

УДК 541.127+542.943+547.233

О ЗАВИСИМОСТИ КЛЕТОЧНОГО ЭФФЕКТА ОТ ДОБАВОК  
МЕТАНОЛА, ВИНИЛАЦЕТАТА, СТИРОЛА И ГЕКСАНА ПРИ  
ОКИСЛЕНИИ ТРИЭТИЛАМИНА И АМИНОСПИРТОВ  
ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Р. О. ЧАЛТЫҚЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 X 1972

Изучено влияние добавок метанола, винилацетата и стирола на клеточный эффект реакций окисления перекисью бензоила триэтиламина и аминоспиртов в бензоле. Установлено, что для извлечения радикалов перехиси из клетки растворителя перечисленными добавками необходимо, чтобы константа скорости рекомбинации радикальной пары была порядка  $10^{-3}$  л/моль·сек. Рассчитаны выходы перекисных радикалов из клетки и константа комплексообразования триэтиламина с метанолом, равная  $K_{\text{ж}}=0,7$  л/моль. Предложена схема элементарных актов, включающая внеклеточные реакции с участием перекисных и спиртовых свободных радикалов. Показано, что гексан является тушителем хемилюминесценции в реакциях триэтиламина и диэтиламиноэтанола с перекисью бензоила, т. к. выполняется уравнение Штерна-Фольмера.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 8.

В предыдущих работах по окислению некоторых аминоспиртов и триэтиламина перекисью бензоила в бензоле [1—3] было показано, что эти реакции не цепные, а радикальные. Гибель радикальных пар происходит исключительно в клетке растворителя. Образование свободных радикалов в этих реакциях доказано тем, что в присутствии указанных амино-перекисных систем инициируется полимеризация в массе стирола и винилацетата. Сильный клеточный эффект установлен по отсутствию ингибирующего действия стабильного иминоксильного радикала ( $R^{\cdot}$ ) и кислорода на кинетику этих реакций. Известно, что эффективность инициаторов радикальной полимеризации, помимо ряда других факторов, зависит также от вероятности выхода радикалов из клетки растворителя. Поэтому нами изучалась возможность увеличения доли вышедших из клетки радикалов при реакциях перекиси бензоила (ПБ) с триэтиламином (ТЭА), диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭол), этилдиэтаноломином (ЭДЭолА) и этиламиноэтанолом (ЭАЭол). С этой целью нами исследовано влияние добавок метанола (С), способного образовать водородную связь с молекулами аминов и свободными радикалами, добавок винилацетата (ВА) и стирола (Ст) для установления природы вышедшего радикала, добавок гексана для выяснения роли  $\pi$ -комплексов (радикал+бензол) в данных реакциях. Такие реакции могут привести к уменьшению доли внутриклеточной гибели радикалов.

Опыты проводились при больших избытках аминов, т. к. при этом условии для всех указанных аминов имеется только одно свечение, лежащее в красной области спектра [1—3]. Реакции велись при комнатной температуре (30°) и в атмосфере азота. Установлено, что затухание хемиллюминесценции (ХЛ) выражается уравнением  $I = \tau\omega = \tau K [A][ПБ]$ . Порядок по аминам (А) и ПБ в присутствии всех добавок не изменяется, т. е. остается равным единице. Из рис. 1 следует, что добавки метанола уменьшают скорость реакции ТЭА с ПБ и увеличивают скорость реакций ПБ с ЭДЭола. Экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическим уравнениям (рис. 1 а, б):

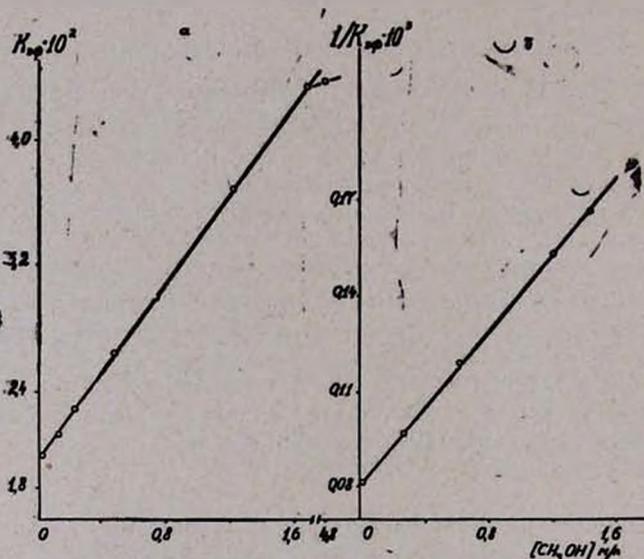


Рис. 1. а — [ЭДЭола] = 0,15, [ПБ] = 0,00385 моль/л, 26°С;  
б — [ТЭА] = 0,28, [ПБ] = 0,008 моль/л, 30°.

