

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА К ПЕРВИЧНЫМ
И ВТОРИЧНЫМ АЛИФАТИЧЕСКИМ АМИНАМ

М. В. МУСАЕЛЯН, В. А. МАРДОЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1988

С помощью кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов в температурном интервале 220—263 К определены значения констант скорости реакций третбутилпероксильных радикалов с некоторыми первичными и вторичными алифатическими аминами в среде гептана.

Найдена корреляция между значениями констант скорости отрыва атома водорода от аминов пероксильным радикалом и потенциалами ионизаций данных аминов.

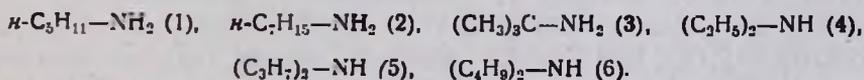
Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 15.

В связи с широким применением алифатических аминов в химии и химической технологии вопрос их реакционной способности к радикалам, в том числе к пероксильным радикалам, представляет большой интерес. Считается доказанным, что в реакции амина с пероксильным радикалом последний отрывает атом водорода от С—Н связи, находящейся по соседству с атомом азота в молекуле амина [1]. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по константам скорости этой реакции в основном получены исследованием кинетических закономерностей реакций окисления аминов [2] или их соокисления с углеводородами [3—5].

В настоящей работе определены значения констант скорости реакции третбутилпероксильных радикалов (RO_2) с некоторыми первичными и вторичными алифатическими аминами (A_mH) с помощью прямого метода—кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [6, 7].

Экспериментальная часть

В среде гептана исследованы кинетические закономерности взаимодействия третбутилпероксильных радикалов со следующими аминами:



Амины и гептан очищали методами, описанными в работах [8, 9]. В качестве источника радикалов RO_2 использовался третбутилгидропероксид с содержанием основного продукта свыше 97%. Реакции изучали в температурном интервале 220—263 К. Расчеты кон-

стант скорости реакций проводились на «ЭВМ-ДЗ-28» с использованием стандартных программ обработки экспериментальных данных, методом наименьших квадратов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные линейные анаморфозы кинетических кривых реакций радикалов RO_2 с AmH , в частности, с *n*-пентиламином при различных значениях концентрации амина. Скорость расходования радикалов RO_2 в присутствии изученных аминов пропорциональна концентрациям компонентов реакций (рис. 2) и описывается уравнением второго порядка:

$$d[\text{RO}_2]/dt = -K_{\text{эфф}} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{AmH}] \quad (1)$$

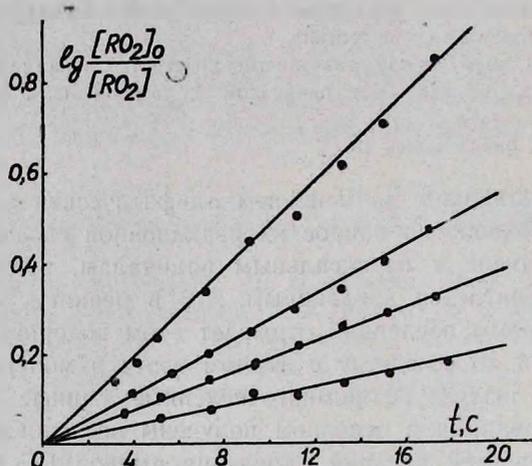


Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетических кривых реакций третбутилпероксильных радикалов с пентиламином при $T = 241$ К. моль/л:

- а) $[\text{ПА}] = 2,31 \cdot 10^{-1}$, б) $[\text{ПА}] = 1,730 \cdot 10^{-1}$,
в) $[\text{ПА}] = 1,15 \cdot 10^{-1}$, г) $[\text{ПА}] = 0,58 \cdot 10^{-1}$.

Псевдопервый порядок изменения концентрации радикалов (рис. 2) обусловлен большим избытком аминов по отношению к радикалам: $[\text{AmH}]/[\text{RO}_2] \approx 10^4$. На рис. 3 приведена зависимость $\lg K_{\text{эфф}}$ скорости реакции $\text{RO}_2 + \text{ПА}$ от обратных температур.

Известно, что как в водных, так и в органических растворах возможно образование комплексов между амином и гидропероксидом, составы которых зависят от концентраций компонентов [10]. В условиях проводимых экспериментов концентрации гидропероксида ($[\text{ROOH}] = 2,12 \times 10^{-3}$ моль/л) намного меньше, чем концентрации аминов (для первичных аминов $[\text{AmH}] = 5,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{AmH}] = 1,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л — для вторичных аминов). Следовательно, количество связанного в комплекс амина незначительно по сравнению со свободным амином. Это значит, что комплексообразование в данном случае не оказывает существенного влияния на значение $K_{\text{эфф}}$ [2].

В условиях экспериментов на величину $K_{эфф}$ не влияет также самоассоциация аминов, поскольку амины являются слабоассоциированными жидкостями [2, 11]. Например, количество димеризованного триэтиламина в инертном растворителе—циклогексане не превышает 4,3 мол. %.

