

РЕАКЦИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ
 ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА С β -ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛОМ
 В ВОДЕ

О. А. ЧАЛТЫҚЯՆ, А. А. МАРТИРОСЯՆ и О. А. ВАРТАПЕТЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 27 I 71

Спектрофотометрическими методами анализа в области УФ и ИК изучена реакция комплексообразования между β -диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ-ол) и гидроперекисью третичного бутила (ГпТБ) в воде. Установлено, что ГпТБ с ДЭАЭ-олом в воде образуют комплекс состава 1:1; реакция комплексообразования протекает за счет свободной электронной пары атома азота и —О—О—связи гидроперекиси. Рассчитана константа устойчивости комплекса $K_{\text{ц}}=49,6$ при $T=15^{\circ}$. Исследована зависимость константы устойчивости комплекса от температуры. Рассчитаны ΔH° , ΔF° и ΔS° комплексообразования.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

При изучении образования радикалов по реакции гидроперекиси с пиридином Золотовой и Денисовым [1] было установлено, что в присутствии пиридина скорость распада гидроперекиси третичного бутила на радикалы ускоряется. Это явление ими было объяснено образованием комплексного соединения, распад которого на свободные радикалы происходит намного быстрее, чем распад исходной гидроперекиси. В литературе имеются и другие работы, посвященные исследованию аминоперекисных комплексов. Но все работы по изучению образования комплексов между гидроперекисями и аминами проводились в органических растворителях, и нет ни одной работы, где указанная система изучалась бы в водной среде. Необходимость подобных исследований объясняется тем, что при изучении кинетики реакции гидроперекиси с аминами [2] в воде было установлено, что эти реакции протекают при температурах выше 50° .

Для выяснения причины инертности аминов гидроперекиси нами была изучена в работах [3,4] возможность комплексообразования гидроперекиси третичного бутила (ГпТБ) с пиперидином и диэтиламином. В обоих случаях установлено образование комплексного соединения, которое с повышением температуры разлагается, что свидетельствует о неустойчивости образовавшихся комплексов (при $T > 50^{\circ}$). Этим обусловлена возможность протекания окислительно-восстановительной реакции. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании скорости распада ГпТБ в воде с аминспиртами [5]. Очевидно и в этом случае при $T < 50^{\circ}$

образуется стабильное комплексное соединение. Продолжая изучение аминокперисных комплексов мы в настоящей работе исследовали взаимодействие гидроперекиси трет-бутила с β -диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ-ол) в воде.

Экспериментальная часть

Исследование зависимости оптической плотности раствора от мольных соотношений эквимольных серий растворов, проведенных в ультрафиолетовой области спектра, показало, что в области выбранных

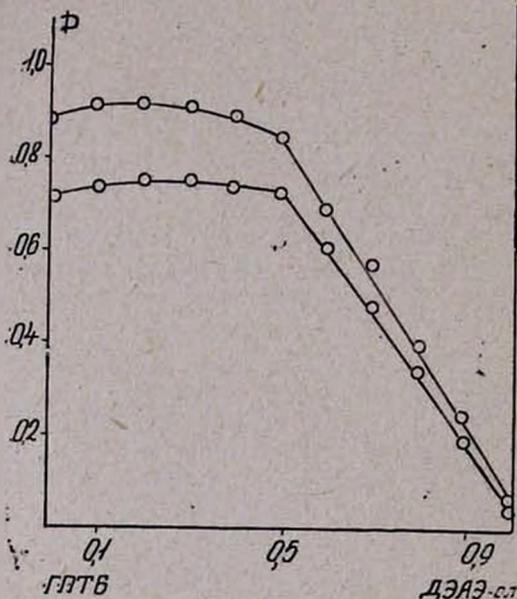


Рис. 1. График зависимости D (оптической плотности) от мольных соотношений эквимольных растворов ГпТБ и ДЭАЭ-ола. Условия опыта: Γ и $\Gamma' = 10^{-1}$ моль/л; $\lambda = 257$ нм и 260 нм; $t = 15^\circ$.

длин волн 257 и 260 нм межмолекулярное взаимодействие в системах ГПТБ + ДЭАЭ-ол сопровождается появлением новой полосы поглощения.

