

It has been confirmed the interaction between the lone electron pair of the nitrogen of the amine (donor) and the peroxide -O—O- bond in ROOH (acceptor) in aqueous solutions.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Арм. хим. ж. 25, 981 (1972); О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 124 (1973). О. А. Вартапетян, А. А. Мартиросян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 137 (1973); А. А. Мартиросян, О. А. Вартапетян, Н. М. Бейлерян, ЖФХ, 47, 2082 (1973).
2. H. De La Mare, J. Org. Chem., 25, 2114 (1960).
3. A. Oswald, D. Guertin, J. Org. Chem., 28, 651 (1963).
4. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ. № 1, 128 (1971).
5. J. Amao, P. A. Gignere, Can. J. Chem., 1, 765 (1962).
6. K. Okubo, M. Okado, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2865 (1971).
7. G. Coppinger, J. D. Swallen, J. Am. Chem. Soc., 24, 4900 (1961).
8. С. К. Григорян, Канд. дисс., Горький, 1967.
9. Б. А. Одабашиян, Канд. дисс., Ереван, 1973.

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 429—436 (1982 г.).

УДК 547.128+546.55

### КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНАТА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1981

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) в присутствии хелатного комплекса глицината меди (II) в водном растворе в интервале 50—80° на воздухе и в атмосфере азота. Показано, что распад ГПК протекает каталитически и по радикально-цепному механизму. Глицин и куприя-ион как реагенты не расходуются и совместно могут непрерывно действовать на распад ГПК при его непрерывном добавлении в реакционную систему. Скорость распада ГПК выражается уравнением

$$W_0 = \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Гл}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0$$

Температурная зависимость  $K_{\text{эфф}}$  на воздухе и в атмосфере азота выражается следующими уравнениями:

$$K_{\text{эфф}} = (6,31 \pm 0,05) \cdot 10^{13} \exp [-(26500 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1} \text{ (на воздухе)}$$

$$K_{\text{эфф}} = (4,47 \pm 0,05) \cdot 10^8 \exp [-(15500 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1} \text{ (в атм. N}_2\text{)}$$

Методом ингибирования определены скорость акта иницирования и температурная зависимость  $K_{\text{ин}}$ :

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot [\text{Гл}]_0 [\text{ROOH}]_0$$

$$K_{\text{ин}} = (1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{13} \exp [-(19400 \pm 500)/RT], \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 7.

Исследования распада гидропероксидов (ГП) в присутствии аминокислот (в частности, глицина) интересны тем, что аминокислоты входят в состав ферментов ( $\alpha$ -аминокислоты—составная часть белков, гемоглобина, миоглобина). Кроме того, в ряде случаев вместе с ГП и  $Me^{n+}$  они участвуют в процессах, протекающих в живой природе. По аналогии с системой персульфат калия—глицинат меди (II) [1] можно было предположить, что и система ГП—глицинат меди будет являться источником свободных радикалов.

### Распад ГПК под действием хелатного комплекса глицината меди на воздухе

Кинетические исследования начаты при проведении реакции на воздухе с целью установления возможности возникновения радикала типа



Из экспериментальных данных следует, что на скорость распада ГПК влияет не только кислород, но также мономер (акриламид) и стабильный иминоксильный радикал ( $RNO\cdot$ ). Это указывает на радикально-цепной механизм реакции (рис. 1 и 2).

