходят через максимум, причем второй показатель особенно резко возрастает в узком концентрационном интервале. Эти данные представляют практический интерес, поскольку реакция (6) является промежуточной при двух-

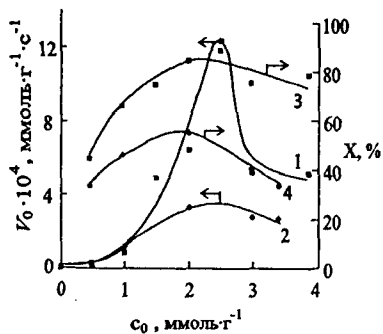


Рис 8. Зависимости v_0 (1, 2) и равновесных конверсий X (3, 4) от c_0 для реакции ступенчатой олигомеризации ДДА (1, 3) и ДАА (2, 4). $[\text{Амин}] : [\text{НСI}] = 1.05 : 1$; $T = 30^\circ\text{C}$.

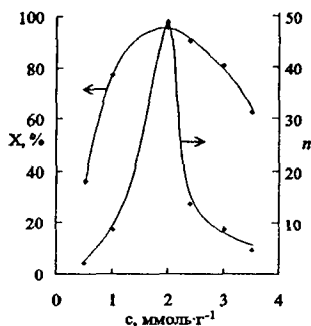


Рис 9. Влияние начальных концентраций реагентов на равновесные конверсии X (1) и достигаемые степени полимеризации n (2) в реакции (6). $[\text{Диамин}] : [\text{ЭпХГ}] = 1 : 1$

стадийном промышленном производстве ионена из диметиламина и ЭпХГ в водных растворах, а достижение наибольших конверсий и степеней полимеризации является в данном производстве одной из основных задач.

В целом из результатов раздела I следует, что описание нуклеофильных реакций третичных аминов, традиционно связывающее реакционную способность преимущественно с индуктивными и стерическими эффектами в реагентах, не может быть адекватно использовано при умеренных и повышенных концентрациях в водных растворах и должно учитывать наличие сильных и многовариантных концентрационных эффектов.

Исследование физических свойств водных растворов третичных аминов и их солей

Наиболее логичным при объяснении описанных в разд. I концентрационных эффектов в нуклеофильных реакциях третичных аминов является предположение о важной роли ассоциации с участием исходных реагентов в исследуемых системах. Для экспериментального фиксирования процессов ассоциации в водных растворах индивидуальных аминов, акриловых мономеров и модельных смесей

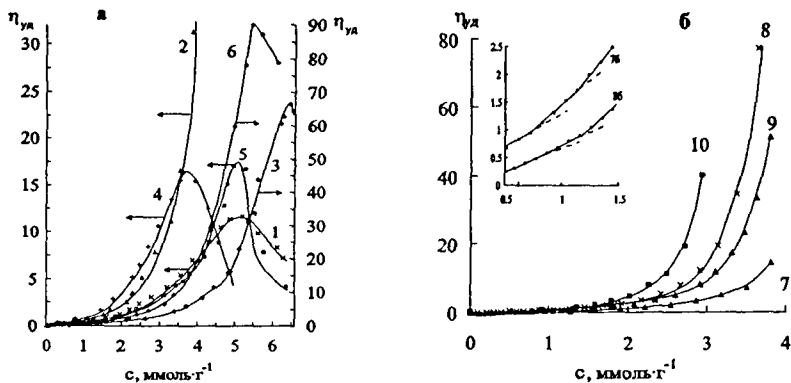


Рис. 10. Зависимости удельной вязкости от концентрации для водных растворов ацетатов (а) ДН (1), ДАБЦО (2), ДЭ (3), ДМ (4), ММ (5), ДП (6) и гидрохлоридов (б) ДМ (7, 7б), ДМАА (8, 8б), ДАА (9), ДДАА (10); $T=25^{\circ}\text{C}$.

