

## НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСПИРТОВ В АМИДАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IX 1979

Установлено, что в среде формамида и диметилформамида гидроперекись кумола в присутствии моно-, ди- и триэтанолламинов распадается каталитически (без распада аминоспирта) и по радикально-цепному механизму. Скорость реакций выражается уравнением  $W_0 = K(P_0)$ . Эффективные константы скоростей реакций распада ГПК в присутствии ТЭоЛА и МЭоЛА выражаются соответственно следующими уравнениями:

$$K_{\text{ТЭоЛА}} = 5,88 \cdot 10^9 \exp(-17800/RT) \text{ мин}^{-1}$$

$$K_{\text{МЭоЛА}} = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

Установлена корреляция между скоростью распада гидроперекиси и диэлектрической проницаемостью среды.

Рис. 4, библи. ссылок 5.

Из ранних работ [1—4] известно, что в среде диметилформамида двухвалентные ионы меди, кобальта и др. вызывают каталитический распад гидроперекиси кумола (ГПК) как на воздухе, так и в инертной атмосфере.

Добавление в эти системы триэтаноламина, а также других аминов и аминоспиртов усиливает каталитический распад ГПК.

В этом случае преимущественно роль катализаторов играют аминные комплексы катионов металлов. При этом амины не расходуются [3, 4].

С этой точки зрения интересно было выяснить роль аминоспиртов при каталитическом распаде гидроперекиси в амидах, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью ( $D$ ), являющихся полярными, но апротонными соединениями [1].

В водной среде в присутствии различных аминов и аминоспиртов ГПК расходуется двояко: каталитически и в результате непосредственного взаимодействия с ними, тогда как в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (ацетон —  $D=2,21$ , бензол —  $D=2,28$ ,

диоксан —  $D = 2,22$  и др.) ГПК с указанными аминами не реагирует [5]. Влияние диэлектрической проницаемости среды на распад ГПК делает необходимым исследовать кинетику ее распада в растворителях с высокими значениями  $D$ . В качестве таких растворителей нами выбраны диметилформамид (ДМФА) и формамид (ФА).

При исследовании распада ГПК в ДМФА ( $D = 37,8$ ) было показано, что при  $80^\circ$  реакция между ГПК и аминами протекает медленно, но с измеримой скоростью [1, 2]. Но на воздухе, ниже  $70^\circ$ , в среде ДМФА ГПК в присутствии аминов уже не расходуется (рис. 4). Не происходит также термического разложения гидроперекиси в ДМФА до  $80^\circ$  как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа. Однако незначительное термическое разложение ( $\sim 5\%$ ) ГПК наблюдается в среде ФА.

Необходимо отметить, что распад гидроперекиси обусловлен каталитическим действием самого аминок спирта, количество которого при распаде ГПК не меняется. Это доказано кинетически и методом ТСХ.

При использовании в качестве растворителя ФА ( $D = III$ ), как и в случае ДМФА, обнаружен каталитический распад ГПК под действием аминок спирта.

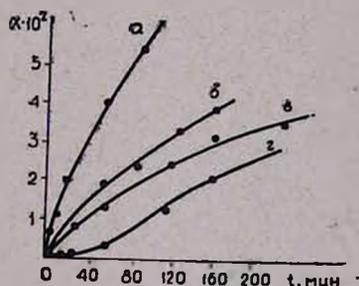


Рис. 1. Влияние кислорода воздуха (б), винилацетата (в) и иминоксильного радикала (г) на скорость расхода ГПК в ФА при  $80^\circ$ , а — в атмосфере азота,  $[ГПК] = 0,05$ ,  $[ТЭоЛА] = 0,20$  мо.лб/л.

В отличие от  $H_2O$  [5], как в ФА, так и в ДМФА распад гидроперекиси под действием ТЭоЛА носит радикально-цепной характер, что доказано и методом ЭПР [3], и кинетически. Как видно из рис. 1, стабильный иминоксильный радикал ( $RNO\cdot$ ) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, являющийся специфическим ингибитором для трехвалентного углерода, а также кислород воздуха и винилацетат замедляют скорость распада гидроперекиси.

Скорость каталитического распада ГПК под действием ТЭоЛА в амидах выражается уравнением

$$W_0 = K(P_0) \quad (1)$$

где  $K = K'(A_0)$ .

Значения эффективных констант скоростей определены в интервале  $70-85^\circ$ . Температурная зависимость константы скорости распада ГПК в присутствии ТЭоЛА в ФА удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$K = 5,88 \cdot 10^8 \exp(-17800/RT) \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

Как уже отметили, скорость расхода ГПК в ФА больше, чем в воде и ДМФА (рис. 2). По данным рисунка определены начальные скорости распада ГПК в различных растворителях.