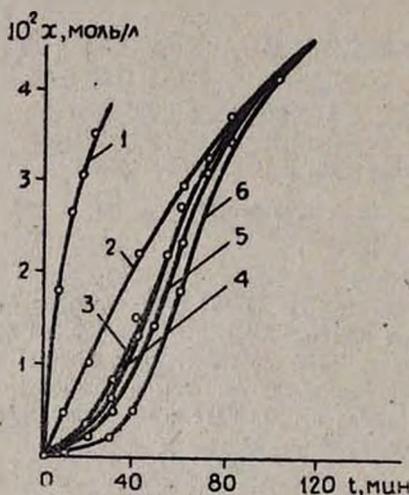


Рис. 1. Сравнительный расход ГПК на воздухе (кр. 2) и в атмосфере  $N_2$  (кр. 1) при  $65^\circ$  и влияние акриламида (на воздухе).  $[ГПК]_0 = 0,05$ ,  $[Гл]_0 = 0,20$ ,  $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]_0 = 10^{-3}$  моль/л. Концентрация АА (моль/л): 2—0; 3—0,1; 4—0,2; 5—0,3; 6—0,5.

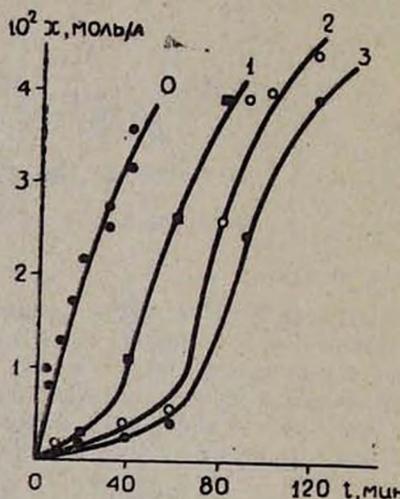


Рис. 2. Кинетические кривые в присутствии различных концентраций ингибитора (моль/л): 0— $[RNO\cdot]_0 = 0$ ; 1— $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 2— $[RNO\cdot]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ ; 3— $[RNO\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ ;  $[ГПК]_0 = 0,05$ ;  $[Гл]_0 = 0,20$ ;  $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $t = 65^\circ$ .

Показано, что  $\alpha$ -аминоуксусная кислота и купри-ион, каждый в отдельности, практически не вызывает распада ГП. Отметим, что при тех же условиях не распадается также персульфат калия [2].

Интересно, что из многочисленных использованных ранее нами аминов и аминокислот распада гидропероксидов кумола и третбутила



Методом графического дифференцирования показано (табл. 1), что порядок реакции по всем компонентам равняется единице.

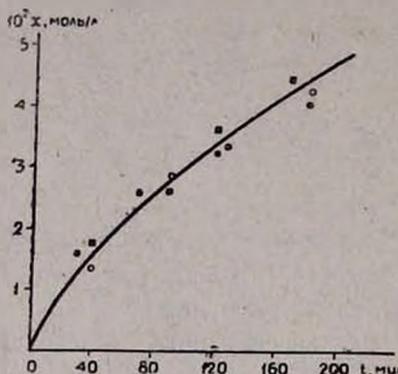


Рис. 3. Влияние продуктов реакции на скорость распада ГПК и иллюстрация непрерывности действия хелатного катализатора при 75° на воздухе.  $[ГПК]_0 = [Гл]_0 = 0,05$ ,  $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$  моль/л. о — исходная реакция, ■ — в продукте исходной реакции, ● — в продукте второй реакции.

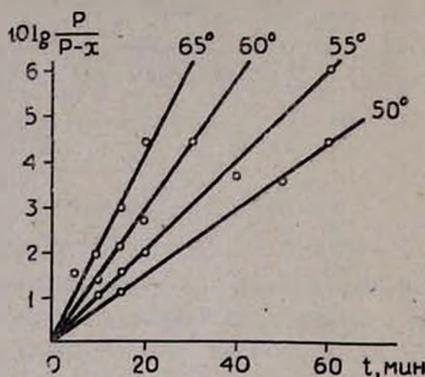


Рис. 4. Иллюстрация первого порядка реакции при различных температурах (в атмосфере  $N_2$ ).  $[ГПК]_0 = 0,05$ ;  $[Гл]_0 = 0,20$ ;  $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таблица 1  
Зависимость  $W_0$  от исходных концентраций компонентов при 65°