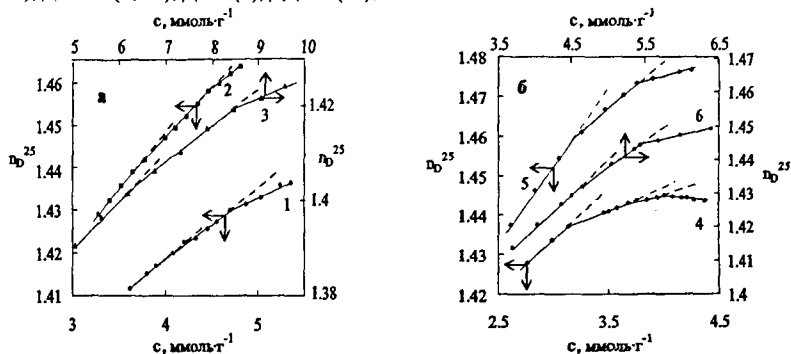


Рис. 11. Зависимости показателя преломления от концентрации для водных растворов аминов (а) ДМ (1), ДМАА (2), ДЭ (3) и их ацетатов (б) (соответственно 4, 5, 6); $T=25^{\circ}\text{C}$.

аминов и кислот, аминов и спиртов было изучено влияние концентрации таких растворов на их физические свойства. Показано, что ряд аминов (ДМ, ДМАА, ДАА и ДДАА), а также их соли проявляют заметную поверхностную активность – резкое изменение наклона зависимостей поверхностного натяжения от концентрации происходит в интервале $c = 0.5\text{-}3.0\%$. Это указывает на образование достаточно многомолекулярных ассоциатов уже в относительно разбавленных растворах реагентов. При дальнейшем повышении концентрации были зафиксированы и другие проявления ассоциации. Вязкостно-концентрационные зависимости (ВКЗ) растворов третичных аминов имеют максимумы (соответствующие образованию

наиболее стабильных ассоциатов), при соотношениях амин : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ (ДМ и ММ), $1 : 2$ (ДЭ) и близкому к $1 : 1$ (ДАА, ДМАА, ДДАА). Следовательно, по мере повышения способности аминов к образованию системы Н-связей максимумы сдвигаются в область более высоких концентраций. Для аминоэфира и трех аминокрилатов близкого строения максимальные удельные вязкости растворов резко отличались и составили 6.3 (ДМ), 61.1 (ДМАА), 207.5 (ДАА), 650.0 (ДДАА), что показывает влияние на ассоциацию даже небольших изменений в углеводородных скелетах молекул (и представляет особый интерес с учетом данных о сильных различиях в реакционной способности указанных аминокрилатов в реакциях (1-5)). Для растворов уксуснокислых солей аминов ВКЗ в основном также проходят через максимумы, положение и высота которых зависит от строения аминов (см. рис. 10а). Например, для аминоспиртов ДЭ и ДП1 при минимальном содержании воды происходит резкий рост вязкости, а для содержащих эфирные или сложноэфирные фрагменты (ММ и ДМ), напротив, сильное снижение. Для солей аминов с серной или хлористоводородной кислотами максимумы на ВКЗ отсутствуют, но при определенных концентрациях наблюдается очень резкое возрастание вязкости (рис. 10б). При укрупнении масштаба четко прослеживается, что даже на пологих участках ВКЗ представляют собой ломаные линии с несколькими точками перегиба (примеры показаны на вставке рис. 10б).

Набором ломаных линий являются и функции показателя преломления растворов аминов и их солей от концентрации (рис. 11). Такой характер зависимостей обычно связывают со скачкообразным изменением структуры растворов (например, перестройкой ассоциатов).

Таким образом, изучение физических свойств водных растворов аминов, их солей и модельных смесей позволило зафиксировать процессы ассоциации в широком интервале концентраций и неоднократные изменения структуры растворов при их концентрировании, для некоторых близких по строению аминов показано сильное влияние небольших изменений на ассоциирующую активность.

