

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA METYLVINYLXETON VỚI CÁC AMIN

NGUYỄN SĨ ĐẮC

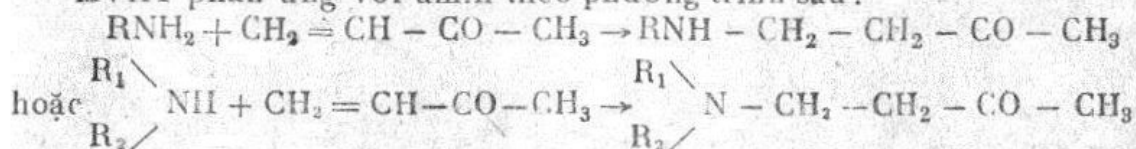
Bộ môn Hóa Trường đại học Y Hà Nội
NGUYỄN ĐỨC HUỆ

Khoa Hóa Trường đại học Tổng hợp Hà Nội

Các monome có nối đôi etylenic hoạt động đã được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ và polime. Gần đây người ta còn sử dụng chúng làm thuốc thử để xác định các nhóm chức chứa hidro linh động như $-\text{OH}(1)$, $-\text{SH}(2)$, $-\text{NH}_2$, $\text{NH}(3)$...

Công trình này chúng tôi đề cập đến vấn đề nghiên cứu động học của phản ứng giữa metylvinylxeton (MVXT) với một số amin, nhằm góp phần đánh giá khả năng phản ứng của các tác nhân cộng hợp nucleophil (các amin) và của MVXT trong một số dung môi khác nhau.

MVXT phản ứng với amin theo phương trình sau:



Nếu nồng độ hai chất tương đương thì phản ứng là bậc 2. Hằng số tốc độ của phản ứng được tính theo công thức:

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

Ở đây: t là thời gian phản ứng (giây)

x là nồng độ MVXT đã phản ứng ở thời điểm t .

$d = (a + b): 2$, trong đó a và b là nồng độ (M/l) của amin và MVXT trong hỗn hợp phản ứng ở thời điểm đầu, thường lấy $a = b$.

Phân thực nghiệm:

1. Chuẩn bị máy móc và hóa chất.

— Máy đo quang đo được ở vùng tử ngoại (HITACHI/Model 101)

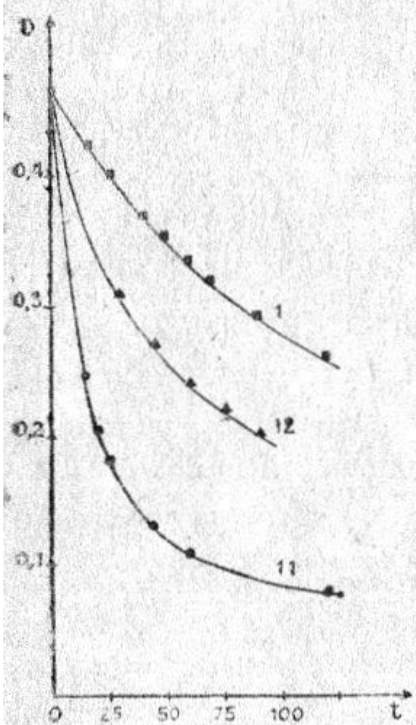
— Máy điều nhiệt.

— MVXT tinh khiết phân tích, các amin tinh khiết phân tích và các dung môi tinh khiết, chuẩn bị theo [4].

2. Cách tiến hành xác định $k_2^{19^\circ}$

Dung dịch amin và MVXT (có nồng độ bằng nhau, thường sử dụng nồng độ 4.10^{-2}M) được đặt trong máy điều nhiệt ở 19°C . Sau đó trộn những thể tích

bằng nhau của 2 chất trong cuvet, đo quang ở các bước sóng tương ứng với từng dung môi (nước—305nm; etanol—320nm; axetonitril và dioxan — 325nm). Theo dõi sự biến thiên mật độ quang D theo thời gian t . Nếu sự biến thiên D đủ chậm, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng khi đó bị thay đổi đáng kể (tăng hoặc giảm theo nhiệt độ phòng) thì sau mỗi lần xác định D lại đưa cuvet trở lại máy điều nhiệt. Dựa vào các đường chuẩn (đều tuyến tính trong khoảng nồng độ $0,5 \cdot 10^{-2}$ đến $3 \cdot 10^{-2}$) và kết quả D xác định được, suy ra nồng độ MVXT còn dư ở từng thời điểm để tính ra các giá trị x và $k_2^{19^\circ}$.