$$1/K_{эф} = a + b(C) \quad \text{для реакции ТЭА + ПБ + СН}_3\text{ОН} \quad (1)$$

и

$$K_{эф} = a + b(C) \quad \text{для реакции ЭДЭола + ПБ + СН}_3\text{ОН} \quad (2)$$

Для этих реакций в присутствии метанола спектральный состав свечения не меняется. Добавки иминоксильного радикала ( $R^\cdot$ ) (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил), а также кислород не меняют кинетику реакций. В случае же реакций ДЭАЭола и ЭАЭола с ПБ добавки спирта меняют не только кинетику реакций, но и спектральный состав свечения (появляется свечение в сине-зеленой области). При доступе кислорода в эти системы, а также при введении большого количества  $R^\cdot$ , кинетика этих реакций изменяется и кривые располагаются параллельно кривой, снятой в отсутствии добавок метанола (рис. 2 а, б), кроме того, исчезает свечение в сине-зеленой области спектра и остается только в красной. Эти факты доказывают, что в этих двух реакциях с добавками метанола наблюдаются выходы радикалов из клетки. Для выяснения природы вы-

ходящего радикала на эти системы были испробованы добавки больших количеств мономеров ВА и Ст. На реакции ТЭА и ЭДЭола с ПБ добавки мономеров, а также мономеров с R<sup>•</sup> не влияют. При реакциях же ДЭАЭола и ЭАЭола с ПБ добавки мономеров вызывают выход радикалов из клетки, что обнаружено по действию R<sup>•</sup>. При добавке больших количеств R<sup>•</sup> кривые располагаются параллельно кривой, снятой в отсутствие добавок мономеров (рис. 3 а,б).

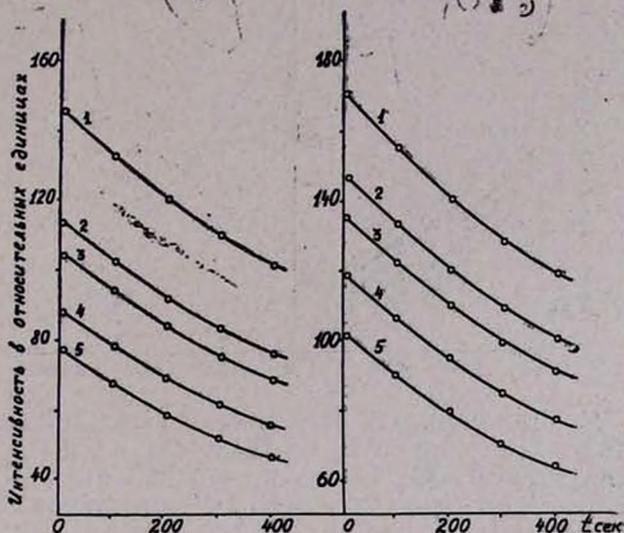
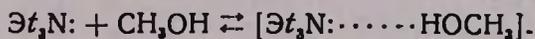


Рис. 2. а — [ДЭАЭол]=0,58, [ПБ]=0,0154, [R<sup>•</sup>]=2·10<sup>-3</sup> моль/л; 1 — [C]=0, 2 — [C]=0,48, 3 — [C]=1,2, 4 — [C]=2,4, 5 — [C]=4,8 моль/л, 30°С; б — [ЭАЭол] = 0,78, [ПБ] = 0,0235, [R<sup>•</sup>] = =1,2·10<sup>-3</sup> моль/л: 1 — [C] = 0, 2 — [C] = 0,72, 3 — [C] = 1,2, 4 — [C] = 2,4, 5 — [C] = 4,8 моль/л, 30°.

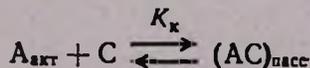
Изучено влияние добавок гексана с целью уменьшения концентрации бензола, способного образовать с радикалами π-комплексы. Показано, что в реакциях ДЭАЭола и ТЭА с ПБ гексан играет роль тушителя ХЛ. Выполняется уравнение Штерна-Фольмера  $I_0/I_{оп} = 1 + K(C)$ , где  $I_0$  — интенсивность свечения при  $t = 0$ ;  $I_{оп}$  — интенсивность свечения при  $t = 0$  и определенной концентрации тушителя (рис. 4).

