

16. Dyachenko V.D., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. // Mend. Commun. -1998. -№ 1. -Р. 23—24.
17. Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 11. -С. 61—66.
18. Литвинов В.П., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Химия гетероцикл. соединений. -1999. -№ 5. -С. 579—609.
19. Шаранин Ю.А., Кривоколыско С.Г., Дяченко В.Д. // Журн. орган. химии. -1994. -30. -Вып. 4. -С. 581—588.

Национальный педагогический университет  
им. Тараса Шевченко, Луганск

Поступила 17.02.2004

УДК 541.49 + 547.245

И.А. Опейда, Н.А. Туровский, О.В. Куц, М.К. Туровская

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С 4-[4-(ДИМЕТИЛАМИНО)СТИРИЛ]ПИРИДИНОМ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

Изучена кинетика реакций 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина с пероксидами бензоила (283—308 К), кумила (343 К) и *трет*-бутила (353 К) в хлорбензоле. Реакции распада пероксидов в присутствии 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина протекают с образованием комплекса амин—пероксид, мономолекулярный распад которого на 3–4 порядка превосходит скорость термического распада пероксидов.

Реакция пероксида бензоила с N,N-диметиланилином является наиболее детально изученной среди реакций органических пероксидов с донорными соединениями [1]. Система эта широко используется в качестве инициатора радикальной полимеризации. Однако эффективность ее невысокая [2]. Вместе с тем известно, что введение электронодонорных заместителей может существенно увеличивать активность амина в реакциях с органическими пероксидами. 4-(4-Диметиламиностирил)пиридин (ДАСП) можно рассматривать как замещенный N,N-диметиланилина. Являясь многофункциональным соединением, ДАСП проявляет высокую нуклеофильную реакционную способность [3]. Молекула ДАСП сочетает пиридиновый, диметиламино- и стирильный структурные фрагменты, которые обладают электронодонорными свойствами и потенциально могут активировать распад пероксида. Ранее [4] нами показано, что пероксид бензоила в присутствии 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина является высокоэффективным инициатором радикальной полимеризации метилметакрилата.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей реакций взаимодействия различных по строению и реакционной способности органических пероксидов с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле.

Синтез ДАСП проводили согласно работе

[5], пероксиды бензоила (ПБ) и кумила (ПК) дважды перекристаллизовывали из абсолютного этанола, пероксид *трет*-бутила (ПТБ) пропускали через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержание основного вещества (не менее 99.4 %) контролировали иодометрически. Хлорбензол очищали по обычной методике [6].

Кинетику реакций изучали спектрофотометрически (Specord UV VIS) в условиях избытка концентрации пероксидов (0.03—0.9 моль/л). Контроль проводили по расходованию амина ( $\lambda=375$  нм, [ДАСП]= $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Изменение оптической плотности во времени описывается уравнением:

$$D = D_0 + (D_\infty - D_0) \exp(-k_{\text{набл}} t), \quad (1)$$

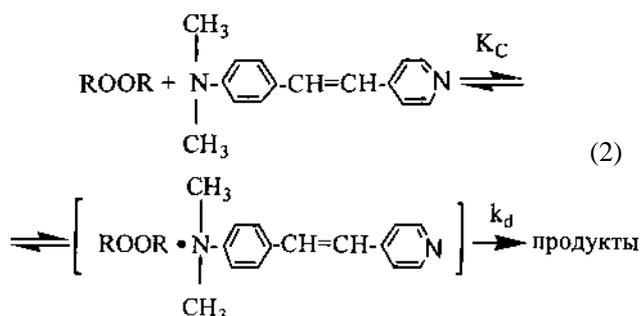
где  $D_0$  — значение оптической плотности в начальный момент времени;  $D$  — в момент времени  $t$ ;  $D_\infty$  — при  $t$ , стремящемся к бесконечности;  $k_{\text{набл}}$ , с<sup>-1</sup> — эффективная константа скорости реакции.

Статистический анализ результатов обработки экспериментальных данных показал, что для величин  $D$  значения  $p$ -уровня, определяющего статистическую значимость параметров, находятся в интервале  $8 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-1}$ , поэтому в дальнейшем для расчетов использовали уравнения, исключаяющие величину  $D_\infty$ .

