

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
 В СИСТЕМЕ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА—ТРИЭТИЛАМИН
 МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

С. К. ГРИГОРЯН, Ш. А. МАРҚАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1978

Обнаружены сдвиги протонов ООН группы гидроперекиси в присутствии амина. Получены концентрационные зависимости наблюдаемых сдвигов. Рассчитана константа комплексообразования между ROOH и ТЭА. Показано, что в водной среде ROOH + A + Me²⁺ существуют комплексы (Me...A)²⁺, (ROOH...A) и другие, из которых превалирует комплекс (MeA)²⁺.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Для полного понимания и правильного толкования механизмов реакций гидроперекисей кумола (ГПК) и трет.бутила (ГПТВ) с аминами в водной среде в отсутствие и в присутствии катионов металлов переменной валентности (Cu²⁺, Co²⁺ и др.) необходима определенная оценка межмолекулярных взаимодействий между компонентами реагирующих систем.

Исследования химических сдвигов сигнала группы ООН гидроперекисей трет.бутила, трет.амила и кумола при комплексообразовании с протоноакцепторными соединениями (эфир, кетон, амин) проведены в органических растворителях (бензол, ацетон, этанол и др.) [1].

В этих работах показано, что в зависимости от концентрации ТЭА существуют три типа ассоциата (водородосвязанные комплексы соотношения 1:1), причем в области малых концентраций ТЭА преобладает ассоциация ОН...О (ГП-ГП), в промежуточных областях—форма R₃N⁺H...OOR, в области высших концентраций—ТЭА—R₃N:...HOOR.

HOOR

В системах гидроперекись—амин в водной среде возможны межмолекулярные взаимодействия как между реагентами амин—гидроперекись за счет водородной связи ROOH...:N— или $\begin{matrix} | & & R-O & & | \\ & & | & \dots & :N- \\ & & | & & | \\ & & H-O & & | \end{matrix}$, так и между молекулами воды (как среда) и гидроперекиси: последнее на-

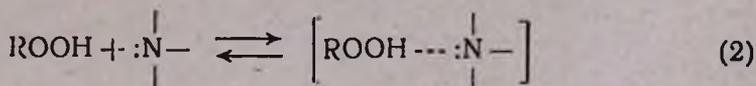
ми было показано ранее [2]. Установлено, что в отсутствие аминов между водой и ГПК в отдельности образуются ассоциаты типа $\text{ROOH}\dots\text{OH}_2$, в которых протекает обмен протоном. Константа скорости и среднее время жизни протона в комплексе составляют $K = 8,5 \cdot 10^1 \text{ сек}^{-1}$ и $\tau = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$.

При добавлении амина в систему $\text{ROOH}\dots\text{OH}_2$ предполагается превалирование взаимодействия амин-гидроперекись, исходя из того, что энергия связи ассоциата $\text{OH}\dots\text{N}$ — чуть больше ($\sim 7 \text{ ккал/моль}$) энергии $\text{OH}\dots\text{O}$ ($\sim 6 \text{ ккал/моль}$) [3], хотя оба типа ассоциатов в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ROOH} + \text{амин}$ могут сосуществовать, т. к. разница энергий небольшая. Для количественной оценки взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ГПК} + \text{ТЭА} + \text{Me}^{2+}$ нами рассчитана также константа равновесия ТЭА и ГПК. Для определения величины константы комплексообразования между ГПК и ТЭА исследована концентрационная зависимость протонных химических сдвигов OON группы ГПК от концентрации ТЭА. Измерения химических сдвигов проводились на спектрометре ЯМР «Hitachi-Perkin-Elmer R20B» с рабочей частотой 60 МГц для протона при 34° . Были использованы тщательно очищенные реагенты. Исследования проводились в избытке амина.

Известно, что в этом случае $K_{\text{рав}}$ комплексообразования можно определить по уравнению [4]

$$\frac{\Delta}{[D]_0} + K_p \Delta = K_p \Delta_0 \quad (1)$$

где Δ — наблюдаемое изменение химических сдвигов OON группы, м. д., $[D]_0$ — концентрация амина, ($[D]_0 \gg [\text{ROOH}]_0$), $K_{\text{рав}}$ — константа комплексообразования для взаимодействия



Чтобы учесть сдвиг, обусловленный разрывом межмолекулярных ассоциатов $\text{ROOH}\dots\text{HOOR}$, ГПК была разбавлена инертным растворителем — циклогексаном, при тех же соотношениях, что имели и для системы ГПК—ТЭА.

Таким образом, Δ представляет собой разницу химических сдвигов систем ГПК—ТЭА и ГПК—циклогексан и является мерой взаимодействия только $-\text{OH}\dots\text{N}$. Полученные данные приведены в таблице.

