

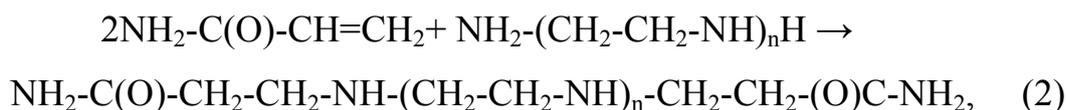
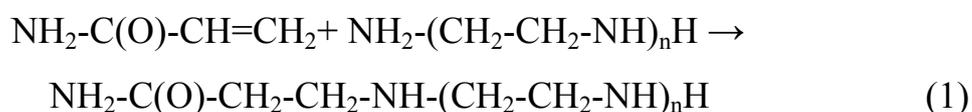
## Моделирование *ab initio* реакций акриламида с алифатическими ди-, три-, тетра- и пентааминами

Е.Д. Рысенкова, В.Ф. Желтобрюхов, Л.И. Греков

Акриламид в настоящее время находит широкое применение во многих областях промышленности, таких, как целлюлозно-бумажная, горно- и нефтедобывающая, пищевая, лакокрасочная, а также в производстве отделочных материалов и искусственной кожи, тем не менее, продолжается поиск новых направлений его использования [1-2].

Поэтому, представляет интерес неизученная ранее реакция акриламида с алифатическими ди-, три-, тетра- и пентааминами. Попытки получения продуктов таких взаимодействий нами в доступных литературных источниках не обнаружены. Тем не менее, заинтересованность к получению таких соединений может только возрастать, так как они могут служить исходным сырьём для производства других полезных веществ, которые могут найти достойное применение.

Выбор условий реакции акриламида с алифатическими ди-, три-, тетра- и пентааминами во многом зависит от термодинамических закономерностей процесса. Поэтому нами рассмотрены термодинамические характеристики следующих предполагаемых превращений:



где  $n=1-4$ :

1.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (этилендиамин, Еп,  $n=1$ );
2.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (диэтилентриамин, ДЭТА,  $n=2$ );

3.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (триэтилентетраамин, ТЭТА,  $n=3$ );

4.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  (тетраэтиленпентаамин, ТЭПА,  $n=4$ ).

В связи с этим, целью предлагаемого исследования является оценка возможности протекания реакции синтеза акриламида с алифатическими ди-, три-, тетра- и пентааминами с помощью термодинамического квантовохимического моделирования.

Теоретические выкладки по определению направленности процесса достаточно широко рассмотрены в различных литературных источниках по термодинамике химических реакций [3,4].

Реакции (1) связаны с обратимым образованием продуктов взаимодействия акриламида и алифатических аминов в мольном соотношении 1:1. Реакции (2) должны приводить к образованию конечных продуктов – диаминов при мольном соотношении акриламида и алифатических аминов 2:1. Вероятно, возможны оба взаимодействия,

Нами квантовохимическим методом на основе теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала *B3LYP* в базисе *3-21G\** в интервале температур 273÷450 К и давлении 0.1 МПа находились значения энтальпий и энтропий реакций (1) и (2) в газовой фазе (табл. 1) [5-11].

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, энтальпии и энтропии реакций (1) и (2) отрицательны и практически во всех случаях наблюдается одинаковая тенденция: с возрастанием температуры их значения плавно возрастают. Для реакции при  $n=1$  и мольном соотношении акриламида и этилендиамина равным 1:1 эти величины слабо зависят от температуры.

Значения изобарно-изотермического потенциала (величину свободной энергии Гиббса) и логарифмы констант равновесия ( $K_p$ ) вычисляли по уравнениям:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  и  $\ln K_p = -\Delta G/(RT)$  [3,4] (таблица 2, рис. 1).

Таблица №1

Энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) реакций (1) и (2)

Используемый амин	Мольное соотношение реагентов акриламида (АА) и аминов	$T, K$	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль×град
En	АА/En = 1:1	273	-116,20	-184,12
		450	-116,18	-184,23
	АА/En = 2:1	273	-163,58	-293,46
		450	-160,97	-286,35
ДЭТА	АА/ДЭТА = 1:1	273	-66,49	-142,55
		450	-64,86	-138,01
	АА/ДЭТА = 2:1	273	-158,43	-290,70
		450	-155,57	-282,80
ТЭТА	АА/ТЭТА = 1:1	273	-81,92	-155,93
		450	-80,71	-152,99
	АА/ТЭТА = 2:1	273	-163,56	-300,94
		450	-161,08	-294,16
ТЭПА	АА/ТЭПА = 1:1	273	-79,75	-151,35
		450	-78,41	-147,69
	АА/ТЭПА = 2:1	273	-171,73	-294,47
		450	-169,15	-287,43