Для ТЭА в присутствии метанола имеем:



Обозначим  $\text{Эt}_3\text{N:}$  как (А)<sub>акт.</sub> и  $[\text{Эt}_3\text{N:} \cdots \cdots \text{НОСН}_3]$  как (А)<sub>пасс.</sub>, в котором неподеленная пара электронов амина связана, поэтому он пассивен к симметричным перекисям [4].

Схема 1



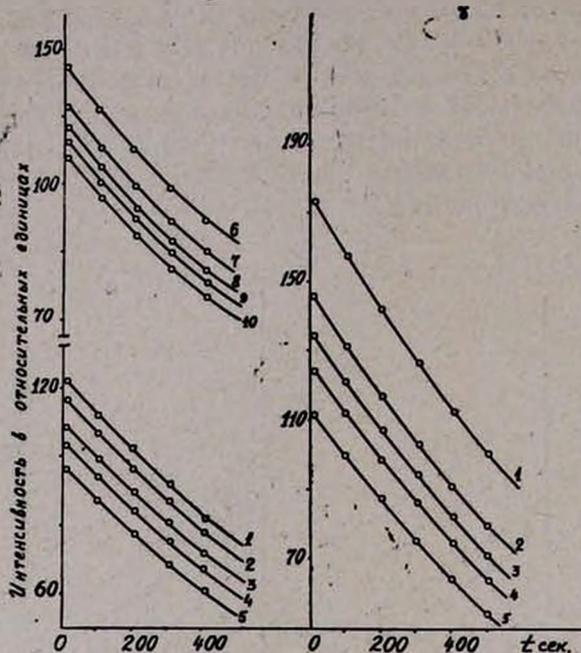


Рис. 3. а —  $[ДЭАЭол]=0,58$ ,  $[ПБ]=0,0154$ ,  $[R'] = 0,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л:  
 1 —  $[BA] = 0$ ; 2 —  $[BA] = 0,42$ , 3 —  $[BA] = 0,84$ , 4 —  $[BA] = 1,26$ ,  
 5 —  $[BA] = 1,68$ , 6 —  $[Cr] = 0$ , 7 —  $[Cr] = 0,67$ , 8 —  $[Cr] = 1,0$ , 9 —  
 $[Cr] = 1,33$ , 10 —  $[Cr] = 1,675$  моль/л,  $30^\circ C$ ; б —  $[ЭАЭол] = 0,79$ ,  
 $[ПБ]=0,027$ ,  $[R'] = 0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л: 1 —  $[BA]=0$ , 2 —  $[BA]=0,84$ ,  
 3 —  $[BA]=1,68$ , 4 —  $[BA] = 2,52$ , 5 —  $[BA] = 3,36$  моль/л,  $30^\circ$ .

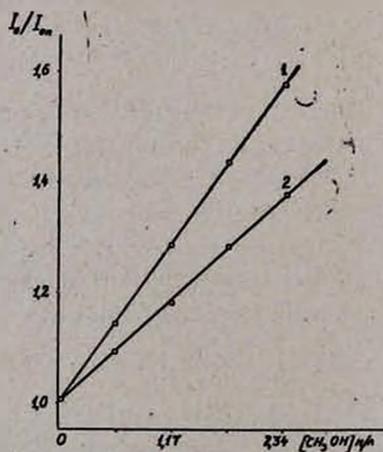
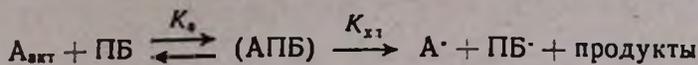


Рис. 4. 1 —  $[ТЭА] = 0,28$ ,  $[ПБ] = 0,008$  моль/л,  $30^\circ C$ :  
 2 —  $[ДЭАЭол] = 0,58$ ,  $[ПБ] = 0,0154$  моль/л,  $30^\circ$ .



$$K_x = \frac{(AC)_{\text{пасс}}}{(A)_{\text{акт}} (C)} \quad \text{и} \quad (A)_{\text{акт}} = \frac{(AC)_{\text{пасс}}}{K_x (C)} = \frac{(A)_0 - (A)_{\text{акт}}}{1 + K_x (C)} = \frac{(A)_0}{1 + K_x (C)}$$

и

$$1 = \gamma_{\text{эф}} = K_{x1} (A)_{\text{акт}} (\text{ПБ}) = \frac{K_{x1} (A)_0 (\text{ПБ})}{1 + K_x (C)},$$

где  $1/K_{\text{эф}} = 1/K_{x1} + K_x/K_{x1} (C)$ .

