Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 421—427 (1990 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИИ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

В. А. МАРДОЯН, М. В. МУСАЕЛЯН и Л. А. ТАВАДЯН
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 II 1990

Кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов исследовано влияние растворителя на реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с алифатическими аминами. Показано, что растворители, образующие комплексы с аминами посредством неподеленной пары электронов (НПЭ) атома азота, значительно снижают их реакционную способность к пероксильному радикалу. Получена количественная зависимость между константой скорости реакции и электрофильностью среды: $\lg K_п = \alpha + 3 \cdot E$. Найдена корреляция между степенью влияния среды на реакцию аминов с пероксильным радикалом и реакционной способностью аминов.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 13.

Необходимость развития представлений, выдвинутых в наших работах [1, 2] и известных из работ [3, 4], о влиянии среды на бимолекулярные радикальные реакции диктует проведение исследования на новых модельных элементарных реакциях. С этой точки зрения определенный интерес представляет реакция отрыва атома водорода (ОАВ) *трет*-бутилпероксильным радикалом ($RO_2^{\cdot}$) от αС—Н-связи алифатического амина.

Как показано в работе [5], реакционная способность амина во многом обусловлена неподеленной парой электронов. Известно также [6, 7], что амины участвуют в процессах комплексообразования с растворителем в основном за счет неподеленной пары электронов атома азота. Представляется важным исследование влияния среды на реакцию, где фрагмент молекулы, в данном случае атом азота, активирует радикальную реакцию и одновременно способствует образованию ассоциатов со средой.

Целью настоящей работы является изучение влияния сольватационных свойств среды на реакцию ОАВ радикалом $RO_2^{\cdot}$ от αС—Н-связи пентил-, дибутил- и трибутиламина с использованием кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [1].

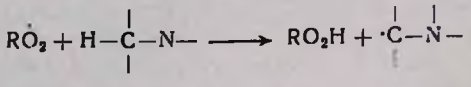
Экспериментальная часть

Кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов, с помощью которого в данной работе определяли значения констант $K_п$ скорости реакции радикалов $RO_2^{\cdot}$ с пентиламином (ПА), дибутиламином (ДБА) и трибутиламином (ТБА) в различных растворителях, описан в работе [1]. Эксперименты проводили в интервале температур от 220 до 264 К. При изучении влияния растворителя использовали

смесь исследуемого растворителя с гептаном (3 : 1). Средние значения констант скорости реакций в различных растворителях при 241 К определяли из результатов 6-кратного воспроизведения опытов. Ошибка определения значения $K_п$ (стандартное отклонение) составляла 15% от величины $K_п$. Используемые в работе растворители очищали с помощью стандартных методов [8]. Амины очищали по методике, описанной в [9]. Параметры корреляционного уравнения и аррениусовские параметры определяли с помощью стандартных программ ЭВМ.

Обсуждение результатов

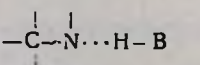
В работе [5] показано, что в случае, когда реакционной средой является инертный растворитель гептан, наблюдаемая константа скорости реакции относится к следующей лимитирующей стадии:



Из табл. 1 видно, что значения $K_п$ (константа скорости, отнесенная к одной из равноценных αC—H-связей в данном амине) изучаемых реакций в различных растворителях по сравнению с гептаном значительно изменяются, причем как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения $K_п$. Согласно выводам работы [2], сольватация радикалов $RO_2^{\cdot}$ растворителем, если она имеет место, не влияет на реакции ОАВ от бензальдегида радикалом $RO_2^{\cdot}$. Можно предположить, что это справедливо и для изучаемой реакции, т. к. сравниваемые реакции протекают в одинаковых условиях $209 < T < 263$ К, $[RO_2^{\cdot}] = 10^{-5}$ *моль/л*. Влияние растворителя на изучаемую реакцию связано в основном со специфической сольватацией молекул амина, поскольку, как видно из табл. 1, при переходе ,например, от гептана к хлорбензолу и 1,2-дихлорэтану, параметры специфической сольватации которых близки, значение $K_п$ практически не изменяется, при этом параметр неспецифической сольватации $\mathcal{E}$ изменяется значительно.

Этот факт согласуется с выводами, полученными нами в работе [2], где показано отсутствие влияния $\mathcal{E}$ на реакцию *трет*-бутилпероксильных радикалов с бензальдегидом и фенолом.

Алифатические амины через НПЭ атома азота образуют с электрофильными растворителями (НВ) достаточно прочную водородную связь типа [6].