Общая модель влияния ассоциации реагентов на нуклеофильные реакции третичных аминов в водных растворах

Основой для построения общей модели влияния ассоциации с участием третичных аминов на их нуклеофильные реакции послужили систематизация и анализ данных по обнаруженным концентрационным эффектам в сочетании с методами компьютерного моделирования. Исходной предпосылкой стало предположение, что нетривиальный и разнообразный вид зависимостей начальной скорости реакций от исходной концентрации реагентов связан с составом ассоциатов и взаиморасположением молекул в них. Во всех парах реагентов имеются потенциальные центры образования Н-связей и ионных взаимодействий. При низких концентрациях растворов ассоциация аминов и их солей уже является достаточно интенсивной (что зафиксировано тензометрически), однако еще не оказывает определяющего влияния на скорость реакции. Это отражается в данных по использованию модифицированного уравнения Тафта для систем амин – ЭХГ. При постепенном повышении исходных концентраций в большинстве систем (кроме реагирования эквимольных количеств амина и сильной кислоты) появляются концентрационные интервалы с резким повышением v_0 . Это связано с тем, что усиление ассоциативных взаимодействий (в которых участвует и вода) приводит при определенных концентрациях к появлению областей с повышенной «плотностью» достаточно подвижных молекул реагентов. Такое ассоциирование «благоприятно» для протекания реакций. И появление этих областей, и их «плотность» связаны с количеством и природой центров образования Н-связей и структурой гидрофобных фрагментов в молекулах реагентов.

Вариативность поведения систем при дальнейшем концентрировании исходных растворов связана с неизбежным уменьшением доли воды в ассоциатах и формированием преимущественно общих или индивидуальных ассоциатов реагентов. Начальные скорости реакции снижаются во втором случае (из-за уменьшения вероятности контакта реагентов), а также при образовании совместных ассоциатов с неблагоприятным взаиморасположением жестко связанных молекул реа-

гентов. В этих случаях зависимости $v_0 - c_0$ проходят через максимум. При благоприятном расположении реагентов в общих ассоциатах скорость, напротив, резко возрастает в сильно концентрированных растворах. Это и наблюдается во всех системах амин – ХУК и в ряде систем амин – АК (в последнем случае есть и примеры снижения скоростей при высоких концентрациях). Очевидно, что во всех системах типа амин – кислота существенную роль должны играть кислотно-основные взаимодействия, приводящие к повышению доли связанных и «плотно упакованных» молекул реагентов. В этой связи интересны принципиально разные зависимости, полученные для пар с участием двух аминоспиртов ДЭ – АК и ДП1 – АК. Они показывают возможность соответственно «благоприятной» и «неблагоприятной» ассоциации с участием кислоты и аминоспиртов, отличающихся только на одну метиленовую группу. Небольшие изменения в отдаленных от реакционного центра углеводородных фрагментах могут сильно влиять и на степень роста v_0 для однотипных зависимостей, проходящих через максимум (а также на исходные концентрации реагентов, соответствующие этим максимумам). Это наглядно демонстрируют данные для трех N-(диметиламиноалкил)-(мет)акриламидов, причем введение в них метильных заместителей в 3-е или 6-е положение от реакционного центра в одних реакциях сильно повышало скорость, а в других – заметно понижало. Эти примеры говорят о сложном и весьма чувствительном характере ассоциативных процессов. Тот факт, что все системы, в которых амины взаимодействуют с неионогенными субстратами, имеют однотипные проходящие через максимум зависимости $v_0 - c_0$, дает основания предполагать, что при высоких концентрациях в таких системах формируются преимущественно индивидуальные ассоциаты реагентов. Обобщенные результаты по влиянию ассоциации реагентов на значения v_0 и предполагаемые на основе кинетических данных типы образующихся ассоциатов представлены в табл. 2.

