

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541:124

О КИНЕТИКЕ РАСХОДА СТАБИЛЬНОГО РАДИКАЛА
 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА
 В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ БУТИЛАМИНА,
 ДИ-*n*-БУТИЛАМИНА И ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫ

Ереванский государственный университет

Поступило 18 X 1972

Ранее было показано, что кислород и окись азота не влияют на скорость реакции перекиси бензоила с диэтил-, бутыл- и ди-*n*-бутиламинами. Было сделано заключение, что в ходе этих реакций радикалы не образуются. Изучение кинетики этих реакций методом ЭПР в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила показало, что в результате изменения реакционного центра в комплексе амин-стабильный радикал в системе образуются свободные радикалы.

Рис. 2, библ. ссылок 6.

В работе [1] было установлено, что кислород и окись азота не влияют на скорость окисления диэтиламина (ДЭА), бутиламина (БА), ди-*n*-бутиламина (ДБА) перекисью бензоила (ПБ) в бензоле. На основании этих данных был сделан вывод, что эти амины окисляются перекисью бензоила без заметной генерации свободных радикалов и, вследствие молекулярной реакции, образуется производное гидросиламина—*N,N*-диэтил-*O*-бензоилгидросиламин [2]. Однако при исследовании реакции ПБ с ДЭА в концентрированных растворах последних в бензоле в интервале 15—30° по мнению Кашино с сотр. [3] образуются аминные радикалы со свободной валентностью у атома углерода. При исследовании той же реакции в бензоле в интервале 20—30° в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила (R^{\cdot}) в системе наблюдался расход радикала (R^{\cdot}), обусловленный наличием в системе аминных радикалов, возникающих в результате реакции ПБ с диэтиламином [4]. Поэтому интересно было исследовать и поведение систем перекись бензоила—бутиламин, перекись бензоила—ди-*n*-бутиламин.

В настоящей статье изложены данные по изучению кинетики расхода стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила в бензоле в присутствии ДБА, БА и ПБ методом ЭПР.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в среде сухого очищенного бензола в интервале 24—36° при доступе воздуха. Перед каждым опытом применяли свежеперегнанные амины. Чистота перекиси бензоила составляла 99,8% по йодометрическому анализу. Для исследований применяли ЭПР-2М ИХФ АН СССР. Температуру реакционной ячейки в резонаторе поддерживали с точностью 0,5°. Начальная концентрация радикала $[R^\cdot]_0$ была в 15—50 раз меньше начальных концентраций перекиси бензоила и аминов.

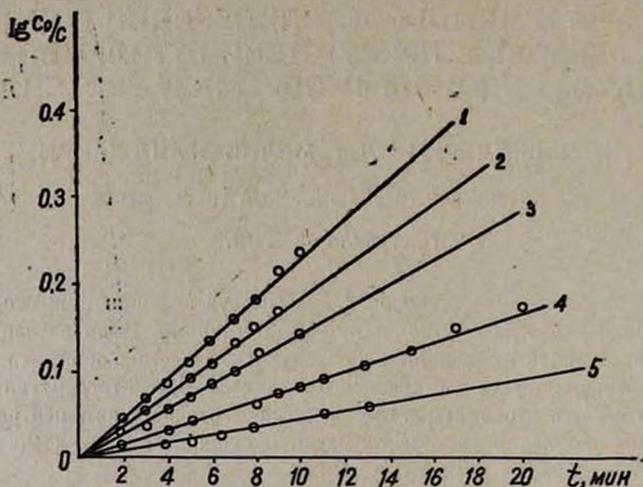


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{c_0}{c}$ от времени; $[ДБА]_0$: 1—0,1; 2—0,08; 3—0,06; 4—0,03; 5—0,015 ($[R^\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; $[ПБ]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 28°С).

Из рис. 1, на котором приведены кинетические кривые расхода стабильного радикала (R^\cdot) при различной концентрации ДБА, следует, что

$$W_{R^\cdot} = - \frac{d[R^\cdot]}{dt} = k [R^\cdot], \quad (1)$$

где

$$k = k_{эф} [ПБ]^m [ДБА]^n, \quad (2)$$

т. к. $[R^\cdot]_0 \ll [ПБ]_0$ и $[R^\cdot]_0 \ll [ДБА]_0$.

Порядок по R^\cdot , проверенный несколькими методами, оказался равным единице в интервале 24—36° и не зависел от значения начальной концентрации $[R^\cdot]_0$.

