

В. С. ДАВТЯН, Г. С. СИМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

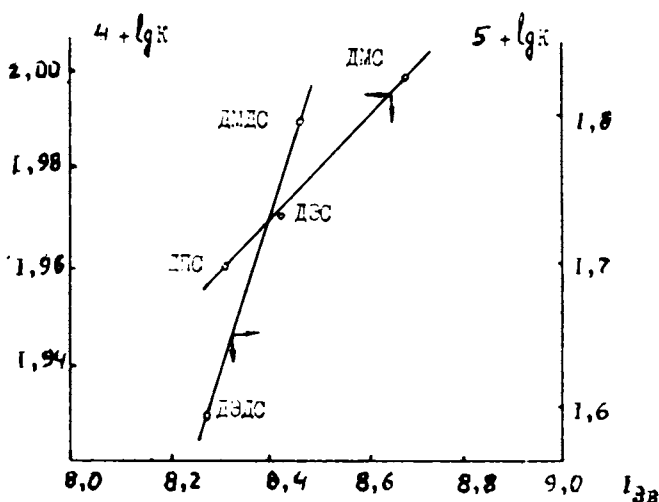
О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛОМ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ И СКОРОСТЬЮ ИХ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Установлена корреляция между потенциалом ионизации некоторых серосодержащих и азотсодержащих органических соединений и скоростью их окисления пероксидом бензоила.

На основании кинетических данных, относящихся к реакциям различных аминов с персульфатом калия в водных и пероксидом бензоила (ПБ) в неводных растворах, автором работы [1] впервые установлена корреляция между потенциалом ионизации ($I_{ЭВ}$) аминов и логарифмом константы первичного акта их окисления пероксидом. Далее, при анализе как литературных, так и собственных данных в работе [2] обобщена область применения указанной корреляции для различных классов реакций с участием аминов и других органических веществ:

$$\lg K = a \pm b \cdot I, \quad (1)$$

для ДАС $a=1,926$, $b=0,183$; для ДАДС $a=2,4$, $b=1,25$; причем знак (+) характерен реакциям, протекающим преимущественно нерадикальным путем, а знак (-) — радикальным.



Зависимости константы скорости реакции для некоторых сульфидов и дисульфидов с ПБ от их потенциалов ионизации ($I_{ЭВ}$).

Из рисунка видно, что для реакций ПБ с диалкилсульфидами (ДАС) и диалкилдисульфидами (ДАДС) также применимо (1), где $dlgK/dI > 0$. Согласно работам [1,2] эти реакции должны протекать преимущественно по нерадикальному механизму, так как они не чувствительны к действию кислорода, а иминоксильные стабильные свободные радикалы не ингибируют (даже практически не замедляют) эти реакции. Методом ЭПР не обнаружены свободные радикалы, а системы ПБ+диалкилсульфиды (или диалкилдисульфиды) не инициируют полимеризацию классических виниловых мономеров [3,4].

В отличие от намеченных серосодержащих соединений третичные аминоспирты, как фенилдиэтанол-(ФДЭА), триэтанол-(ТЭоЛА), этилдиэтанол-(ЭДЭоЛА), диэтилэтанол-(ДЭЭоЛА) и триэтиламина(ТЭА) совместно с ПБ эффективно инициируют радикальную полимеризацию виниловых мономеров [5]. В случае реакции ПБ+ФДЭА методом ЭПР обнаружен аминный катион-радикал [6].

Для серии этого класса реакций трудно проверить применимость (1) из-за отсутствия значений ($I_{эВ}$) для соответствующих аминов, кроме как для ТЭА. ФДЭА-твердое вещество, а ТЭоЛА и ЭДЭоЛА – высококипящие жидкости.

На основании структурных особенностей этих четырех аминоспиртов и из изменения значения ($I_{эВ}$) при замене, напр., атома Н на ОН или Н на C_2H_5 и т.д. в работе [7] одним из нас оценены значения ($I_{эВ}$) (см. табл.).

Амин	ТЭА	ДЭЭоЛА	ЭДЭоЛА	ФДЭА
$I, \text{эВ}$	7,5	6,7	5,65	4,3
лит. ссылки	[8]	[7]	[7]	[7]
$10^4 K_{ин} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	2,1	3,9	4,6	15

Данные таблицы удовлетворяют (1) со знаком (-).

Кафедра физической и
коллоидной химии

Поступила 23.02.1989

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н.М. О корреляции между потенциалом ионизации аминов и скорости их окисления перекисями. - Уч.зап.ЕГУ, 1971, №1, с.128.
2. Бейлерян Н.М. Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз.инициат.радикал.полимеризации. - Автор. дисс. на соиск.уч.ст.доктора хим.наук, Ереван,1974.
3. Pryor W.A., Bickley H.T. The accelerated Decomposition of Benzoyl Peroxide in the Presence of Sulfids and Disulfids. - J. Org.Chem., 1972, v.37, №18, p.2885.
4. Маркрян Ш.А., Давтян В.С., Бейлерян Н.М. Изучение реакции диэтилсульфида с пероксидом бензоила. - Уч.зап.ЕГУ, 1985, №2, с.89.

5. Տառնյան Դ.Ս., Տոգոմոնյան Բ.Մ., Բեյլերյան Ն.Մ. Օ ռոլի воды в инициировании цепи системой пероксид бензоила-третичный амин-спирт при полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде. - Кинетика и катализ, 1987, т.28, в.1, с.198.
6. Տառնյան Դ.Ս. Кинетика полимеризации акрилонитрила в растворе, инициированной окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила-аминспирт. - Автор.дис. на соиск.уч.степени канд.хим.наук. Ереван, 1988.
7. Տառնյան Դ.Ս., Տոգոմոնյան Բ.Մ., Դոժոբյան Մ.Յ., Բեյլերյան Ն.Մ. Третиичные аминспирты-передатчики цепи при полимеризации акрилонитрила в растворе диметилформамида. - Арм.хим.ж., 1988, т.41, №10, с.640.
8. Справочник химика. Госхимиздат, 1963, т.1, с.329.

Վ.Ս.ԴԱՎԹՅԱՆ, Գ.Ս.ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ն.Մ.ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՄԻ ԶԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՋՆԵՐԻ ԻՈՆԱՑՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԵՆՉՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ՄԻՋԵՎ ԿՈՌԵԼՅԱՑԻԱՑԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Կոռելյացիա է հաստատված մի քանի ծծումբ և ազոտ պարունակող օրգանական միացությունների իոնացման պոտենցիալի և բենզոիլ պերօքսիդով նրանց օքսիդացման արագության միջև:

V.S.DAVTIAN, G.S.SIMONIAN, N.M.BEYLERIAN

ON THE CORRELATION BETWEEN SOME ORGANIC REDUCTORS
IONIZATION POTENTIALS AND THE RATE OF THEIR
OXIDATION BY BENZOYL PEROXIDE

SUMMARY

It has been established the correlation between sulfur and nitrogen containing organic compounds ionization potentials and the rate of their oxidation by benzoyl peroxide.