

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—386+546.32+547.821

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ
 ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА С ДИЭТИЛАМИНОМ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, О. А. ВАРТАПЕТЯН и А. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VI 1971

Изучена реакция комплексообразования между гидроперекисью третичного бутила (ГпТБ) с диэтиламино (ДЭА). Установлено, что ГпТБ с ДЭА в воде образуют два комплексных соединения $[(\text{ГпТБ})_2 \cdot \text{ДЭА}]$ при низких температурах и $[(\text{ГпТБ}) \cdot \text{ДЭА}]$ при более высоких температурах. Рассчитаны константы этих соединений, ΔH° , ΔS° и ΔF° образования комплекса $[(\text{ГпТБ})_2 \cdot \text{ДЭА}]$.

Рис. 4, табл. 4, библи. ссылок 6.

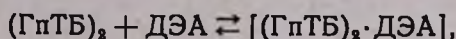
Исходя из развитых в литературе представлений о взаимодействии перекисных соединений и аминов, вероятным является образование на первой стадии взаимодействия аминоперекисного комплекса [1,2]. Это предположение подтверждается на примере реакции гидроперекиси третичного бутила (ГпТБ) с триэтиламино [3,4], а также комплексообразования ГпТБ с диэтиламино (ДЭА) в воде, с целью изучения которого и предпринята настоящая работа.

Экспериментальная часть

Получение гидроперекиси третичного бутила и методика исследования реакции комплексообразования описаны в предыдущей работе [3].

При изучении оптической плотности эквимольных серий растворов ГпТБ и ДЭА было установлено, что реакция комплексообразования протекает при соотношении $2\text{ГпТБ} : 1\text{ДЭА}$ (рис. 1).

Общую схему процесса комплексообразования при $T = 15 \pm 0,1^\circ$ можно представить уравнением



константа устойчивости которого

$$K_p = \frac{[(\text{ГпТБ})_2 \cdot \text{ДЭА}]}{[(\text{ГпТБ})_2] \cdot [\text{ДЭА}]}$$

Положение максимума поглощения для кривых зависимости оптической плотности от мольных соотношений неэквивалентных реагентов ГпТБ и ДЭА, где концентрации ДЭА $p\Gamma = 2 \cdot 10^{-1}$, $3 \cdot 10^{-1}$, $4 \cdot 10^{-1}$, а концентрация ГпТБ $\Gamma = 10^{-1}$ постоянна, перемещается с повышением концентрации ДЭА (рис. 2).

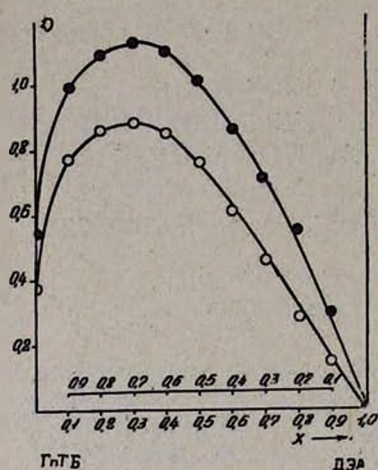


Рис. 1. Кривые зависимости оптической плотности D от эквимольных смесей ГпТБ и ДЭА в воде при 15° . Условие опыта: $\Gamma = 10^{-1}$, $p\Gamma = 10^{-1}$ моль/л. $\circ - \lambda = 265$; $\bullet - \lambda = 270$ нм.

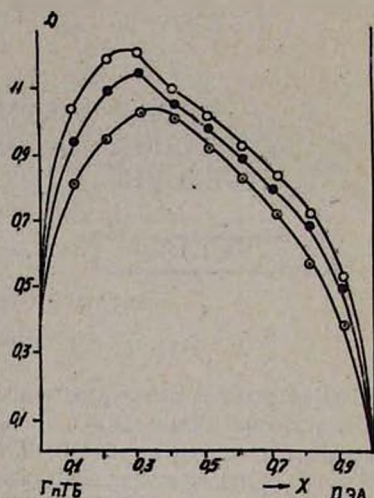


Рис. 2. Кривые зависимости D от мольных соотношений неэквивалентных растворов ГпТБ и ДЭА при 15° , $\lambda = 270$ нм. $\circ - \Gamma = 10^{-1}$, $p\Gamma = 2 \cdot 10^{-1}$, $\bullet - \Gamma = 10^{-1}$, $p\Gamma = 3 \cdot 10^{-1}$; $\circ - \Gamma = 10^{-1}$, $p\Gamma = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Используя положение перемещенного максимума (x), мы рассчитали константу устойчивости комплекса $[(\text{ГпТБ})_2 \cdot \text{ДЭА}]$ (табл. 1).

