

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 541.035 : 542,943 : 535 : 379

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ
И АМИНОСПИРТОВ ПРИ ИНИЦИИРОВАННОМ
ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

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

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва

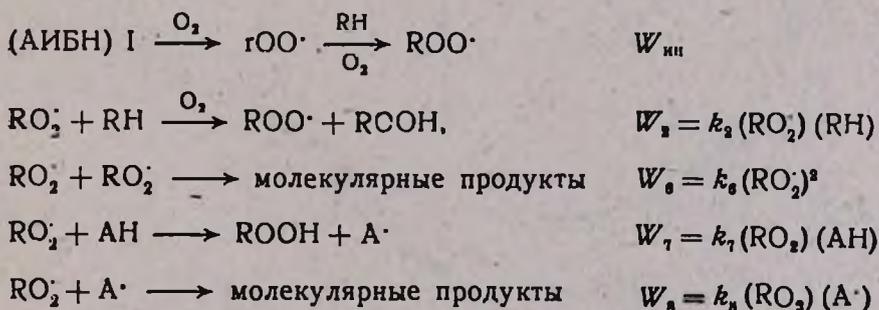
Поступило 1 II 1984

Исследовано инициированное α, α' -азобисизобутиронитрилом окисление кумола при 60°, ингибированное октилморфолином, этилдиэтаноламинном, диметиламиноэтанолом и триэтаноламинном. Определена константа скорости реакции $RO_2 + AH \xrightarrow{k_1} \rightarrow ROOH + A$. для всех изученных аминов (AH). Наибольшая величина ($112 M^{-1} \cdot c^{-1}$) найдена для триэтаноламина.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

В работах [1, 2] было показано, что в присутствии диэтиламиноэтанола и триэтиламина окисление этилбензола и кумола ингибируется. Настоящая работа посвящена установлению количественной связи между строением аминсоединений и их ингибирующей способностью. Исследовано влияние октилморфолина (ОкМ), диметиламиноэтанола (ДМЭоА), этилдиэтаноламина (ЭДЭоА) и триэтаноламина (ТЭоА) на окисление кумола методом определения скорости поглощения кислорода реагирующей системой.

Методика экспериментов подробно описана в [1]. Экспериментальные данные обработаны в допущении следующей кинетической схемы:



где AH — амин, A — аминный радикал.

Полагая цепь длинной, можно принять, что

$$+ \frac{d[N_2]}{dt} \ll - \frac{d[O_2]}{dt}$$

Как видим, в схеме не учтена возможность параллельного окисления AH. Естественно, что в отсутствие амина приведенная схема пре-

вращается в классическую кинетическую схему [3]. Решение такой схемы приводит к общезвестному выражению:

$$W_0 = k_2 \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}}{k_6}} [\text{RH}] \quad (1)$$

В области стационарного течения реакции имеем:

$$d[\text{RO}_2]/dt = 0 \quad \text{и} \quad d[\text{A}\cdot]/dt = 0 \quad (2)$$

На основании вышеприведенной схемы для $[\text{RO}_2]$ получаем:

$$[\text{RO}_2] = \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}}{k_6}} \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{k_7[\text{AH}]}{\sqrt{k_6}W_1} \right)^2} - \frac{k_7[\text{AH}]}{\sqrt{k_6}W_1} \right\} \quad (3)$$

Если суммарная скорость поглощения кислорода выражается уравнением

$$W = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2], \quad (4)$$

то

$$W = W_0 \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{k_7[\text{AH}]}{\sqrt{k_6}W_1} \right)^2} - \frac{k_7[\text{AH}]}{\sqrt{k_6}W_1} \right\} \quad (5)$$

Из (5) легко получается уравнение (6), которое очень удобно для анализа кинетических данных:

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = 2 \frac{k_7[\text{AH}]}{\sqrt{k_6}W_1} \quad (6)$$

Из рис. 1 следует, что (6) в действительности выполняется. В таблице приведены экспериментальные значения k_7 , принимая $k_6 = 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [4].

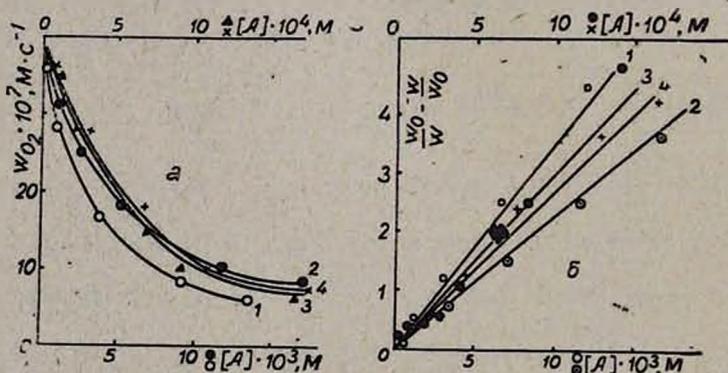


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода: а) — при окислении кумола от концентраций аминов (1) ДМЭола, (2) ОкМ, (3) ТЭола, (4) ЭДЭола и ее анаморфоза (б) в координатах уравнения (8).

$[\text{Кумол}]_0 = 2,8 \text{ M}$, $W_1 = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, $X\text{B}$, 60° .

