

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНОСПИРТАМИ

Г. С. СИМОНЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Б. М. СОГОМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1987

Зарегистрирована хемилюминесценция (ХЛ) в реакциях пероксид бензоила (ПБ) с третичными аминоспиртами: диэтилэтианоламин (ДЭЭолА), этилдиэтианоламин (ЭДЭолА), триэтианоламин (ТЭолА) и фенилдиэтианоламин (ФДЭолА) в растворе диметилформамида (ДМФ).

Окисление протекает по механизму последовательных реакций; наблюдаются два, следующих друг за другом свечения, находящиеся в одной и той же области спектра (475—500 нм).

Первое свечение обусловлено рекомбинацией первично образующихся пероксидных и аминоспиртовых радикалов; второе—рекомбинацией пероксидных радикалов с аминоспиртовыми радикалами, образующимися из промежуточного снанина и реакцией $A \cdot + AO_2$.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 15.

При изучении кинетики полимеризации акрилонитрила (АН), инициированного системами ПБ + амин (где амин: ФДЭолА, ТЭолА, ЭДЭолА, ДЭЭолА) в присутствии ингибитора, нами [1, 2] было определено значение $K_{ин} = 2FK_{расп}$ (1), где $K_{расп}$ — константа скорости распада инициатора, в данном случае комплекса ПБ·амин, на радикалы, а F —эффективность инициирования. Последняя во многом зависит от внутриклеточных реакций, физико-химических свойств среды, например, вязкости, а также от состава «стенок» клетки.

В данном сообщении приведены кинетические результаты, относящиеся к вышеуказанным реакциям, полученные методом ХЛ.

Экспериментальная часть

Методика очистки реагентов описана в работах [3, 4], а регистрации ХЛ—в работе [5]. Реакция начиналась, когда раствор ПБ вводился через специальный отросток в сосуд с раствором аминна с добавками или без них; раствор непрерывно барботировался газом (кислород, воздух, гелий), который подавался через тонкостенный капилляр. Реакция проводилась в диметилформамиде при комнатной температуре (303 К).

Полученные результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, интенсивность ХЛ максимальна при $t = 0$, затем уменьшается и снова возрастает, что характерно для последовательных реакций [6—8].

Применение светофильтров, пропускающих диапазон волн 350—600 нм, показало, что оба свечения находятся в одной и той же обла-

Известно, что при автоокислении углеводородов важную роль играет акт



что сопровождается свечением с $\lambda = 240$ н.м. В нашем случае $\lambda = 475-500$ н.м, поэтому в (2) не учтен акт $AO_2 + AO_2$ (наличие радикала типа $AOO\cdot$ показано в работах [11-13]), взамен обсуждается акт (2, г).

Согласно нашим экспериментальным данным, $v_1 = v_2 = v_3 \equiv v$. Это можно объяснить тем, что в актах (2, б, г, д, ж) образуется одна и та же связь:



Сравнение светосумм, полученных в отсутствие O_2 при различных отношениях $[PB]_0/[Aмин]_0$, приводит к выводу, что $W = K[PB] \cdot [Aмин]$ (4) (табл. 1).

Таблица 1

Реагенты	$[PB]/[Aмин]$	ΣJ
ТЭола + ПБ	20:1	0,10
	1:20	0,12
ЭДЭола + ПБ	20:1	0,022
	1:20	0,024
ДЭЭола + ПБ	20:1	0,014
	1:20	0,015

Согласно литературным данным, енамин легко гидролизуется с образованием вторичного амина и альдегида [6-8]. По этой причине нами изучалось влияние воды на кинетику процесса.

Из рис. 3 следует, что на воздухе вода существенно влияет на интенсивность второго свечения. При $[H_2O]_0 \geq 5$ М второе свечение вообще подавляется. Когда в системе отсутствует O_2 , вода практически не влияет на интенсивность ХЛ.

В работе [2] нами было показано, что аминспиртовые радикалы гидратируются: $A\cdot + nH_2O \rightleftharpoons [A(H_2O)_n]$ (6), благодаря чему свободная валентность гидролизуется, затрудняется акт (2, в), тормозится образование енамина по акту (2, д) и уменьшается интенсивность второго свечения.