Для оценки вероятности формирования общих или отдельных ассоциатов исходных реагентов (в отсутствие воды) и степени их «благоприятности» для протекания реакций было использовано компьютерное моделирование. Для систем,

состоящих из 64 молекул амина (ДЭ, ДП1, ДП2, ДН) и 64 молекул ЭХГ, АК или ХУК, определялись энергии ассоциатов различной структуры. Для каждой системы сравнивалось 25-50 вариантов изначально задаваемого взаимного расположения молекул. Показано, в частности, что для систем аминоспирт - ЭХГ выгоднее отдельные ассоциаты, а для систем с АК или ХУК – в основном совместные. Для наиболее энергетически выгодных типов ассоциатов оценивалась доля соседних молекул реагентов с приближенным расположением реакционных центров. Например, для пары ДЭ – АК доля молекул реагентов с расстоянием между реакционными центрами менее 4 Å составляет около 50 % (остальные расстояния - до 5 Å), для системы ДН – АК основная часть центров расположена на расстоянии 4-5 Å, для систем ДП1-АК и ДП2-АК доля близкорасположенных центров резко снижается. Эти результаты соответствуют соотношению v_0 в реакции присоединения аминов к АК: 190 ммоль·г⁻¹·с⁻¹ (ДЭ), 87 ммоль·г⁻¹·с⁻¹ (ДН), 30-31 ммоль·г⁻¹·с⁻¹ (ДП1 и ДП2).

Таблица 2. Характер изменения значений v_0^* (на участках наибольших c_0) и предполагаемые типы образующихся ассоциатов реагентов**.

R ₃ N	ЭХГ		ХУК		АК	
	v_0	Тип	v_0	Тип	v_0	Тип
ДН	С	И	РР	С'	Р	С'
ДПА	С	И	РР	С'	РР	С'
ДЭ	С	И	РР	С'	РР	С'
ДП1	С	И	РР	С'	С	С' или И
ДП2	С	И	РР	С'	Р	С'
ДМ	-	-	РР	С'	Р	С'
ДМАА	С	И	РР	С'	С	С' или И
ДАА	С	И	-	-	Р	С'
ДДАА	С	И	-	-	С	С' или И
ММ	С	И	-	-	С	С' или И

* Виды зависимости v_0 - c_0 : С – снижение, Р – рост, РР – резкий рост

** Типы ассоциатов реагентов: И – индивидуальные, С' – совместные «благоприятные», С – совместные «неблагоприятные».

В целом, полученные результаты компьютерного моделирования достаточно хорошо согласуются с кинетическими данными.

Образующиеся в ходе реакций многофункциональные аммониевые соединения также могут участвовать в ионных взаимодействиях и образовании Н-связей. Поэтому они должны входить в состав ассоциатов – индивидуальных, совместных с одним из реагентов или с обоими. Это оказывает влияние на протекание реакции при более глубоких конверсиях. Полученные концентрационные зависимости можно разделить на две группы – в одних случаях достигаемые за контрольное время (или равновесные) конверсии уменьшаются при высоких значениях c_0 (часто – проходя через максимум), в других – увеличиваются. При этом в реакциях разных аминов с ЭХГ и в ступенчатой полимеризации аминокриламинов зафиксирован только первый вариант, в реакциях с ХУК и АА – в основном второй, с АК, АУК и АМПСК – как первый вариант (9 систем), так и второй (12). Следовательно, в реакциях с ХУК и во многих случаях нуклеофильного присоединения к акриловым мономерам можно говорить об образовании совместных ассоциатов реагентов и продукта, «благоприятных» для протекания реакции.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что в реакциях нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения с участием третичных аминов в водных растворах при увеличении начальных концентраций реагентов (без изменения их соотношения) до определенных значений происходит аномальный рост или уменьшение начальной скорости. Выявлены особенности концентрационных эффектов для 41 исследуемой системы (на основе 15 многофункциональных аминов и субстратов – ЭХГ, ХУК, АК, ЭпХГ, АА, АМПСК, АУК).

2. Выявлены значительные концентрационные эффекты при протекании изучаемых реакций до более глубоких конверсий, причем показано, что характер влияния исходных концентраций на начальные скорости и равновесные (или достигаемые за контрольный период) конверсии резко отличается.

3. Показано, что зависимости физических свойств водных растворов реагентов от их концентрации имеют вид, характерный для органических систем с активным ассоциированием компонентов; при этом зафиксирована неоднократная трансформация образующихся ассоциатов при повышении концентраций.