Согласно данным таблицы 2, изменение энергии Гиббса в исследуемом интервале температур 273÷450 К для реакций (1) и (2) принимает отрицательные значения, то есть равновесие смещено в сторону образования конечных продуктов реакции. Однако, во всех случаях с повышением температуры значения энергии Гиббса закономерно увеличиваются, вероятно это связано, прежде всего, с вкладом энтропийных эффектов в свободную энергию исследуемых реакций. Следует отметить, что величины значений свободной энергии при небольших температурах значительно ниже для реакций (2) по сравнению с (1). Реакциями (1) нельзя пренебречь, поскольку они ха-

рактируются отрицательными значениями свободной энергии, тем не менее, приведенные в таблице 2 результаты свидетельствуют, что наиболее вероятными при небольших температурах являются реакции (2).

Таблица №2

Энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) реакций (1) и (2)

Температура, К	Мольное соотношение реагентов акриламида (АА) и аминов							
	АА/Еп		АА/ДЭТА		АА/ТЭТА		АА/ТЭПА	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
273	-65,94	-83,46	-27,58	-79,07	-39,36	-81,41	-38,43	-91,34
298	-61,33	-76,14	-24,03	-71,82	-35,35	-73,90	-34,65	-83,98
300	-60,97	-75,55	-23,74	-71,24	-35,04	-73,30	-34,35	-83,40
325	-56,35	-68,25	-20,21	-64,01	-31,15	-65,80	-30,58	-76,07
350	-51,73	-60,97	-16,68	-56,82	-27,27	-58,34	-26,83	-68,77
375	-47,11	-53,72	-13,18	-49,65	-23,40	-50,89	-23,09	-61,49
400	-42,50	-46,49	-9,69	-42,51	-19,54	-43,47	-19,36	-54,24
425	-37,89	-39,30	-6,22	-35,39	-15,70	-36,08	-15,65	-45,96
450	-33,27	-32,12	-2,76	-28,31	-11,86	-28,71	-11,95	-39,81

Данное утверждение подтверждается температурными зависимостями значений  $\ln K_p$  в интервале температур от 273 до 450 К, представленными на рис. 1 в виде графических зависимостей  $\ln K_p$  от  $1/T$ . Анализ зависимостей указывает на то, что константы равновесия реакций (1) и (2) уменьшаются с увеличением температуры. Различия между реакциями (1) и (2) заключаются в том, что для превращений (2) во всём рассмотренном интервале температур наблюдаются большие константы равновесия. При небольших температурах разница в их значениях существенно возрастает.

Следовательно, на основании результатов квантовохимического *ab initio* моделирования реакций акриламида с алифатическими ди-, три-, тетра- и пентааминами можно предположить, что при невысоких температурах 300÷325 К преимущественно наиболее вероятны реакции (2).