Поэтому для изучаемых реакций следовало бы ожидать корреляцию между $K_п$ и параметром E, характеризующим электрофильность среды. В табл. 2 приведены результаты однопараметрового линейного корреляционного анализа между $\lg K_п$ и E по уравнению:

$$\lg K_п = \alpha + \beta \cdot E$$

Из таблицы видно, что, во-первых, за исключением растворителей 6, 8—10 (табл. 1), имеющих большие значения параметра нуклеофильности B, значения коэффициента корреляции—r для всех трех аминов существенно возрастают (табл. 2). Во-вторых, значения β в корреляционном уравнении для всех аминов меньше нуля, т. е. при увеличении E K_n уменьшается. Это наглядно видно также из рис. 1, где изображена зависимость $\lg K_n$ от E в случае дибутиламина. Следует отметить, что нерассматриваемые точки 6, 8—10 лежат выше корреляционной кривой (рис. 1), что означает увеличение значения K_n при увеличении значения параметра B.

Таблица 1

Парциальные константы скорости реакций RO_2 с трибутиламином, дибутиламином, пентиламином в различных растворителях при 241 К и сольватационные характеристики растворителей

№№ пп	Растворитель	ε	E	B	$K_и$ (241 К), *л/моль·с*		
					ТБА	ДБА	ПА
1	Гептан	1,92	0	0	0,12	0,44	0,12
2	Толуол	2,38	0,13	58	0,19	0,42	0,12
3	Хлорбензол	6,18	0	38	0,10	0,30	0,13
4	1,2-Дихлорэтан	13,4	3,0	40	0,10	0,30	0,09
5	Хлороформ	6,56	3,28	14	0,08	0,16	0,12
6	Ди-*н*-бутиловый эфир	6,47	0	285	0,22	0,81	0,24
7	Этилацетат	6,82	1.6	170	0,16	0,28	0,20
8	Ацетон	26,2	2,1	224	0·24	0,66	0,23
9	Метилэтилкетон	23,3	2,0	209	0,18	0,73	0,26
10	Бутиловый спирт	25,3	10,3	231	0,14	0,31	0,13
11	Валериан. кислота	7.18	14,6	139	0,01	0,02	0,01
12	Нитрометан	38,6	5,1	65	0,03	0,14	0,04

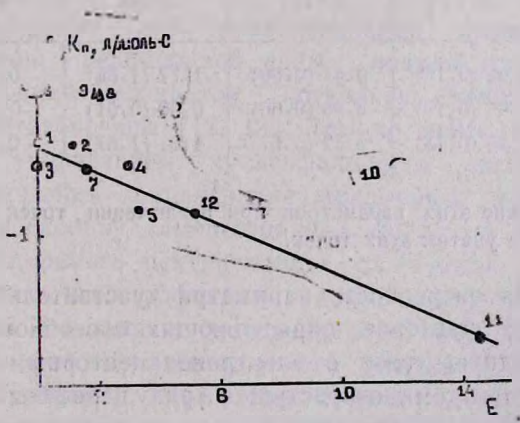
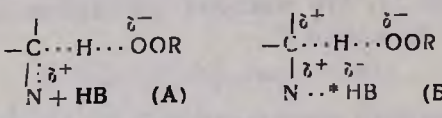


Рис. Зависимость логарифма констант скорости реакций *трет*-бутилпероксильных радикалов с дибутиламином от значений параметров E растворителей. ▲ — не включенные в корреляцию экспериментальные точки. Нумерация растворителей соответствует нумерации в табл. 1.

Уменьшение значения $K_п$ в растворителях, имеющих высокое значение E, можно объяснить тем, что НПЭ атома азота амина образует водородную связь с электрофильной молекулой растворителя, при этом частично или полностью лишаясь способности стабилизировать положительный заряд, образующийся в переходном состоянии изучаемой реакции [5]. Это означает уменьшение веса благоприятной для данной реакции резонансной структуры A и увеличение веса неблагоприятной структуры Б в переходном состоянии.



(А) (Б)

Таким образом, уменьшение значения $K_п$ от увеличения значения E—еще один аргумент в пользу сделанного в работе [5] заключения о значительной роли НПЭ атома азота в РС αC—H-связи амина в реакции ОАВ радикалом RO_2.

