

RAFİQ QULİYEV
AMEA Naxçıvan Bölməsi
E-mail: qraf1945@mail.ru

AMİNOPİRİDİNLƏRİN OKSİDLƏŞMƏ POLİKONDENSASIYASININ KİNETİKASI

İşdə 2- və 4-aminopiridinlərin natrium hipoxloridin suda məhlulu ilə oksidləşməsinin kinetikası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya 276-299 K temperaturda yüksək sürətlə gedir və 2-aminopiridinlərin oksidləşməsi reaksiyasının sürət sabiti $(0,8 \cdot 3,7 \cdot 10^{-2}) \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ və aktivləşmə enerjisi 41,2 kC/mol təşkil edir. pH-9,2-də hər iki amin üçün reaksiyanın sürəti maksimum olur. Amin qrupunun piridin həlqəsinə 4-vəziyyətində daxil olması natrium hipoxlorid ilə 4-aminopiridinlərin reaksiyavagırma qabiliyyətini artırır ($k = 2,9 \cdot 10^{-2} \pm 7,4 \cdot 10^{-2} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ və $E = 22,1$ kC/mol). Müəyyən edilmişdir ki, oliqomerlərin əmələ gəlmə sürəti aminlərin sərf olunma sürətindən aşağıdır.

Açar sözlər: 2- və 4-aminopiridin, natrium hipoxlorid, oksidləşmə polikondensasiyası.

Tərkibində amin və hidroksil qrupları olan polifunksional aromatik oliqomerlər yüksək reaksiya qabiliyyəti, yarımqəçiricilik və antistatik xassəyə malikdirlər [1, 3]. Buna görə də bu məqalədə 2- və 4-aminopiridin (2-AP, 4-AP) natrium hipoxloridin suda məhlulu ilə oksidləşmə polikondensasiyasına həsr olunur və eyni zamanda aromatik aminlərin oksidləşmə və oliqofenilaminlərin əmələgəlmə mexanizminin, həm də heterosiklin və amin qrupunun mövqeyinin (amin qrupunun hansı vəziyyətdə olması) prosesə təsiri öyrənilmişdir.

2-AP və 4-AP-nin natrium hipoxloridlə (qələvi – 2%, aktiv xlor – 10%) oksidləşmə polikondensasiyası reaksiyasının kinetikasını götürülmüş nümunədə olan natrium hipoxloridin miqdarını (yodometrik metodla reaksiyaya girməyən qalıq hissə) pH-6,73M cihazında titrlənməsinə əsaslanır. Bunun üçün termostatik şüşə reaktor götürülərək içərisinə platin və kalomel elektrodlar salınmışdır. Reaktora 50,5 ml aminopiridinlərin distillə suyunda məhlulu (0,067 mol) tökülüb müəyyən temperatura qədər ($\Delta T \pm 0,1^\circ$) qızdırmaqla daim qarışdırılmışdır. Məhlul verilmiş temperaturu aldıqdan sonra onun üzərinə 1,50 q (2,82 mol/l) natrium hipoxlorid məhlulu əlavə edilmişdir. Proses zamanı reaksiya qarışığından götürülmüş hər bir nümunədə həm prosesin dayanmasına, həm də nümunədə olan NaOCl-un artığını təyin edilməsi üçün nümunənin üzərinə 10 ml turşulaşdırılmış KJ məhlulu əlavə edilmişdir. KJ əlavə edilmiş məhlul 10-15 dəq saxlandıqdan sonra ayrılmiş yod 0,1 N Na₂S₂O₃ məhlulu ilə titrlənmişdir. Alınmış nəticələr əsasında aminopiridinlərin sərf olunmuş miqdarı hesablanmışdır.

Ədəbiyyat materiallarına görə, aromatik aminlərin qeyri-üzvi oksidləşdiricilərlə oksidləşmə prosesi bir neçə mərhələdə gedir. Belə ki, proses zamanı arilimin ion radikalı əmələ gəlir. Sonra isə onların rekombinasiyasından di-, tri- və oliqomerlər alınır. Eyni zamanda başlanğıc mərhələdə makromolekulun parçalanmasından xionlar, sona isə HCOOH və CO₂ alınır [4-6]. Götürülən soredəmlərin qatılığından, onların nisbətindən, mühitin pH-dan, temperatur və zamandan asılı olaraq reaksiyanın mexanizmi, son

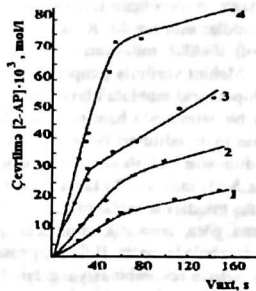
məhsulun strukturu dəyişə bilər. Bunları nəzərə alaraq aminopiridini qismən artıq, soraqentlərin isə durulaşdırılmış məhlullarını (0,086-0,254 mol/l) götürməklə ilkin mərhələdə gedən prosesi öyrənməyə çalışmışıq. Reaksiya 276-299 K-də aparılmışdır. Təcürbələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, mülayim şəraitdə belə reaksiya çox sürətlə gedir (cədvəl 1).

