

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541,49

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕЖДУ ПИПЕРИДИНОМ,
ТРИЭТИЛ-, ДИЭТИЛ-, БУТИЛ-, ДИ-*n*-БУТИЛАМИНАМИ И
СТАБИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ — 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСИ-
ПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛОМ В БЕНЗОЛЕ

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и **О. А. ВАРТАПЕТЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1972

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование между пиперидином, диэтил-, триэтил-, ди-*n*-бутил-, бутиламинами и стабильным радикалом — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксилом в бензоле. Рассчитаны константы устойчивости комплексов при 20°.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

В работе [1] показано, что иминоксильные радикалы ($R^{\cdot}$) способны образовать водородные связи с донорами водорода и π -комплексы. На основании данных, полученных при изучении кинетики расхода стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила ($R^{\cdot}$) в бензоле в присутствии диэтил-, бутил-, ди-*n*-бутиламинов и перекиси бензоила методом ЭПР, было сделано предположение, что иминоксильный радикал образует комплекс также с аминами [2—3]. Поэтому возникла необходимость методом УФ спектроскопии изучить возможность образования таких комплексов.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в среде сухого бензола марки «х. ч.» при комнатной температуре. В опытах применяли свежеперегнанные амины. Стабильный радикал получен окислением 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина согласно [4]. Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах толщиной в 1 см. Расчет константы стойкости сделан по методу Жоба [5] с использованием неэквивалентных смесей при мольной концентрации радикала ($R^{\cdot}$) $\Gamma' = p\Gamma$. Оптическая плотность D измерена при разных длинах волн в области 277—308 нм для каждого значения x и соответственно построено

ны кривые зависимости $D=f(x)$. Как видно из рис. 1, для системы радикал—диэтиламин максимум поглощения остается одним и тем же для данных значений длин волн*. Аналогичный вид имеют и кривые зависимости $D=f(x)$ остальных аминов. Состав комплекса амин-радикал

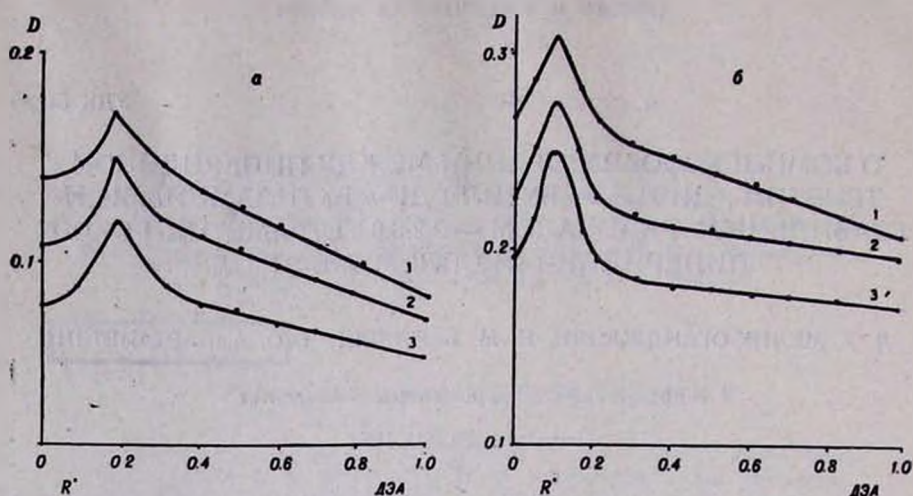
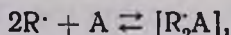


Рис. 1. а) Зависимость оптической плотности неэквимольных смесей от соотношения концентрация реагентов при: 1 — $\lambda=297$, 2 — 300, 3 — 305 нм; $\Gamma=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\Gamma'=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. б) Зависимость оптической плотности неэквимольных смесей от соотношения концентраций реагентов при: 1 — $\lambda=292$, 2 — 294, 3 — 297 нм; $\Gamma=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\Gamma'=2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

определялся при постоянной концентрации свободного радикала ($R^\cdot$), равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и таком изменении концентрации амина, чтобы отношение $[A]/[R^\cdot]$ изменялось в пределах от 0 до 4. Состав комплекса определялся по точкам перегиба прямой (рис. 2). Для диэтиламина получался комплекс состава $1A:2R^\cdot$, $1A:1R^\cdot$, в случае остальных аминов наблюдались также комплексы составов $2A:1R^\cdot$, $3A:1R^\cdot$. Исследования показали, что для определенных длин волн почти для всех аминов комплекс имеет состав $1A:2R^\cdot$, и расчет константы стойкости произведен именно для комплекса этого состава. Если комплексообразование протекает по уравнению



то, применяя закон действия масс, получаем

$$K_1 = \frac{[R_2A]}{[R^\cdot]^2[A]}, \quad (1)$$

* Графики зависимости $D=f(x)$ показывают, что имеется несколько максимумов поглощения для комплекса амин-радикал. Нами рассмотрена та область волн, где остается только один максимум поглощения.