Из значений $K_п$ в гептане, приведенных в табл. 1, следует, что РС аминов возрастает в ряду:

третичный ≃ первичный < вторичный

Соответственно этому порядку растет значение параметра β в корреляционном уравнении (табл. 2), т. е. константа скорости $K_п$ более реакционноспособного амина (ДБА) при увеличении значения параметра E уменьшается в большей степени. Это связано с тем, что реакционная способность аминов в реакциях ОАВ и его способность сольватироваться с растворителем обусловлена одной и той же причиной, а именно, наличием НПЭ у атома азота в амине.

Таблица 2

Параметры α, β корреляционного уравнения $\lg K_п = \alpha + \beta \cdot E$: r — коэффициент корреляции, S — стандартное отклонение

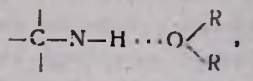
Амины	r* (r)	S* (S)	α* (α)	β* (β)
ТБА	0,92 (0,76)	0,41 (0,60)	1,77 (1,65)	—0,16 (—0,14)
ДБА	0,98 (0,79)	0,26 (0,66)	0,90 (0,61)	—0,22 (—0,17)
ПА	0,96 (0,78)	0,32 (0,57)	1,81 (1,67)	—0,16 (—0,14)

* Значение этих параметров при исключении точек 6, 8, 9, 10; в скобках — с учетом этих точек.

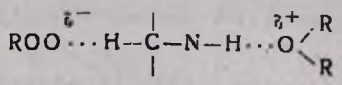
Наблюдаемая очередность параметра чувствительности связана с наложением двух факторов, определяющих способность амина образовывать водородную связь с электроноакцепторным растворителем: электронодонорность аминов, растущая в ряду первичный < вторичный < < третичный [10], и стерический фактор—в ряду третичный < вторичный < первичный [11].

Несколько неожиданным является увеличение значения $K_п$ в нуклеофильных растворителях (табл. 1 и рис. 1), поскольку, как пра-

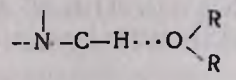
вило, специфическая сольватация реагентов растворителем приводит к уменьшению константы скорости бимолекулярной радикальной реакции [3]. Наибольшее увеличение значения $K_п$ изучаемой реакции происходит в ди-*н*-бутилэфире, параметр нуклеофильности которого имеет максимальное значение в изучаемых растворителях (табл. 1). Увеличение значения $K_п$ в данном случае можно объяснить образованием водородной связи типа:



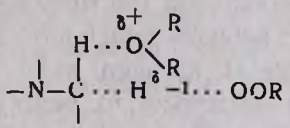
что может привести в переходном состоянии реакции (I) к образованию благоприятной для реакции резонансной структуры:



Не исключено также, что увеличение значения $K_п$ обусловлено образованием водородной связи между αC—H-связью амина, обладающей слабой кислотностью, и нуклеофильным растворителем.



Данный комплекс приводит к образованию благоприятной для реакции (I) резонансной структуры в переходном состоянии.



В пользу весомой роли комплекса с участием C—H-связи говорит факт увеличения значения $K_п$ для ТБА, в молекуле которого отсутствует NH-группа, в растворителях с большими значениями параметра нуклеофильности—B.

При рассмотрении роли самоассоциации аминов в изучаемой реакции в данной реакционной среде появляются затруднения в оценке концентрации ассоциатов, поскольку имеющиеся литературные данные противоречивы [12, 13]. Тем не менее, факт увеличения значения $K_п$ с увеличением нуклеофильности растворителя нельзя объяснить увеличением концентрации мономерных молекул аминов в данной среде, поскольку самоассоциация амина не приводит к блокированию реакционного центра амина—αCH-связи.

Таким образом, электрофильные растворители, образующие комплексы с амином с помощью неподеленной пары электронов атома азота амина, значительно снижают его реакционную способность к пероксильному радикалу. При этом степень влияния электрофильности среды коррелирует с реакционной способностью алифатических аминов. Константа скорости реакции аминов с трет-бутилпероксильным радикалом растет в среде с повышенной нуклеофильностью.

ԼՈՒԾԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ, Մ. Վ. ՄՈՒՍԱԵԼՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Ելանյութերի իմպուլսային ներարկմամբ կինետիկ էՊՌ եղանակով ուսումնասիրվել է երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալի ալիֆատիկ ամինների հետ փոխազդեցության վրա լուծիչի ազդեցությունը։ Ցույց է տված, որ ազոտի ատոմի չզուգավորված էլեկտրոնների միջոցով ամինների հետ կոմպլեքս առաջացնող լուծիչները զգալիորեն փոքրացնում են նրանց ռեակցիոնունակությունը պերօքսիդային ռադիկալի նկատմամբ։ Ստացված է քանակական կախվածություն ռեակցիայի արագության հաստատունի և միջավայրի էլեկտրոֆիլության միջև՝ $\lg K_n = \alpha + \beta \cdot E$: Բացահայտված և առաջարկված է երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալի ամինների հետ ռեակցիայի արագության մեծացման փաստը բարձր նուկլեոֆիլություն ունեցող միջավայրերում։

Բացահայտված է կորելյացիա ամինների պերօքսիդային ռադիկալի հետ ռեակցիայի վրա միջավայրի ազդեցության աստիճանի և ամինների ռեակցիոնունակության միջև։

THE SOLVENT INFLUENCE ON THE REACTIONS OF *tert*-BUTYL PEROXY-RADICAL WITH ALIPHATIC AMINES

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

By the kinetic ESR method with pulse introduction of the reagents the influence of the solvent on the title reaction has been stydied. It has been shown that the solvents which form the complexes with amines due to unpaired electrons of nitrogen atom considerably decrease the reactivity of the amines in respect to peroxy-radical. The relationship between the reaction rate constant and the electrophility of the medium described by $\lg K_n = \alpha + \beta E$ equation has been obtained. The phenomenon has been observed and the explanation of such—the increase of the reaction rate in the medium with the increased nucleophility has been given.

The correlation between the level of medium influence on the reaction and tne reactivity of the amines has been observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б.* — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
2. *Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б.* — Хим. физика, 1986, т. 5, № 10, с. 1377.
3. *Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е. Майзус З. К.* — Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973, 279 с.
4. *Энтелис С. Г., Тигер Р. П.* — Кинетика реакций в жидкой фазе. М., Химия, 1973, 416 с.
5. *Тавадян Л. А., Мусаелян М. В., Мардоян В. А.* — Хим. физика, 1990, т. 9, № 6, с. 806.
6. *Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б.* — Усп. хим., 1984, т. 53, с. 1985.
7. *Wong K. F., Ng S.* — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1975, v. 71, p. 622.
8. *Гордон А., Форд Р.* — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 30.

9. *Саматов У. Я., Александров А. Л., Ахунов И. Р.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2254.
10. *Рэмсден Э. Н.* — Начало современной химии. Л., Химия, 1989, 784 с.
11. *Пальм В. А.* — Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия 1977, 359 с.
12. *Пестерев В. И., Агашкин О. В.* — ЖПС, 1988, т. 49, № 2, с. 278.
13. *Царевский Н. А., Царевская М. Н.* — ЖФХ, 1979, т. 53, № 8, с. 1967.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 427—431 (1990 г.)

УДК 541.127

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Г. В. ПАРСЯН, Р. В. КАЗАРЯН и С. П. КУДИНОВА

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван
Краснодарский политехнический институт

Поступило 5 VI 1989

Изучены закономерности окисления растительных масел в хлорбензоле. Определены концентрации токоферолов в исходных маслах, а также значения параметров окисляемости ($[M]\cdot k_2/\sqrt{k_6}$) и температурной зависимости скорости зарождения цепей и окисления в арреннусовых координатах.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 6.

Сроки годности растительных масел во многом зависят от наличия в них природных антиоксидантов (токоферолов) и от скорости их окисления. Естественно, что концентрации ингибиторов будут разными в различных маслах, полученных по той или иной технологии и имеющих различную степень чистоты. По той же причине окисляемости этих продуктов могут сильно отличаться друг от друга.

Целью настоящей работы являлось определение концентрации ингибиторов в растительных маслах, изучение кинетических закономерностей окисления, определение стехиометрических коэффициентов ингибирования ряда фенолов в процессе окисления этих веществ и установление механизма генерирования радикалов в исследуемых системах.

Объектами исследования были подсолнечное рафинированное высокоолеиновое (ПРМ), подсолнечное дезодорированное (ПЛМ) и кукурузное дезодорированное (КДМ) масла. Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [1], в интервале температур 333—383 К. В качестве растворителя использовали хлорбензол. Инициирование осуществляли азоди-изобутиронитрилом (АИБН, $k_p = 10^{15}$ exp (—127280/RT [2], здесь и далее энергия активации в *Дж*). Способы очистки АИБН, хлорбензола и фенолов описаны в [3].

Концентрацию природных антиоксидантов в растительных маслах определяли из данных по инициированному окислению с использованием уравнения [4]:

$$\tau = f\cdot[InH]/V_i, \qquad (1)$$