

УДК 541.127+542.943+547.233

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян,
 Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян

Изучение кинетики и механизма окисления аминоспиртов перекисью
 бензоила в бензоле методом хемилюминесценции

(Представлено 25/VI 1971)

Работами О. А. Чалтыкяна и сотрудников (1) было показано, что реакция перекиси бензоила с триэтиламином, инициирующая полимеризацию стирола и винилацетата, является радикально-цепной.

Изучение же кинетики реакций диметиламиноэтанола и диэтиламиноэтанола с перекисью бензоила в бензоле по иодометрически определяемому расходу перекиси (2) привело к следующим результатам. Кислород и мономеры не влияют на кинетику расхода перекиси. Однако, названные два аминоспирта, реагируя с перекисью бензоила, инициируют полимеризацию стирола и винилацетата только в массе, но не в растворе.

Приведенные факты не позволяли с достоверностью судить о радикальном характере реакций перекиси бензоила с диметил- и диэтиламиноэтанолами в бензоле. При наличии сильного клеточного эффекта иодометрический метод исследования не позволяет выявить радикальный характер реакций, так как не проявляется действие ингибиторов. Поскольку хемилюминесцентный метод в состоянии регистрировать комбинацию свободных радикалов (если они образуются) и в клетке и вне клетки растворителя (3), то мы решили изучить кинетику реакций алкиламиноспиртов с перекисью бензоила хемилюминесцентным методом.

В настоящей статье изложены результаты нашего исследования кинетики реакций диэтиламиноэтанола (ДЭАЭол), этилдиэтанолamina (ЭДЭола), этиламиноэтанола (ЭАЭол) и диметиламиноэтанола (ДМАЭол) с перекисью бензоила (ПБ) в бензоле при комнатных температурах, т. е. когда скоростью спонтанного разложения ПБ можно пренебречь. Выбор именно этих аминоспиртов обусловлен еще тем, что они содержат различные количества алкильных и спиртовых групп, и можно было выявить влияние этих групп на кинетику ХЛ при реакциях аминоспиртов с ПБ в бензольном растворе и судить о механизме этих реакций.

Измерения проводились на ХЛ-установке, работающей в электрометрическом режиме.

Опыты показали, что при реакции триэтанолamina с ПБ свечение не регистрируется, хотя твердо установлен радикально-цепной механизм этой реакции. Отсутствие свечения можно было бы объяснить тем, что