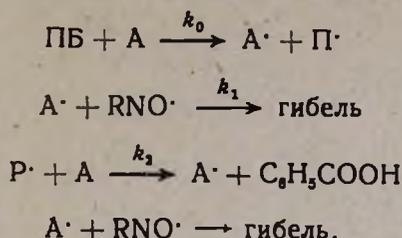
Порядок по перекиси бензоила и по ди-*n*-бутиламину, определенный в интервале концентраций от 0,1—0,015 моль/л, также оказался равным единице и не изменялся в указанном температурном интервале. Таким образом, уравнение (1) можно представить в виде

$$W_{R^\cdot} = k_{эф} [ПБ] [ДБА] [R^\cdot]. \quad (3)$$

Из работы [5] следует, что скорость расхода перекиси бензоила в бензоле для реакции ПБ—ДБА в интервале 20—35° выражается уравнением

$$\frac{-d[\text{ПБ}]}{dt} = k[\text{ПБ}][\text{ДБА}].$$

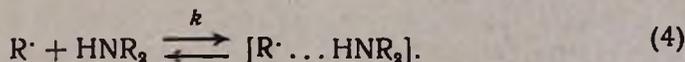
Установлено, что в присутствии ДВА и в отсутствие ПБ в бензольных растворах R^\cdot не расходуется; он не реагирует также с ПБ и со свободными радикалами типа $C_6H_5COO^\cdot$ или ROO^\cdot . Следовательно, гибель R^\cdot обусловлена образованием аминных радикалов, возникающих в результате реакции ПБ с ДБА. Предположив, что первичные свободные радикалы в реакциях перекисей с аминами образуются в результате бимолекулярного акта $P + A$, получим $W_{\text{рад}} \sim [\text{ПБ}][\text{ДБА}]$, где $W_{\text{рад}}$ — скорость акта радикалообразования. Но в таком случае порядок по R^\cdot равнялся бы нулю.



Из этой схемы следует

$$\frac{-d[R^\cdot]}{dt} = 2k_1[A^\cdot][R^\cdot] = k_0[\text{ПБ}][\text{А}].$$

Однако из полученных экспериментальных данных следует, что порядок по R^\cdot равен единице. Это означает, что R^\cdot участвует в акте радикалообразования. Как показано в работе [6], радикалы R^\cdot способны образовывать водородные связи и π -комплексы. Возможно, что R^\cdot образует комплекс с ДБА



В комплексе I не исчезает свободная валентность. Следовательно, в реакционной смеси часть R^\cdot находится в свободном состоянии, а часть связана в комплекс I

$$[R^\cdot]_{\Sigma} = [R^\cdot]_{\text{св}} + [R^\cdot]_I, \quad (5)$$

$[R^\cdot]_{\Sigma}$ — общая концентрация радикалов.

Из уравнения (4) получаем

$$[I] = [R^\cdot]_I = k[A]_{\text{св}}[R^\cdot]_{\text{св}}. \quad (6)$$

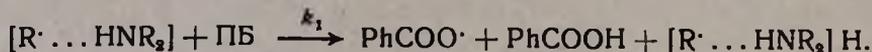
При совместном решении (5) и (6) получаем

$$[R^{\cdot}]_{\text{св}} = \frac{[R^{\cdot}]_z}{1 + k[A]} \quad (7)$$

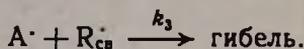
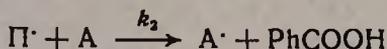
$$[A] = [A]_{\text{св}} + [A]_1 \approx A_{\text{св}}^{\cdot}$$

так как $[A]_1 \ll [A]_{\text{св}}$.

Эмпирическое уравнение (3) получится только в том случае, если допустить, что в акте иницирования принимает участие именно комплекс I



Здесь $[R^{\cdot} \dots \text{HNR}_2] \text{H}$ — восстановленная форма R^{\cdot} :



Из этой схемы следует:

$$W_{R^{\cdot}} = - \frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_1 [\text{ПБ}] [I] + k_3 [A^{\cdot}] [R_{\text{св}}^{\cdot}]. \quad (8)$$

Подставляя (6) в (8), получаем

$$W_{R^{\cdot}} = 2k_1 k [\text{ПБ}] [A]_{\text{св}} [R^{\cdot}]_{\text{св}}. \quad (9)$$

Подставляя (7) в (9), получаем

$$W_{R^{\cdot}} = 2k_1 k [R^{\cdot}]_z [\text{ПБ}] [A] = k_{\text{эф}} [R^{\cdot}]_z. \quad (10)$$

Уравнение (10) объясняет зависимость скорости гибели R^{\cdot} от концентрации амина. Из (10) следует, что

$$k_{\text{эф}} = 2k_1 k [\text{ПБ}]_0 [A]_0. \quad (11)$$

В работе [4], где в качестве амина взят диэтиламин, порядок по амину* при тех же условиях получался дробным, и скорость расхода радикала (R^{\cdot}) выражалась уравнением

$$W_{R^{\cdot}} = 2k_1 k [\text{ПБ}] [R^{\cdot}]_z \frac{[A]}{1 + k[A]} = [R^{\cdot}]_z 2k_1 k [\text{ПБ}]_0 \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0}. \quad (12)$$

Если в (12) принять, что $k[A]_0 \ll 1$, то получим (10).

