

О МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРОКСИД+АМИН И ГИДРОПЕРОКСИД+АМИН+ Me^{2+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 1980

Спектроскопически и химически идентифицированы конечные стабильные продукты реакций $ROOH+A$ и $ROOH+A+Me^{2+}$ в водных растворах. Сопоставлением данных по термодинамике взаимодействия между компонентами реакционных систем с кинетическими, а также с результатами, полученными по идентификации конечных стабильных продуктов, предложены механизмы изученных реакций.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Амины и, в частности, аминоспирты реагируют с гидропероксидами как в водных, так и в органических растворителях, например, в амидах, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью. Они являются хорошими комплексообразователями для некоторых катионов (Cu^{2+} , Co^{2+} и др.). Полученные комплексы вызывают распад гидропероксидов по механизму, напоминающему ферментативный катализ [1—3].

Природа продуктов окисления зависит от строения аминов, гидропероксидов, растворителя и присутствия катиона-катализатора. В водных средах окисление аминов гидропероксидами в отсутствие Me^{2+} приводит к образованию аминокальдегида (в случае ГПК) [4] или аминоксида (в случае ГПТБ) [5]. При этом из гидропероксидов получают соответствующие спирты—фенилизопропанол или *трет*-бутанол.

При каталитическом распаде димера гидропероксида кумола под действием аминоспирта (триэтанолламин, диэтанолламин и др., кроме моноэтанолламина) [1, 4] образуются фенилизопропанол (рис. 1) и кислород. В присутствии катионов металлов переменной валентности (Cu^{2+} , Co^{2+} и др.) протекает также каталитический распад гидропероксида под действием аминных комплексов— $(AMe)^{2+}$ [3] со скоростью в несколько раз большей скоростей вышеуказанных двух реакций [6]. Идентификация конечных стабильных продуктов реакций $ROOH+A+Me^{2+}$ произведена методами ИКС, ПМР хроматографии, а также элементарным анализом. Конечными стабильными продуктами являются фенилизопропанол (или *трет*-бутанол) и кислород. В случае ди- и триэтанолламинов при параллельном протекании вышеуказанной реакции между $ROOH$ и A , кроме соответствующего спирта и кислорода, получается аминокальдегид. В случае моноэтанолламина протекает лишь одна, катализируемая металл-аминным комплексом реакция [3], поэтому в этом случае аминокальдегид не обнаружен.

ИК спектры продуктов реакции ГПК+ТЭола+Cu²⁺ приведены на рис. 2. Определялся объем выделившегося кислорода. Альдегид определялся полярографически (рис. 3). В этих реакциях исходные концентрации реагентов были равны.

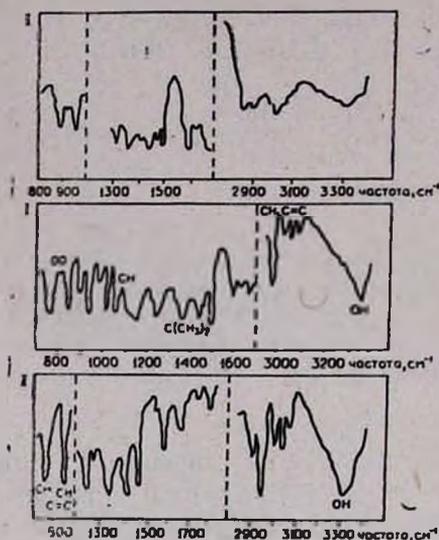


Рис. 1. ИК спектры продуктов реакции ГПК + ТЭола.

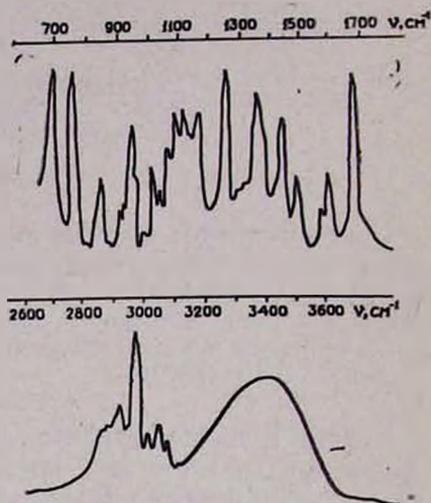


Рис. 2. ИК спектры продуктов реакции ГПК + ТЭола + Cu²⁺.