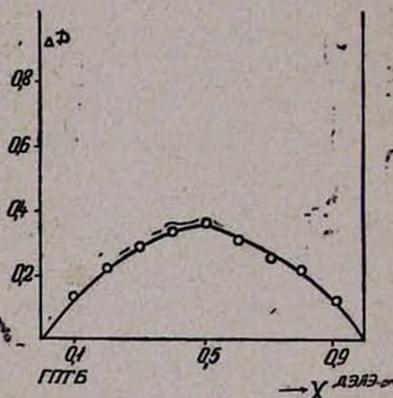


Рис. 2. Кривая отклонения от закона аддитивности эквимольной смеси $\lambda = 257$ нм; $t = 15^\circ$.

Диаграмма состав—оптическая плотность раствора (рис. 1), построенная на основе эквимольных серий растворов, указывает на состав 1 ГпТБ:1 ДЭАЭ-ол. Но из рис. 1 видно, что один из компонентов (ГпТБ) в области выбранных длин волн поглощает наряду с комплексным соединением. Для подтверждения соотношения образовавшегося комплекса мы воспользовались методом отклонения от аддитивности, т. е. на оси ординат рис. 2 откладывали величину ΔD . Определение константы устойчивости $K_p = [\text{комплекс}] / [\text{ГпТБ}] [\text{ДЭАЭ-ол}]$ мы проводили в условиях переменной концентрации одного компонента и постоянной концентрации другого (табл.),

Таблица

Γ	P	X	K_x
0,1	2	0,40	50,00
0,1	3	0,34	49,38

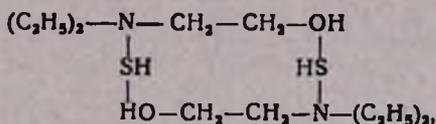
Γ — концентрация ГпТБ; $P = \Gamma'/\Gamma$; Γ' — концентрация ДЭАЭ-ла; X — положение максимума на оси абсцисс.

Константа устойчивости, рассчитанная по уравнению

$$K_x = (p - 1)(1 - 2x)/\Gamma [(p + 1)x - 1]^2, \quad [6]$$

равна $K_x = 49,6$ при $t = 15^\circ$. Опыты, проведенные при разных температурах (10, 15, 20, 25, 30°), позволили определить ΔH° , ΔF° и ΔS° образовавшегося комплекса: $\Delta H^\circ = -27,82$, $\Delta F^\circ = -3,20$ при $t = 15^\circ$ и $\Delta S^\circ = -0,0869$ ккал/моль.

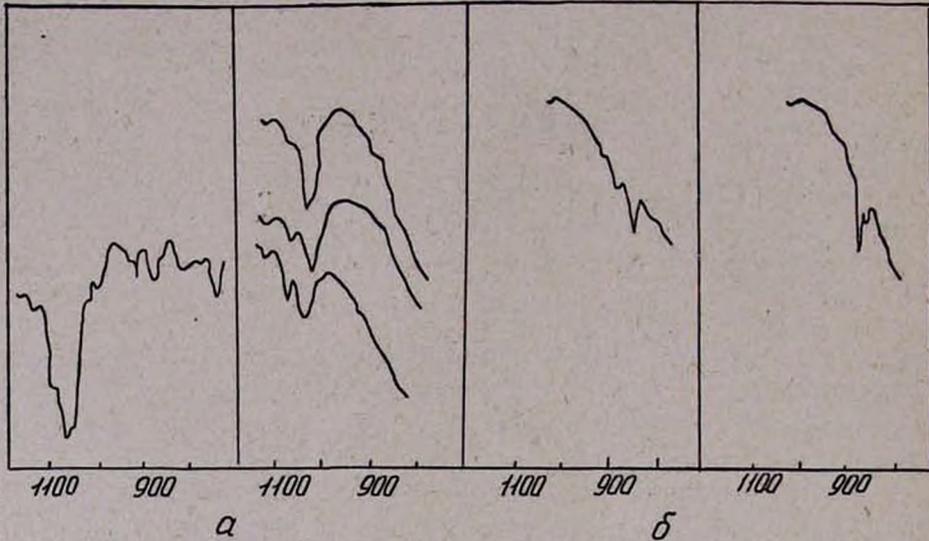
При исследовании состояния аминоспиртов в воде авторами работы [7], а также другими авторами было установлено, что аминоспирты (первичные и вторичные) в воде находятся в равновесии со своими димерами, т. е. образуют межмолекулярную водородную связь, которая была установлена и при изучении состояния ДЭАЭ-ла в воде [8]. По упомянутой работе димер диэтиламиноэтанола имеет вид



где $\text{SH} = \text{HOH}$.

