Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 425—429 (1982 г.).

УДК 54—386+546.32+547.821

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ *трет*-БУТИЛА И АМИНАМИ В ВОДЕ

А. А. МАРТИРОСЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и К. С. ЛУСАРАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VI 1979

Методом ЯМР подтверждено предположение, что в безводной среде между гидроперекисью *трет*-бутила и аминами образуется водородная связь, которая не наблюдается в воде. При смешивании гидроперекиси *трет*-бутила с водой установлено смещение химического сдвига воды в результате образования водородной связи. Добавки аминов не вызывают дополнительного смещения.

Подтверждено ранее выдвинутое предположение о взаимодействии свободной электронной пары атома азота амина (донора) с связью -О-О-гидроперекиси (акцептора).

Рис. 4, библ. ссылок 9.

В наших работах [1] методами УФ и ИК спектроскопии было показано, что в водных растворах гидроперекись *трет*-бутила образует комплексы с аминами и аминоспиртами. Было высказано предположение, что комплекс между гидроперекисью и аминами образуется в результате взаимодействия неподеленной пары атома азота со связью -О-О-гидроперекиси. Из зависимости констант устойчивости комплексов от температуры было установлено, что изменение энтальпии комплексообразования в воде находится в пределах 100,32 *кДж/моль*, что намного превышает энергию водородной связи. Этот результат противоречит предположению Де Ла Мара [2] и Освальда [3], согласно которому в неводных средах между гидроперекисью *трет*-бутила и аминами образуется водородная связь. В принципе не исключается возможность, что среда существенно влияет на структуру комплекса. Поэтому этот вопрос нами изучен методом ЯМР спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исследовалось взаимодействие гидроперекиси *трет*-бутила (ГПТБ) с диэтил-, триэтил-, триэтанол-, диэтилэтанол-, моноэтаноламинами и пиперидином в воде и в отсутствие воды при 35° на ЯМР спектрометре типа Т-60 «Varian». Внешним эталоном служил ТМС.

Обсуждение результатов

Если водородная связь образуется в результате взаимодействия водорода гидроперекиси с азотом за счет неподеленной пары электронов, то на атоме азота возникает положительный заряд. Это приводит к деэкранированию протонов, как непосредственно связанных с атомом азота, так и расположенных у соседних углеродов. В результате этого сигнал протона гидроперекиси должен переместиться из области сравнительно

высокого поля в область слабого поля. Наличие такого смещения можно считать доказательством образования Н-связи между ГПТБ и аминами.

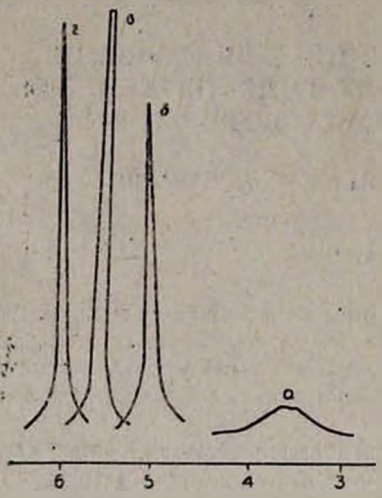
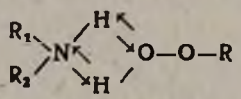


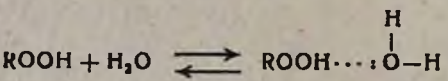
Рис. 1. Спектр ЯМР Н-связи, образовавшейся при взаимодействии ГПТБ с аминоспиртами. Сигналы Н—(ОН) группы: *а* — $(CH_3)_3COOH$; *б* — $(CH_3)_3COOH—\underset{H}{\overset{H}{N}}CH_2CH_2OH$; *в* — $(CH_3)_3COOH—N\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_2H_4OH\end{matrix}$. Мольные соотношения ГПТБ : А = 1 : 1; *г* — $(CH_3)_3COOH—N(CH_2CH_2OH)_3$.

Из рис. 1 и 2 следует, что в отсутствие растворителя между ГПТБ и аминами образуется Н-связь. Обращает на себя внимание тот факт, что протоны ГПТБ и амина проявляются в виде одного узкого сигнала, что указывает на наличие быстрого обмена между ними.



При переходе от первичных аминов к третичным наблюдается сдвиг сигнала в сторону слабого поля (рис. 1). Это объясняется тем, что при этом уменьшается число атомов водорода у азота, взаимодействующих с кислородом ГПТБ. Поэтому скорость обмена между протонами амина и ГПТБ уменьшается.

Химический сдвиг воды соответствует 4,70 *м. д.* При прибавлении к воде ГПТБ химический сдвиг смещается на 0,20 *м. д.* (4,90 *м. д.*), что значительно превышает погрешность определения (0,01). Наличие водородной связи между ГПТБ и водой весьма вероятно, т. к. известно, что гидроперекиси обладают свойствами слабых кислот.



Для подтверждения этого предположения исследованы различные соотношения ГПТБ и H_2O.