Для реакции ПБ (0.26 моль/л) с ДАСП наблюдаемые константы скорости не зависят от варь-

рования начальной концентрации амина ( $10^5$  [ДАСП], моль/л = 1.46, 2.7, 3.27, 4.38) и соответственно равны  $10^4 k_{\text{набл}} \text{ c}^{-1} = 6.3 \pm 0.2; 5.5 \pm 0.4; 5.6 \pm 0.1; 5.6 \pm 0.2$ .

Для исследуемых реакций наблюдаются нелинейные зависимости  $k_{\text{набл}}$  от концентрации пероксидов (рисунок). Такие зависимости характерны для реакций, включающих быстрое равновесное образование комплекса амина с пероксидом ( $K_C$ , л/моль) и его медленный мономолекулярный распад ( $k_d$ ,  $\text{c}^{-1}$ ):

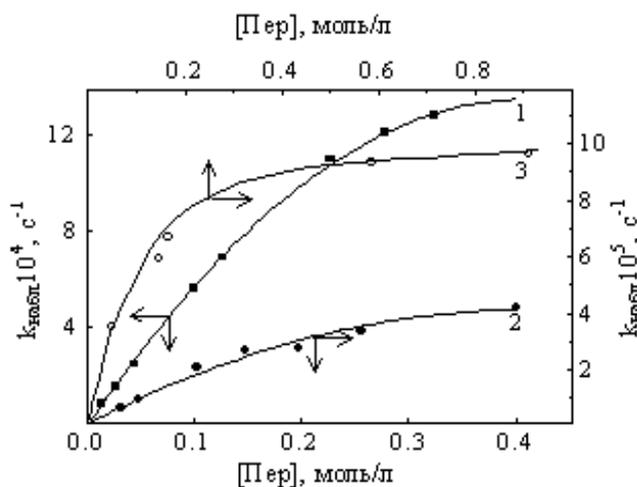


В соответствии с приведенной схемой (2) наблюдаемая константа скорости имеет вид уравнения:

$$k_{\text{набл}} = k_d K_C [\text{Пер}] / (1 + K_C [\text{Пер}]) \quad (3)$$

Наблюдаемое изменение  $D$  с учетом (3) преобразуется в уравнение (4), по которому рассчитываем  $k_d$  и  $K_C$ :

$$D = D_0 \cdot \exp(-k_d K_C [\text{Пер}] t / (1 + K_C [\text{Пер}])) \quad (4)$$



Зависимость  $k_{\text{набл}}$  от концентрации пероксидов для реакций 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридина с пероксидами бензоила (1) при 308 К, кумила (2) при 343 К и трет-бутила (3) при 353 К.

С учетом установленных линейных температурных зависимостей Аррениуса для констант скорости  $k_d$  и Вант-Гоффа для констант равновесия  $K_C$  первичные экспериментальные данные, полученные при разных температурах и концентрациях ПБ, обрабатывали по уравнению (5):

$$D = D_0 \exp(-\exp(\ln A - \frac{E_a}{RT}) \cdot \exp(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}) \cdot [\text{ПБ}] t / (1 + \exp(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}) \cdot [\text{ПБ}])) \quad (5)$$

где  $E_a$  — энергия активации распада комплекса;  $\Delta H$  — энтальпия и  $\Delta S$  — энтропия образования комплекса;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая температура, а данные для реакций ПК и ПТБ с ДАСП, полученные при разных концентрациях пероксидов, но при одинаковой температуре — по уравнению (4). Значения  $p$ -уровня для всех параметров уравнений (5) и (4) меньше 0.02, коэффициент корреляции  $R > 0.995$ . В таблице представлены рассчитанные параметры.

Необходимо отметить, что доказательством корректности предложенной схемы реакции может служить то обстоятельство, что преобразование уравнения (3) к линейному виду в координатах  $1/k_{\text{набл}} \sim 1/[\text{Пер}]$  (6) и рассчитанные таким образом  $k_d$  и  $K_C$  совпадают в пределах 10 % с вычисленными по уравнению (5) и (4):

$$\frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_d K_C [\text{Пер}]} \quad (6)$$

Анализ уравнения (3) показывает, что при малых концентрациях пероксида, когда  $K_C [\text{Пер}] \ll 1$ , оно принимает вид, который соответствует линейной зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации пероксида:

$$k_{\text{набл}} = k_d K_C [\text{Пер}] = \text{const} \cdot \exp \frac{-E_{kd} \pm \Delta H}{RT}$$

Константы скорости  $k_2$ , л/моль·с, рассчитанные на линейном участке зависимостей  $k_{\text{набл}}$  от концентрации пероксида (см. рисунок), при малых концентрациях пероксидов согласуются с величинами произведения констант  $k_d$  и  $K_C$ . Активированный амином распад пероксидов в комплексе превосходит скорости термолиты ПБ, ПТБ и ПК на 3 и 4 порядка соответственно (см. таблицу).