4. На основе компьютерного моделирования предложены наиболее вероятные структуры ассоциатов для систем аминоспирт – АК и аминоспирт - ЭХГ и показано соответствие этих структур характеру полученных экспериментальных данных.

5. Впервые предложена обобщающая модель влияния предреакционной ассоциации реагентов разного строения и ассоциации реагентов с образующимися продуктами на протекание реакций нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения с участием третичных аминов в водных растворах.

6. Найдены условия синтеза в мягких условиях с высокими выходами 8 многофункциональных ЧАС, бетаннов и ионена.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией РФ

1. Казанцев О.А., Барута Д.С., Шишкин К.В., Сивохин А.П., Каморин Д.М. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Алкилирование аминов этиленхлоргидрином // Журнал Физической химии.- 2010. - Т. 84. - № 12. - С. 2265-2270

2. Казанцев О.А., Барута Д.С., Шишкин К.В., Сивохин А.П., Каморин Д.М. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Алкилирование аминов хлоруксусной кислотой // Журнал Физической химии.- 2011. - Т. 85. - № 3. - С. 479-484

3. Казанцев О.А., Барута Д.С., Сивохин А.П., Шишкин К.В., Каморин Д.М. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах. Присоединение аминов к акриламидным мономерам в присутствии хлористого водорода // Журнал Физической химии. - 2011. - Т. 85. - № 4. - С. 660-666

4. Казанцев О.А., Сивохин А.П., Барута Д.С., Шишкин К.В., Каморин Д.М., Квашенников А.И. Влияние процессов ассоциации на свойства водных растворов аминоксодержащих (мет)акриловых мономеров // Клеи. Герметики. Технологии.- 2011. - № 3. - С. 30-34

5. Казанцев О.А., Ширишин К.В., Барута Д.С., Сивохин А.П., Каморин Д.М., Квашенников А.И. Влияние процессов ассоциации на свойства водных растворов солей аминокислотсодержащих (мет)акриловых мономеров // Клеи. Герметики. Технологии. - 2011. - № 5. - С. 19-23

Тезисы докладов конференций

6. Барута Д.С., Казанцев О.А., Ширишин К.В., Сивохин А.П. Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях с участием третичных аминов в водных растворах. // VIII Международная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Нижний Новгород, 2009. - С. 271

7. Барута Д.С., Казанцев О.А. Концентрационные эффекты в реакции присоединения третичных аминов к акриlamиду в присутствии хлористого водорода // Научному прогрессу – творчество молодых: сборник материалов Международной молодежной научной конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам в 3 ч. – Ч. 1. - С. 145-146

8. Барута Д.С., Казанцев О.А., Тарасенкова А.В., Брудный В.В. Влияние процессов ассоциации на протекание реакции присоединения аминоспиртов к акриловой кислоте // Актуальные проблемы органической химии: сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. - Казань: КГТУ, 2010. - С. 11

9. Барута Д.С., Тарасенкова А.В., Брудный В.В., Москвичева Н.В. Влияние концентраций исходных реагентов на получение коагулянта для эмульсии бутадиев-стирольного каучука // Тезисы докл. X Международной научно-технической конференции «Будущее технической науки». Нижний Новгород – 2011. - С. 276.

10. Барута Д.С., Казанцев О.А., Ширишин К.В. Концентрационные эффекты в реакции Меньшуткина. // Материалы IV открытой городской молодежной научно-практической конференции «Молодежь города-город молодежи», НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2010. - С. 13-14.

11. Барута Д.С., Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И. Ассоциация в водных растворах (мет)акриловых аминоамидов и их третичных солей // Материалы V открытой городской молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – город молодежи», НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2011. - С. 82-83

12. Барута Д.С., Брудный В.В., Тарасенкова А.В. Влияние процессов ассоциации на протекание реакции присоединения аминокислотсодержащих (мет)акриловых мономеров к акриловой кислоте // Материалы VI открытой городской молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – город молодежи», НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2011. - С. 77-78

Подписано в печать 31.08.2011. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 591.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.
Типография НГТУ.
Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.