Изучение влияния АН на кинетику ХЛ показывает, что при его наличии укорачивается время достижения максимума второго свечения, в особенности в присутствии O_2 . Это указывает на то, что нельзя пренебречь актом (2, б) (рис. 4). Из этого же рисунка видно, что АН увеличивает скорость той реакции, которая ответственна за второе свечение и очень чувствительна к O_2 . При обсуждении этих данных следует учесть, что между ПБ и АН образуется КПЗ

[14]. Таким образом, радикалообразование в принципе может протекать в тройном комплексе ПБ·АН·Амин.

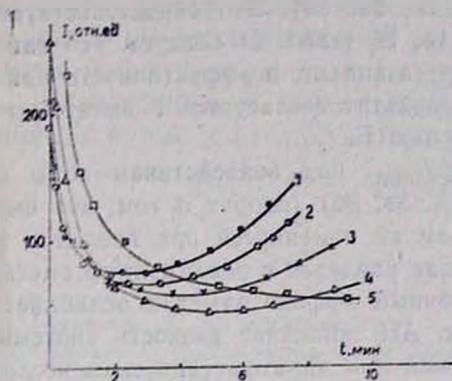


Рис. 3 Кинетические кривые ХЛ реакции ТЭоЛА с ПБ в отсутствие H_2O (1) и в присутствии: $[H_2O]_0 = 0,7$ М (2); 1,75 М (3); 3,5 М (4); 5,2 М (5). $[ПБ]_0 = [ТЭоЛА]_0 = 0,075$ М, $T = 303$ К.

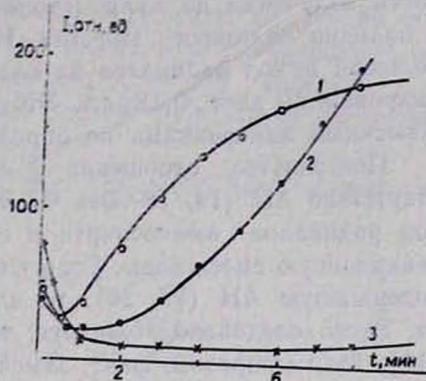


Рис. 4. Кинетические кривые ХЛ реакции ДЭЭоЛА с ПБ в ДМФ в присутствии (1) и в отсутствие АН (2) в воздухе и в присутствии АН в атмосфере гелия (3). $[ПБ]_0 = [ДЭЭоЛА]_0 = 0,075$ М, $T = 303$ К.

При полимеризации АН замечено, что введение в систему воды увеличивает общую скорость процесса за счет возрастания эффективности иницирования [2]. Этот вывод может быть проверен методом ХЛ путем сравнения убыли светосумм под воздействием акцептора аминспиртовых радикалов в присутствии и в отсутствие воды.

В качестве акцептора использован стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил ($RNO\cdot$). Величины спада светосумм ХЛ под воздействием $RNO\cdot$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Амин	$\Sigma J_0 / \Sigma J_{RNO}$					
	[АН]=0		[АН]=2,3 М		[АН]=0	
	1		2		3	
	а	б	а	б	а	б
	$[H_2O]=0$	$[H_2O] \neq 0$	$[H_2O]=0$	$[H_2O] \neq 0$	$[H_2O]=0$	$[H_2O] \neq 0$
ТЭоЛА	—	—	1,1	2,0	1,2	1,1
ЭДЭоЛА	1,5	1,5	2,8	10,9	1,8	1,8
ДЭЭоЛА	1,4	1,4	4,1	11,5	1,6	1,5
ФДЭоЛА	1,9	3,2	—	—	—	—
	гелий				воздух	

Достоинно внимания то, что введение RNO в реакционную смесь ни в одной из приведенных в табл. 2 систем не уменьшает интенсивность излучения до нуля (столбцы 1а, 2а, 3а). Это свидетельствует о наличии клеточного эффекта. Из 1а, 1б (табл. 2) следует, что наибольший выход радикалов из клетки (а значит, и эффективность иницирования) дает ФДЭо.А. Этот результат согласуется с dilatометрическими измерениями по определению F.

Постоянство отношения $\sum J_0 / \sum J_{\text{ORNO}}$ под воздействием воды в отсутствие АН (1а, 1б—без ФДЭо.А, 3а, 3б) говорит о том, что выход радикалов аминспирта в объем не изменяется при введении в реакционную смесь воды. Если же вода вводится в реакционную смесь, содержащую АН (2а, 2б), то клеточный эффект заметно ослабляется. Этого следовало ожидать, т. к. АН понижает вязкость системы [15]. Таким образом, факт, замеченный при dilatометрическом исследовании, подтверждается методом ХЛ.