При соотношении 10 : 1 сигнал протона ГПТБ установлен в области 3,95 *м. д.* при 10 : 2—в области 4,20 *м. д.*, а при 10 : 5—4,62 *м. д.* В присутствии же изучаемых нами аминов, приведенных на рис. 3, сигнал не претерпевает изменений. Это указывает на отсутствие образования водородной связи между ГПТБ и аминами в водных средах.

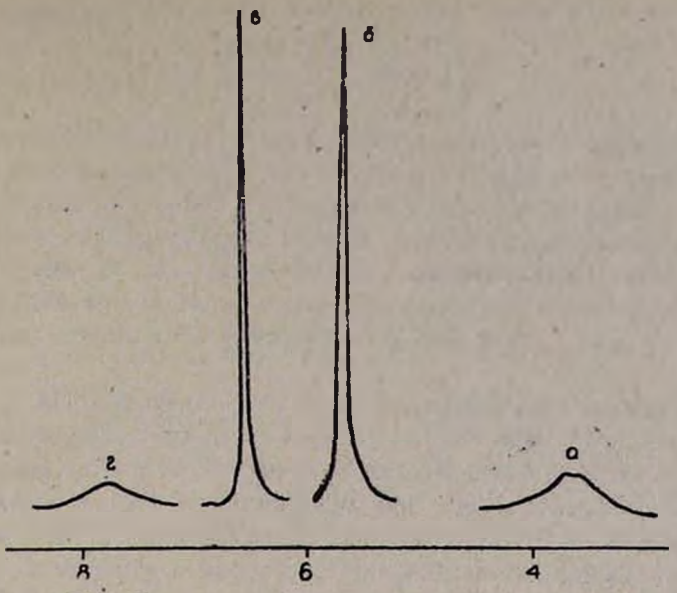
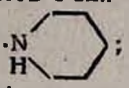


Рис. 2. Спектр ЯМР Н-связи, образовавшейся при взаимодействии ГПТБ с аминами. Сигнал Н —(ОН) группы; *а*—$(CH_3)_3COOH$: *б*—$(CH_3)CHOH\cdots$  ; *в* — $(CH_3)_3COOH—N(CH_2CH_3)_2$; *г* — $(CH_3)_3COOH—N(CH_2CH_3)_3$.

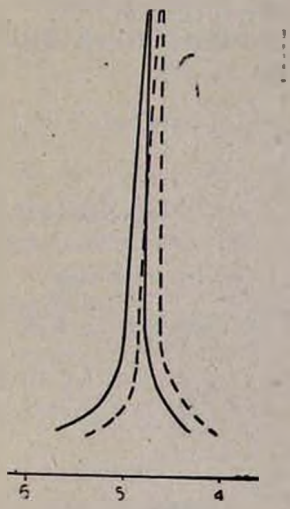


Рис. 3. Спектр ЯМР: пунктиром — H_2O; линией — 3% раствор $(CH_3)_3COOH$ в воде.

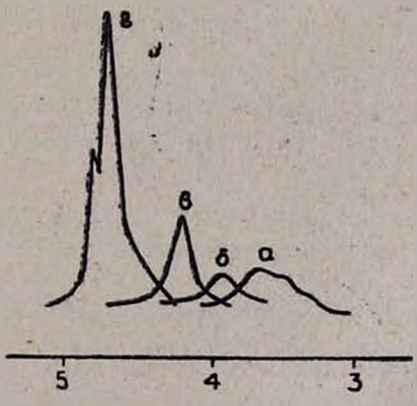
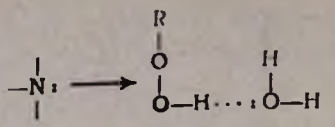


Рис. 4. Сигналы ЯМР протонов—ОН группы ГПТБ при образовании связи с H_2O: *а* — Н ГПТБ, *б* — Н при 10ГПТБ : $1H_2O$; *в* — Н при 10ГПТБ : $2H_2O$; *г* — Н при 10ГПТБ : $5H_2O$.

Таким образом, можно считать обоснованным выдвинутое нами ранее предположение на основании данных ИКС, что между ГПТБ и аминами в воде образуется комплекс в результате взаимодействия неподеленной пары азота амина со связью -О-О- гидроперекиси.



Это подтверждается рядом работ. Так, в [4] показано наличие корреляции между логарифмом константы скорости окисления ряда аминов гидроперекисью кумола в воде и потенциалом ионизации аминов. В [5, 6] при помощи квантовохимических расчетов показано, что незанятая орбиталь связи -O-O- гидроперекисей и перекисей мало заселена, т. е. она обладает «некоторым недостатком» электронов. Таким образом, азот амина играет роль донора электрона, а связь -O-O- перекисей является акцептором.