Из этих данных следует, что введение гидроксилсодержащих радикалов приводит к ослаблению ингибирующего действия амина. Даль-

нейшее увеличение числа оксигрупп также усиливает ингибирующее действие амина. По-видимому, это связано с активностью аминного радикала (A·).

Надо отметить, что имеется корреляция между значениями k_7 и константами тушения хемиллюминесценции изученных нами аминов [1, 2].

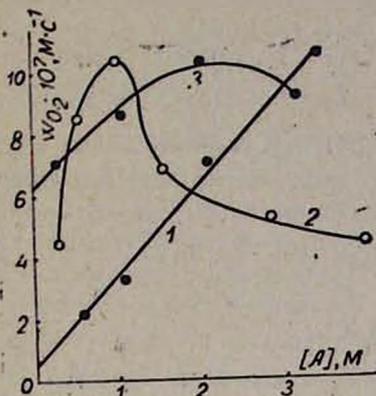


Рис. 2. Окисление аминов. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации аминов: 1 — ЭДЭоЛА, 2 — ДМЭоЛА, 3 — ОкМ. $W_1 = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, ХБ, 60°.

Таблица
Значения k_7 при окислении кумола в присутствии аминсоединений при 60°, $W_{\text{ин}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, [Кумол] = 2,8 моль/л

Амин	k_7 , $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	Литература
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1N(C)C</chem>	8,9	
<chem>(C)N</chem>	135	[2]
<chem>(C)NC(C)O</chem>	100	[2]
<chem>(C)NC(C)O</chem>	12	
<chem>CN(C)C(O)C</chem>	51	
<chem>N(C)C(O)C</chem>	112	

Из рис. 2 следует, что концентрационная зависимость скорости окисления ЭДЭоЛА аналогична той же зависимости для триэтил- и диэтилэтаноламинов [1, 2].

На основании уравнения (5) определено отношение $(k_2/\sqrt{k_6})_{60^\circ}$ для ЭДЭоЛА, равное $6 \cdot 10^{-4} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1/2}$. Для триэтил- и диэтилэтанол-аминов получено значение $6,1 \cdot 10^{-4} (\text{M} \cdot \text{c})^{-1/2}$ [2]. Из-за ограниченной растворимости триэтанол-амина в кумоле и хлорбензоле не удалось изучить концентрационную зависимость скорости в большом концентрационном интервале.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏԻՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿԻՉ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ձ. Մ. ԵԱՐԱՆՅԱՆ, Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Վ. Ա. ԲԵՅԱԿՈՎ

Ուսումնասիրված է օկսիլմորֆոլինի, էթիլդիէթանոլ-, դիմեթիլէթանոլ-, տրիէթանոլամինների արգելակիչ ազդեցությունը կումոլի հարուցված օքսիդացման պեակցիայի վրա: Փորձնականորեն որոշված $k_7/\sqrt{k_6}$ հաբաբերություններից հաշվված է $\text{RO}_2 + \text{AH} \xrightarrow{k_7} \text{ROOH} + \text{A} \cdot$ տարրական պեակցիայի k_2 հաստատունը ուսումնասիրված բոլոր ամինների համար: Ամենամեծ արժեքը ($112 \text{ M}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$) ստացվել է տրիէթանոլամինի համար:

THE INHIBITORY ACTION OF AMINES AND AMINO ALCOHOLS ON THE INITIATED OXIDATION OF CUMENE

J. M. NALBANDIAN, N. M. BEYLERIAN and V. A. BELYAKOV

The inhibitory action of octylmorpholine, ethyldiethanolamine, diethylethanolamine and triethanolamine on the initiated oxidation reaction of cumene has been studied.

Experimentally the ratio $k_7/k_6^{1/2}$ has been determined. Using the value of this ratio and the absolute value of k_6 for cumene the absolute rate constant k_7 for the elementary reaction. $RO_2 + AH \xrightarrow{k_7} ROOH + A\cdot$ has been calculated for all amines under investigation. In the mentioned reaction AH is the amine molecule. Triethanolamine was found to be the most effective inhibitor among all amines considered ($k_7 = 112 M^{-1} \cdot sec^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Беляков, Дж. М. Налбандян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 35, 436 (1982).
2. В. А. Беляков, Дж. М. Налбандян, Н. М. Бейлерян, Нефтехим, 22, 494 (1982).
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 17.
4. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2685.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 406—413 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.266.5

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМ As—Se—Sb И As—S—Sb В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В. Г. ДЖАВАДЯН, К. А. КОСТАНЯН, Р. Т. АВЕТИСЯН
и А. Р. КАНДЕВОСЯН

Поступило 19 IV 1984

Приведены результаты исследования электропроводности халькогенидных стекол систем As—Se—Sb и As—S—Sb в широком интервале температур. Выявлены закономерности изменения структурно-химического состава исследованных стекол в зависимости от содержания сурьмы и халькогена.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Халькогенидные стекла находят все более широкое применение в различных областях современной техники, в частности, в системах регистрации оптической информации [1]. Требования, предъявляемые к халькогенидным стеклам, используемым в системах видеозаписи, связаны главным образом с электрическими характеристиками и высокой