Hình 1— Sự biến thiên D theo t khi cho amin tác dụng với MVXT.

- 1. propylamin
- 11. piperidin
- 12. Mocfolin

Trên hình 1 mô tả sự biến thiên mật độ quang D theo thời gian t (giây) khi cho một số amin tác dụng với MVXT trong etanol.

Kết quả đo động học phản ứng của MVXT với 12 amin được trình bày ở bảng 1.

Thảo luận kết quả

Trên cơ sở những dữ kiện động học thu được chúng ta có thể đánh giá khả năng phản ứng cộng hợp của các amin vào MVXT phụ thuộc như thế nào vào các yếu tố cấu tạo của các amin trong những dung môi khác nhau.

Kết quả khảo sát động học xác định $k_2^{19^\circ}$ của phản ứng giữa MVXT với một số amin:

— Ảnh hưởng của độ bazơ: từ các kết quả thu được chúng tôi thấy những amin có độ bazơ càng lớn thì tốc độ phản ứng càng cao, chẳng hạn propylamin có $pK_a^{H_2O} = 10,53$ thì có $lgk_2^{19^\circ} = 0,084$ còn piperidin có $pK_a^{H_2O} = 11,2$ thì có $lgk_2^{19^\circ} = 1,064$. Tuy vậy chúng tôi không thể lập được một phương trình định lượng biểu thị sự phụ thuộc thẳng giữa

$lgk_2^{19^\circ}$ và pK_a của các amin tương ứng. Sự phụ thuộc khả năng phản ứng của các amin vào độ bazơ của chúng chỉ mang tính chất định tính.

— Ảnh hưởng của hiệu ứng cảm ứng (6^*) và hiệu ứng không gian (E_s):

Qua những kết quả thu được ta thấy những gốc có cản trở không gian lớn thường làm giảm khả năng phản ứng của amin. Thí dụ xyclohexylamin ($pK_a^{H_2O} = 10,64$) là bazơ mạnh hơn benzylamin ($pK_a^{H_2O} = 9,62$), nhưng ngược lại xyclohexylamin có $lgk_2^{19^\circ} = -0,343$ còn benzylamin có $lgk_2^{19^\circ} = -0,103$, vì xyclohexylamin có $E_s = -0,79$ còn benzylamin có $E_s = -0,38$. Tuy vậy chúng tôi cũng không thể thiết lập được một phương trình nào về sự phụ thuộc định lượng giữa các giá trị $lgk_2^{19^\circ}$ và các hằng số 6^* và E_s đối với tất cả các amin

Bảng 1

STT	Amin	Dung môi							
		Nước		etanol		axets nitril		đioxan	
		$k_2^{19^\circ}$	$lgk_2^{19^\circ}$	$k_2^{19^\circ}$	$lgk_2^{19^\circ}$	$k_2^{19^\circ}$	$lgk_2^{19^\circ}$	$k_2^{19^\circ}$	$lgk_2^{19^\circ}$
1	Propylamin	1.215	0.084	0.250	-0.602	0.01570	-1.803	0.00800	-2.097
2	Butylamin	1.618	0.209	0.254	-0.595	0.01574	-1.804	0.00892	-2.049
3	Pentylamin	1.523	0.183	0.228	-0.642	—	—	—	—
4	Hexylamin	1.456	0.163	0.285	-0.545	—	—	—	—
5	Heptylamin	—	—	0.235	-0.629	—	—	—	—
6	Xyclohexylamin	0.454	-0.343	0.089	-1.051	—	—	—	—
7	Benzylamin	0.789	-0.103	0.188	-0.726	0.00544	-2.264	0.00388	-2.411
8	Etylendiamin	2.680	0.428	0.558	-0.254	—	—	—	—
9	Dietyl amin	1.970	0.295	0.125	-0.889	0.00430	-2.367	0.00119	-2.924
10	Dibutilamin	—	—	0.055	-1.259	0.00356	-2.449	0.00088	-3.054
11	Piperidin	11.587	1.065	2.162	-0.335	0.20520	-0.688	0.05636	-1.249
12	Mocfolin	5.248	0.720	0.673	-0.172	0.00854	-2.068	0.00238	-2.623

— Ảnh hưởng của hằng số độ nucleophil (n):

Với sự sử dụng hằng số n và những giá trị $lgk_2^{19^\circ}$ của đa số các amin đo được chúng tôi thấy có sự tương quan tốt theo kiểu phương trình Swain — Scott [5].

$$lgk = lgk_0 + Sn$$

— lgk_0 là đoạn cắt của đường biểu diễn với trục tung.