Интересно отметить, что в отсутствие и в присутствии Me²⁺ получаются одинаковые полярограммы. Альдегид образуется только в непосредственной реакции между ROOH и аминоспиртом (рис. 3). Эти данные согласуются с ранее полученными кинетическими результатами [1].

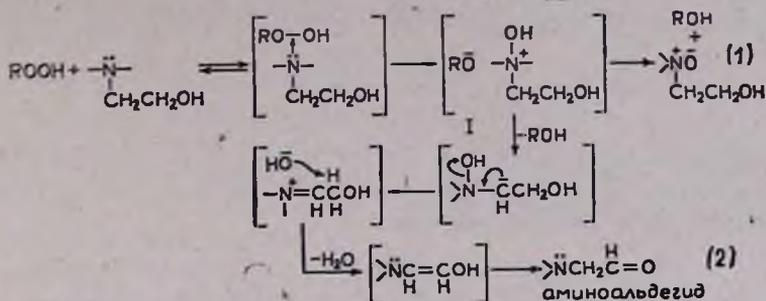
Учитывая полученные экспериментальные, а также литературные данные [1, 4], химизм образования конечных продуктов объясняется следующим образом*.

1. Для непосредственной реакции ГПК с аминоспиртами (ТЭола, ДЭола и др., кроме МЭола). В качестве примера рассматривается реакция ГПК + ТЭола.

Первый акт реакции пероксидов, в частности гидропероксидов с аминами в воде,—это образование комплекса I.

Механизм распада промежуточного комплекса (I) зависит от природы R для данного амина и растворителя. Распад по пути (1) соответствует радикалу (CH₃)₃C, а по пути (2)—радикалу C₆H₅—C(CH₃)₂.

* Приведенные в схемах заряды частиц (RO₂⁻, RO₂^{·-} и др.) представляют тенденцию к перераспределению электронной плотности.



Из этих двух схем (1) и (2) следует [4, 5]:

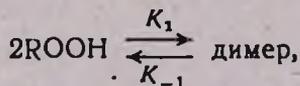
$$W_1 = k_1 [\text{ROOH}] [\text{A}] \quad (3)$$

II. Для катализированной аминспиртом (кроме моноэтанолamina) реакции распада димера гидропероксида. Скорость описывается уравнением [1]

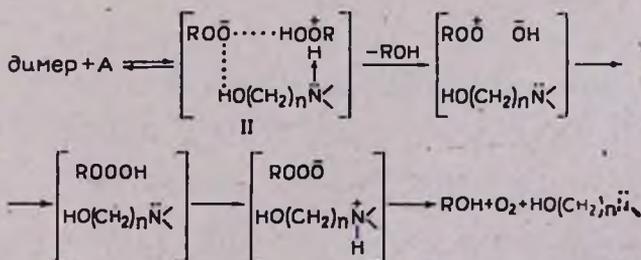
$$W_{\text{кат}} = k_{\text{кат}} [\text{ROOH}]^2 \quad (4)$$

где $k_{\text{кат}} = k_2 [\text{A}]$.

На основании этого закона предполагается [1, 8] участие димера гидропероксида кумола в реакции при его каталитическом распаде под действием аминспирта:

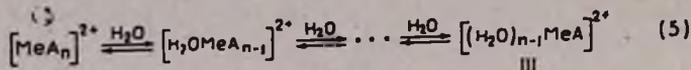


В работе [8] нами было установлено, что щелочь катализирует распад гидропероксида кумола в водных растворах, причем скорость максимальна при $[\text{ROO}^-]/[\text{ROO}^-] = 1$. В комплексе II, приведенном ниже, создается именно такое соотношение. ROO^- является электронодонором, а связь $-\text{O}-\text{O}-$ электроноакцептором: $(\text{ROO}^- \rightarrow \begin{array}{c} \text{RO} \\ | \\ \text{HO} \end{array})$. На основании этого предполагаются следующие внутрикисплексные превращения:

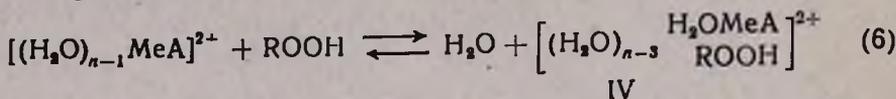


III. Согласно нашим данным, при реакции $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ [3] кинетически активным является катионный комплекс состава $1\text{Me}^{2+} : 1\text{A}$. Известно [9], что термодинамически активны аминаты состава $[\text{MeA}_n]^{2+}$, где $n = 4, 6$. В частности, при $\text{Me}^{2+} \equiv \text{Cu}^{2+}$, $n = 4$ и $[\text{CuA}_4]^{2+}$.