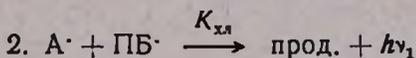
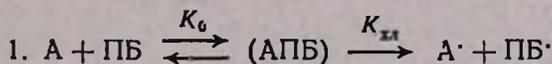
Из рис. 1б видно, что такая зависимость выполняется. По тангенсу угла наклона прямой  $1/K_{\text{эф}} \sim (C)$  рассчитано значение  $K_x = 0,7 \text{ л/моль}$ .

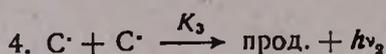
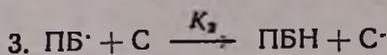
Для ЭДЭола выполняется уравнение  $1 = (A)_0 (\text{ПБ}) \frac{K_{x1} + K_{\text{эф}} (C)}{1 + K_{\text{эф}} (C)} = K_{\text{эф}} (A)_0 (\text{ПБ})$ .

При сравнительно малых концентрациях метанола  $K_{\text{эф}} = K_{x1} + K_{\text{эф}} (C)$ , а при больших  $(C)$  идет запредельвание (рис. 1а).  $K_{\text{эф}} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ . Экспериментальные данные, полученные для ДЭАЭола и ЭАЭола, говорят о том, что в реакциях в присутствии метанола есть выход радикалов из клетки (действие  $R \cdot$ ,  $O_2$  и спектральный состав свечения). В [1—3] даны значения констант скоростей для реакций ПБ с ТЭА, ДЭАЭолом, ЭАЭолом и ЭДЭола в бензоле. Сравнивая значения  $K_{x1}$  с полученными нами экспериментальными данными, можно утверждать, что если  $K_{x1}$  порядка  $10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  (ДЭАЭол и ЭАЭол), то наблюдается выход радикалов из клетки, если же  $K_{x1}$  порядка  $10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ , то выхода нет. Это объясняется тем, что вероятность выхода увеличивается при уменьшении скорости рекомбинации радикала амина и перекиси друг с другом внутри клетки. Те же закономерности выхода радикалов наблюдаются и при добавках ВА и Ст, что не только подтверждает вышесказанное, но и дает основание полагать, что выходит перекисный радикал.

В [5—7] утверждается реакция радикала перекиси со спиртом. В нашей лаборатории показано [8], что такая реакция свойственна также радикалу персульфата калия со спиртами. На основании этих данных нами предлагается следующая схема элементарных актов, включая внеклеточные реакции с участием перекисных и спиртовых свободных радикалов.

Схема 2





Вероятность выхода радикалов из клетки тем больше, чем меньше скорость акта 2 и наоборот. Из предложенной схемы следует первый порядок реакции по перекиси и по амину в присутствии добавок метанола, ВА и Ст, что соответствует экспериментальным данным. Ввиду того, что из клетки выходит перекисный радикал, можно утверждать, что  $\text{R} \cdot$  убивает спиртовые радикалы, порожденные взаимодействием  $\text{ПВ} \cdot$  с молекулами спирта (стенки клетки), т. е. все внеклеточные реакции спиртового радикала уничтожаются действием  $\text{R} \cdot$ . Это утверждение справедливо и для добавок ВА и Ст. Из рис. 3а, б и 4а, б видно, что при больших добавках  $\text{R} \cdot$  остается только внутриклеточная доля рекомбинации, о чем говорит параллельность кривых. Используя уравнение первого порядка по перекиси  $I_0 = \eta K' (P)_0$ , можно составить простое соотношение (1), из которого легко подсчитать выход радикалов перекиси из клетки.

$$\frac{I_0}{I_{0_{1,2,\dots,n}}} = \frac{[P]_0}{[P]_{\text{ок}_{1,2,\dots,n}}}, \quad (1)$$

где  $I_{0_{1,2,\dots,n}}$  — интенсивность свечения в момент времени  $t = 0$  в присутствии различных добавок метанола;  $[P]_{\text{ок}_{1,2,\dots,n}}$  — неизвестная концентрация перекиси, соответствующая  $I_{0_{1,2,\dots,n}}$ ;  $I_0$  — интенсивность свечения при  $t = 0$  в отсутствии метанола и  $[P]_0$  — начальная концентрация перекиси.

