

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  $k_2/\sqrt{k_6} = 6,1 \cdot 10^{-4}$  (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.

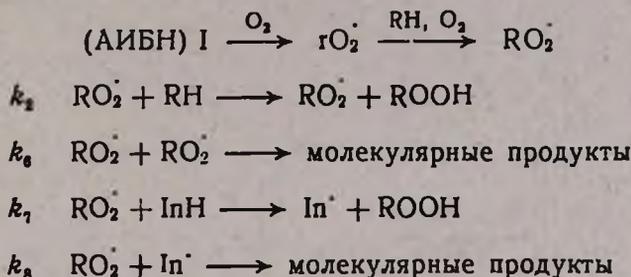
Интересно было выяснить, будут ли оказывать ингибирующее действие алифатические амины и аминоспирты? С этой целью на модельных реакциях окисления проверена ингибирующая способность различных аминов. Исследование проведено с применением методов хемилюминесценции и поглощения кислорода на манометрической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

Методика регистрации ХЛ приведена в работе [4]. Скорость поглощения кислорода измеряли на манометрической установке типа «Варбург».

В качестве модельной реакции осуществлена реакция окисления кумола и этилбензола (ЭБ), инициированная  $\alpha, \alpha'$ -азобисизобутиронитрилом (АИБН) в хлорбензоле (ХБ) при 60°. Для усиления интенсивности ХЛ применяли активатор—9,10-дибромантрацен (ДБА).

### Экспериментальная часть

Иницированное окисление кумола проведено в присутствии различных концентраций ДЭЭоЛА (рис. 1а). Из рисунка видно, что добавки аминспирта уменьшают скорость окисления. Для механизма ингибирующего действия амина при малых его концентрациях примем известную кинетическую схему [5, 6]:



где  $\text{InH} \equiv \text{ДЭЭоЛА}$ .

Из этой схемы при длинных цепях окисления следует, что

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_1} \text{RH} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{k_7 \text{InH}}{\sqrt{W_1} k_8} \right)^2} - \frac{k_7 \text{InH}}{\sqrt{W_1} k_8} \right] \quad (1)$$

где  $W_{\text{O}_2}^0 = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_1} \text{RH}$  — скорость неингибированного окисления углеводорода,  $W_{\text{O}_2}$  — скорость поглощения  $\text{O}_2$  в присутствии амина.

Из уравнения (1) нетрудно получить линейную анаморфозу

$$\frac{W_{\text{O}_2}^0}{W_{\text{O}_2}} - \frac{W_{\text{O}_2}}{W_{\text{O}_2}^0} = 2 \frac{k_7}{\sqrt{W_1} k_8} \text{InH} \quad (2)$$

На рис. 1б экспериментальные данные с ДЭЭоЛА построены в координатах уравнения (2), откуда видно, что линейная анаморфоза очень хорошо выполняется. Из тангенса угла наклона прямой находим  $k_7/\sqrt{k_8} = 0,5 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}^{1/2}$ . Приняв  $k_8 = 4,10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [7], находим  $k_7 = 100 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ .

Если считать, что константы скорости ДЭЭоЛА с перекисными радикалами кумола и ЭБ близки, то по формуле (1) можно оценить эффект ингибирования ДЭЭоЛА окисления ЭБ.

Расчет показывает, что при  $W_1 = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{с}^{-1}$  уменьшение скорости окисления не должно проявляться практически до  $[\text{ДЭЭоЛА}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

Действительно, эксперимент ( $[ЭБ] = 4,8 \text{ М}$ ,  $W_1 = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $60^\circ$ ) показывает, что небольшое снижение скорости поглощения  $O_2$  наблюдается лишь при  $[ДЭЭолА] \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , затем с увеличением  $[ДЭЭолА]$   $W_{O_2}$  проходит через минимум и при  $[ДЭЭолА] > 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  начинает расти. Очевидно, что при этих условиях уже идет совместное окисление ЭБ и ДЭЭолА. С целью проверки окисляемости ДЭЭолА были проведены опыты по иницированному АИБН окислению амина в ХБ. На рис. 2 показана зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации окисляемого амина. Из тангенса угла наклона прямой находим параметр цепного окисления  $k_2/\sqrt{k_3} = 6,1 \cdot 10^4 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}^{1/2}$ . Из отсечения на оси ординат видно, что наблюдается довольно большое нецелое поглощение кислорода, природа которого неизвестна.