Cədvəl 1

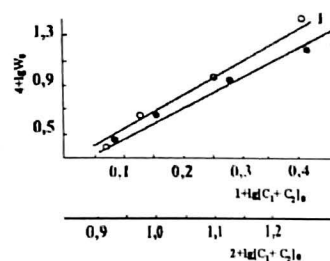
2-aminopiridin (1-8 təc.) və 4-aminopiridin (5-15 təc.) natriumhipoxloridlə oksidləşmə polikondensasiyasının kinetikasi

S. №	Qatılıq, mol/l		T, K	W ₀ , 10 ⁴ , mol/l·san.	K, 10 ² /mol·san.
	[AP] ₀	[NaOCl] ₀			
1	0,102	0,083	276	2,75	0,8
2	0,102	0,083	285	4,90	1,4
3	0,102	0,083	291	6,25	1,8
4	0,102	0,083	299	9,00	2,6
5	0,102	0,083	305	11,50	3,3
6	0,065	0,053	299	2,50	
7	0,074	0,060	299	4,40	
8	0,140	0,114	299	13,80	
9	0,102	0,083	276	10,00	2,9
10	0,102	0,083	292	14,50	4,2
11	0,102	0,083	299	18,75	5,4
12	0,102	0,083	307	25,50	7,4
13	0,076	0,060	292	7,90	
14	0,058	0,047	292	4,40	
15	0,048	0,038	292	2,75	

Cədvəldən görüldüyü kimi, 2-AP və 4-AP-nin ilkin sərf olunma sürəti (W₀) müvafiq olaraq 2,71·10⁻⁴ və 10·10⁻⁴ mol/l·san. bərabərdir. Temperatur 305 K-ə qaldırıldıqda isə W₀ 11,5·10⁻⁴ mol/l·san olur ([2-AP]₀ = 0,102 [NaOCl]₀ = 0,083 mol/l) və 90 san ərzində çevrilmə 56%-ə çatır. Eyni zamanda 2-AP-nin və 4-AP-nin başlanğıc qatılıqlarını 2 dəfə artırıqda W₀ 4 dəfə artır (şəkil 1).



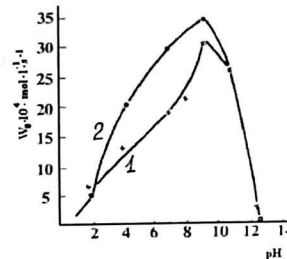
Şəkil 1. 2-AP-nin su mühitində oksidləşməsinin kinetik əyriləri. T = 299K [2-AP+NaOCl](mol/l); 1 = 0,118; 2 = 0,134; 3 = 0,185; 4 = 0,254.



Şəkil 2. 2-AP-nin (1) və 4-AP-nin (2) oksidləşmə reaksiyasının sürətinin soraqentlərin başlanğıc qatılığından asılılığı.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, 2-AP-nin NaOCl-lə birlikdə başlanğıc qatılıqlarının reaksiya sürətindən asılılığı ikinci tərtib reaksiyaya uyğun gəlir. Belə asılılıq eyni zamanda 4-AP üçün də xarakterikdir. Görüldüyü kimi, amin qrupunun piridin həlqəsində hansı vəziyyətdə yerləşməsindən asılı olmayaraq, oksidləşmə reaksiyasının mexanizmi dəyişmir.

Müəyyən edilmişdir ki, aminopiridinlərin natrium hipoxloridlə oksidləşmə polikondensasiya reaksiyasının sürətinə mühitin pH-ı əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, reaksiyanın sürəti pH = 9,2-də maksimuma çatır. Eyni zamanda W₀ pH-dan başqa götürülən məhlulun təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Belə ki, bufer məhlul əlavə edilmiş (2) reaksiyanın sürəti CH₃COOH və CH₃COONa məhlullarının qarışığı əlavə olunmuş (1) reaksiyanın sürətindən olduqca fərqlənir. Bu H⁺ və OH⁻ ionlarının qatılığının dəyişməsindən asılıdır.



Şəkil 3. Oksidləşmə reaksiyasının sürətinin pH-dan asılılığı. (1) – bufer məhlulun iştirakı olmadan, (2) – bufer məhlulun iştirakı ilə.

