

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- опылова В. Д., Астанина А. Н., Ионитные комплексы в катализе. М., Химия, 1988, 12 ст.
- Мам Мань Тай, Астанина А. Х., и др. Вестн. Моск., Ун-Та. Сер. 2. Химия, № 3, 265-269 (1989).
- Мам Мань Тай, Астанина А. Х., Материалы конф. мол. ученых Химфака МГУ, М., 1987, 3, 405-408 (1987).
- Астанина А. Н., Фунг Ти Ши и др. ЖФХ, 57, 1937 (1983).
- Семущин А. М. и др. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов, Ленинград, Химия, 1980, ст. 78.
- Брумкина Е. Л., Автореф. канд. дис. М., 1985, 24 с.

Manh Tai, Ngo Thi Thuan

### CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS ON BASIS OF RESIN IONIT EDE-10P IN THE OXIDATION PROCESS OF SULFIDE-ION BY MOLECULAR OXYGEN.

The influence of the nature and the concentration of transitional metals ions on the resin ionit EDE-10P in the catalytic activity of the oxidation process of sulfide-ion was studied. Mechanism of oxidation of sulfide-ion by molecular oxygen as electron transfer from  $S_2$  to  $O_2$  with the participation of sulfide complex of transitional metals was proposed.

Bộ môn HHC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990

Chú thích:

do PTS L. E. Kitaep thực hiện

PHẦN CHỈ KHOA HỌC № 1 - 1991

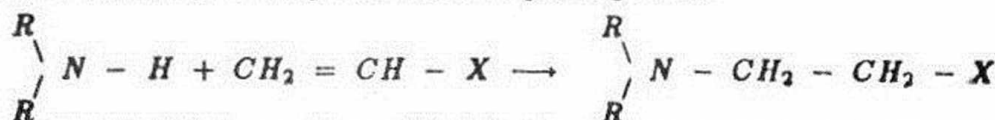
Nguyễn Sĩ Đức, Nguyễn Đức Huệ\*, Nguyễn Hoàng Cường

## ĐÁNH GIÁ ĐỘ HOẠT ĐỘNG CỦA HỢP CHẤT ĐÔI VINYLIC HOẠT ĐỘNG

Các monome vinylic hoạt động được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp cao phân tử, trong việc ứng dụng làm thuốc thử để xác định các hợp chất chứa hidro linh động. Song việc đánh giá độ hoạt động của chúng vẫn chưa có hệ thống và định lượng.

Công trình này chúng tôi nghiên cứu về động học, của phản ứng giữa một số monome với amin, trên cơ sở đó đánh giá hoạt động của chúng.

Các monome vinylic phản ứng với amin theo phương trình:



Nếu nồng độ hai chất tương đương thì phản ứng cộng hợp là bậc 2 và hằng số tốc độ ứng tính theo công thức:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{d(d-x)}$$

ở đây - t là thời gian phản ứng (giây).

- x là nồng độ monome đã phản ứng sau t giây.

- d = (a+b) : 2; a và b là nồng độ monome và amin trong hỗn hợp phản ứng ở thời đầu, thường lấy a=b [1].

## PHẦN THỰC NGHIỆM

### 1. Hóa chất, máy đo và điều kiện thiết bị

- Các monome: metylvinylxeton,  $\alpha$  - cloacrylonitrin, acrylonitrin, metacrylonitrin, vinyl axetat, acrylamit. Toàn bộ là loại P. A. Cất lại ở nhiệt độ sôi tương ứng.

- Etanol P. A.

- Các amin: dibutylamin, mopholin, butylamin.

Tinh chế theo [2].

- Máy điều nhiệt.

- Kim bơm mẫu Hamilton 10

- Máy sắc ký khí Packard model 438 (Hà Lan).

- Các điều kiện hoạt động của máy:

+ Cột tách OV-17.

+ Khí mang  $N_2$ , vận tốc dòng 150kPa.

+ Detector ion hóa ngọn lửa, đốt bằng  $H_2$  với vận tốc 120 kPa.

+ Nhiệt độ đầu tiên và detector là 2t

+ Máy chạy đẳng nhiệt, ứng với từ như sau:

Metylvinylxeton 70°C

$\alpha$  - cloacrylonitril 60°C

Acrylonitril 60°C

Vinyl axetat 70°C

Acrylamit 185°C

Metacrylonitril 60°C

+ Độ nhạy máy: vinyl axetat và acrylonitril  $64 \times 100 \times 20$

4 monome còn lại:  $64 \times 100 \times 10$

+ Tốc độ máy ghi: 5mm/giây.