Таким образом, механизм окисления третичных аминспиртов в принципе не отличается от механизма окисления третичных аминов: процесс радикальный и протекает стадийно, сопровождаясь на некоторых стадиях свечением. Среда существенным образом влияет на ход процесса. Причиной второго свечения в присутствии кислорода является рекомбинация двух радикалов, один из которых AC_2^{\cdot} .

ՔԵՄԻԼՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱ ԲԵՆԶՈԻԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԵՐՐՈՐԴԱՑԻՆ ԱՄԻՆՍՊԻՐՏԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ

Դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում գրանցված է բնախլումինեսցենցիա բենզոիլ պերօքսիդ-երրորդային ամինոսպիրտեր՝ դիէթիլ-, էթիլդի-, արի- և ֆենիլդիէթանոլամինների ռեակցիաներում: Օքսիդացումը զննում է հաջորդական ռեակցիաների մեխանիզմով՝ նկատվում է երկու իրար հաջորդող լուսարձակում, որոնք գտնվում են սպեկտրի նույն մարզում (475—500 նմ):

Առաջին լուսարձակումը պայմանավորված է առաջնային պերօքսիդային և ամինասպիրտային ռադիկալների ռեկոմբինացիայով, երկրորդը՝ պերօքսիդային և ենամինից ու $\text{UO}_2 + \text{U}^{\cdot}$ ռեակցիայով առաջացած միջանկյալ ամինասպիրտային ռադիկալների ռեկոմբինացիայով:

Ջրի ավելացումը ճնշում է երկրորդ լուսարձակումը, բանի որ արգելակում է երկրորդ լուսարձակման համար պատասխանատու ենամինի և UO_2 -ի առաջացումը:

Նկատվել է բջջային էֆեկտ, որը թուլանում է ջրով և ակրիլոնիտրիլով:

CHEMILUMINESCENCE IN THE REACTIONS OF BENZOYL PEROXIDE WITH TERTIARY AMINOALCOHOLS

G. S. SIMONIAN, J. M. NALBANDIAN and B. M. SOGHOMONIAN

Chemiluminescence in the reactions of benzoyl peroxide with tertiary aminoalcohols, diethanolamine, ethyldiethanolamine, triethanolamine, phenyldiethanolamine in DMFA solution has been observed.

The oxidation reaction proceeds by mechanism of successive reactions: two alternate luminescences are present in the same spectral region (475—500 nm). The first one is due to the recombination reaction of initially generated peroxide and aminoalcohol radicals. The second one is due to the recombination of peroxide radicals with aminoalcohol radicals derived from intermediate enamine and $A \cdot + AO_2$ reaction.

The addition of water inhibits the second fluorescence by hindering the formation of AO_2 and enamine.

The reducing by water and acrylonitrile cell effect has been noticed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Согомоян Б. М., Симонян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 3.
2. Симонян Г. С., Согомоян Б. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
3. Согомоян Б. М., Симонян Г. С. — Межвуз. сб. науч. трудов, Химия и хим. технология, ЕГУ, 1985, вып. 3, с. 26.
4. Погосян Ж. А. — Влияние аминоспиртов на кинетику полимеризации метилметакрилата в массе и на молекулярные характеристики полиметилметакрилата. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1986.
5. Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 2, с. 40.
6. Налбиндян Дж. М. — Хемилюминесценция в реакциях перекисей с ароматическими аминами. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М., 1975.
7. Акопян С. А. — Изучение кинетики окисления аминов перекисью бензола в бензоле методом хемилюминесценции. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1971.
8. Чалтыкян Р. О. — Изучение механизма распада дициклогексилпероксидикарбоната и перекисей полистирола и полихлоропрена под действием аминов. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1972.
9. Walling C., Inductor N. — JACS, 1953, v. 80, p. 5814.
10. Акопян Р. М. — Изучение кинетики и механизма радикалообразования при окислении триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламинов персульфатом калия в водных растворах. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1979.
11. Самвелян А. Л. — Изучение кинетики реакций распада персульфата калия в водных растворах триэтанолamina и спиртов. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1967.
12. Бейлерян Н. М., Меликсетян Р. П., Чалтыкян О. А. — АН АрмССР, 1972, т. 54, с. 224.
13. Tsubotaira H., Yaghtshita T., Toi H. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3051.
14. Русакова К. А., Маргаритова М. Ф. — ВМС, 1967, Б 9, № 7, с. 515.
15. Согомоян Б. М., Симонян Г. С. — Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 2 (156), с. 91.