Qeyd etmək lazımdır ki, oliqomerin əmələgəlmə sürəti aminlərin sərf olunma sürətindən qat-qat aşağıdır. [2-AP]₀ = 0,93 mol/l, [NaOCl]₀ = 1,90 mol/l, T = 298 K şəraitində oliqomerin çıxımı 60 dəq ərzində 46% təşkil edir. Yuxarıda qeyd olunan fərqli soraqentlərin 2-3 dəq ərzində tam sərfi, W₀-in yüksək olması, alınmış kinetik parametrlərin və aktivləşmə enerjisinin ancaq oksidləşmə reaksiyasının birinci pilləsinə xa-

rakterizə etdiyini sübut edir. Oligomerlərin əmələ gəlməsi iminradikalların rekombinasiyası və məlum mexanizm üzrə di-, tri- və oligomerlərin alınması yolu ilə gedir. Aminopiridinlərin oksidləşmə reaksiyasının pilləli mexanizm üzrə getməsi gel-nüfuzetmə xromatografiya metodu ilə təsdiq edilmişdir.

Aminopiridinlərin oksidləşmə polikondensasiyası zamanı ilkin mərhələdə reaksiya sürətinin yüksək olması sayəsində reaksiya qabiliyyətli – NH₂ qrupunun qatılığı çox aşağı düşür. Bununla bərabər molekulyar kütlənin artması ilə reaksiya qabiliyyətli hissəciklərin müəhərrikliliyi də azalır və makromolekul boyu p-elektronların delokallaşması nəticəsində radikal mərkəzlər sürətlə sabitləşir. Bu sadalanan faktorların təsirindən zaman keçdikcə makromolekulun əmələ gəlməsi və formalaşması zəifləyir.

ƏDƏBİYYAT

1. Rəqimov A.V., Məmədov B.A., Mustafəev Ş.H. Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate // Polymer, 1989, v. 30, № 10, p. 1851.
2. Rəqimov A.V., Məmədov B.A., Mustafəev Ş.H. Concerning the ability of oligooxyquinoline to accumulate reversibly bound oxygen. // Polymer, 1990, v. 31, № 10, p. 196.
3. Rəqimov A.V., Məmədov B.A., Qasanov S.Q. Nev efficient dielectric and antistatic materials based on oligoaminophenols // Polymer International, 1997, v. 43, № 4, p. 343.
4. Sznaczk M., Dziegiec J. // Soc. Sci. Lodz. Acta Chim, 1973, v. 18, p. 141.
5. Gupta R.C., Sharma L.D., Srivastova S.P. Studies on Th (IV) and Zr (IV) complexes of oxygen donor ligands-IX. Aromatic amine N-oxides complexes of Th (IV) thiocyanate // Z. Phys. Chem., Leipzig, 1974, v. 255, № 2, p 317.
6. Wude E., Angus R.O., Lu F.L., Allemand P.M., Vachon D.J., Nowak M., Lui Z.K., Heeger A.J. Poly(p-phenyleneamineimine): Synthesis and comparison to polyaniline // Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, № 12, p. 3677.

Рафик Кулиев

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АМИНОПИРИДИНОВ

Исследована кинетика окисления 2- и 4-аминопиридинов водным раствором гипохлорита натрия. Показано, что реакция идет с высокой скоростью при 276-299 К ($(0,8-3,7) \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹), и энергия активации реакции окисления 2-аминопиридина составляет 41,2 кДж/моль. Наличие аминных групп в положении 4 пиридинового кольца способствует заметному росту активности аминопиридина по сравнению с 2-аминопиридином при окислении гипохлоридом натрия ($K = (2,9-7,4) \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и $E = 22,1$ кДж/моль). Для обоих аминов максимальная скорость реакции достигается при pH = 9,2. Установлено, что скорость образования продуктов окисления заметно уступает скорости расхода аминопиридинов.

Ключевые слова: 2- и 4-аминопиридин, натрий гипохлорид, окисления поликонденсация.

Rafiq Guliyev

KINETICS OF OXIDATIVE POLYCONDENSATION OF AMINOPYRIDINES

The kinetics of oxidation 2- and 4-aminopyridines by the water solution of sodium hypochlorite is investigated. It is shown, that reaction goes with high speed at 276-299 K ($(0,8-3,7) \cdot 10^{-2}$ l·mole⁻¹·s⁻¹); and activation energy of oxidation reaction of 2-aminopyridine makes 41,2 kJ/mole. Presence of amine groups in the 4th position of natural ring promotes appreciable growth of activity of aminopyridine in comparison with 2-aminopyridine at oxidation by sodium hypochlorite ($K = (2,9-7,4) \cdot 10^{-2}$ l·mole⁻¹·s⁻¹ and $E = 22,1$ kJ/mole). For both amines the maximum reaction rate is reached at pH = 9,2. It is established, that rate of formation of oxidation products is considerably less than rate of flow of aminopyridines.

Keywords: 2- and 4-aminopyridines, sodium hypochlorite, oxidation polycondensation.

(Kimya üzrə elmlər doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)