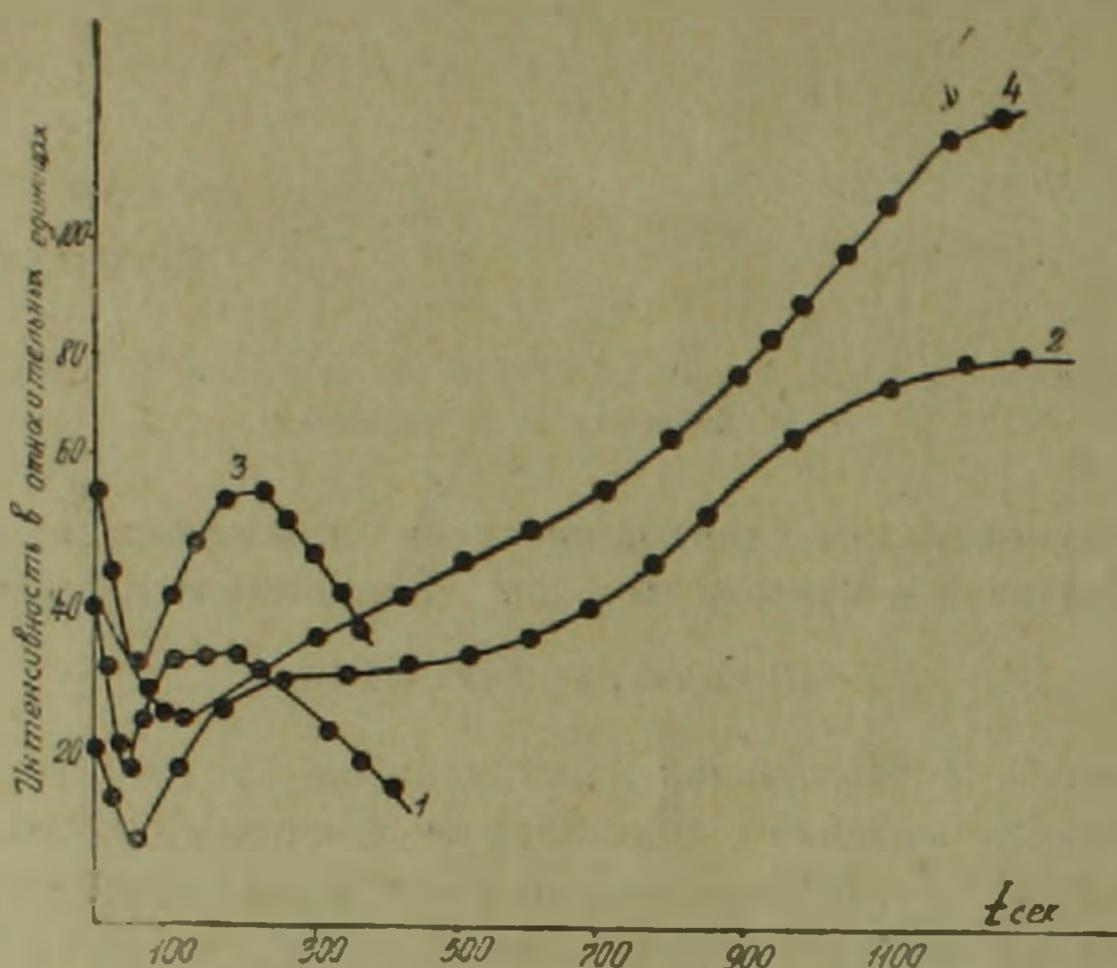


Рис. 1. ХЛ кривые реакции перекиси бензоила ПБ. 1—этилдиэтаноломином (0,05 М/л, ПБ = 0,23 М/л); 2—диэтиламиноэтанолом (0,028 М/л ПБ = 0,28 М/л); 3—диметиламиноэтанолом (0,05 М/л, ПБ = 0,2 М/л); 4—этиламиноэтанолом (0,008 М/л, ПБ = 0,14 М/л); $t = 30^\circ\text{C}$

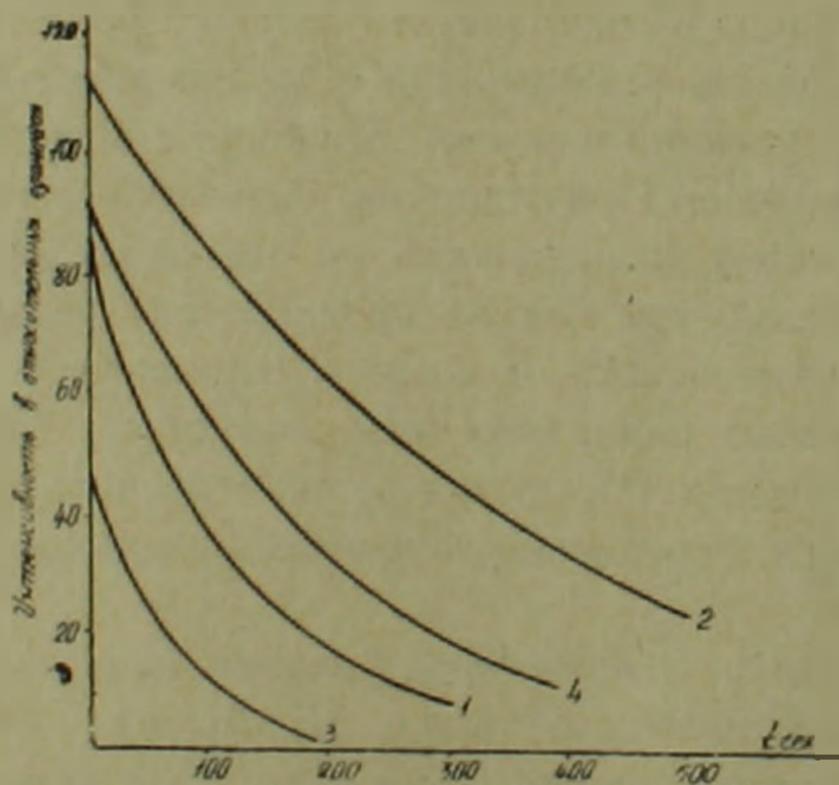


Рис. 2. ХЛ кривые при избытке аминоспиртов. 1—ПБ = 0,008 М/л, ЭДЭол = 0,4 М/л, $t = 25^\circ\text{C}$; 2—ПБ = 0,054 М/л, ДЭАЭол = 1,744 М/л, $t = 30^\circ\text{C}$; 3—ПБ = 0,0154 М/л, ДМАЭол = 1,2 М/л, $t = 25^\circ\text{C}$; 4—ПБ = 0,054 М/л, ЭАЭол = 2,76 М/л, $t = 30^\circ\text{C}$