### 2. Cách tiến hành xác định $k_2$

- Các dung dịch amin và monome trong etanol (có nồng độ bằng nhau, khoảng từ 0,  $2.10^{-1}M$ ), pha trong bình định mức và đặt trong máy điều nhiệt ở 19°C.

- Xây dựng đường chuẩn: bơm những thể tích dung dịch monome (0,2 đến 0,8  $\mu l$ ) vào cột sắc ký khí. Dựa vào sắc ký đồ nhận được, xây dựng đường chuẩn biểu thị sự phụ thuộc diện tích (hay khối lượng) và lượng monome bơm vào cột.

- Trên thể tích bằng nhau của 2 dung dịch amin và monome trong một ống nghiệm có đặt trong máy điều nhiệt ở 19°C. Từng thời gian nhất định, hút những lượng xác định (0,4-0,8 ml) hỗn hợp phản ứng bơm vào cột sắc ký khí. Sau khi nhận được sắc ký đồ, xác định diện tích (hay khối lượng) pic, dựa vào đường chuẩn xác định monome chưa phản ứng. Từ các dữ kiện đó được  $k_2^{10}$  theo công thức ở trên.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hằng số tốc độ phản ứng cộng nucleophin của 6 monome etylenic hoạt động và 3 amin ở được trình bày dưới dạng lgk ở bảng 1.

Bảng 1

STT	Monome	Dibutylamin $\lg k_2^{10^\circ}$	Mopholin $\lg k_2^{10^\circ}$	Butylamin $\lg k_2^{10^\circ}$	Glixin $\lg k_2^{10^\circ}$	Alanin $\lg k_2^{10^\circ}$
1	Metylvinylxeton	-1,186	-0,272	-0,417	-0,398	-0,642
2	$\alpha$ -cloacrylonitrin	-2,140	-1,761	-1,937	-	-
3	Acrylonitrin	-2,801	-2,672	-2,762	-2,300	-2,452
4	Vinylaxetat	-2,963	-3,347	-2,917	-	-
5	Acrylamit	-	-3,488	-3,721	-3,201	-3,456
6	Metacrylonitrin	-	-3,886	-	-	-

Qua các kết quả thu được ở trên, có thể dễ dàng sắp xếp độ hoạt động của 6 monome như sau:

Metylvinylxeton >  $\alpha$ -cloacrylonitrin > acrylonitrin > vinylaxetat > acrylamit > metacrylonitrin

Trật tự này đã bổ xung cho kết quả mà một số tác giả đã nghiên cứu [3]. Trật tự đó phản ánh sự phụ thuộc của khả năng phản ứng cộng hợp nucleophin, của các monome có những nhóm thế khác nhau gắn với nối đôi  $C=C$ , các nhóm này gây ra các hiệu ứng khác nhau, làm tăng cường hay hạn chế mức độ hoạt động của nối đôi  $C=C$ . Tổ hợp các yếu tố ảnh hưởng, chắc chắn hải được biểu thị bằng một đại lượng có tính chất tổng hòa mà chúng tôi, gọi là "độ electrophin" của monome. Dựa vào kết quả thu được và xử lý bằng toán học, chúng tôi thiết lập được sự phụ thuộc của  $\lg k$  vào độ electrophin theo phương trình có dạng tuyến tính sau:

$$\lg k = \lg k_0 + S.e.$$

Trong đó: -  $k$ : hằng số tốc độ phản ứng của monome etylenic hoạt động với nucleophin (amin).

-  $\lg k_0$ : đoạn cắt đồ thị với trục tung.

$S$ : độ dốc của đường biểu diễn (bằng  $\tan$  của góc  $\alpha$  giữa đường biểu diễn và trục hoành).

-  $e$ : độ electrophin của monome.

Ở đây, chúng tôi chọn độ electrophin của acrylonitrin qui ước là đơn vị vì nó chỉ có một mạch liên hợp chính, không bị ảnh hưởng bởi nhóm thế.

Giá trị  $e$  của 6 monome được đưa ra ở bảng 2 sau:

Bảng 2

Monome	Metyl vinylxeton	$\alpha$ -cloacrylonitrin	acrylonitrin	Vinylaxetat	Acrylamit	Metacrylonitrin
Giá trị $e$	1,475	1,175	1,000	0,955	0,785	0,685

Sự phụ thuộc giữa  $\lg k$  và  $e$  được biểu diễn trên hình 1.