Подсчитанные таким образом доли внутриклеточной рекомбинации в присутствии добавок метанола, ВА и Ст при реакциях ДЭАЭола и ЭАЭола с ПВ в бензоле приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

$[\text{CH}_3\text{OH}]$ , моль/л	ДЭАЭол $I_{0_{1,2,\dots,n}}$ мм	$[P]_{\text{ок}_{1,2,\dots,n}}$ , моль/л	% внутри- клеточной рекомби- нации	ЭАЭол $I_{0_{1,2,\dots,n}}$ мм	$[P]_{\text{ок}_{1,2,\dots,n}}$ , моль/л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	149	0,0154	100,0	178	0,0235	100,0
0,48	115	0,0119	77,3	—	—	—
0,72	—	—	—	147	0,0194	82,6
1,20	107	0,0110	71,4	136	0,0180	76,6
2,40	87	0,0090	59,1	120	0,0158	67,2
4,80	76	0,0078	51,0	103	0,0136	57,9

Таблица 2

[BA], МОЛЬ/Л	ДЭАЭол $I_{0,1,2...n}$ , ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$ , МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации	ЭАЭол $I_{0,1,2...n}$ , ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$ , МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	126	0,0154	100,0	178	0,0270	100
0,42	120	0,0147	95,4	—	—	—
0,84	112	0,0137	89,0	148	0,0220	81,5
1,26	105	0,0128	83,1	—	—	—
1,68	98	0,0120	78,0	137	0,0208	77,0
2,52	—	—	—	128	0,0194	71,9
3,36	—	—	—	115	0,0175	64,6

[Ст], МОЛЬ/Л	ДЭАЭол $I_{0,1,2...n}$ , ММ	$[P]_{ox 1,2...n}$ , МОЛЬ/Л	% внутри- клеточной рекомби- нации
0,00	149	0,0154	100,0
0,67	134	0,0139	90,0
1,00	129	0,0133	86,6
1,33	125	0,0129	83,9
1,67	119	0,0123	79,9

Բենզոլի ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԸ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԸ  
ԲԵՆԶՈԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՕՔՍԻԴԱՅՆԵԼԻՄ ՍՏԻՐՈԼԻ, ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ,  
ՄԵԹԱՆՈԼԻ ԵՎ ՀԵՔՍԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՑՔՆԵՐԻՑ ԲԶՋԱՅԻՆ ԷՑԵԿՏԻ  
ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՑԱՆ Լ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՑԱՆ

Ցույց է տրված, որ բոլոր նշված հավելուցքներով լուծիչի բջից գերօքսիդային ռադիկալներ կորզելու համար անհրաժեշտ է, որ ռադիկալային զույգի ռեկոմբինացման ռեակցիայի արագության հաստատունը լինի  $10^{-8}$  լ/մոլ. վրկ կարգի մեծություն: Հաշված են գերօքսիդային ռադիկալների ելքերը: Առաջարկված է բջից դուրս ընթացող ռեակցիաներն ընդգրկող տարրական ակտերի սխեմա: Ցույց է տրված, որ մեթանոլի ներկայությամբ ամիններն ա-

ռաջացնում են  $\left[ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \backslash \\ N^+ \cdots HOCH_3 \\ R_3 / \end{array} \right]$  տիպի կոմպլեքսներ: Ցույց է տրված,

որ հեքսանը բենզոլի գերօքսիդի հետ տրիէթիլամինի և դիէթիլամինաէթա-նոլի ռեակցիաներում քիմիալյունմինսցենցիայի մարիչի դեր է կատարում:

STUDIES ON THE CAGE EFFECT OF THE OXIDATION OF  
TRIMETHYL AMINE AND AMINOALCOHOLS BY BENZOYL  
PEROXIDE IN BENZENE SOLUTION BY CHEMILUMINESCENCE  
METHOD IN THE PRESENCE OF DIFFERENT ADDITIVES

R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

Styrene, vinylacetate, methanol and hexane have been used for the extraction of peroxide radicals during the oxydation of amines and aminoalcohols by benzoyl peroxide. A reaction scheme is proposed and the experimental data is analysed on the assumption that complex formation takes place between methanol and the amine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 54, 161 (1972).
2. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Р. О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 55, № 1 (1972).
3. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Сарусян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 40 (1972).
4. Н. М. Бейлерян, Автореф. канд. дисс., Ереван, 1962.
5. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, В. А. Степушкина, ЖОХ, 23, 1376 (1953).
6. Б. Н. Морыганов, ЖОХ, 25, 493 (1955).
7. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, ЖОХ, 28, 1986 (1956).
8. О. А. Чалтыкян, А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, Кин. и кат., 12, 1049 (1971).