ввиду малой растворимости ТЭола в бензоле, невозможно получить, измеримую ХЛ методом, концентрацию свободных радикалов в растворе. Здесь большие эффекты могут иметь тушение свечения, отсутствие эмиттера и малый выход ХЛ. При реакциях же алкиламиноспиртов с ПБ све-

чение регистрируется. Эти факты указывают на то, что свечение обусловлено окислением алкильных групп в молекулах аминоспиртов.

В зависимости от соотношения концентраций аминоспирта (А) и перекиси бензоила (ПБ) ХЛ кривые имеют различный вид. При $(ПБ) \gg (А)$

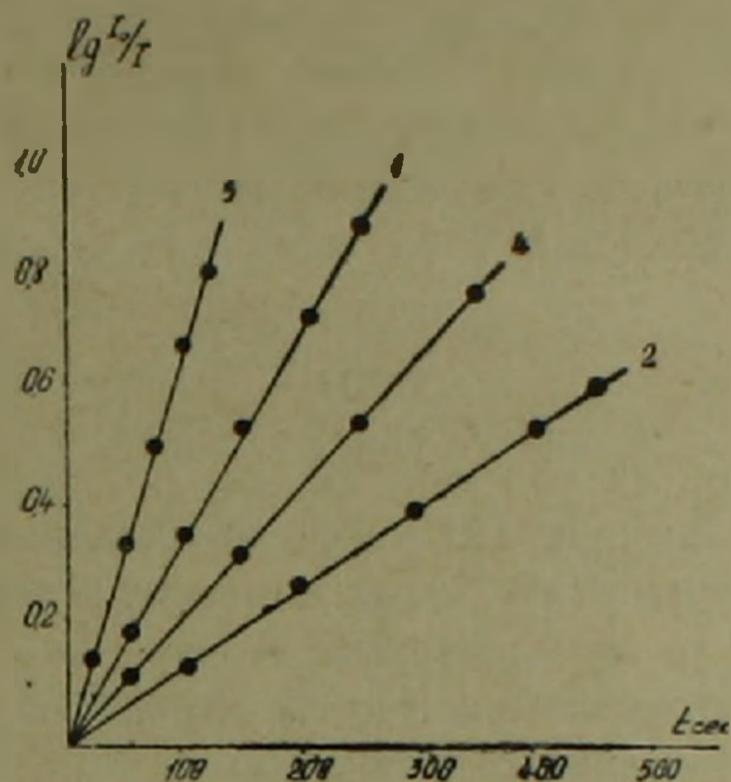


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы ХЛ кривых реакций перекись бензоила + 1) этилдиэтаноламин, 2) диэтилэтаноламин, 3) диметиламиноэтанол, 4) этилэтаноламин

ХЛ кривые имеют две, четко отделенные во времени, области свечения (рис. 1) для всех четырех упомянутых выше аминоспиртов. При увели-