На основании вышеизложенного можно объяснить ряд закономерностей кинетики реакции гидроперекисей с аминами. По данным работ [2, 7], ГПТБ распадается в амидах с измеримой скоростью при температурах $\geqslant 95°$ с образованием свободных радикалов (они обнаружены в работе [7] методом ЭПР), а под действием аминов ГПТБ и гидроперекиси кумола распадаются в водных растворах с измеримой скоростью при температурах $\leqslant 56°$ [8, 9] преимущественно без образования свободных радикалов. По-видимому, различие в механизме распада ГПТБ под действием аминов в водных и неводных средах обусловлено различием в них структуры комплекса амин—гидроперекись в обеих средах.

ՄՄՌ ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԵՐՐ.-ԲՈՒՏԻԼ ՀԻԴՐՈ-ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ՋՐՈՒՄ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Կ. Լ. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ

ՄՄՌ սպեկտրոմետրիայով հաստատված է այն ենթադրությունը, որ անջուր միջավայրում երր.-բուտիլ հիդրոպերօքսիդի և ամինների միջև առաջանում է ջրածնական կապ, որը ի հայտ չի գալիս ջրում։

Երր.-բուտիլ հիդրոպերօքսիդի ավելացմամբ ջրին ապացուցված է ջրի քիմիական շեղման տեղաշարժ ի հաշիվ ջրածնական կապի առաջացմանը։ Ամինների ավելացումը չի առաջացնում լրացուցիչ տեղաշարժ։

Հաստատված է նախկինում արված ամինի (դոնոր) ազոտի ազատ էլեկտրոնային ղույգի և հիպրոպերօքսիդի (ակցեպտոր)—O—O- կապի միջև եղած փոխազդեցության ենթադրությունը։

THE STUDY OF COMPLEXFORMATION BETWEEN *tert*-BUTYLHYDROPEROXIDE AND AMINES IN AQUEOUS SOLUTIONS USING NMR-SPECTROSCOPY

A. A. MARTIROSSIAN, N. M. BEYLERIAN and K. S. LOUSSARARIAN

Using NMR-spectroscopy method the hypothesis of H-bond formation between *tert*-BuOOH and amines in nonaqueous solutions has been confirmed. There is no H-bonding in aqueous solutions. In the presence of water a chemical shift of water's protons has been noted. Amines have no action on the magnitude of this shift.

It has been confirmed the interaction between the lone electron pair of the nitrogene of the amine (donor) and the peroxide -O—O- bond in ROOH (acceptor) in aqueous solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян,* Арм. хим. ж. 25, 981 (1972); *О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 124 (1973). *О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Н. М. Бейлерян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 137 (1973); *А. А. Мартиросян, О. А. Вартапетян, Н. М. Бейлерян,* ЖФХ, 47, 2082 (1973).
2. *H. De La Mare,* J. Org. Chem., 25, 2114 (1960).
3. *A. Oswald, D. Guertin,* J. Org. Chem., 28, 651 (1963).
4. *Н. М. Бейлерян,* Уч. зап. ЕГУ. № 1, 128 (1971).
5. *J. Amako, P. A. Gignere,* Can. J. Chem., 1, 765 (1962).
6. *K. Ohkubo, M. Okado,* Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2865 (1971).
7. *G. Coppinger, J. D. Swallen,* J. Am. Chem. Soc., 24, 4900 (1961).
8. *С. К. Григорян,* Канд. дисс., Горький, 1967.
9. *Б. А. Одабашян,* Канд. дисс., Ереван, 1973.

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 429—436 (1982 г.).

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНАТА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1981

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) в присутствии хелатного комплекса глицината меди (II) в водном растворе в интервале 50—80° на воздухе и в атмосфере азота. Показано, что распад ГПК протекает каталитически и по радикально-цепному механизму. Глицин и купри-ион как реагенты не расходуются и совместно могут непрерывно действовать на распад ГПК при его непрерывном добавлении в реакционную систему. Скорость распада ГПК выражается уравнением

$$W_0 = \frac{-d\,[\mathrm{ROOH}]}{dt} = K_{\text{кат}}\,[\mathrm{Cu^{2+}}]_0\,[\text{Гл}]_0\,[\mathrm{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}}\,[\mathrm{ROOH}]_0$$

Температурная зависимость $K_{\text{эфф}}$ на воздухе и в атмосфере азота выражается следующими уравнениями:

$$K_{\text{эфф}} = (6{,}31 \pm 0{,}05 \cdot 10^{15}) \exp\left[-(26500 \pm 500)/RT\right]\ мин^{-1} \quad \text{(на воздухе)}$$

$$K_{\text{эфф}} = (4{,}47 \pm 0{,}05) \cdot 10^{8} \exp\left[-(15500 \pm 500)/RT\right]\ мин^{-1} \quad \text{(в атм. } N_2\text{)}$$

Методом ингибирования определены скорость акта инициирования и температурная зависимость $K_{\text{ин}}$:

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}}\,[\mathrm{Cu^{2+}}]_0 \cdot [\text{Гл}]_0\,[\mathrm{ROOH}]_0$$

$$K_{\text{ин}} = (1{,}1 \pm 0{,}05) \cdot 10^{13} \exp\left[-(19400 \pm 500)/RT\right],\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$$

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 7.