

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ
 ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТОМ В БЕНЗОЛЕ
 ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ И ВЛИЯНИЯ
 ДОБАВОК НА ВЫХОД РАДИКАЛОВ ИЗ КЛЕТКИ

Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 X 1972

Изучена кинетика реакций окисления триэтиламина, диэтиламиноэтанола и этилдиэтиламина дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦГПК) в бензоле. При соотношении концентраций $(A) \gg (ДЦГПК)$ имеет место только одно свечение, а при $(ДЦГПК) > (A)$ наблюдается два последовательных свечения, указывающих на последовательное окисление продукта первичного окисления амина (A). Рассчитаны константы скорости реакций, энергии активации и определены порядки по реагирующим компонентам. Скорость реакций описывается бимолекулярным уравнением $I = \eta W = \eta K(ДЦГПК)(A)$. Образование и гибель радикальных пар происходит исключительно в клетке растворителя. Добавки стабильного иминокислого радикала (R^{\cdot}), винилацетата, стирола и продувка кислорода не меняют кинетики реакций и спектральный состав свечения. Добавки метанола приводят к образованию комплексов типа $[A...НОСН_3]$. Определена константа комплексобразования триэтиламина с метанолом, равная $K_x = 0,61$ л/моль.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В работе [1] описана реакция ДЦГПК с диметиланилином, в которой утверждается ее радикальный характер и изучена ее кинетика хемилюминесцентным (ХЛ) методом. Так как нами ранее была изучена кинетика реакций перекиси бензоила с диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ), триэтиламином (ТЭА) и этилдиэтиламином (ЭДЭА) в бензоле, то было интересно проследить поведение тех же аминов в реакциях с ДЦГПК. При реакциях перекиси бензоила с этими аминами был установлен количественный критерий для выхода перекисных радикалов из клетки. Следовательно, выбор ДЦГПК преследовал цель более подробного изучения эффекта клетки, т. е. менялись такие параметры как размер перекисного радикала (сравниваются $C_6H_5COO^{\cdot}$ и $C_6H_{11}O^{\cdot}$), влияющего на скорость диффузии из клетки и его активность (эстафетный выход). Кроме того, в работе [2] утверждается, что распад ДЦГПК в бензоле происходит в «клетке» растворителя, а в изопропиловом спирте наблюдается выход радикалов из клетки, что установлено анализом продуктов реакции. Поэтому мы изучали также влияние добавок метанола, винилацетата (ВА) и стирола (Ст) на эффект клетки в реакциях ДЦГПК с вышеуказанными аминами в бензоле.

Изучение кинетических закономерностей показало, что при соотношении концентраций $(\text{ДЦГПК}) \gg (A)$ имеет место два последовательных свечения для всех трех аминов, что говорит о последовательном окислении продукта первичного окисления амина. Здесь наблюдается та же картина, что и в [3,4]—только одно свечение при избытке амина. Все описываемые далее опыты проводились при большом избытке аминов. При этом полулогарифмические анаморфозы $\lg I$ против времени представляются прямыми (рис. 1), что указывает на первый порядок по перекиси.

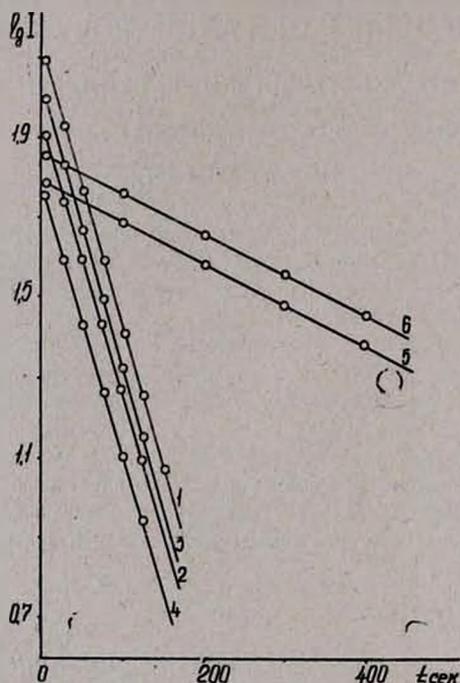


Рис. 1. 1 — (ЭДЭА)=0,32, (ДЦГПК)= $6 \cdot 10^{-4}$; 2 — (А)=0,29, (ДЦГПК)= $4 \cdot 10^{-4}$;
3 — (ТЭА)=0,084, (ДЦГПК)= $6,4 \cdot 10^{-4}$; 4 — (А)=0,084, (ДЦГПК)= $1,2 \cdot 10^{-4}$;
5 — (ДЭАЭ)=0,18, (ДЦГПК)= $9,6 \cdot 10^{-4}$; 6 — (А)=0,18 (ДЦГПК)= $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Т. е. для константы скорости реакций применимо уравнение $K = 2,3 \lg I_0/I_1(A)_0^2 t$. В координатах $\lg K' - \lg(A)$ экспериментальные данные укладываются на прямые (рис. 2), тангенс угла наклона которых показывает порядок по амину и равен 1. Следовательно, скорость реакций описывается уравнением второго порядка $I = \eta w = \eta K(\text{ДЦГПК})(A)$. Для всех трех аминов хорошо выполняется Аррениусовская зависимость (рис. 3). Рассчитанные энергии активации и другие кинетические параметры для указанных реакций приведены в таблице.