Для ГПК		Для Гл		Для $Cu^{2+}$	
$[Гл]_0 = [KOH]_0 = 0,2$ $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л		$[ГПК]_0 = 0,05$ $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л $[KOH]_0 = 0,5; 0,25; 0,2; 0,1$		$[ГПК]_0 = 0,05$ , $[Гл]_0 = [KOH]_0 = 0,2$ моль/л	
$[ГПК]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$W_0 \cdot 10^4$ , моль/л·мин	$[Гл]_0$ , моль/л	$W_0 \cdot 10^3$ , моль/л·мин	$[Cu^{2+}]_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$W_0 \cdot 10^4$ , моль/л·мин
4,0	4,1	0,50	2,90	30	480
3,5	3,5	0,25	1,50	10	155
2,5	2,3	0,20	1,16	5	75
2,0	2,0	0,10	0,59	1	16

Таким образом, начальная скорость каталитического распада ГПК на воздухе выражается кинетическим уравнением

$$W_0 = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0 [ROOH]_0 = K_{эфф} [ROOH]_0 \quad (1)$$

где  $K_{эфф} = K_{кат} [Cu^{2+}]_0 [Гл]_0$ .

В присутствии акриламида (АА) общая скорость распада ГПК на воздухе уменьшается (рис. 1) и выражается уравнением

$$W_0 = K_{эфф} [AA]_0^{0,5} [ROOH]_0 \quad (2)$$

Данные температурной зависимости распада ГПК на воздухе под действием комплекса II приведены в табл. 2, на основании данных ко-

торой рассчитаны константы скорости реакции и ее зависимость от температуры, удовлетворяющая уравнению Аррениуса (энергия активации выражена в дж/моль).

$$K_{эфф} = (6,31 \pm 0,05) \cdot 10^{15} \exp [-(26500 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Таблица 2

Температурная зависимость распада ГПК на воздухе  
 $[ГПК]_0 = 0,05$ ,  $[Гл]_0 = 0,2$ ,  $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]_0 = 10^{-3}$  моль/л

55°		60°		65°		70°		80°	
<i>t</i> , мин	<i>x</i> ·10 <sup>2</sup> , моль/л								
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,50	10	0,65	10	0,85	10	1,20	3	1,00
20	1,00	20	1,60	20	1,95	15	2,00	5	1,55
40	2,05	30	2,45	30	3,15	20	2,75	10	2,50
60	2,95	40	3,15	40	4,00	30	4,20	15	3,75
90	3,51	60	4,05	—	—	—	—	20	4,70

### Кинетика реакций ГПК-глицинат меди в инертной атмосфере

Как отмечалось выше, кислород и акриламид замедляют распад ГП, что указывает на радикально-цепной характер ее распада. С целью выяснения механизма не искаженной кислородом реакции кинетика исследована в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>). Зависимость начальной скорости реакции от концентраций ГПК, Гл и Cu<sup>2+</sup> выражается аналогичным уравнением (1), однако скорость распада ГПК в инертной (бескислородной) атмосфере в 3 и более раза больше, чем на воздухе (рис. 1).

Температурная зависимость константы скорости реакции изучалась в интервале 50—65°. Константы скорости рассчитаны по данным рис. 4. Они равны 0,0167; 0,022; 0,033 и 0,048 мин<sup>-1</sup>, соответственно для 50, 55, 60 и 65° и удовлетворяют уравнению Аррениуса. Уравнение температурной зависимости константы скорости в атмосфере азота имеет следующее выражение:

$$K_{эфф} = (4,47 \pm 0,05) 10^8 \exp [-(15500 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1} \quad (4)$$

Сравнивая уравнения (3) и (4), заметим, что кислород влияет на механизм каталитического распада ГПК под влиянием комплекса II.