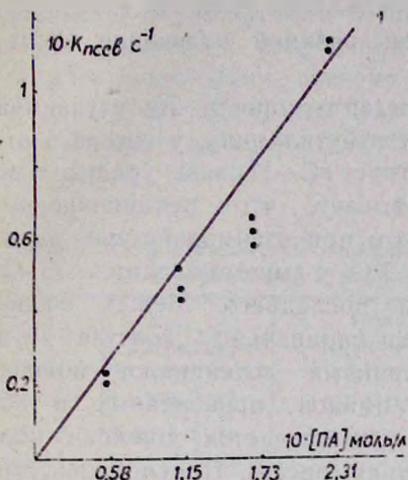


Рис. 2. Зависимость $K_{псев}$ скорости реакции $\dot{R}O_2 + PA$ от начальной концентрации ПА при $T = 241$ К.

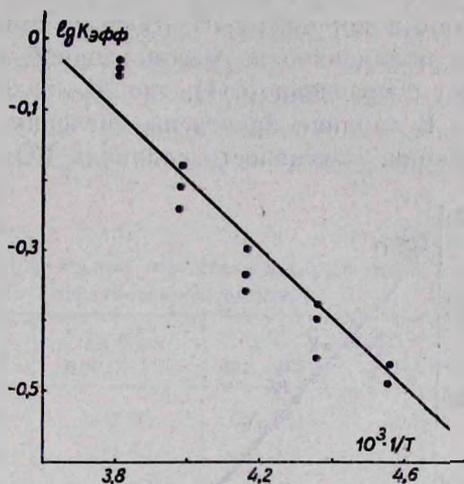
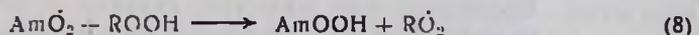
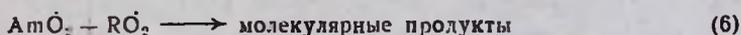
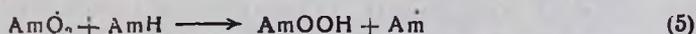
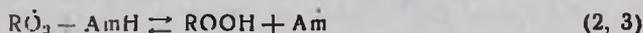


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{эфф}$ скорости реакции $\dot{R}O_2 + PA$ от обратных температур.

Таким образом, определенные нами значения $K_{эфф}$ относятся к реакциям радикалов RO_2 с мономерными аминами.

При взаимодействии радикалов RO_2 с алифатическими аминами в условиях эксперимента возможны следующие реакции:



Известно, что реакция (4) протекает быстро и в диффузионной области [2]. Тогда реакцию (3) в приведенной схеме можно опустить, поскольку в условиях эксперимента соблюдается соотношение $K_4 [Am] [O_2] \gg K_3 [Am] [ROOH]$, т. к. $K_4 \gg K_3$ и $[ROOH] \approx [O_2] \approx 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Реакция (5) не влияет на кинетику расходования радикалов RO_2 , т. к. образованный в ней радикал Am по реакции (4) трансформируется в радикал $Am\dot{O}_2$, регенерируя тем самым исходный радикал $Am\dot{O}_2$. Реакции (7, 8) также не играют существенной роли, поскольку соблюдается условие $K_5 [ROOH] \ll K_6 [RO_2] \gg K_7 [Am\dot{O}_2]$ при $[RO_2] = 10^{-5}$, $[Am\dot{O}_2] \leq 10^{-7}$ моль/л и $K_6 \approx K_7$. Пос-

леднее условие связано с предположением, что константы скорости реакций радикалов RO_2 различного строения близки к константе скорости наиболее активного из них [12]. Таким образом, кинетику гибели радикалов в условиях данных экспериментов определяют реакции (2) и (6), причем лимитирующей является реакция (2) — отрыв атома водорода от $\alpha C-H$ связи амина радикалом RO_2 . В этом случае полученное из рассмотренной схемы реакций уравнение совпадает с уравнением (1), где $K_{эфф} = 2K_2$.

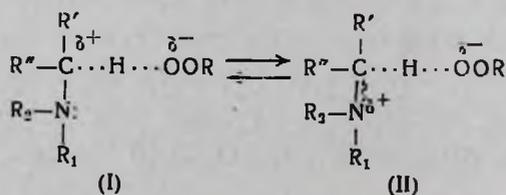
В таблице приведены значения констант скорости K_n изучаемой реакции. Пассивность радикала RO_2 к третбутиламину, у которого отсутствует $\alpha C-H$ связь, убедительно доказывает, что реакционноспособным при взаимодействии радикала RO_2 с амином является $\alpha C-H$ связь последнего. Между значениями парциальных констант K_n и значениями потенциалов ионизаций аминов, приведенных в таблице, наблюдается хорошая корреляция (рис. 4). Полученное уравнение имеет следующий вид:

$$K_n = (4,46 \pm 0,33) \cdot (-0,62 \pm 0,04) I; \\ r = 0,99, \quad S = 0,03,$$

где r — коэффициент корреляции, S — стандартное отклонение.