Наши исследования показали, что кислород, добавки мономеров (ВА и Ст) и свободного радикала $R \cdot$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-

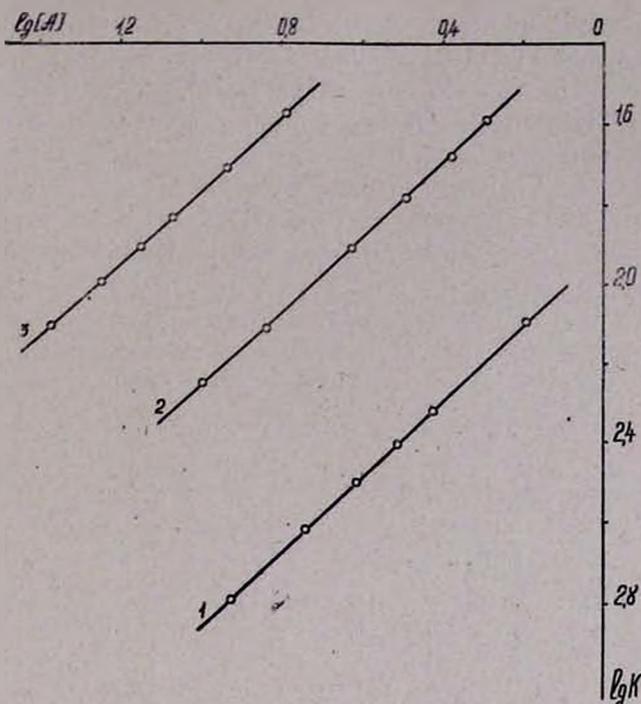


Рис. 2. Зависимость $\lg K'$ от $\lg(A)$ для: 1 — ДЭАЭ; 2 — ЭДЭА; 3 — ТЭА.

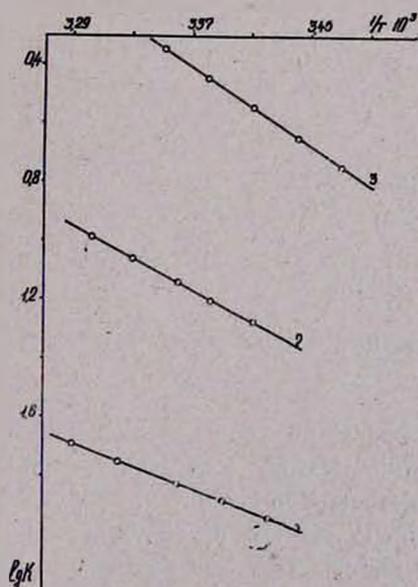


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакций для 1 — ДЭАЭ; 7 — ЭДЭолА; 3 — ТЭА.

1-оксил) не влияют на кинетику затухания ХЛ и интенсивность свечения. Эти факты говорят о наличии сильного клеточного эффекта, т. е. образующиеся при реакциях радикальные пары рекомбинируют исключительно в клетке растворителя. С целью изучения закономерностей клеточного эффекта были испробованы добавки метанола и больших количеств, ВА и Ст. Метанол увеличивает скорость реакций ЭДЭА и ДЭАЭ с ДЦГПК и уменьшает скорость реакции ТЭА с ДЦГПК. Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые, построенные в координатах для ТЭА $1/K_{эф} = a + b(C)$, а для ЭДЭА и ДЭАЭ — в координатах $K_{эф} = a + b(C)$ с участком за пределами при больших концентрациях метанола (рис. 4 а, б). Для всех трех аминов кислород, добавки R' и мономеров не меняют кинетику реакций, не изменяется и спектральный состав свечений.

Таблица

Амин	$K_{эф}$, л/моль·сек (при 25°)	$E_{экт}$, ккал/моль	Предэкспонент, л/моль·сек
ТЭА	0,4570	15,2±0,5	4,3·10 ¹⁰
ЭДЭА	0,0742	10,2±0,5	2,0·10 ⁶
ДЭАЭ	0,0153	9,2±0,5	7,8·10 ⁴

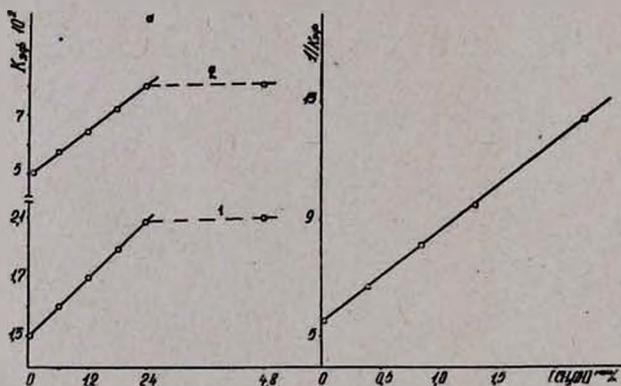
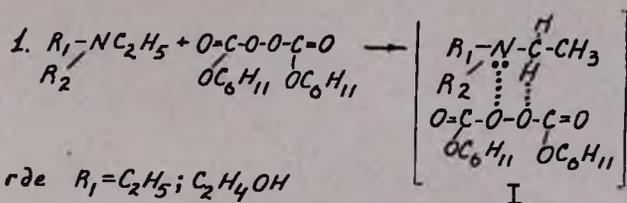