Проводя преобразования по методу [3,5], получили уравнение для расчета $K_{\text{к}}$ комплекса

$$K_{\text{к}} = \frac{2(2p-1)(1-2x)}{\Gamma[(1+2p)x-1]^2}, \quad (1)$$

где $K_{\text{к}}$ — константа устойчивости комплекса при данной ионной силе.

Все значения в правой части уравнения экспериментально определены.

Для определения зависимости константы стойкости комплекса от температуры реакцию смесь при отношении концентрации $\frac{p\Gamma}{\Gamma} = 2$ подвергли исследованию при температурах 11, 15, 20, 25, 30° и установили, что с повышением температуры максимум поглощения перемещается в направлении уменьшения стабильности комплекса 2:1. Из этих данных рассчитаны $K_{\text{к}}$ для различных температур (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что при 30° комплекс состава 2:1 исчезает.

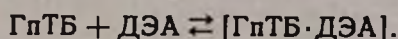
Таблица 1
Константы устойчивости комплекса
[ГпТБ]₂·ДЭА при 15°

Г	Р	Х	K _p
0,1	2	0,35	32,00
0,1	3	0,30	33,05
0,1	4	0,27	31,49

Таблица 2
Значение K_p и log K_p при
различных температурах

t, °C	K _p	log K _p
11	165,00	2,217
15	32,00	1,505
20	12,00	1,079
25	3,84	0,584
30	1,00	0,000

Дальнейшее изучение положения максимума поглощения для эквимольных растворов ГпТБ и ДЭА при 30° и кривых зависимости оптической плотности от мольных отношений неэквимольных растворов ГпТБ и ДЭА указывает на появление комплекса 1:1 (рис. 3) по реакции



Производя вышеуказанные преобразования, для случая комплекса 1:1 получим

$$K = \frac{(1 - 2x)(p - 1)}{Г[(p + 1)x - 1]} \quad (2)$$

Значения K_p, рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 3.

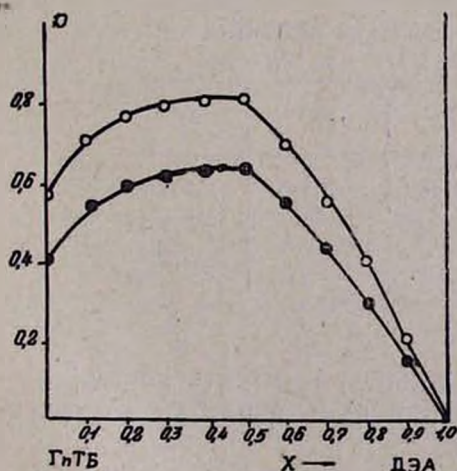


Таблица 3
Константы устойчивости комплекса
[ГпТБ·ДЭА], полученные при 30°

Г	Р	Х	K _p
0,1	2	0,46	5,54
0,1	3	0,43	5,40

Рис. 3. Кривые зависимости D от эквимольных смесей ГпТБ и ДЭА в воде при 30°. Условие опыта: Г = 10⁻¹, pГ = 10 моль/л; ○—λ=265; ●—λ=270 нм.

Для определения влияния ионной силы раствора на константу стойкости комплекса нами добавлены к растворам различные количества

хлористого натрия. Ионная сила исследуемого раствора в воде без добавок NaCl была равна 0,046. Прибавляя к раствору комплекса

рассчитанное количество NaCl ионную силу довели до 0,546; 1,046; 2,046 (рис. 4). Экстраполируя гра-

фик зависимости $\log K_\mu$ от $\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$

при разных температурах, получили истинные значения K_μ при $\mu=0$.