Для стадийного механизма реакций (2) эффективная энергия активации ( $E_a$ ) равна сумме энергии активации стадии мономолекулярного

**Константы скорости, равновесия, активационные и термодинамические параметры реакций пероксидов бензоила, кумила и *трет*-бутила с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином в хлорбензоле**

Константы	ПБ							ПК	ПТБ
	288 К	298 К	308 К	$E_a$ , кДж/моль	lgA	$\Delta H_{298}^\ddagger(\Delta H)$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^\ddagger(\Delta S)$ , Дж/(моль·К)	343 К	353 К
$k_d \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	0.96 ± 0.09	3.1 ± 0.8 (8.5·10 <sup>-7</sup> ) <sup>b</sup>	9.1 ± 3.3	83.1 ± 0.4	12.0 ± 0.2	80.3 ± 0.4	-20.4 ± 0.1	0.088 ± 0.005 (6.2·10 <sup>-8</sup> ) <sup>b</sup> [7]	0.125 ± 0.005 (5.1·10 <sup>-8</sup> ) <sup>b</sup> [7]
$K_C$ , л/моль	0.96 ± 0.09	0.77 ± 0.19	0.62 ± 0.19	—	—	-16.1 ± 0.2	-56.3 ± 0.8	2.9 ± 0.5	9.93 ± 0.03
$k_2 \cdot 10^3$ , л/моль·с	0.84 ± 0.02	2.20 ± 0.03	5.50 ± 0.05	(69.3 ± 0.4) <sup>c</sup>	9.49 ± 0.06	66.8 ± 0.4	-71.5 ± 0.5	0.25 ± 0.07	1.01 ± 0.03
$k_d K_C \cdot 10^3$ , л/моль·с	0.93 ± 0.02	2.32 ± 1.6	5.64 ± 3.7	67 ± 1	9.83 ± 0.01	64 ± 1	-76.7 ± 0.9	0.25 ± 0.07	1.2 ± 0.1

<sup>a</sup>  $\Delta H_{298}^\ddagger$  — энтальпия и  $\Delta S_{298}^\ddagger$  — энтропия активации стадии мономолекулярного распада комплекса; <sup>b</sup> константы термолитиза пероксидов, вычисленные из зависимостей Аррениуса по данным работы [7]; <sup>c</sup> энергия активации реакции ПБ с I, рассчитанная в координатах  $\ln k_2 \sim 1/T$ .

распада комплекса ( $E_{kd}$ ) и теплоты равновесной стадии ( $\Delta H$ ), а именно:  $E_a = E_{kd} = \Delta H$ ,  $(67 \pm 1) \approx (83.1 \pm 0.4) + (-16.1 \pm 0.2)$ . Эффективная энтропия активации реакции равна сумме энтропии образования комплекса и энтропии активации мономолекулярного распада комплекса (см. таблицу). Энтальпия комплексообразования ПБ с ДАСП согласуется с экспериментально определенным в хлорбензоле значением  $\Delta H$  для комплекса ПБ с пиридином — 3.5 кДж/моль [8]. Энергия активации стадии распада комплекса  $E_{kd}$  в 2 раза ниже энергии активации термолитиза ПБ, которая в хлорбензоле равна  $(131 \pm 2)$  кДж/моль.

В УФ-спектрах поглощения хлорбензольных растворов ДАСП при добавлении избытка пероксида бензоила наблюдается увеличение оптической плотности по сравнению с поглощением исходного амина, а также гипсохромный сдвиг максимумов полос поглощения. Подобного рода изменения электронного спектра свидетельствуют о происходящем в системе образовании комплекса с участием данного амина [9]. Очевидно, образующийся комплекс поглощает в области поглощения ДАСП и молярный коэффициент экстинкции комплекса ( $\epsilon_a$ ) выше, чем амина ( $\epsilon_k$ ). Предположив, что для комплекса также выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера, применили спектрофотометрический метод оценки  $K_C$ . Измеряли оптическую плотность серии растворов 4-[4-(диметиламино)стирил]пириди-

на ( $\lambda=375$  нм,  $b=1$  см) с постоянной концентрацией амина ( $[ДАСП]_0=1.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и варьируемой концентрацией ПБ (0.1—0.5 моль/л) при температуре 298 К. Константу равновесия образования комплекса рассчитывали по уравнению:

$$\frac{[ДАСП] \cdot b}{D - D_0} = \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_a} K_C [ПБ],$$

где  $D_0 = \epsilon_a [ДАСП]_0 b$ ;  $D = \epsilon_a [ДАСП] b + \epsilon_k [К] b$ ,  $[ДАСП]$ ,  $[К]$  — равновесные концентрации ДАСП и комплекса.