— S là $tg\alpha$ (α là góc giữa đường biểu diễn với trục hoành).

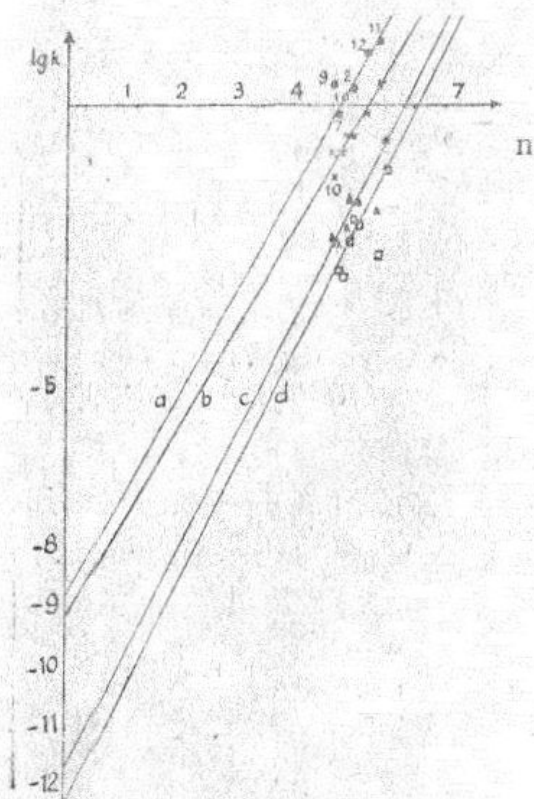
Từ các kết quả thu được, chúng tôi thiết lập những phương trình cụ thể biểu diễn sự phụ thuộc giữa $lgk_2^{19^\circ}$ và hằng số n của các amin khi phản ứng với MVXT trong 4 dung môi:

. Trong nước: $lgk_2^{19^\circ} = - 8,77 + (1,78 \pm 0,02)n$
(trừ dietylamin).

. Trong etanol: $lgk_2^{19^\circ} = - 9,1 + (1,7 \pm 0,02)n$
(trừ dietylami và dibutilamin)

. Trong axetonitril: $lgk_2^{19^\circ} = -11,7 + (1,97 \pm 0,05)n$ (trừ mocfolin)

. Trong đioxan: $lgk_2^{19^\circ} = - 12,2 + (1,99 \pm 0,05)n$ (trừ mocfolin)



Hình 2

Dựa vào các phương trình trên ta có thể tính được $k_2^{19^\circ}$ gần đúng khi biết n và ngược lại. (Xem hình 2)

Kết luận

— Đã xây dựng được phương pháp xác định hằng số tốc độ phản ứng giữa MVXT với amin nhờ đo quang vùng tử ngoại.

— Đã xác định được hằng số tốc độ phản ứng $k_2^{19^\circ}$ giữa MVXT với 12 amin trong 4 dung môi: nước, etanol, axetonitril, dioxan.

— Có thể sử dụng phương trình Swain — Scott để mô tả định lượng khả năng phản ứng của các amin với MVXT trong các dung môi khác nhau khi đưa vào hằng số n

Tài liệu tham khảo

1. Терентьев А.П., Обтеперанская С.И., Бузланова М.М. Вестн. Моск. ун — та, химия, N°3, 145 (1957)
2. Обтеперанская С.И., Нгуен дук Хое Вестн. Моск. ун — та, химия, N°5, 116 (1969)
3. Обтеперанская С.И., Нгуен дук Хое Вестн. Моск. ун — та, химия, N°3, 369 (1970)
4. Liễu đình Đồng, luận án phó tiến sỹ hóa học, Đại học Tổng hợp Hà Nội, 1984
5. Hall H.K. J. Org. Chem., 29, 3539 — 3544 (1964)

NGUYEN SI DAC, NGUYEN DUC HUE

STUDY OF REACTIVITY OF THE METHYLVINYLKETONE WITH AMINES

The rate constants of the reaction of 12 amines with methylvinylketone in the 4 of different solvents were determined by measuring of the quantity of unreaction methylvinylketone in the during of reaction by UV — method.

Relying on the obtained kinetic data the influence of structural facts of amines to their reactivity with methylvinylketone were discussed. The nucleophil constants of amines with n were used for correlation of reactivity of amines with methylvinylketone in the different solvents.

Khoa Hóa
Trường Đại học Tổng hợp
Hà Nội.

Nhận bài ngày 3.2. 1988.