

Ю. А. АЛЕКСАНДРОВ, Г. Н. ФИГУРОВА, В. А. ДОДОНОВ,
академик Г. А. РАЗУВАЕВ *

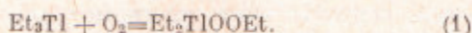
ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АВТООКИСЛЕНИЯ ТРИЭТИЛТАЛЛИЯ

Автоокисление таллийорганических соединений ранее практически не исследовалось. Имеются лишь указания об устойчивости триэтилталлия в среде сухого кислорода или воздуха (^{1,2}). Нами установлено, что такое представление о реакционной способности триэтилталлия по отношению к кислороду не соответствует действительности. Вместе с тем результаты проведенного исследования представляют интерес с точки зрения механизма автоокисления органических соединений непереходных элементов III группы. Триэтилталлий получен по реакции треххлористого таллия с этиллитием (³). Препарат представляет подвижную жидкость, слегка окрашенную в желто-зеленый цвет.

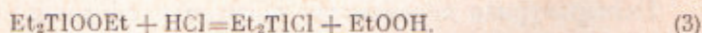
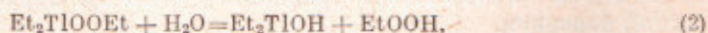
Окисление триэтилталлия кислородом проводили в растворе *n*-октана на вакуумной циркуляционной установке. Методика эксперимента принципиально не отличается от описанной ранее (⁴).

Вопреки литературным данным (¹⁻⁴), триэтилталлий уже при -70°C весьма легко взаимодействует с тщательно высушенным кислородом.

Окисление одного моля триэтилталлия сопровождается поглощением около одного моля кислорода. Реакционная смесь после реакции представляет собой гомогенную неокрашенную жидкость. Единственным продуктом реакции является этилпероксиэтилталлий Et_2TlOOEt , выход которого точно соответствует следующей стехиометрии реакции



Природа перекисного продукта автоокисления триэтилталлия установлена по реакции этой перекиси с водой или с хлористым водородом. В этих случаях выход продуктов точно соответствовал следующим стехиометрическим уравнениям:



Гидроперекись этила количественно определена иодометрически, качественно — по и.-к. спектру поглощения после переконденсации ее при пониженном давлении и комнатной температуре. Гидроокись диэтилталлия определяли количественно титрованием разбавленной соляной кислотой. Хлорид диэтилталлия был выделен.

Найдено, %: С 16,49; Н 3,69; Тl 64,46; Cl 13,45
 Et_2TlCl . Вычислено, %: С 16,45; Н 3,36; Тl 68,0; Cl 11,99

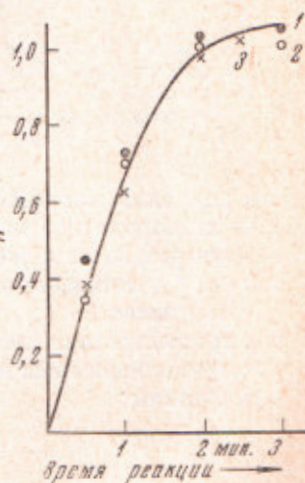


Рис. 1. Окисление Et_3Tl в *n*-октане при -50°C .
1 — $C^0 = 0,03$; 2 — 0,05;
3 — 0,1 моль/л

* Экспериментальная часть выполнена при участии И. Г. Струковой.

В работе проведено феноменологическое исследование автоокисления триэтилалля. Методом ингибиторов установлено, что этот процесс протекает без участия свободных радикалов.

Кинетические кривые $N \sim$ время реакции, при разных исходных концентрациях триэтилалля, трансформируются (рис. 1)*. Этот результат свидетельствует о первом порядке процесса по триэтилаллю. Такой же порядок реакции по кислороду, что следует из факта линейной зависимо-

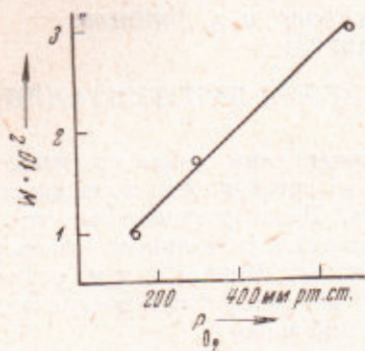


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости окисления Et_2Tl в n -октане от величины давления кислорода при -50° . $C^0 = 0,05$ мол/л

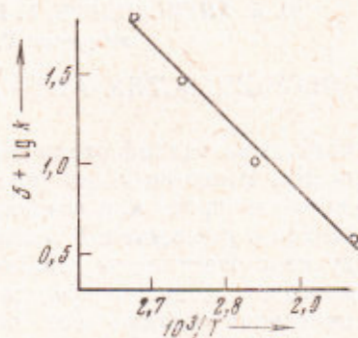


Рис. 3. Зависимость в аррениусовских координатах константы скорости окисления Et_2Tl от температуры

сти значения максимальной скорости процесса (W_{\max}) от величины давления кислорода над реакционной смесью (рис. 2).

Эти результаты дают основания рассматривать взаимодействие триэтилалля с кислородом как бимолекулярную реакцию.

Как известно⁽⁵⁾, при автоокислении борных или алюминиевых аналогов триэтилалля промежуточные элементоорганические перекиси весьма реакционноспособны и легко претерпевают превращение по следующим направлениям:

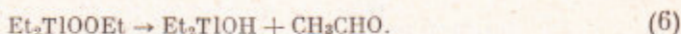


В данной работе установлено, что при проведении окисления триэтилалля даже при комнатной температуре и в условиях недостатка кислорода протекание реакции соответствует стехиометрическому уравнению — (1). Следовательно, для триэтилалля реакция (4) не характерна.

Этилпероксиэтилаллий термически сравнительно устойчивое соединение. Разложение этой перекиси в растворе n -октана протекает с заметной скоростью при температуре выше 50°C . Процесс удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по исходной перекиси.

Температурная зависимость константы скорости (k) реакции термического разложения этилпероксиэтилалля удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса (рис. 3): $k = 10^{6,5} \exp \{-17400/RT\}$, сек⁻¹.

В качестве продуктов термического разложения этилпероксиэтилалля определены гидроокись диэтилалля и ацетальдегид. Выход таллийорганической гидроокиси составляет 75—80% от расчетного в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением.



* N — число молей кислорода, поглощенного реакционной смесью в расчете на один моль исходного триэтилалля.

Выход ацетальдегида значительно меньше (около 30%), что обусловлено, по-видимому, конденсацией ацетальдегида на гидроокиси диэтилаллия; аналогично превращению этого карбонильного соединения на свинецорганических основаниях (6).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
29 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. P. Croll, J. Am. Chem. Soc., 52, 2998 (1930). ² E. G. Rochow, Z. M. Dennis, J. Am. Chem. Soc., 57, 486 (1935). ³ S. F. Birch, J. Chem. Soc., 1934, 1132. ⁴ G. A. Razuvaev, Yu. A. Aleksandrov et al., J. Organometall. Chem., 14, № 2, 339 (1968). ⁵ Т. Г. Брилкина, В. А. Шушинов, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», 1966, гл. III. ⁶ Ю. А. Александров, Т. Г. Брилкина, В. А. Шушинов, ДАН, 136, 89 (1961).