

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Исследование влияния структуры аминов на скорость
 распада гидроперекиси кумола

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыаном 21/VII 1964)

Нами было показано (^{1,2}), что аминоспирты не только взаимодействуют с гидроперекисью кумола (ГПК), но и катализируют распад последней. Интересно было исследовать влияние положения оксигруппы на скорость как непосредственной реакции ГПК+аминоспирт, так и на скорость некатализированной аминоспиртом реакции.

За скоростью реакции следили, определяя во времени оставшиеся количества ГПК и аминоспирта, первое — иодометрически, второе — ацидиметрически (¹). Опыты ставились при постоянной температуре $80 \pm 0,05^\circ\text{C}$ и с начальными концентрациями реагентов: $(\text{ГПК})_0 = (\text{А})_0 = 0,05$ м/л. Скорости всех изученных нами реакций описываются одним и тем же уравнением второго порядка:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1(P - X)(A - X) + k_2(P - X)^2.$$

Ранее нами указана методика определения k_1 и k_2 в отдельности (¹). Получены следующие данные (табл. 1).

В соответствии с данными, полученными при исследовании влияния структуры аминов на скорость реакций персульфат-амин в водных растворах (³), в этом случае амины также можно разделить на три группы по их реакционной способности:

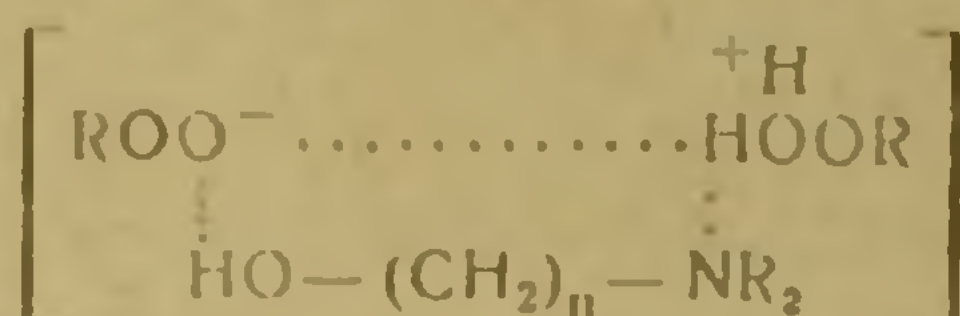
а) амины, не вступающие в реакцию с ГПК до 80°C в водных растворах, например моноэтаноламин и пиридин (эти амины также не реагируют с персульфатом);

б) амины, которые реагируют с ГПК по второму порядку, например триэтиламин, при этом амин не вызывает параллельные или вторичные реакции;

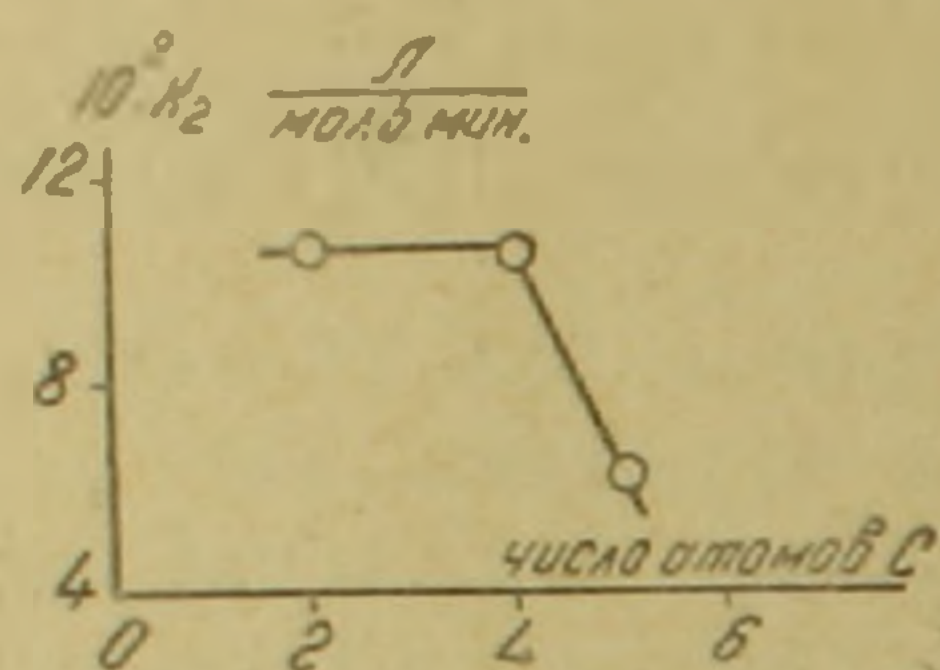
в) аминоспирты (кроме моноэтаноламина), которые не только реагируют с ГПК, но и вызывают каталитический распад ГПК.

Каталитическое действие аминоспиртов нами было объяснено тем (⁴), что аминные группы вообще обладают протоноакцепторными свойствами, а спиртовые группы, наоборот, протонодонорными свойствами. Благодаря наличию двух групп с противоположными свой-

ствами, кислыми и основными, становится вероятным образование промежуточного комплекса между молекулой аминоспирта и димером ГПК (⁵)



Понятно, что наличие атомов водорода должно мешать образованию координационной связи между азотом аминоспирта и протоном иона ROOH_2^+ (сравните значения k_2 для диэтиламиноэтанола и диэтиламина). Увеличение количества оксигрупп также отрицательно должно отражаться на каталитическое действие аминоспирта благо-



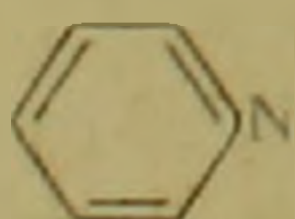
Фиг. 1.