### Механизм акта иницирования реакции ГПК-глицинат меди

Так как исследуемая реакция носит радикально-цепной характер, было необходимо изучить механизм элементарного акта иницирования методом ингибирования. В качестве ингибитора был использован 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (RNO·). Подтверждение применимости данного радикала как ингибитора для нашей системы дает рис. 2.

По кинетическим данным рассчитаны скорости акта иницирования (табл. 3), при помощи которых определен порядок реакции по отдельным компонентам. Оказалось, что порядок акта иницирования цепи по гидропероксиду, иону аминокетата и купри-иону первый.

$$W_{ин} = K_{ин} [Cu^{2+}] [Гл] [ГПК] \quad (5)$$

откуда

$$K_{ин} = \frac{W_{ин}}{[Cu^{2+}] [Гл] [ГПК]} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau [Cu^{2+}] [Гл] [ГПК]} \quad (6)$$

где  $\tau$  — время полного расходования ингибитора, мин.

Таблица 3

Зависимость скорости иницирования от исходных концентраций компонентов

при  $65^\circ$ ,  $[RNO\cdot] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau}$

$[Гл]_0 = 0,2$ $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л		$[ГПК]_0 = 0,05$ $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л		$[ГПК]_0 = 0,05$ , $[Гл]_0 = 0,2$ моль/л	
$[ГПК]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$W_{ин} \cdot 10^5$ , моль/л·мин	$[Гл]_0$ , моль/л	$W_{ин} \cdot 10^5$ , моль/л·мин	$[Cu^{2+}]_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$W_{ин} \cdot 10^5$ , моль/л·мин
4,5	4,0	0,20	4,0	10	6,7
3,0	2,7	0,15	3,1	5	5,6
2,0	1,8	0,10	1,9	1	3,1

По значениям  $W_0$  и  $W_{ин}$  определена длина цепи ( $\nu$ ) по соотношению  $\nu = W_0/W_{ин}$ ; для нашего случая в атмосфере  $N_2$ ,  $\nu = 25$ . Кинетические данные температурной зависимости приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные температурной зависимости скорости иницирования:

$$[ГПК]_0 = 0,05, [Гл]_0 = 0,2, [Cu(H_2NCH_2COO)_2]_0 = 10^{-3},$$

$$[RNO\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$t, ^\circ C$	50	55	60	65
Индукционные периоды, $\tau$ , мин	360	209	150	84
$W_{ин} \cdot 10^5$ , моль/л·мин	0,83	1,43	2,00	3,57

По данным этой таблицы и по формуле (6) рассчитаны скорости иницирования ( $K_{ин}$ ): 0,83; 1,43; 2,00 и 3,57 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, соответственно для 50, 55, 60 и 65°.

Температурная зависимость  $K_{ин}$  выражается уравнением

$$K_{ин} = (1,1 \pm 0,05) 10^{13} \exp [-(19400 \pm 500)/RT] \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

**ՋՐԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ ԳԼԻՑԻՆԱՏԻ ԽԵԼԱՏԱՑԻՆ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՒՄՈՒԻ ՇԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻԻ  
ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ջ. Ն. ՃՇՄԱՐԻՑՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 50—80 շերմաստիճանային միջակայքում օդում և ազոտում ԿՊՆ-ը քայքայվում է կատալիտիկ, ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով: Գլիցինը և կուպրի-իոնը շին սպառվում և առանձին-առանձին հիդրոպերօքսիդի քայքայում առաջ շին բերում: ԿՊՆ-ի կատալիտիկ քայքայման արագությունը պղնձի գլիցինատի խելատի ազդեցությամբ արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_0 = K_{t-} [Cu^{2+}]_0 [G]_0 [ROOH]_0 = K_{t+} [ROOH]_0$$

$K_{t+}$ -ի շերմաստիճանային կախումը օդում և ազոտի միջակայքում արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$K_{t+ (O_2)} = (6,31 \pm 0,05) \cdot 10^{15} \exp [-(26500 \pm 500/RT)] \text{ րոպե}^{-1}$$

$$K_{t+ (N_2)} = (4,47 \pm 0,05) \cdot 10^8 \exp [-(15500 \pm 500/RT)] \text{ րոպե}^{-1}$$