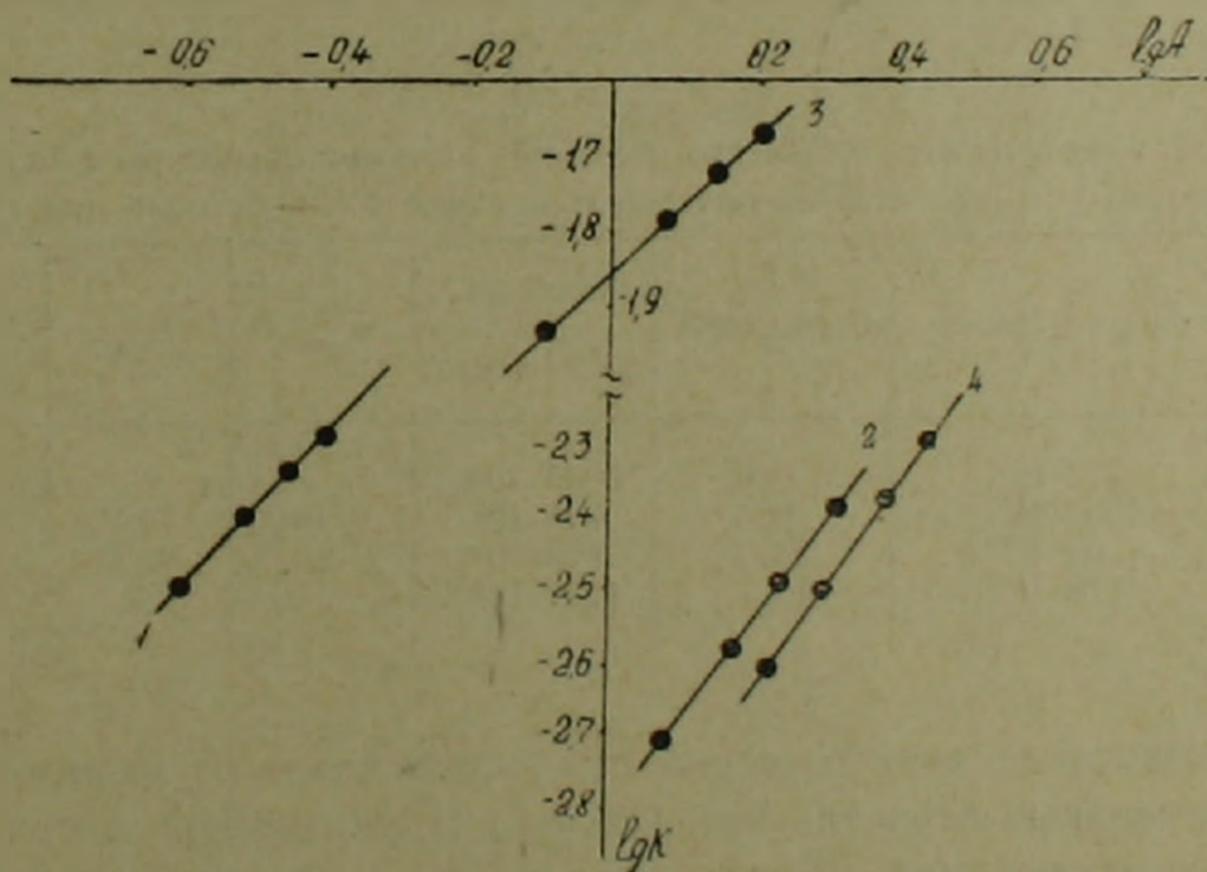


Рис. 4. Зависимость $lg I'$ от $lg[A]$. ПБ = 0,054 М/л; 1—ЭДЭола; 2—ДЭЭола; ПБ = 0,154 М/л; 3—ДМЭола; 4—ЭЭола

чению концентрации аминоспирта до $(А) \gg (ПБ)$, второе свечение подавляется и ХЛ кривые принимают вид, показанный на рис. 2.

Наличие второго свечения при $(ЛБ) \gg (А)$ свидетельствует о том, что реакции окисления вышеуказанных аминоспиртов протекают после-

довательно, причем продукт первичного окисления аминоспиртов реагирует с ПБ тоже со свечением. Определение спектрального состава свечений показало, что первое свечение лежит в красной, а второе — в синей области спектра.

Для изучения кинетики первичного окисления аминоспиртов опыты проводились при $(A) \gg (ПБ)$ с полным подавлением второго свечения. При этом полулогарифмические анаморфозы интенсивности свечения во времени представляются прямыми (рис. 3), что указывает на первый порядок реакций по перекиси, т. е. для константы скорости реакций применимо уравнение

$$K = \frac{2,303}{[A]_0^n t} \lg \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

В координатах $\lg k' - \lg (A)$ экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую (рис. 4), из тангенсов углов которых получается порядок реакций по амину, равный единице ($n=1$). Следовательно, первичное окисление алкиламиноспиртов перекисью бензоила протекает по бимолекулярному закону со скоростью

$$k = \frac{2,303}{[A]_0 t} \lg \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

Для реакций всех четырех аминоспиртов хорошо выполняется уравнение Аррениуса (рис. 5).