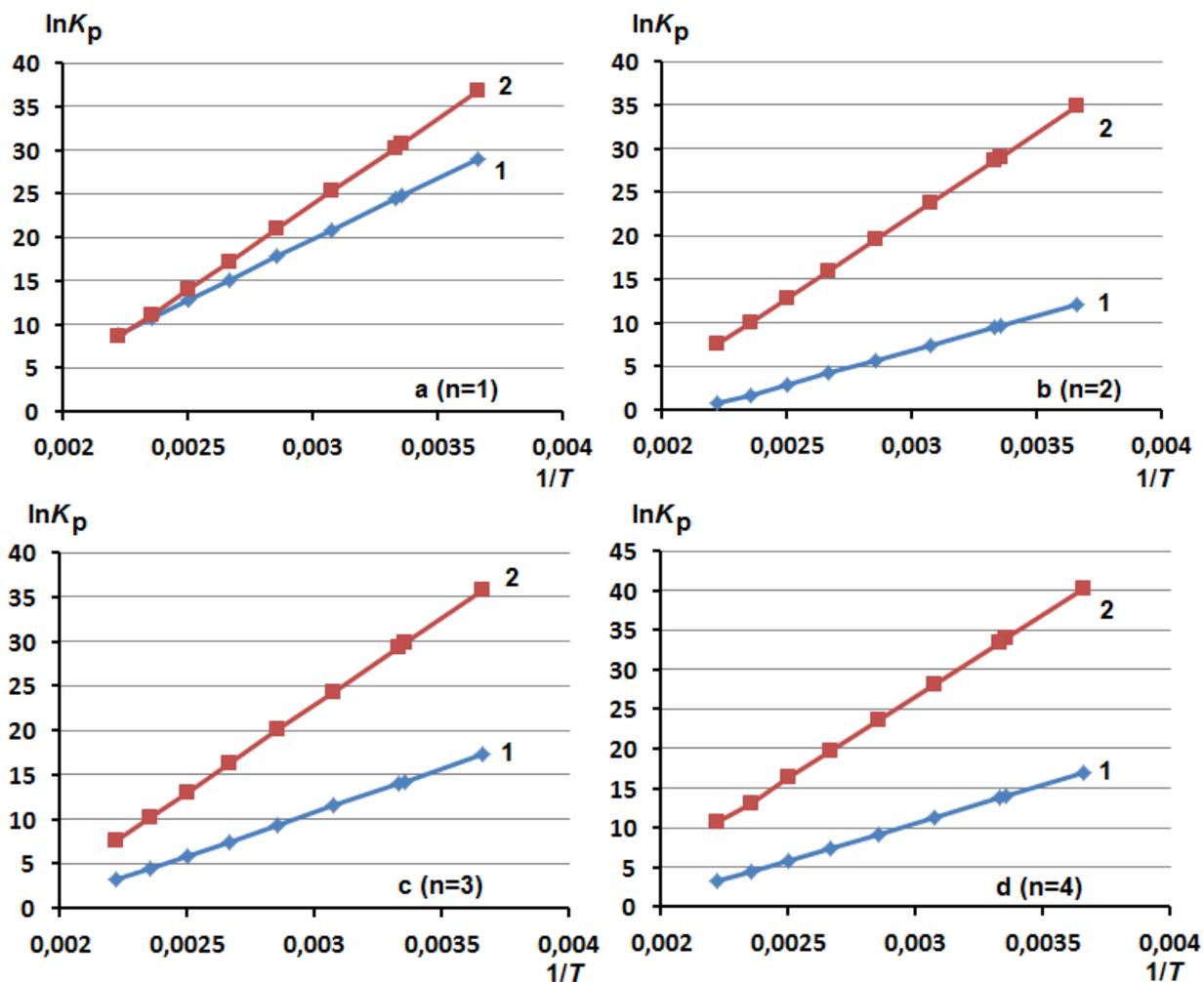


Рис. 1. - Зависимость логарифмов констант равновесия ( $\ln K_p$ ) реакций (1) и (2) от величин, обратных температуре ( $1/T$ ), для соединений, содержащих фрагмент этилендиамина (а,  $n=1$ ), диэтилентриамина (b,  $n=2$ ), триэтилентетраамина (с,  $n=3$ ) и тетраэтиленпентаамина (d,  $n=4$ )

Следует заметить, что теоретический расчет находится в хорошем согласии с экспериментом, поскольку, при взаимодействии акриламида с аминами при различном соотношении реагентов и температурах 325÷330 К преимущественно происходит превращения по реакциям (2), что подтверждается количеством вступающих в реакцию реагентов и анализом частот ИК-Фурье, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров.

Таким образом, возможности математического моделирования позволяют, не выполняя никаких технологических экспериментов, методом вычислительного эксперимента, варьированием температуры процесса (на модели) определить наибольшую вероятность самопроизвольности конкретной реакции.

## Литература:

1. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. [Текст] – Л.: Химия. – 1979. – 61 с.
2. Полиакриламид [Текст] / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия. – 1992. – 192 с.
3. Сталл Д., Вэстрам Э., Зинге Г. Химическая термодинамика органических соединений. [Текст] М.: Мир. – 1971. – 809 с.
4. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. [Текст] М.: Издательский центр «Академия». – 2003. – 464 с.
5. Koch W. A Chemist' Guide to Density Functional Theory. Wiley – VCN. 2001.-293 p.
6. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. [Текст] // J. Chem. Phys. 1993. – Vol. 98. – P. 5648.
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. [Текст] // Phys. Rev. 1988. – Vol. 37. – P.785.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. [Текст] Ростов-на-Дону: Феникс. – 1997. – 560 с.
9. Самуилов А.Я., Валеев А.Р., Балабанова Ф.Б., Самуилов Я.Д., Коновалов А.И. Квантовохимическое изучение термодинамики реакций этиленкарбоната с метанолом [Текст] // Журн. общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 10. – С. 1630-1633.
10. Кравченко, Е. И., Петров В. В. Исследование свойств газочувствительных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ , используемых в сенсорах газов мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4 (ч.2). – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1345> (доступ свободный) - Загл. с экрана. – Яз. рус.
11. Каспржицкий, А.С., Лазоренко, Г. И., Явна, В. А. Моделирование *ab initio* электронной структуры слоистых алюмосиликатов [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, №3. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1861> (доступ свободный) - Загл. с экрана. – Яз. рус.

