

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Исследование влияния строения аминов на кинетику
 реакций перекиси бензоила с аминоспиртами

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. А. Тер-Карапетяном 6/XII 1963)

До последнего времени в литературе не было данных о влиянии аминоспиртов на скорость распада перекисей.

Ранее исследовались кинетики реакций аминоспиртов с персульфатом калия в водных растворах (1, 2) и перекиси бензоила в органических растворителях (3). Оказалось, что третичные аминоспирты взаимодействуют с перекисями со сложным механизмом и кинетика этих реакций меняется с изменением исходных концентраций реагентов. Кроме того, было выяснено, что в случае сильно основных аминов скорость их реакций с перекисями увеличивается с увеличением констант основной диссоциации (K_b) (4, 5). Из работ (1, 2 и 4) следует, что в водных растворах скорость реакции аминоспиртов с персульфатом выражается рядом:

моноэтаноламин \ll диэтаноламин $<$ триэтаноламин
 триэтиламин \sim диэтаноламин $<$ диэтиламиноэтанол $<$ триэтаноламин

Эти ряды показывают, что с увеличением количества спиртовых групп в молекуле аминов скорость реакций последних с персульфатом значительно увеличивается. Однако в бензоле и в пиридине с перекисью бензоила (ПБ) был получен обратный ряд (3):

триэтаноламин $<$ диэтаноламин $<$ моноэтаноламин
 pK_b 6,23 5,12 4,56

Ввиду того что в этом случае наряду с изменением числа оксигрупп меняется также количество водородных атомов у азота, то могло возникнуть сомнение, что нарушение вышеупомянутой закономерности обусловлено именно изменением числа водородных атомов. Это обстоятельство поставило перед нами задачу детально исследовать влияние спиртовых групп на кинетику распада перекисей, в первую очередь ПБ в присутствии третичных аминоспиртов, для того, чтобы исключить влияние водородных атомов у азота.

В настоящем сообщении будут изложены результаты измерения скорости реакции ПБ с триэтиламином и диэтиламиноэтанолом в бензоле с целью установить причину замедления реакции ПБ с аминокспиртами по мере увеличения числа оксигрупп.

ПБ была очищена осаждением ее из хлороформного раствора метанолом. Триэтиламин был обработан твердым едким кали и перегнан в атмосфере азота. Диэтиламиноэтанол был очень чистым и применялся без дальнейшей очистки. Бензол марки „для криоскопии“ был осушен над пятиокисью фосфора, затем был перегнан с дефлегматором. Скорость реакций определялась при постоянной температуре с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. За ходом реакции следили, определяя количество перекиси в пробах.

Сравнение скорости реакции ПБ с указанными аминами проводилось при нескольких температурах с целью обобщения полученной закономерности в большом интервале температур (экстраполяцией прямой Аррениуса) (фиг. 1).

Условия опытов следующие:

$$(\text{ПБ})_0 = 0,01 \text{ м/л}, (\text{А})_0 = 0,02 \text{ м/л}.$$

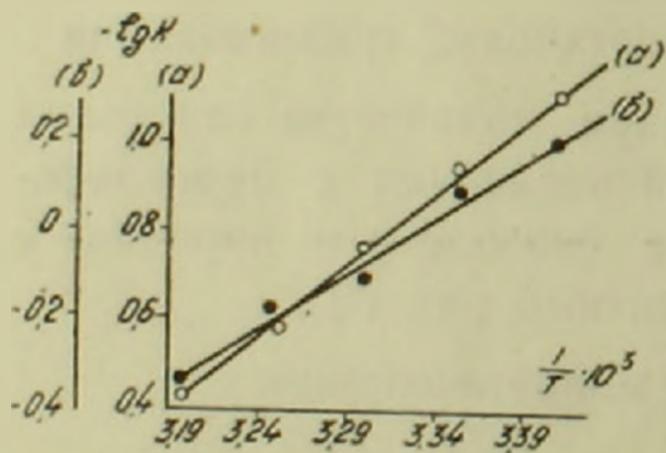
Скорость реакции выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 2x). \quad (1)$$

В случае, когда $(A_0) = (2P)_0$, получается

$$\frac{dx}{dt} = 2k(P - x)^2. \quad (2)$$

Константы скорости вычислены по уравнению (2). Данные приведены в табл. 1.



(а) Диэтиламиноэтанол
(б) Триэтиламин

Фиг. 1.