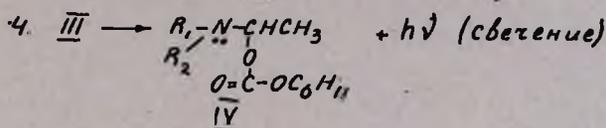
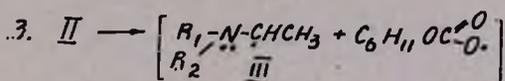
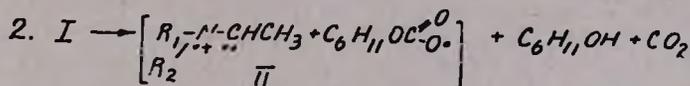
Рис. 4. Зависимость $K_{эф}$ и $1/K_{эф}$ от концентрации метанола для: а. 1 — ДЭАЭ; 2 — ЭДЭА; 3 — ТЭА.

В отличие от скоростей реакций перекиси бензоила с ДЭАЭ, ТЭА и ЭДЭА, в случае реакций ДЦГПК с этими же аминами, скорость увеличивается почти на порядок. Это говорит о большей активности ДЦГПК в реакциях с аминами. В литературе обсуждается механизм реакции ДЦГПК с диметиланилином [5]. Утверждается радикальный характер этой реакции. Мы думаем, что окисление ДЭАЭ, ЭДЭА и ТЭА ДЦГПК протекает по такому же механизму с образованием свободных радикалов, которые гибнут в клетке растворителя. Нижеследующая схема удовлетворительно описывает изложенные выше данные.

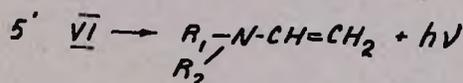
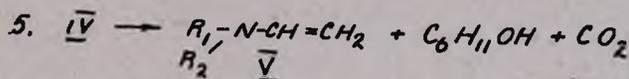
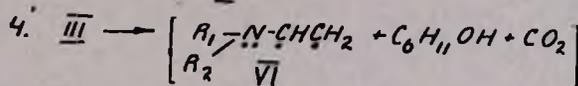


где $R_1 = C_2H_5; C_2H_4OH$

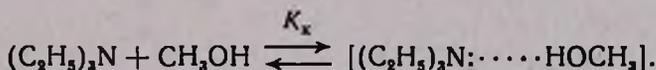
$R_2 = C_2H_5; C_2H_4OH$



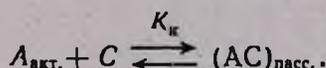
или



В присутствии метанола для ЭДЭА и ДЭАЭ выполняется эмпирическое уравнение $I = [(A)_0 (ДЦГПК) [K_{хл} + K'_{ф}(C)] / [1 + K'_{ф}(C)] = K'_{ф}(A)_0 (ДЦГПК)$. При малых концентрациях метанола $K'_{ф} = K_{хл} + K'_{ф}(C)$, а при больших идет запредельвание (рис. 4а). Из прямолинейного участка рассчитаны $K'_{ф} = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$, откуда $K''_{ф} = 0,65 \cdot 10^{-3}$ для ДЭАЭ, и $K'_{ф} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2/\text{сек}$ для ЭДЭА. Для ТЭА в присутствии метанола имеем:



В этом комплексе электронная пара азота амина связана, поэтому он пассивен по отношению к перекиси [6]. Реакция с перекисью в присутствии метанола будет протекать по следующей схеме:



րող ավելացնելը և թթվածին ներփչելը ռեակցիաների կինետիկան և սպեկտրալ մարդը չեն փոփոխում: Մեթանոլի ներկայությամբ ռեակցիաներն ընթանում են $[Ամին...HOCH_3]$ կոմպլեքսի առաջացմամբ:

THE STUDY OF THE OXYDATION OF SOME AMINES BY
DICYCLOHEXYLPEROXIDECARBONATE (DCHPC) IN BENZENE
SOLUTIONS BY CHEMILUMINESCENCE METHOD IN THE
PRESENCE OF DIFFERENT ADDITIVES

R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate constants and the activation energies of the oxydation of triethylamine, diethylaminoethanol and ethyldiethanolamine with DCHPC have been determined. According to the authors radicals are initiated and recombined in the cage, and complex formation occurs between the amine and methanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 773 (1966).
2. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, ЖОХ, 30, 2387 (1960).
3. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, № 3, 161 (1972).
4. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
5. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Михотова, Д. М. Яновский, ЖОрХ, 1, 79 (1965).
6. Н. М. Бейлерян, Автореф. дисс., Ереван, 1962.