Из экстраполированных (к 303 К) значений констант скорости K_2 (табл.) видно, что реакционная способность $\alpha C-H$ связей в алифатических аминах к радикалам RO_2 на несколько порядков выше, чем реакционная способность углеводородов, имеющих близкое значение энергий разрываемых $C-H$ связей [12]. Наблюдаемая корреляция указывает, в первую очередь, на то, что высокая реакционная способность аминов обусловлена их низкими значениями потенциалов ионизаций.

Последнее, как известно, связано с наличием неподеленной пары электронов у атома азота в молекуле амина. Из вышесказанного следует, что неподеленная пара электронов азота способствует отрыву атома водорода пероксильным радикалом от соседней ему $C-H$ связи в молекуле амина. Динамику разрыхления разрываемой $C-H$ связи в элементарном акте отрыва атома водорода можно прокомментировать следующим образом. В предреакционном состоянии образуется дипольное переходное состояние:



Такое предположение является общепринятым для реакций радикалов RO_2 с органическими соединениями [7, 14, 15]. В данном случае в реакции (2) значительную роль играет (II), поскольку неподеленная пара электронов атома азота способна стабилизировать заряд, образованный в (I). Данным обстоятельством можно объяснить наблюдаемые низкие значения энергии активации (табл.). Аномально низкие значения полученных предэкспоненциальных множителей (табл.), по-видимому, связаны с тем, что структура тила (II) значительно стабильнее, чем это присуще активированному комплексу, и её образованию сопутствуют значительные потери энтропии реакционной системы.

Таблица

Кинетические параметры реакций третбутильных пероксильных радикалов с первичными и вторичными алифатическими аминами

Амин	$E_{\text{акт}}$ [кДж/моль]	$\lg K_0$ [л/моль·с]	$\lg K_n^*$ при 241 К	$\lg K_n$ при 303 К	П. 1).** [э. в.] [13]
1	$11,47 \pm 0,83$	$1,91 \pm 0,20$	-0,93	-0,071	8,65
2	$15,00 \pm 1,04$	$2,73 \pm 0,23$	-0,85	-0,15	8,55
3	—	—	<-2,64	—	8,64
4	$11,05 \pm 0,96$	$2,53 \pm 0,21$	-0,51	0,63	8,00
5	$11,85 \pm 1,05$	$2,76 \pm 0,23$	-0,37	0,72	7,84
6	$14,11 \pm 0,88$	$3,34 \pm 0,19$	-0,36	0,91	7,69

* $K_n = K_2^m$, где m — число $\alpha\text{-C}-\text{H}$ связей в амине.

** Значения потенциалов ионизаций *n*-пентил- и *n*-гептиламинов были оценены исходя из того, что значения потенциалов ионизаций в ряду $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \div \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ изменяются незначительно: $8,68 \div 8,63$ э. в.

Таким образом, образование структуры (II) с участием неподеленной пары атома азота естественным образом объясняет наблюдаемые относительно высокие значения констант скорости реакции отрыва атома водорода от аминов пероксирадикалом и относительно низкие значения арренусовских параметров констант скорости этой реакции.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ
ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎԱՏՄԱՄԲ

Մ. Վ. ՄՈՒՍԱՅԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԿՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Ռեազենտների իմպուլսային ներարկման կինետիկական էՊՌ մեթոդով 220—263K ջերմաստիճանային տիրույթում որոշված են երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների որոշ առաջնային և երկրորդային ալիֆատիկ ամինների հետ ռեակցիաների արագության հաստատունները հետաքննելի միջավայրում:

Գտնվել է կորելյացիա պերօքսիդային ռադիկալներով ամիններից ջրածնի ատոմի պոկման ռեակցիաների արագության հաստատունների և տվյալ ամինների իոնիզացման պոտենցիալների միջև:

REACTIVITY OF *tert*-BUTYLPEROXYL RADICAL RELATIVE TO PRIMARY AND SECONDARY AMINES

M. V. MUSAELIAN, V. A. MARDOYAN and L. A. TAVADIAN

By kinetic ESR method with impulse introduction of reagents over 220–263 K temperature range rate constants of the title reactions in heptane medium have been determined.

The correlation between rate constant of hydrogen break-off from amines by peroxy radical and ionization potentials of the amines has been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карножицкий В. — Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 2, с. 239.
2. Александров А. Л. — Отрицательный катализ в радикально-цепных процессах окисления азот- и кислородсодержащих веществ. Автореферат диссертации на соиск. уч. степени доктора хим. наук. Черногловка, ОИХФ АН СССР, 1982.
3. Кучер Р. В., Тимохин В. И., Кравчук Н. А. — ДАН СССР, 1987, т. 294, № 6, с. 1411.
4. Беляков В. А., Налбандян М. Дж., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 436.
5. Howard J. A., Yamada I. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7102.
6. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1143.
7. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 3, с. 1107.
8. Саматов У. Я., Александров А. Л., Ахунов И. Р. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2254.
9. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976.
10. Григорян С. К. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 6, с. 936.
11. Царевский Н. А., Царевская М. Н. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 8, с. 1967.
12. Solly R. K., Venson S. W. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1592.
13. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потанов В. К., Ходеев Ю. С. — Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974, с. 247.
14. Russel G. A. — Free Radicals, 1973, v. 1, p. 275.
15. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 945.