Áp dụng với 3 amin, chúng tôi thiết lập được 3 phương trình sau:

- dibutylamin:  $\lg k_2 = -6,216 + (3,441 \pm 0,002).e$

- butylamin:  $\lg k_2 = -7,426 + (4,686 \pm 0,002).e$

- mopholin:  $\lg k_2 = -7,368 + (4,808 \pm 0,002).e$

Sử dụng giá trị  $e$  tìm được, kết hợp với các giá trị động học mà Friedman-Wall [3] đã xác định cho phản ứng của các monome với glixin và DL -  $\alpha$  - alanin (bảng 1), chúng tôi cũng thiết lập được 2 phương trình sau:

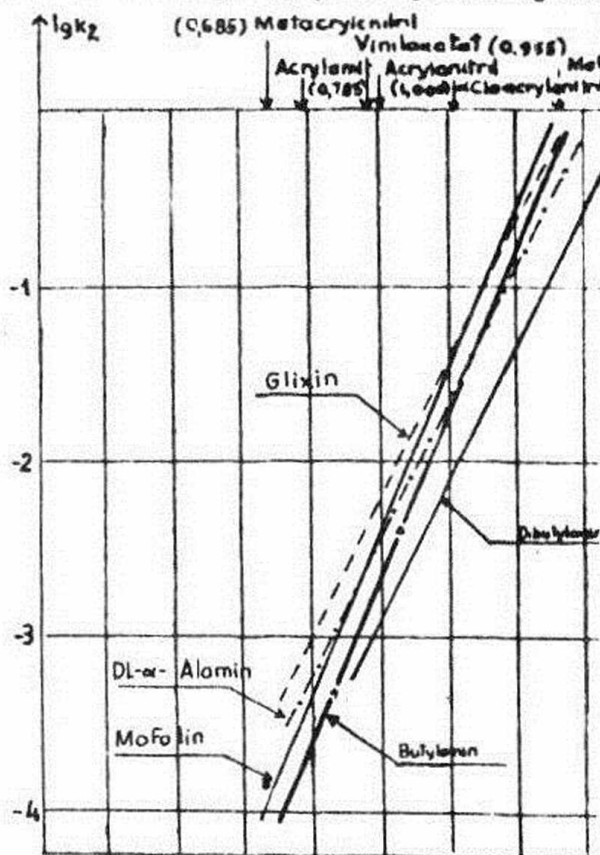
- glixin:  $lgk_2 = -6,364 + (4,043 \pm 0,002) \cdot e$
- DL- $\alpha$ -alanin:  $lgk_2 = -6,364 + (3,958 \pm 0,002) \cdot e$

Sự sai lệch giữa giá trị  $lgk_2$  thực nghiệm và tính theo các phương trình là dưới 0,15 đơn vị  $lgk$  (trừ giá trị  $lgk_2$  của phản ứng giữa morpholin với vinylaxetat thì sự sai lệch đó là 0,567 đơn vị  $lgk$ ).

## KẾT LUẬN

- Đã xác định được hằng số tốc độ phản ứng  $lgk_2^{19^\circ}$  của 6 monome với 3 amin. Trên cơ sở đó sắp xếp được độ hoạt động của 6 monome nghiên cứu.

- Đã xác định được giá trị  $e$  qui ước của monome và thiết lập được 5 phương trình biểu thị sự phụ thuộc giữa  $lgk$  và giá trị  $e$ .



Hình 1. Đồ thị sự phụ thuộc tuyến tính  $lgk_2$ .

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Sĩ Đắc, Nguyễn Đức Huệ, "Tạp chí khoa học" ĐHTH Hà nội, No 2, 37 (1988).
2. Liễu Đình Đồng. Luận án p...s tiến sĩ hóa học. Trường ĐHTH Hà nội, 1984.
3. M. Friedman, J. S. Wall. J. Org. Chem. 31, 2888 (1966)

*Nguyen Si Dac, Nguyen Duc Hue, Nguyen Hoang cuong*

## THE QUANTITATIVE ESTIMATION OF THE ACTIVITY OF THE ACTIVE ETHYLENIC DOUBLE BONDS.

The rate constants of the reaction of 6 monomers with 3 amines in ethanol were determined by measuring of the quantity of unreacted monomer during of reaction by the gas chromatography method.

Basing on the obtained kinetic data, 3 equations of the expression of the dependent between  $lgk$  and "the electrophile parameter" of monomers are established.

Bộ môn HHC-ĐHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-11-1990