

УДК 542.947+543.422+547.33

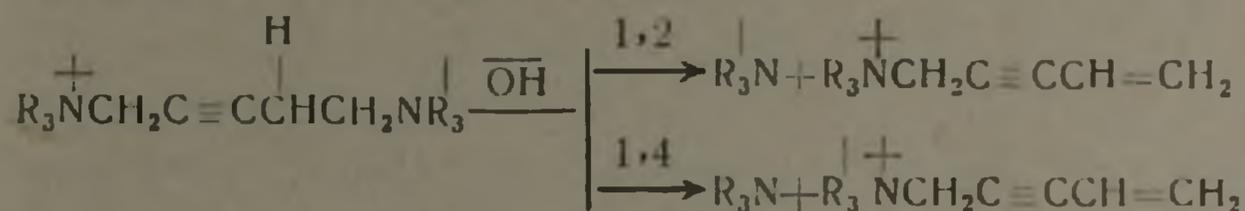
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН Армянской ССР А. Т. Бабаян
 Э. С. Ананян, Г. Т. Бабаян

Кинетика расщепления
 1,5-бис-(триалкиламмоний)-2-пентинов

(Представлено 15/IV 1972)

Воднощелочное расщепление 1,5-бис-(триалкиламмоний)-2-пентинов происходит ступенчато. В условиях комнатной температуры имеет место лишь отщепление одной молекулы третичного амина с образованием солей 1-триалкиламмоний-4-пентен-2-ина



Основным, а во многих случаях и единственным, является 1,2-отщепление с нейтрализацией азота положения—5 (1). С целью установления влияния природы алкильных групп на этот процесс изучалась скорость реакции щелочного расщепления бромистых солей 1,5-бис-(триметиламмоний)-(I), - (диметилэтил аммоний)-(II), - (диэтилметиламмоний)-(III)-2-пентинов, 1-триметиламмоний-5-диэтилметиламмоний-(IV) и 1-диэтилметиламмоний-5-триметиламмоний-(V)-2-пентинов.

Благодаря тому, что молярные коэффициенты поглощения УФ излучения у исходных солей и продуктов реакции сильно отличаются, мы имели возможность следить за кинетикой спектрофотометрическим путем. Наиболее вероятным кажется предположение о I порядке реакции по каждому из реагентов—диаммониевой соли и едкому кали. Тогда константа скорости расщепления выразится уравнением (1).

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} l_k \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1)$$

где a и b —исходные концентрации щелочи и соли; x —концентрация израсходованной соли.

Так как непосредственно измеряемыми параметрами являются не

концентрации реагирующих веществ, а оптические плотности реакционной смеси, то уравнение (1) приведено к виду.

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b \left(a - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0} \right)}{a \left(b - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0} \right)}$$

где D_0 , D_∞ и D — оптические плотности реакционной смеси в исходном состоянии, после окончания реакции и к моменту времени t .

Прямолинейная зависимость между t и $\lg \frac{a - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}}{b - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}}$ (см. рис.

1.) подтверждает предположение о I порядке реакции по каждому из реагентов.

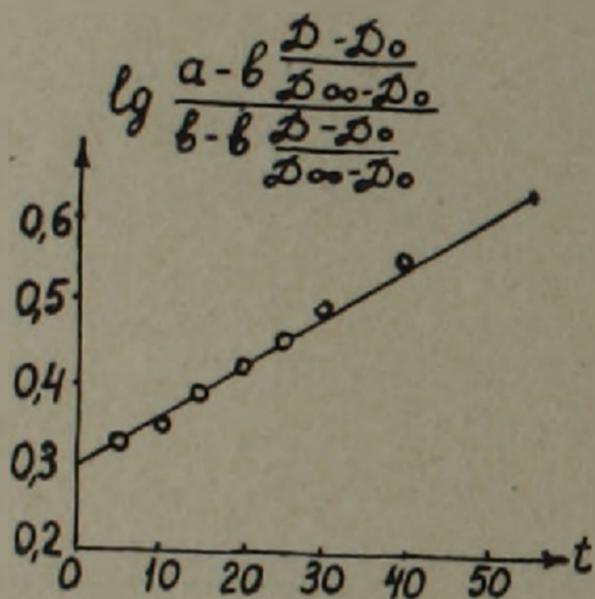


Рис. 1. Зависимость между t и

$$\lg \frac{a - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}}{b - b \frac{D - D_0}{D_\infty - D_0}} \text{ для соли V}$$

Значения констант скорости расщепления диаммониевых солей I—V при температуре 20° приведены в таблице 1. Константы солей I—III, содержащих одинаковые алкильные группы у азотов в обоих положениях, показывают как замена одной (соль II), а затем и двух (соль III) метильных групп на этильные приводит к заметному понижению скорости реакции. Данные изомерных солей IV и V с обратным расположением триметиламмониевой и диэтилметиламмониевой групп свидетельствуют о том, что скорость реакции зависит в большей степени от состава алкильных групп у азота в положении — 5, чем положении — 1.