даря образованию водородных связей между водородами группы OH и азотом аминоспирта. Наличие атома водорода у азота больше мешает, чем наличие второй группы OH в молекуле аминоспирта.

Из приведенной предположительной структуры можно судить об ослаблении каталитической активности аминоспирта по мере удаления группы OH от азота (фиг. 1).

По сделанному предположению значение k_2 для реакции ГПК + ДЭАЭ должно равняться 0,105 л/м мин., для аминоспирта 3-диэтил-

Таблица 1

Название амина	Формула амина	$(k_1 + k_2)$ л/м мин.	k_1 л/м мин.	k_2 л/м мин.
Моноэтаноламин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	0	0	0
Диэтанолламин	$\text{H}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0,120	0,040	0,080
Триэтанолламин	$\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	0,160	0,100	0,060
2-Диэтиламиноэтанол	$(\text{H}_3\text{C}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,562	0,457	0,105
2-Диметиламиноэтан-1-ол	$(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,486	0,388	0,098
4-Диэтиламинобутан-1-ол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	0,562	0,457	0,105
4-Диэтиламинобутан-3-ол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,578	0,488	0,090
3-Диэтиламино-2,3-диметилпропан-1-ол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,308	0,230	0,078
5-Диэтиламинопентан-1-ол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	0,728	0,666	0,062
Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{N}$	0,171	0,171	0
Пиридин		0	0	0

амино-2,3-диметилпропан-1-ол получено 0,078 л/м мин. Это дает нам основание предположить, что замена метильными группами атомов водорода у углеродов, находящихся между азотом и группой ОН, приводит к пространственным затруднениям.

Наконец, при замене этиловых групп у азота группами метил почти не меняется скорость каталитической реакции. Она значительно влияет на скорость первой реакции, бимолекулярно протекающей между ГПК и аминоспиртом.

Выводы: 1. Установлено, что аминоспирты обладают свойствами катализировать распад гидроперекиси кумола в водных растворах.

2. Увеличением числа атомов водорода у азота и оксигрупп в молекуле аминоспирта снижается как скорость первой, протекающей между аминоспиртом и ГПК, реакции, так и каталитическая активность аминоспирта.

3. На реакционность аминоспиртов влияет положение группы ОН в молекуле аминоспирта.

Ереванский государственный университет

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**Ամինների կատալիզի ազդեցության ուղեմասիքները
ջրային լուծույթում կումոլի հիդրոպերօքսիդի ֆայնայման
արագության վրա**

Ուղեմասիքելով տարբեր ամինների և ամինոսպիրտների ազդեցությունը ջրային լուծույթում կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման վրա, պարզել ենք, որ ամինները ըստ իրենց ազդեցության բնույթի կարելի է բաժանել երեք խմբերի.

ա) Ամիններ, որոնք չեն առաջացնում կումոլի հիդրոպերօքսիդի հետ մինչև 80°C, օրինակ, մոնոէթանոլամինը և պիրիդինը.

բ) Ամիններ, որոնք կումոլի հիդրոպերօքսիդի հետ առաջացնում են սպիտակ նստվածք կարգի համասարումով առանց կատալիզելու վերջինի քայքայումը.

գ) Ամիններ, որոնք ունեն հակա սպիրտային խումբ, ոչ միայն առաջացնում են, այլև հակա կատալիզում են կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայումը:

Ամինոսպիրտների կատալիտիկ ազդեցությունը բացատրելու համար ենթադրում ենք, որ, նախ, հիդրոպերօքսիդի և կումոլի մոլեկուլներ զիմեր են դրսևացնում, որի հետ ամինոսպիրտը առաջացնում է կոմպլեքս, ամինոսպիրտի ազոտը (նուկլեոֆիլ կենտրոն) կոորդինացիայում է $ROOH_2^+$ -ի հետ և սպիրտային խմբի ջրածինը՝ (պրոտոնոտոնոր կենտրոն) ROO^- -ի հետ:

Ինչպես կարելի էր սպասել ամինոսպիրտի կատալիտիկ ազդեցությունը կախված է սպիրտային խմբի և ազոտի հեռավորությունից:

Երբ ազոտի և սպիրտային խմբի միջև ածխածինների թիվը 1-ից ավելի է, դիտվում է կատալիտիկ ազդեցության նվազում:

Մեր փորձերից հետևում է, որ ամինի ազոտի մոտ ջրածնի ատոմների թվի և ամինոսպիրտի մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվի մեծացման հետ նվազում է ամինոսպիրտի կատալիտիկ ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А - Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян, „Известия АН АрмССР“, т. 17, № 3 (1964). ² Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян, „Известия АН АрмССР“, т. 17, № 3 (1964). ³ Н. М. Бейлерян, Автореферат кандидатской диссертации, Ереван, 1962. ⁴ Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян, „Известия АН АрмССР“, т. 17, № 6 (1964). ⁵ О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян и Н. М. Бейлерян, „Известия АН АрмССР“, т. 18, № 2 (1965)