Ինհիբիցման եղանակով որոշված են ինիցման ակտի արագությունը և  $K_{t-}$ -ի շերմաստիճանային կախումը՝

$$W_{i+} = K_{i+} [Cu^{2+}] [G]_0 [ROOH]_0 = K'_{i+} [ROOH]_0$$

$$K_{i+} = (1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{13} \exp [-(19400 \pm 500)/RT] \text{ և մոլ}^{-1} \text{ րոպե}^{-1}$$

**THE KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION  
IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF COPPER (II)  
GLYCINATE CHELATE**

S. K. GRIGORIAN, J. G. CHSHMARITIAN and Ye. Ya. VARTANIAN

It has been shown that cumene hydroperoxide (CHP) decomposes catalytically by a radical-chain mechanism. No consumption of copper (II) glycinat occurs. The over-all CHP decomposition rate may be described by the following equation:

$$W_0 = K_{cat} [Cu^{2+}]_0 [G]_0 [ROOH]_0 = K_2 [ROOH]_0$$

where

$$K_2 (air) = (6,31 \pm 0,05) \cdot 10^{15} \exp [-(26500 + 500)/RT] \text{ min}^{-1}$$

$$K_2 (N_2) = (4,47 \pm 0,05) \cdot 10^8 \exp [-(15500 \pm 500/RT)] \text{ min}^{-1}$$

The rate of initiation step has been determined by the inhibitory method

$$W_{in} = K_{in} [Cu^{2+}]_0 [G]_0 [ROOH]_0 = K'_{in} [ROOH]_0$$

where

$$K_{in} = (1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{13} \cdot \exp [-(19400 \pm 500)/RT] \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чимаритян, Авт. свид. СССР № 672204 (1979). Бюлл. изобр. № 25 (1979).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чимаритян, Р. М. Акоюн, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 143 (1970).
3. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171; С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ (ест. науки), 3, 58 (1975).
4. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
5. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Арм. хим. ж., 33, 452 (1980).
6. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 516 (1979); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).
7. Дж. Ньюлаши, Г. Варга, РЖХ, 76801 (1957).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 436—440 (1982 г.).*

УДК 541.035 : 542.943 : 535.379

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА И КУМОЛА МЕТОДОМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПО ПОГЛОЩЕНИЮ КИСЛОРОДА

В. А. БЕЛЯКОВ, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет  
Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 22 V 1981

Исследована ингибирующая способность диэтилэтанолламина (ДЭЭоЛА) в модельной реакции инициированного окисления кумола. Найдена константа скорости кумилперекисных радикалов с ДЭЭоЛА при 60°, которая равна 100 л/моль·с. Показано, что при высоких концентрациях ДЭЭоЛА происходит его цепное окисление с параметром окисления  $k_2/\sqrt{k_0} = 6,1 \cdot 10^{-4}$  (л/моль·с)<sup>1/2</sup>.

Исследование ДЭЭоЛА в реакции инициированного окисления этилбензола методом хемилюминесценции (ХЛ) показало, что до ингибирования процесса окисления амин физически гасит ХЛ.

Рис. 3, библиограф. ссылки 8.

Известно, что реакции алифатических аминов и аминоспиртов с перекисными соединениями представляют собой инициирующую систему для полимеризационных процессов [1—3] и что для стабилизации полимеров используют ингибиторы радикальных реакций—соединения фенольного типа или первичные и вторичные ароматические амины.

Интересно было выяснить, будут ли оказывать ингибирующее действие алифатические амины и аминоспирты? С этой целью на модельных реакциях окисления проверена ингибирующая способность различных аминов. Исследование проведено с применением методов хемилюминесценции и поглощения кислорода на манометрической установке.