В табл. 2 приведены константы скорости расщепления соли V, значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

За ходом реакции следили на спектрофотометре СФ-4А. Реакционная смесь, состоящая из титрованных растворов испытуемой соли и едкого кали, термостатировалась, через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые разбавлялись до концентраций $10^{-3} - 10^{-4}$ М. Состав проб определялся по их оптической плотности при длинах волн, соответствующих максимальной разности экстинций исходной соли и продукта расщепления. В таблицах 1 и 2 приведены исходные концентрации реагентов, длины волн, при которых велись измерения оптических плотностей и результаты кинетических измерений.

Таблица 1

Константы скорости воднощелочного расщепления 1,5-бис(триалкиламмоний)2-пентинов(I—V) при 20°.

Диаммониевая соль	Длина волны, н.м.	Концентрация соли C_0 (M)	Концентрация щелочи C_{OH^-} (M)	Константа скорости расщепления, л/м сек.
I. $(CH_3)_3N^+CH_2C \equiv CCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$	245	0,0124	0,0252	0,0248
II. $(CH_3)_2N^+(C_2H_5)CH_2C \equiv CCH_2CH_2N^+(C_2H_5)(CH_3)$	225	0,0105	0,0204	0,0196
III. $(C_2H_5)_2N^+(CH_3)CH_2C \equiv CCH_2CH_2N^+(CH_3)(C_2H_5)$	230	0,0101	0,0216	0,0111
IV. $(CH_3)_3N^+CH_2C \equiv CCH_2CH_2N^+(CH_3)(C_2H_5)_2$	245	0,0344 0,0171	0,0333 0,0357	0,0093 0,0102
V. $(C_2H_5)_2N^+(CH_3)CH_2C \equiv CCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$	230	0,01868 0,0112 0,00204	0,0186 0,0224 0,0128	0,0232 0,0215 0,0234

Таблица 2

Результаты кинетических исследований расщепления бромистого 1-диэтилметиламмоний-5-триметиламмоний-2-пентина (V)

Концентрация соли C_0 (M)	Концентрация щелочи C_{OH^-} (M)	$t^\circ C$	K , л/м сек	E , кал./моль	$lg A$
0,04425	0,0885	11	0,00699		
0,01122	0,02244	20	0,0215	21,11	14,1
0,00415	0,00811	30	0,0712		
0,00155	0,00320	50	0,640		

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԱ ԱԿԱԳԵՄԻԿՈՍ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ս. ԱՆԱՆՅԱՆ, Գ. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1,5-բիս-(տրիալկիլամոնիում)-2-պենտինների ճեղքման կինետիկան

Նախկինում ցույց էր տրվել, որ 1,5-բիս-(տրիալկիլամոնիում)-2-պենտինների հիմնային ճեղքումն ապոիրճանական ընթացք ունի: Սենյակային

ջերմաստիճանում տեղ է ունենում միայն առաջին փուլը՝ հանգեցնելով 1-տրի ալկիլամոնիում-4-պենտեն-2-ինի առաջացման:

Ռեակցիայի հիմնական, և մեծ մասամբ միակ ուղղությունը հանդիսանում է 3-պոկումը 5 դիրքի ազոտի շեղոթացմամբ:

Ռեակցիայի վրա ալկիլ խմբերի ունեցած ազդեցությունը պարզելու նպատակով ուսումնասիրվել է 1—V շորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման կինետիկան: Շնորհիվ ելային աղերի և ռեակցիայի պրոդուկտների անդրամանուշակագույն մարզում ունեցած կլանման մոլյար գործակիցների տարբերության, ռեակցիայի ընթացքն ուսումնասիրվել է սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով: Արդյունքները բերված են նկարում և 1,2 աղյուսակներում: Նկարում բերված ուղղադիժ կտրը վկայում է այն մասին, որ ռեակցիան ընթանում է I կարգով ըստ յուրաքանչյուր ռեագենտի՝ երկամոնիումային աղի և հիմքի: 1 աղյուսակի տվյալները վկայում են 5 դիրքի ազոտի մոտ եղած ալկիլ խմբերի զգալի և 1 դիրքում գտնվող ազոտի ալկիլ խմբերի աննշան ազդեցությունը ռեակցիայի վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ՎՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, ДАН Арм. ССР, т. 38, 157 (1964).