На рис. 3 иллюстрирована зависимость  $W_0$  от диэлектрической проницаемости среды. Следует учесть, что механизмы распада гидроперекиси в воде и амидах различны: в водной среде реакция ГПК с амином носит молекулярно-ионный характер, а в амидах—радикальный.

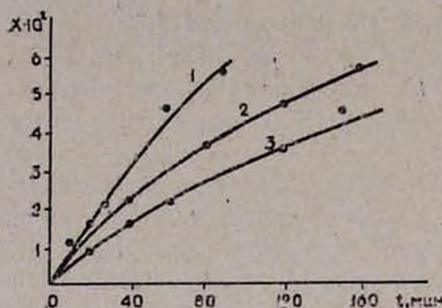


Рис. 2. Сравнительная зависимость скорости расхода ГПК от  $D$  среды (в атмосфере азота);  $[ГПК] = [ТЭолА] = 0,05$  моль/л,  $t = 80^\circ$ . 1 — ФА; 2 —  $H_2O$ ; 3 — ДМФА.

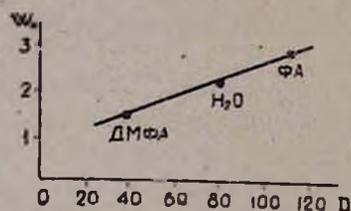


Рис. 3. Зависимость начальной скорости расхода ГПК от  $D$  среды.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что одним из основных факторов, влияющих на скорость распада гидроперекиси в растворах, является диэлектрическая проницаемость растворителя, которая влияет как на акт межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию промежуточных комплексов, так и на последующие акты их распада [3, 5].

В амидах наблюдается распад ГПК не только в присутствии ТЭоЛА и ДЭоЛА, но и в присутствии моноэтаноламина, в то время как в водной среде при тех же условиях ГПК практически не реагирует с МЭоЛА [5].

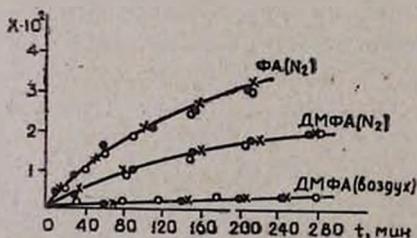


Рис. 4. Сравнительный расход ГПК в ДМФА и ФА в присутствии ТЭоЛА и МЭоЛА при  $70^\circ$  в атмосфере азота.  $[ГПК]_0 = [ТЭолА] = [ДЭолА] = [МЭолА] = 0,05$  моль/л;  $\circ$  — в присутствии МЭоЛА,  $\bullet$  — ТЭоЛА,  $\times$  — ДЭоЛА.

Здесь, по-видимому, свою специфичность проявляют амиды, участвующие в первичных актах распада гидроперекиси, входя в состав кинетически активных комплексов ГПК + А с образованием амидных радикалов [3].

Температурная зависимость констант скорости реакции каталитического распада ГПК под действием МЭОЛА в ФА выражается уравнением

$$K = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Если скорость распада ГПК в ФА больше, чем в ДМФА, то она почти не зависит от природы аминспирта (рис. 4).

ԱՄԻՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՒՄՈՒՆ  
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՐՈՇ  
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆորմամիդի և դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում մոնո-, դի- և տրիէթանոլամինների ազդեցությամբ կումոլի հիդրոպերօքսիդը ենթարկվում է կատալիտիկ քայքայման ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով, առանց ամինոսպիրտի ծախսի: Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է  $W_0 = K(P_0)$  հավասարումով, իսկ արագության էֆեկտիվ հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը մոնո- և տրիէթանոլամինի ներկայությամբ համապատասխանաբար հետևյալ հավասարումներով՝

$$K_{\text{մոնո}} = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ վրկ}^{-1}$$

$$K_{\text{տրի}} = 5,88 \cdot 10^8 \exp(-17800/RT) \text{ վրկ}^{-1}$$

Պարզված է նաև, որ գոյություն ունի կոռելյացիա հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության և միջավայրի դիէլեկտրական թափանցելիության միջև:

KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION  
IN THE PRESENCE OF AMINOALCOHOLS IN AMIDE SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and E. I. VARDANIAN

It has been shown that cumene hydroperoxide decomposes catalytically under the influence of mono-, di-, and triethanolamines in formamide and dimethylformamide solutions.

A correlation between the rate of catalytic decomposition of the hydroperoxide and the dielectric constant of the medium has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1970).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 48 (1974).
3. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 76 (1976).
4. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Арм. хим. ж., 32, 254 (1979).
5. С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 58 (1975).