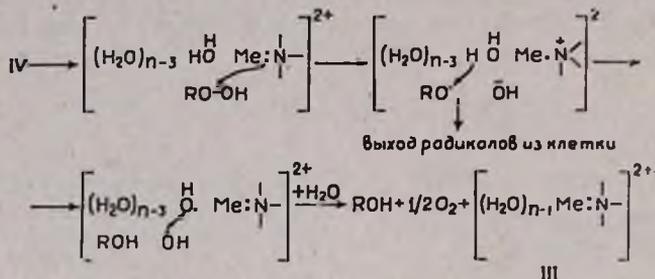
В водных растворах устанавливаются следующие равновесия:



Таким образом, кинетически активным является аква-комплекс III. Реакцию комплекса III с гидропероксидами кумола или *трет*-бутила можно представить следующим образом:



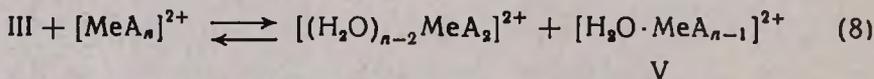
Именно в комплексе IV осуществляется переход либо одного, либо двух электронов от амина к гидропероксиду через катион-катализатор:



По нашим кинетическим данным [3], порядок реакции по ROOH равен единице, что вытекает также из вышеприведенной схемы:

$$W = k_{3\phi} [\text{Me}^{2+}] [\text{A}] [\text{ROOH}] = k_{\text{кат}} \cdot [\text{ROOH}] \quad (7)$$

Однако в ряде случаев [10] порядок реакции по Me^{2+} оказывается <1. Это можно объяснить существованием следующего равновесия:



Согласно нашим данным [3], при $n > 2$ комплексы, в том числе и V, не являются кинетически активными.

ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՀԻՒՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻ ԿԱՄԻՆ
 ԵՎ ՀԻՒՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻ ԿԱՄԻՆ + Me^{2+} ԴԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵՆԱՆԻՉՄԵՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Սպեկտրոսկոպիական և քիմիական անալիզի եղանակներով որոշված են շրային լուծույթներում ընթացող $\text{ROOH} + \text{A}$ և $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$ ռեակցիաների վերջնանյութերը:

Ռեագենտների միջև միջմասնիկային փոխազդեցության սպեկտրալ տվյալները համադրելով կինետիկական տվյալների, ինչպես նաև այն արդյունքների հետ, որոնք ստացվել են կայուն վերջնանյութերի բնույթի մասին, առաջարկված են ուսումնասիրված ռեակցիաների մեխանիզմներ:

ON THE MECHANISM OF HYDROPEROXIDE + AMINE AND HYDROPEROXIDE + AMINE + Me^{2+} REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The reaction products of $ROOH + A$ and $ROOH + A + Me^{2+}$ reactions in aqueous solutions have been identified by means of spectral and element analysis methods.

Mechanism of the investigated reactions have been proposed on the basis of intermolecular interaction studies between the reaction components, the kinetics of the above mentioned reactions and the elucidation of the nature of the final products.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).
4. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
5. Б. А. Одабабян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Информ. листок Арм. НИИТИ, № 251 и 289 (1970).
6. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
7. Неорганическая биохимия, под ред. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. II, стр. 89, 466.
8. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 255 (1964).
9. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, стр. 11—16

УДК 54—148541.15

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИИ ОБЛУЧЕННЫХ ОКСИДОВ

Г. А. КАЗАРЯН, Э. А. БАКЛАЧЕВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев
им. Э.А.Тер-Газаряна, Кировакан
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1980

Впервые исследовано влияние предварительного радиационного облучения на воздухе на вязкость (η) и ее температурное поведение суспензий каолина, ZnO , SiO_2 в бутаноле, изопропанолe, глицерине, воде, эпоксидной смоле ЭД-20, полнаמידном отвердителе Л-20.