Из истинных значений K_μ рассчитаны [6] изменения энтальпии, свободной энергии и энтропии комплексообразования по уравнениям (3), (4) и (5)

$$2,303 \log \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

$$\Delta F^\circ = -RT \log K \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta F^\circ}{T} \quad (5)$$

Рис. 4. График зависимости константы стойкости комплекса $[(\text{ГпТБ})_3 \cdot \text{ДЭА}]$ от ионной силы раствора $t_\bullet = 11$; $t_\circ = 15$; $t_\circ = 20^\circ$.

Результаты этих расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4
Значения ΔH° , ΔS° и ΔF° комплекса $[(\text{ГпТБ})_3 \cdot \text{ДЭА}]$
при $\mu=0$

μ	$t, ^\circ\text{C}$	$\log K$	ΔH°	ΔS°	ΔF°
0	11	2,80	-48,88	-0,158	-3,522
0	15	2,25			-2,901
0	20	1,65			-2,209

ԴԻԺԵԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԻ ՀԻԴՐՈԳԵՐՈՔՍԻԴԻ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՈՑՈՏՈՑԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Զ. Զ. ԶԱԼԹԻՅԱՆ, Օ. Զ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Զ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ամինների և գերօքսիդային միացությունների փոխազդման առաջին փուլում հավանական է ամինագերօքսիդային կոմպլեքսի առաջացումը: Այդ հաս-

տատելու և ուսումնասիրելու նպատակով կատարված է ներկա աշխատանքը:

Փորձնականորեն հաստատված է, որ երրորդային բուտիլի հիդրոպերօքսիդը դիէթիլամինի հետ ջրում առաջացնում է երկու տեսակի կոմպլեքսային միացություններ $[(\text{t. b. H})_2 \cdot \text{DEA}]$ $[(\text{t. b. H})_3 \cdot \text{DEA}]$: Հաշված են դրանց կայունության հաստատունները: Հաստատված է, որ $[(\text{t. b. H})_2 \cdot \text{DEA}]$ կոմպլեքսն առաջանում է ցածր ջերմաստիճաններում և ջերմաստիճանը մինչև 30° բարձրացնելիս քայքայվում է, իսկ $[(\text{t. b. H})_3 \cdot \text{DEA}]$ միացությունը նկատվում է ավելի բարձր ջերմաստիճաններում:

NaCl -ի օգնությամբ իոնական տիժը մեծացված լուծույթում նկատված է $[(\text{t. b. H})_2 \cdot \text{DEA}]$ կոմպլեքսի կայունության հաստատուն նվազում: Հաշված են $[(\text{t. b. H})_2 \cdot \text{DEA}]$ կոմպլեքսի զոլացած ΔH° , ΔF° , ΔS° :

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION BETWEEN TERTIARY BUTYL HYDROPEROXID AND DIETHYLAMINE

H. H. CHALTIKIAN, O. H. VARTAPETIAN and A. H. MARTIROSSIAN

It has been shown that in aqueous solutions two distinct complex compounds are formed between diethylamine and tert butyl hydroperoxide: $[(\text{t. b. H})_2 \cdot \text{DEA}]$ and $[(\text{t. b. H})_3 \cdot \text{DEA}]$, the first one being formed at low temperatures, decomposing above 30°C . The second complex is formed at higher temperatures. Using Job's method the stability constants are calculated as a function of the ionic strength of sodium chloride solutions and their values estimated at zero ionic strength. The thermodynamic parameters ΔF° , ΔH° and ΔS° are also determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Horner, J. Polym. Sci., 18, 438 (1955).
2. K. F. O'Driscoll, E. N. Richezza, J. Polym. Sci., 46, 211 (1960).
3. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. Г. Алоян, ЖФХ, 47, 624 (1972).
4. О. А. Чалтыкян, Б. А. Одабашян, Н. М. Бейлерян, Информ. лист. Арм. ИНТИ, Зак. 289, Ереван, 1970.
5. P. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928).
6. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967.