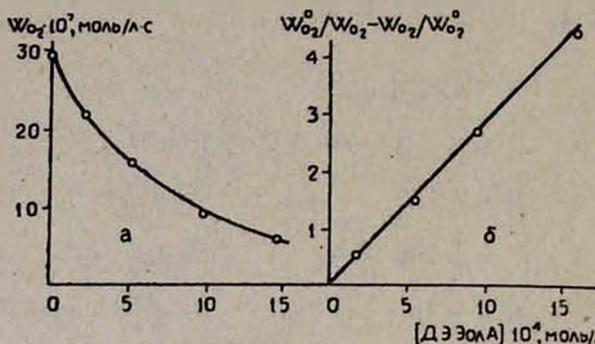


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода (а) при окислении кумола от концентрации ДЭЭолА и ее анаморфоза (б) в координатах уравнения 2.  $[Кумол] = 2,8 \text{ М}$ ,  $W_1 = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ , ХБ,  $60^\circ$ .

Из вышеизложенного материала следует, что аминоксирт (при низких концентрациях, соответствующих обычно применяемым для иницирования) является слабым ингибитором окисления.

При высоких же концентрациях наблюдается цепное окисление аминоксирта.

Механизм ингибирования для третичных аминов неясен. Возможно, взаимодействие амина с перекисными радикалами происходит аналогично реакции аминов с перекисными соединениями. Большие надежды мы возлагали на хемилюминесцентную методику, поскольку она гораздо чувствительнее к изменению концентраций перекисных радикалов в системе, нежели методика измерения скорости поглощения кислорода. Однако параллельные опыты по окислению ЭБ с ДЭЭолА показали, что в диапазоне концентраций амина  $10^{-4} + 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  скорость поглощения  $O_2$  практически не меняется, в то время как интенсивность ХЛ падает в 10 раз.

Известно [8], что третичные амины эффективны в реакциях с электронновозбужденными молекулами. Так, например, они легко восстанавливают триплетные кетоны, т. е. для люминесценции кетонов амины играют роль тушителя. Отсюда следует, что при окислении углеводов интенсивность ХЛ при введении аминов может уменьшаться как за

счет физического тушения эмиттера ХЛ, так и за счет уменьшения скорости диспропорционирования перекисных радикалов углеводорода.

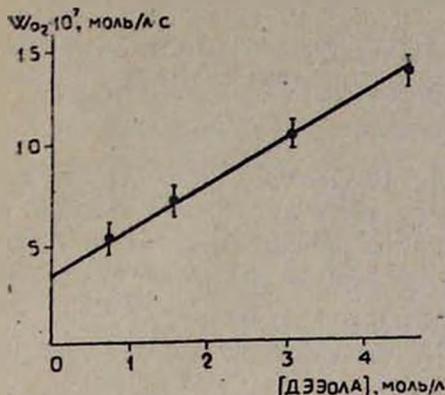


Рис. 2. Окисление ДЭЭОЛА. Скорость поглощения кислорода от концентрации ДЭЭОЛА.  $W_I = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ , ХБ, 60°.

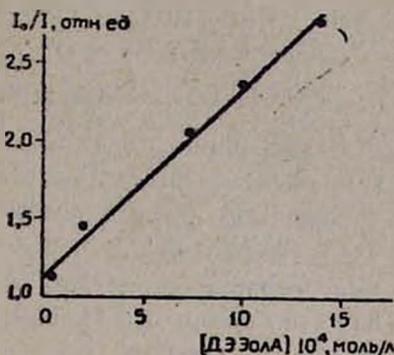


Рис. 3. Зависимость  $I_0/I$  от концентрации ДЭЭОЛА.  $W_I = 5 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ , ЭБ, 60°.