Таким образом, в случае ДБА порядок по амину больше, чем в случае ДЭА. Очевидно, это связано со стабильностью комплекса радикала-амин. Все приведенные выше рассуждения остаются в силе и для систе-

* Было указано, что $[A]_0 \gg [R^{\cdot}]_0$.

** Порядок (n) по ДЭА по мере повышения температуры увеличивался и изменялся: $0 < n < 1$.

мы перекись бензоила—бутиламин. Интересно отметить, что эффективная энергия реакции ПБ-ДБА в бензоле на воздухе равна 10,5, а для реакции ПБ-БА—9,6 ккал/моль [5], тогда как эффективная энергия активации расхода стабильного радикала оказалась 14,9 для реакции ПБ-ДБА и 17,8 ккал/моль для реакции ПБ-БА (рис. 2). Это указывает на то, что бимолекулярная реакция между перекисью бензоила и аминами энергетически более выгодна, чем гомолиз перекиси бензоила под действием комплекса $R \dots HNR_2$.

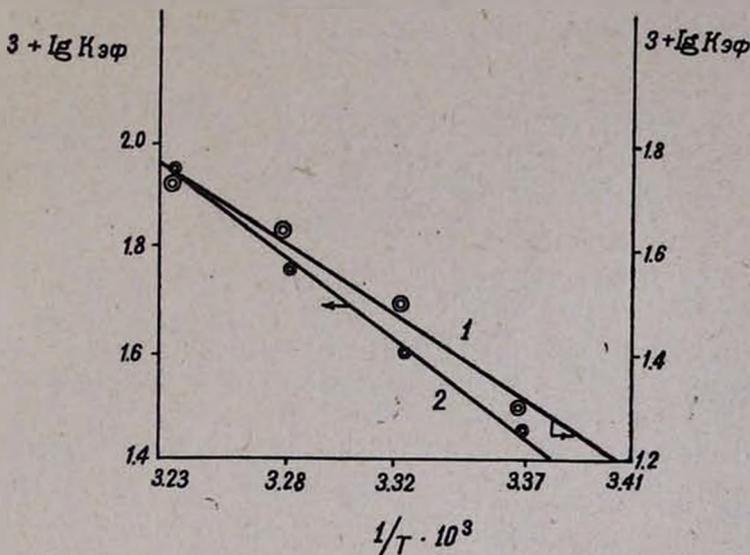


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости расхода $R \cdot$ от $1/T$.

1 — $[PB]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$; $[R]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; $[ДБА]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2 — $[BA]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$; $[PB]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$; $[R] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что радикал $R \cdot$ может образовать с аминами комплекс, изменить природу реакционного центра в молекуле амина, тем самым изменив и механизм восстановления перекиси.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԲՈՒՏԻԼԱՄԻՆԻ, ԴԻ-Ե-ԲՈՒՏԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ԼՆՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ 2, 2, 6, 6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՍՊԱՌՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕՂԱՆՋԱՆՅԱՆ

Նախկինում ստացված տվյալների հիման վրա ենթադրություն էր արված, որ բենզոլիլի գերօքսիդ (ԲԳ), բուտիլամին (ԲԱ), դի-է-բուտիլամին (ԴԲԱ) ռեակցիայի դեպքում ռադիկալներ չեն առաջանում: ԷՊՈ մեթոդով ազատ կայուն ռադիկալի $[R \cdot]$ ներկայությամբ ԲԳ—դի-է-բուտիլամին ռեակցիանե-

րի մեր կատարած ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ վերոհիշյալ համակարգում տեղի ունի ռադիկալի $[R\cdot]$ ծախս:

Պարզվեց, որ $R^{\circ}-\gamma BU$, $R^{\circ}-\beta U$ ռեակցիայի արագությունը ազատ կայուն ռադիկալի ներկայությամբ $24-36^{\circ}$ միջակայքում արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով.

$$W_{R\cdot} = k_{i\phi} [R\cdot] \cdot [R^{\circ}] \cdot [U]$$

Ենթադրվում է, որ առաջանում է ամին-կայուն ռադիկալ կոմպլեքս, որն առաջ է բերում բենզոլի գերօքսիդի հոմոլիզ:

2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXOPIPERIDINE-1-OXYL RADICAL CONSUMPTION IN THE PRESENCE OF *n*-BUTYL-, *n*-DIBUTYLAMINES AND BENZOYL PEROXIDE IN BENZENE SOLUTIONS

N. M. BEYLERIAN and L. G. MELIK-OHANJANIAN

It has been shown that stable free iminoxyl radicals (RNO) are consumed in benzene solutions in the presence of benzoyl peroxide and *n*-butyl and *n*-dibutylamines.

It is assumed that a complex is formed between RNO and the amine which reacts with benzoyl peroxide by a free radical mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ, 32, 2601 (1958).
2. С. Н. Гамбарян, Изв. ЕГУ, 1, 170 (1925).
3. S. Kashino, J. Mugino, S. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 9, 2004 (1967).
4. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).
5. Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ 3, 122 (1971).
6. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. хим., 36, 475 (1967).