Кинетические параметры, рассчитанные для изученных реакций, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые кинетические параметры реакций алкиламиноспиртов с перекисью бензоила, полученные подометрически и методом ХЛ в бензоле при $t = 30^\circ \text{C}$

Амин	$k_{\text{ХЛ}}$ (л/Мсек)	E (ккал/М)	Предэк. ХЛ (л/М сек)	$k_{\text{ном}}$	$E_{\text{ном}}$	Предэк. ном. (л/М сек)
ЭДЭлА	$2,2 \cdot 10^{-2}$	6,0	$0,45 \cdot 10^3$	—	—	—
ЛМАЭл	$1,67 \cdot 10^{-2}$	9,4	$9,6 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	10,7	$1,1 \cdot 10^4$
ДЭлЭл	$1,65 \cdot 10^{-3}$	13,2	$4,9 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	14,2	$4,7 \cdot 10^7$
ЭлЭл	$1,75 \cdot 10^{-3}$	15,1	$1,17 \cdot 10^8$	—	—	—

Существование двух свечений при окислении всех четырех аминоспиртов перекисью бензоила при $(ПБ) \gg (A)$ указывает на наличие последовательных реакций.

Мы предполагаем, что в случае этиламиноспиртов продуктом первой реакции является виниловое соединение, которое и реагирует с перекисью. Действительно, Уолингом и Индиктором (4) установлено, что при окислении триэтиламина перекисью бензоила образуется винилднэтил-амин, который постепенно превращается в смолообразную массу. Нами установлено, что при реакции ПБ с триэтиламином также регистрируется

два свечения, т. е. винилдиэтиламин окисляется перекисью бензола со свечением.

Образование винилового соединения подтверждает еще тот наблюдаемый нами экспериментальный факт, что при (А) > (ПБ) вязкость реакционной смеси после окончания реакции этиламиноспиртов с ПБ увеличивается (табл. 2).

Таблица 2
Изменение вязкости реакционных смесей при реакциях избытка алкиламиноспиртов с ПБ

Наименование аминоспирта, реагирующего с ПБ	Время истечения в сек 13 мл раствора	
	до начала реакции	после реакции (через 20 мин)
Этилдиэтиламин	708	738
Диэтиламиноэтанол	726	770
Диметиламиноэтанол	Изменения вязкости нет	
Этиламиноэтанол	666	700

Такое явление мы приписываем тому, что образующееся при недостатке перекиси виниловое соединение скорее полимеризуется, чем окис-