В случае ЭБ уменьшение интенсивности ХЛ наблюдается в условиях отсутствия ингибирующего действия амина, и падение интенсивности при введении амина следует отнести только за счет физического тушения. В этом случае изменение интенсивности ХЛ от концентрации амина должно подчиняться уравнению Штерна-Фольмера.

$$I = \frac{I_0}{1 - k\tau_0 [\text{ДЭЭОЛА}]} \quad (3)$$

или

$$I_0/I = 1 + k\tau_0 [\text{ДЭЭОЛА}] \quad (4)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности ХЛ в отсутствие и в присутствии тушителя,  $k$  — константа скорости тушения,  $\tau_0$  — время жизни эмиттера ХЛ в отсутствие тушителя.

Действительно, как видно из рис. 3, уравнение (4) хорошо выполняется.

Из тангенса угла наклона прямой находим константу тушения

$$k\tau_0 = 1,1 \cdot 10^3 \text{ л/моль}.$$

ԷՔԻԼՔԵՆՁՈՒԻ ԵՎ ԿՈՒՄՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ  
ԴԻԷՔԻԼԷՔԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՀԱԿԱՀԱՐՈՒՑՈՂ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԵՄԻԼՑՈՒՄԻՆԵՍՏԵՆՑԻԱՅԻ  
ԵՎ ԹՔՎԱՄԻ ԿԱՆՄԱՆ ՄԵՔՈՐԵՆԵՐՈՎ

Վ. Ա. ԲԵԼՅԱԿՈՎ, Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիէթիլէթանհրամֆինի հակահարուցող ազդեցութիւնը կոմոլի հարուցված օքսիդացման մոդելային ունակցիայի վրա: Ամինոսպիրտի և կոմիլպերօքսիդային ռադիկալների փոխազդեցութեան արագութեան հաստատունը հավասար է 100 վ/մոլ·վրկ: Որոշված է օքսիդացման ցուցանիշը՝  $k_2/\sqrt{k_1} = 6,1 \cdot 10^4$  վ/մոլ·վրկ<sup>1/2</sup>: դիէթիլէթանհրամֆինի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում:

Քեմիլյումինեսցենցիոն մեթոդով ցույց է տրված, որ էթիլբենզոլի հա-  
րուցված օքսիդացման դեպքում, նախքան պրոցեսի հակահարուցումը, տեղի է  
ունենում քեմիլյումինեսցենցիայի ֆիզիկական մարում ամինոսպիրտով:

## THE INHIBITORY ACTION OF DIETHYLETHANOLAMINE ON THE OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND CUMENE

V. A. BELIAKOV, J. M. NALBANDIAN and N. M. BEILERIAN

The inhibitory action of diethylethanolamine (DEEoLA) has been studied using initiated oxidation of cumene as a model reaction. Simultaneously oxygen absorption and chemiluminescence kinetics have been studied. The interaction rate constant of the amino alcohol and cumene peroxide radicals at 60° was found to be  $100 M^{-1} \cdot sec^{-1}$ . It has been shown that at high DEEoLA concentrations the oxidation is a radical-chain process.

A physical quenching of chemiluminescence by the amino alcohol has been shown to occur prior to the inhibition of the oxidation process in the case of the initiated oxidation of ethylbenzene.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. А. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
2. Ж. А. Погосова, Г. А. Мармарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим., 31, 782 (1978).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, ест. науки, № 2, 40 (1972).
5. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965 г.
6. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2685 (1975).
7. В. А. Беляков, Р. Ф. Васильев, Г. Ф. Федорова, ДАН СССР, 239, 344 (1978).
8. J. P. Blanchi, A. R. Watkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 265.

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

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.87.2131

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ $NaBiCl_4-KBiCl_4$ , $NaBiCl_4-K_2BiCl_6$ , $KBiCl_4-RbBiCl_4$ И $KBiCl_4-Rb_3BiCl_6$

А. К. ТЕБИЕВ

Северо-Осетинский государственный университет  
им. К. Л. Хетагурова, Орджоникидзе

Поступило 12 II 1981

Методами дифференциально-термического, дериватографического, рентгенофазового анализов и электропроводности изучены разрезы в тройных системах  $NaCl-KCl-BiCl_3$  и  $KCl-RbCl-BiCl_3$ . Построены фазовые диаграммы разрезов  $NaBiCl_4-KBiCl_4$ ,  $NaBiCl_4-K_2BiCl_6$ ,  $KBiCl_4-RbBiCl_4$  и  $KBiCl_4-Rb_3BiCl_6$ . Установ-