По ним построен график (рис.) и рассчитана $K_{\text{рав}}$ образования комплекса между ГПК и ТЭА: $K_{\text{рав}} = 1,8 \cdot 10^{-1}$ (при 34°).

Значения $K_{\text{обр}}$ некоторых комплексов между Me^{2+} и аминами известны как из наших данных [5] для Ni^{2+} с ТЭА, так и из литератур-

ных [6] для Cu^{2+} с моноэтаноламином. Соответственно они равняются $1,32 \cdot 10^2$ и $2,6 \cdot 10^4$. Сравнение этих значений со значением константы комплексообразования между ROOH и амином приводит к выводу, что в системе $\text{ROOH} + \text{амин} + \text{Me}^{2+}$ в водной среде комплекс $\text{амин} + \text{Me}^{2+}$ превалирует. По-видимому, в этом случае при распаде гидроперекиси главную роль играет именно этот комплекс, т. к. соотношение

$$K_{\text{A} + \text{Me}^{2+}} / K_{\text{A} + \text{ROOH}} = 10^4 + 10^6.$$

Таблица

Концентрационная зависимость химических сдвигов

10 \cdot Δ , м. д.	[D] ₀ , %	[D] ₀ , мо.лб/л	10 \cdot Δ /[D] ₀
14,20	3	6,18	2,23
12,65	4	6,60	1,92
10,83	5	6,87	1,58
7,67	6	7,07	1,09
4,33	8	7,33	0,60

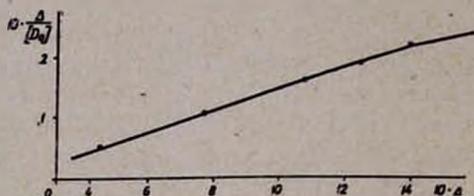


Рис. Зависимость соотношений $\Delta/[D]_0$ от значений химических сдвигов протонов OOH группы ГПК.

Действительно, полученные нами ранее кинетические данные [7, 8] подтверждают это, т. к. в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ гидроперекись распадается главным образом каталитически благодаря действию комплекса $\text{A} + \text{Me}^{2+}$ на ROOH , хотя параллельно с этой реакцией протекают также две другие: непосредственная реакция между ROOH и A и каталитический распад димера гидроперекиси под действием молекулы аминспирта. Но т. к. скорость реакции распада гидроперекиси, катализированной комплексом $(\text{MeA})^{2+}$, в пять и более раз больше, то скорости последних реакций фактически подавляются. В итоге наблюдается реакция распада гидроперекиси только по каталитическому пути, т. е. под воздействием $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ [7].

ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵՋՈՆԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ
ՄԻՋՄՈՒԿԿՈՒԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ—ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հայտնաբերված է տրիէթիլամինի ներկայությամբ հիդրոպերօքսիդի OOH խմբի պրոտոնի պարամագնիսական շեղում: Ստացված են դիտված շեղումների կոնցենտրացիոն կախվածությունները: Որոշված է հիդրոպերօքսիդի և ամինի միջև կոմպլեքսագոյացման հաստատունը $K = 1,8 \cdot 10^{-1}$ (34°), Ցույց է տրված, որ ջրային միջավայրում $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ սխտեմում համատեղ գոյութուն ունեն տարբեր կոմպլեքսներ, որոնցից գերակշռում է $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ կոմպլեքսը:

INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS
IN CUMENE HYDROPEROXIDE—TRIETHYLAMINE SYSTEM
BY THE NMR METHOD

S. K. GRIGORIAN, Sh. A. MARGARIAN and N. M. BEYLERIAN

Paramagnetic shifts of the hydroperoxide OOH group protons were observed in the presence of triethylamine. The concentration dependence of the observed shifts was obtained and the complex forming constant between the hydroperoxide and triethylamine determined ($K = 1,8 \cdot 10^{-1}$ at 34°C). It has been shown that in aqueous solutions in the system $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ there exist simultaneously a variety of complexes where the complex $(\text{A}\text{Me})^{2+}$ predominates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Нефтехимия, 11, 926 (1971); О. П. Яблонский, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Усп. хим., 41, 1260 (1972).
2. Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, ЖФХ, 51, 2385 (1977).
3. J. E. Del'Vene, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5460 (1973).
4. Экспериментальные методы химической кинетики, под ред. Н. М. Эммануэля, М., 1971, стр. 130.
5. Ш. А. Маркарян, С. К. Григорян, М. А. Бабаян, Л. Е. Тер-Минасян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 70 (1979).
6. M. Gibaud, Can. Rev. Acad. Sci (Paris), 238, 1127 (1954). РЖХ, № 1, 353 (1955).
7. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
8. С. Г. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).