Из кривых (а) и (б) фиг. 1 получено:

$$k_1 = 3,16 \cdot 10^9 \exp(-14200/RT)$$

$$k_2 = 3,15 \cdot 10^8 \exp(-11610/RT).$$

Для триэтаноламина по данным работы (3) было получено:

$$k_3 = 1,68 \cdot 10^{14} \exp(-21800/RT).$$

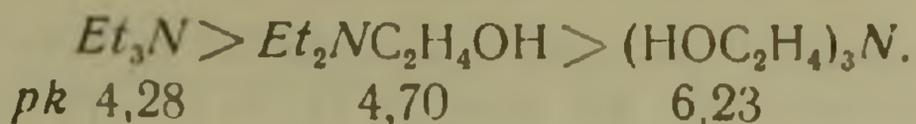
Таблица 1

$t^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40
$k_1^* \frac{\text{МОЛ}}{\text{Л}} \text{ мин}^{-1}$	0,078	0,115	0,177	0,258	0,378
k_2^{**}	0,63	0,80	1,26	1,56	2,2

* Для реакции ПБ—диэтиламиноэтанол.

** Для реакции ПБ—триэтиламин.

Эти данные говорят о том, что



В действительности с увеличением количества оксигрупп в молекуле аминов наблюдается замедление в органических растворителях независимо от температуры опыта. Замедляющее влияние объясняется тем, что свободная электронная пара азота экранируется водородом спиртовой группы вследствие внутреннего солеобразования.

При исследовании кинетики реакции ПБ — триэтанолламин было установлено, что механизм реакции зависит от начальных концентраций реагентов. Для того чтобы обобщить полученную закономерность надо было выяснить, насколько меняется механизм реакции при изменении начальных концентраций, взятых в этой работе реагентов.

Оказалось, что изменение исходных концентраций реагентов в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ мол/л, скорость реакций ПБ с диэтиламиноэтанолом и триэтиламиноом описывается уравнением

$$\omega = k(A)(P).$$

Исходя из того, что изменений в механизме реакций ПБ — диэтиламиноэтанол и ПБ — триэтиламин нет, следует обобщение, что в указанных интервалах температур и начальных концентрациях реагентов увеличение числа оксигрупп приводит к уменьшению скорости реакции в бензоле, несмотря на снижение основности аминов.

Ереванский государственный университет

Է. Ռ. ՍԱՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԷՎ Շ. Շ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ամինների կատուցվածքի ազդեցության ուսումնասիրությունը բենզոլի պերօքսիդ—ամինասպիրտներ ռեակցիաների արագության վրա

Ամինասպիրտների ներկայությամբ պերօքսիդների քայքայման կինետիկայի ուսումնասիրությանը նվիրված մեր նախկին աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատի քայքայման արագությունը մեծանում էր ամինի մոլեկուլի մեջ սպիրտային խմբերի թվի աճմանը զուգահեռ: Օրգանական լուծիչներում տարված հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ հակառակ ջրային լուծույթների բենզոլի պերօքսիդի քայքայման արագությունը ամինասպիրտների ներկայությամբ փոքրանում է հետևյալ շարքով.



Սպիրտային խմբի ազդեցության մասին միանիշ եզրակացության հանգելու համար անհրաժեշտ էր ուսումնասիրել տարբեր երրորդային ամինասպիրտների ազդեցությունը բենզոլի պերօքսիդի քայքայման արագության վրա: Որպես այդպիսիներ վերցված են տրիթիլամին (սպիրտային խումբ չպարունակող) և դիթիլամինալթանոլ: Նտացված տվյալները համեմատված են բենզոլի պերօքսիդի քայքայման արագության վրա տրիթանոլամինի ունեցած ազդեցության հետ: Փորձերը տանելով տարբեր ջերմաստիճանների տակ և ռեագենտների ելային տարբեր կոնցենտրացիաներով պարզված է, որ երրորդային ամինների ազդեցությունը արտահայտվում է հետևյալ շարքով.



Այսպիսով պարզվում է, որ բենզոլում (օրգանական լուծիչ) ամինների ներկայությամբ բենզոլի պերօքսիդի քայքայումը դանդաղում է ամինի մոլեկուլում սպիրտային խմբի թվի մեծացման հետ:

¹ О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, 31, № 2, 73 (1960). ² О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, 14, № 1, 7 (1961). ³ Б. Согомонян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, № 5, 201 (1962). ⁴ Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 31, № 3, 147 (1960) ⁵ О. А. Чалтыкян, ЖФХ, 32, 2601 (1958).