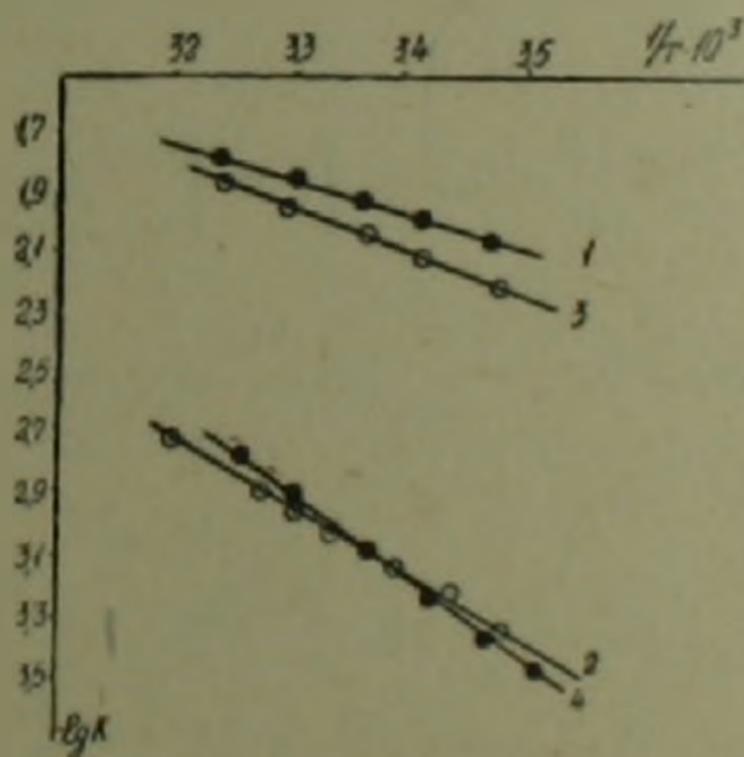


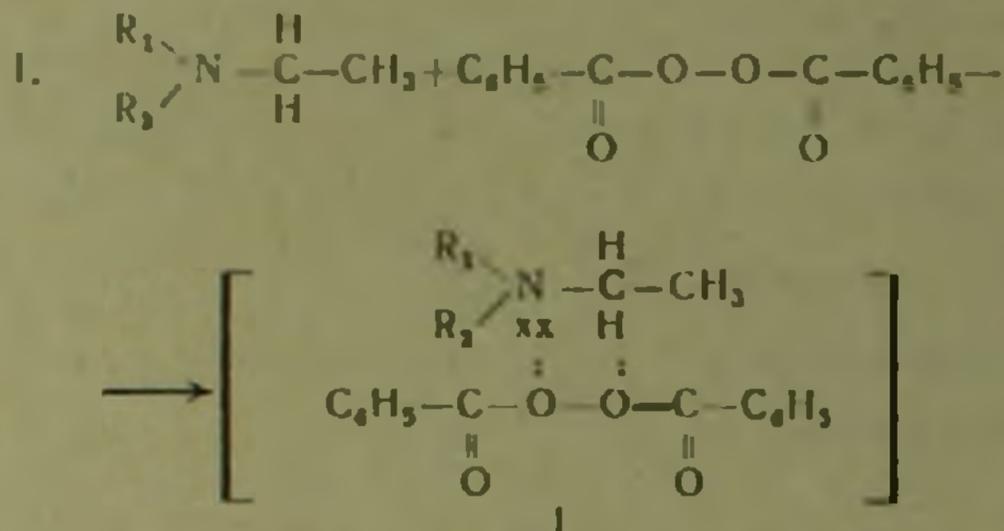
Рис. 5 Температурная зависимость константы скорости реакции в аррениусовских координатах: 1—этилдиэтиламин; 2—диэтиламин; 3—диметиламин; 4—этиламиноэтанол

ляется. ХЛ кривая реакции ПБ + диэтилэтиламин отличается от кривых других аминоспиртов тем, что наблюдается еще и третье свечение (рис. 1), т. е. возможно, что окисляется еще и вторая этильная группа в молекуле аминоспирта.

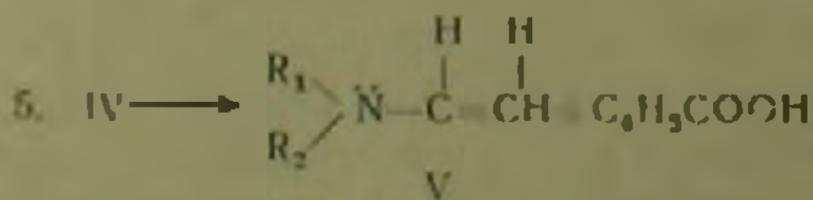
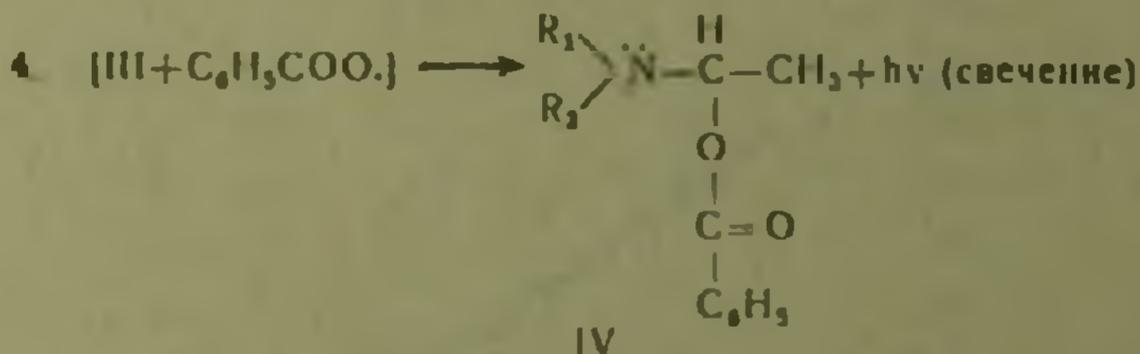
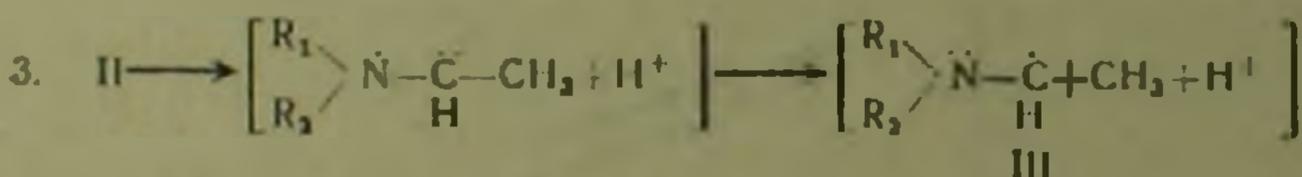
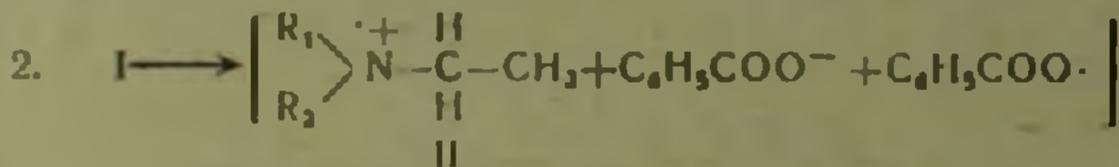
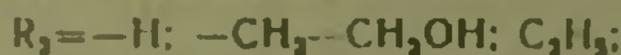
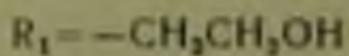
Наличие двух свечений при реакции диметиламиноэтанол + IIb объясняется последовательным окислением двух метильных групп.