Из данных наших исследований, проведенных в ИК области на UR-20, также следует, что в воде ДЭАЭ-л образует межмолекулярную связь (рис. 3а). Однако поглощение деформационного колебания связи C—O—N аминоспирта в области 1095 см^{-1} в водном растворе не наблюдается, что указывает на образование связи, но при уменьшении концентраций растворов в спектрах наблюдается восстановление поглощения деформационного колебания C—OH связи аминоспирта. Поэтому надо полагать, что в разбавленных растворах преобладает мономер аминоспирта. Исходя из этого, можно объяснить образование комплекса ГпТБ·ДЭАЭ-л в разбавленных растворах.

Дальнейшие исследования показали, что при взаимодействии ГпТБ с ДЭАЭ-ом в воде в области частот 860 см^{-1} образуется новое поглощение (рис. 3б). Так как ранее наблюдаемое поглощение —O—O— связи гидроперекиси в области 885 см^{-1} в исследуемом спектре не имеет места, то, очевидно, это поглощение является следствием образования связи свободной электронной пары атома азота с —O—O— связью гидроперекиси трет-бутила.



Րև. 3. Սպեկտրս քողոցման: ա — սևա շիտոցո ԱԶԱԶ-օլա, սրաա ԱԶԱԶ-օլա վ ՎոԶո վր ռազլիճնախ կոնցոնրաչիախ ալնոսքրախ: Բ — սևա ԳոԳԲ վ ՎոԶո, սրաա կոմքլեքսա վ ՎոԶո:

ԶՐՈՒՄ Բ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒԻ ՀԵՏ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՄԱՆ ՌԵՍԿՅԻԱՆ

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինգերօքսիդի համակարգերից, ամինասպիրտ Բ-դիէթիլամինաէթանոլ (ԴէԱէ) երրորդային բուտիլհիդրոգերօքսիդ կոմպլեքսը: Հաստատված է, որ ջրում ԴէԱէ-ը գտնվում է հավասարակշռության մեջ իր դիմերի հետ, որը նոսրացնելիս քայքայվում է:

Կոմպլեքսագոյացման ուսումնասիրությունը ՈւՄ և ԻԿ սպեկտրների մարզերում ցույց է տվել, որ ԴէԱէ-ի մոնոմերը երրորդային բուտիլհիդրոգերօքսիդի (ԵՐԲԳ) հետ առաջացնում է կոմպլեքս՝ ԴէԱէ: ԵՐԲԳ=1:1 հարաբերությամբ, և որ կոմպլեքսագոյացումը տեղի է ունենում ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգի և հիդրոգերօքսիդի — Օ — Օ — կապի հաշվին:

Փոփոխական կոնցենտրացիաների մեթոդով որոշված է կոմպլեքսի կայունության հաստատունը՝ $K_p = 49,6$, $t = 15^\circ$, Հաշված են կոմպլեքսագոյացման ΔH° -ն, ΔF° -ն և ΔS° -ն,

COMPLEX FORMATION BETWEEN *tert*-BUTYL-HYDROPEROXIDE AND β -DIETHYL-AMINOETHANOL IN WATER

H. H. CHALTKIAN, A. H. MARTIROSSIAN and O. H. VARTAPETIAN

Complex formation in aqueous amino-peroxide systems between β -diethylaminoethanol (DEyl-Aol) and *tert*-butylhydroperoxide (t. b. h.) has been studied. It has been shown that in aqueous solutions the amino alcohol is in equilibrium with its dimer form, which on dilution dissociates.

U. V. and IR spectroscopic studies show that the complex contains equimolecular amounts of DEyl-Aol and t. b. h. By Job's method the stability constant of the complex is determined and found to be equal to $K_{\text{c}} = 49,6$ at 15°C. ΔF° , ΔH° and ΔS° of complex formation have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Золотова, Е. Денисов, Изв. АН СССР, 4, 767 (1966).
2. Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Ж. Чобанян, Информ. лист. Арм. ИНТИ, Зак. 251, Ереван (1970).
3. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Учен. зап. ЕГУ (в печати).
4. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Арм. хим. ж., (в печати).
5. Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Учен. зап. ЕГУ, 2, 117 (1970).
6. P. Job, Ann. Chim., 19, 113 (1928).
7. C. Douhéret, J. C. Parraud, J. Chim. Phys., 59, 1013 (1962).
8. Т. Гукасян, Канд. дисс., Ереван, 1969.