где $[R\cdot A]$, $[A]$ и $[R\cdot]$ — соответственно равновесные концентрации комплекса, свободного амина и радикала. Применяя уравнение Жоба для комплекса состава $2R\cdot : 1A$, получаем

$$K_1 = \frac{(1 - 3x)(p - 1)^2}{[(2p + 1)x - 1]^2 \Gamma^2}, \quad (2)$$

где x — положение максимума поглощения. Все члены, входящие в уравнение (2), определяются из экспериментальных данных. В таблицу сведены значения констант стойкости, рассчитанные по уравнению (2) из кривых $D = f(x)$.

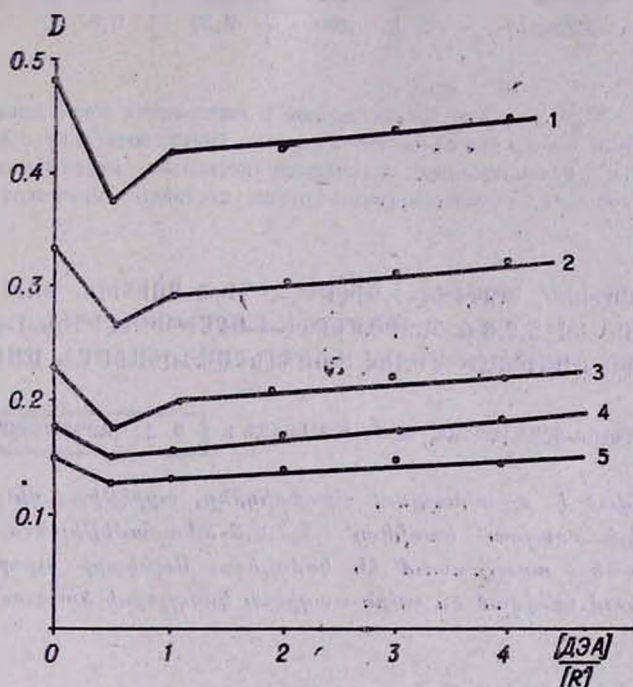
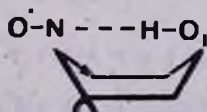


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от отношения $[DZA]/[R]$ при: 1 — $\lambda = 290$, 2 — 294, 3 — 298, 4 — 300, 5 — 302 нм. $[R\cdot] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[DZA] = 1 \cdot 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 4 \cdot 10^{-3}, 6 \cdot 10^{-3}, 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, образование комплекса между радикалом ($R\cdot$) и аминами протекает по уравнению $2[R\cdot] + [A] \rightleftharpoons [(R\cdot)_2A]$.

Можно было предположить, что стабильный радикал ($R\cdot$) находится в димерной форме, которая и дает с амином комплекс. Однако такое предположение маловероятно, т. к. в [6—8] имеются данные о том, что 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксид, в растворах имеет конформацию ванны с внутримолекулярной водородной связью:



Таблица

А м и н ы	$\rho = \Gamma'/\Gamma^*$	x	$K_1, \text{ л/моль}$
ди-и-Бутиламин	100	0,10	$1 \cdot 10^4$
	200	0,08	$1 \cdot 10^4$
Диэтиламин	100	0,19	$8,13 \cdot 10^4$
	200	0,12	$2,42 \cdot 10^5$
Бутиламин**	100	0,15	$2,1 \cdot 10^5$
Пиперидин	400	0,30	$1,1 \cdot 10^4$
Триэтиламин	400	0,33	$0,87 \cdot 10^3$

* $\Gamma = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

** Для бутил-, триэтиламинов и пиперидина приведены данные только для одной концентрации амина, поскольку при других концентрациях получаются несколько максимумов поглощения, соответствующих другим составам комплексов.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԻ, ՏՐԻԷԹԻԼ-, ԴԻԷԹԻԼ-, ԴԻ-Ը-ԲՈՒՏԻԼ-, ԲՈՒՏԻԼ-ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,2,6,6-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻՊԵՐԻԴԻՆ-1-ՕՔՍԻԼ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՄԻՋԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ և Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏԻԱՆ

Հաստատված է, որ բենզոլում պիպերիդինը, տրիէթիլ-, դիէթիլ-, դի-Ը-բուտիլամինները կայուն ռադիկալ՝ 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլի հետ առաջացնում են կոմպլեքս: Սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն մարզում որոշված են ածին-ռադիկալ կոմպլեքսի կայունության հաստատունները:

COMPLEXFORMATION BETWEEN PIPERIDINE, TRIETHYL-, DIETHYL-, *n*-DIBUTYL-, BUTYLAMINES AND THE STABLE 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXYPIPERIDINE-1-OXYL FREE RADICAL

L. G. MELIK-OHANJANIAN, N. M. BEYLERIAN and O. H. VARTAPETIAN

Complexformation between piperidine, triethyl-, diethyl-, *n*-dibutyl-, butylamines and the stable 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl free radical in benzene at room temperature has been studied. From UV spectroscopic data the stability constants of these complexes have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. хим., 36, 475 (1967).
2. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, О. А. Чалтыкян, Кин. и кат., 13, 485 (1972).

3. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 26, 707 (1973).
4. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2187.
5. P. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928).
6. Э. Г. Розанцев, Е. Н. Гурьянова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 979.
7. Ж. Лейзерович, Тезисы докл. VII Междунар. конгресса кристаллографов, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.
8. G. Berthier, H. Lemaire, A. Rassat, A. Viellard, Theor. Chim. Acta, 1965, 213.