Рассчитанное значение  $K_C$  равно  $(0.40 \pm 0.2)$  л/моль и удовлетворительно согласуется с полученным по данным кинетики:  $(0.77 \pm 0.19)$  л/моль. Таким образом, как высокорекционный ПБ, так и низкорекционные алкильные пероксиды реагируют с 4-[4-(диметиламино)стирил]пиридином с образованием комплекса амин—пероксид, мономолекулярный распад которого на 3–4 порядка превосходит соответствующие скорости термического распада пероксидов.

Авторы благодарят Г.Д. Тицкого за полезную дискуссию и ценные замечания, высказанные при подготовке работы.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено кінетику реакцій 4-[4-диметиламіностирил]піридину з пероксидами бензоїлу (283—308 К), кумілу (343 К) та *трет*-бутилу в хлорбензолі. Реакції розпаду пероксидів перебігають з утворенням комплексу амін—пероксид, мономолекулярний розк-

лад якого на 3—4 порядки перевищує швидкість термічного розпаду пероксидів.

**SUMMARY.** The kinetics of reactions of 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine with benzoyl (283—308 K), cumyl and *tert*-butyl (343 K) peroxides in chlorobenzene were studied by spectrophotometric method. The reactions of decomposition of peroxides in the presence of 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine occurs with formation of amine—peroxide complex. The rate of unimolecular decomposition of complex is about a 3—4-fold higher than the rate of peroxides thermolysis.

1. Srinivas S., Taylor K.G. // J. Org. Chem. -1990. -**55**, № 6. -P. 1779—1786.
2. Imoto M., Otsu T., Kimura K. // J. Polym. Sci. -1955. -№ 15. -P. 475.
3. Андреев В.П., Батоцыренова Е.Г., Рыжаков А.В.,

Институт физико-органической химии и углеродной химии  
НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Донецк

Поступила 24.04.2004

УДК 547.792

**В.В. Липсон, В.В. Бородина, М.Г. Широбокова**

## **ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ 3,5-ДИАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ И КИСЛОТОЙ МЕЛЬДРУМА**

Взаимодействие 3,5-диамино-1,2,4-триазола с бензальдегидами и кислотой Мельдрума, а также арилметиленпроизводными или аддуктами Михаэля на ее основе в метаноле приводит к арилзамещенным 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онам. При проведении реакции в ДМФА образуется смесь 5- и 7-оксоизомеров.

Циклоконденсации  $\alpha$ -аминоазолов с карбонильными 1,3-бизлектрофилами — широко распространенный метод синтеза азолопиридиновых или пиримидиновых систем [1—3]. При этом наиболее обсуждаемыми остаются вопросы региональности такого взаимодействия, обусловленные неэквивалентностью реакционных центров в молекуле амина и карбонильного соединения. Ранее нами исследованы реакции 3-амино-1,2,4-триазола с арилметиленпроизводными кислоты Мельдрума, а также их синтетическими эквивалентами или предшественниками и показано, что в зависимости от условий проведения процессов возможно образование как конденсированных систем — тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-5-онов, так и продуктов линейного строения — 3-арил-N-(2H-1,2,4-триазол-3-ил)-3-(2H-1,2,4-триазол-3-

иламино)пропионамидов [4, 5]. В ряду последних были выявлены вещества с выраженной антиоксидантной и антигипергликемической активностью [6].

Цель настоящей работы — установить направленность взаимодействия 3,5-диамино-1,2,4-триазола (I) в реакциях с замещенными бензальдегидами (II а–г) и кислотой Мельдрума (III), а также продуктами их межмолекулярной конденсации — арилметиленпроизводными кислотами Мельдрума (VII а,b,d) и аддуктами Михаэля (VIII а,b,d) в различных условиях.

Оказалось, что при кипячении эквимольных количеств исходного аминоксолола I, бензальдегидов II а–г и 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона III в метаноле образуются арилзамещенные 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-оны (IV а–г). Анало-

© В.В. Липсон, В.В. Бородина, М.Г. Широбокова, 2005