Наши исследования показали, что кислород, мономер (стирол = 0,72 моль/л), иминоксильные свободные стабильные радикалы, а также изменение вязкости среды не влияют на интенсивность и кинетику затухания свечения. Эти факты свидетельствуют о наличии сильного клеточного эффекта, т. е. образующиеся при этих реакциях радикальные пары погибают исключительно в клетке растворителя.

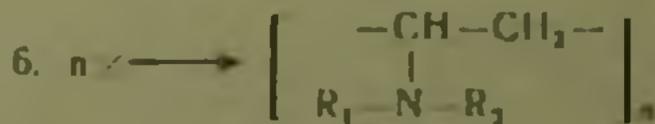
Изложенные экспериментальные данные и их обсуждение приводят к следующей вероятной схеме элементарных актов реакций алкиламиноспиртов с перекисью бензоила в бензоле.



где



при недостатке перекиси



Ереванский государственный университет

Հայկական ՍՍՀ ԳԼ Բողոքակից-անդամ Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ,
Ն. Մ. ՌԵՑԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Բենզոլում ալկիլամինոսպիրտներ բենզոլիսպերօքսիդ ռեակցիաների
կինետիկայի ու մեխանիզմի ուսումնասիրումը
Բեմիլյումինեսցենցիայի եղանակով

Ցույց է տրված, որ ալկիլամինասպիրտներ + բենզոլիսպերօքսիդ ռեակցիաները բենզոլում ուղեկցվում են գերթույլ ճառագայթմամբ: Ռեակցիայի հետևանքով առաջացած ռադիկալային ցույզերը բացառապես ոչնչանում են լուծիչի քիչում: Կախված ամինոպերօքսիդ հարաբերությունից գրանցվում է մեկ կամ երկու ճառագայթում, որոնք համապատասխանաբար ընկած են սպեկտրի կարմիր և կապույտ մարզերում: Ռեակցիայի ընթացքում տեղի է ունենում ամինի մոլեկուլում ալկիլ խմբերի հաջորդական լուսարձակմամբ ուղեկցվող օքսիդացում:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Շ Ի Կ Ե Ն Ո Ւ Ր Յ Ո Ւ Ն

¹ Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, т. 34, № 4 (1962) ² Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 44, № 1 (1967). ³ Сб. статей «Биолюминесценция», изд. «Наука», М., стр. 198—202, 1965
Ch Walling, N. Endicott, J. Am. Chem. Soc., 80, 5814 (1958).