4. *Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агоян В. З., Смирнов В. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 244.
5. Теория и практика жидкофазного окисления/под ред. Н. М. Эмануэля. М., Наука 1974, с. 86.
6. *Григорян Г. С., Товмасян В. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.*—Тезисы докладов Всесоюзной конференции по молекулярным перегруппировкам, Изд. АН АрмССР. Ереван, 1985, с. 36.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 151—155 (1990 г.)

УДК 547.128+546.55

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В АМИДАХ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Е. Я. ВАРТАНЯН, Б. А. ОДАБАШЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1988

Методом газожидкостной хроматографии изучена реакция разложения гидропероксида кумола в присутствии аминосоединений в амидах. Установлено, что в присутствии моноэтаноламина при равных концентрациях реагентов можно следить за кинетикой каталитического разложения ГПК и накопления конечного продукта—диметилфенилкарбинола. В случае других использованных аминосоединений имеется возможность количественного определения конечных продуктов, а также открывается перспектива для разработки хроматографического метода анализа гидропероксидов в растворах, в частности, в амидах.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 4.

Применение метода газожидкостной хроматографии перспективно для исследования кинетики разложения органических перекисных соединений. Ранее [1, 2] были изучены некоторые аспекты и возможности исследования разложения ГПК газохроматографическим методом.

Целью настоящей работы является исследование кинетики разложения ГПК в амидах в присутствии аминосоединений газохроматографическим методом.

Исследования проводились на приборе «Хром-4» со стеклянной колонкой 1500×4 *мм*, заполненной 5% SE-30 на хроматоне, расход гелия—газа-носителя 60 *мл/мин*, расход водорода в пламенно-ионизационном детекторе 45 *мл/мин*, расход воздуха 450 *мл/мин*, температуры колонки и дозатора соответственно 70 и 80°. Согласно известному методу [3], введение пробы производилось непосредственно в колонку, где не происходит разложения гидропероксида кумола (ГПК) под воздействием металла дозатора [1], и ГПК, практически не разлагаясь, выходит из колонки.

В качестве модельных реакций были взяты изученные нами ранее [4] реакции каталитического распада ГПК в диметилформамиде (ДМФ) в присутствии моно- и триэтаноламина (МЭолА, ТЭолА), а также пиперидина (ППД) и триэтиламина (ТЭА). Амины осложняют

количественное определение ГПК, поэтому весьма важен подбор условий, при которых становится возможным хроматографическое наблюдение за ходом реакции. В литературе отсутствуют данные по хроматографическому определению ГП в присутствии аминосоединений. Для сравнения параллельно проводился и йодометрический анализ ГПК.

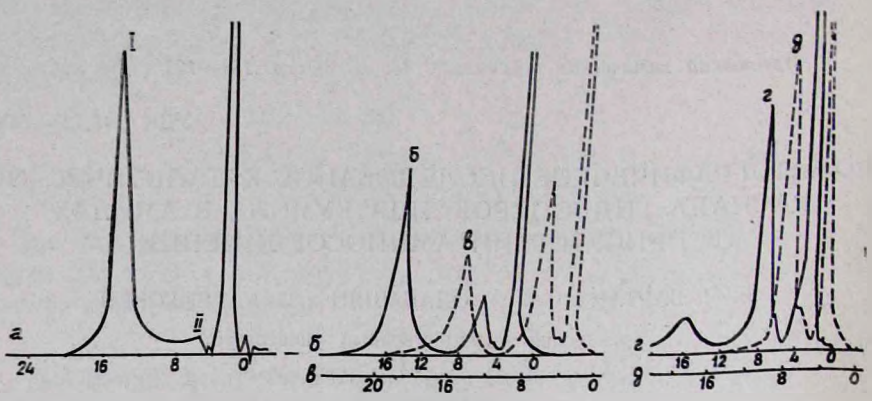

Рис. 1. $[ГПК]_0 = [МЭолА]_0 = 0{,}1$ *моль/л*, $t = 80°$: I — ГПК, II — ДФК. а — хроматограмма раствора ГПК в ДМФ; б, в, г, д — хроматограммы проб реакционной смеси (реакция ГПК + МЭолА в ДМФ) в разные промежутки времени, *мин*: б — 10, в — 40, г — 70, д — 100 от начала реакции. Условия хроматографирования: проба — 1 *мкл*; $0{,}85 K_p A$, 1 : 500 × 1; 16.

Данные по хроматографическому исследованию реакции ГПК+ +МЭола в ДМФ приведены на рис. 1, откуда видно, что в указанных условиях, в частности, при равных концентрациях реагентов, за ходом данной реакции можно следить хроматографически. С помощью полученных хроматограмм составлены кинетические кривые расхода ГПК и накопления диметилфенилкарбинола (ДФК) (рис. 2). В случае значительного избытка МЭолА такое наблюдение вести невозможно, т. к. разложение ГПК в колонке начинает быстро увеличиваться, и имеются расхождения в результатах хроматографического и йодометрического анализов.

Была изучена также реакция между ГПК и ТЭА в тех же условиях, что и в случае МЭолА. В течение определенного времени ГПК практически не разлагается (по данным йодометрии), а в хроматографе наблюдается разложение на 23%, причем процент превращения не изменяется, если соотношение концентраций амин—гидропероксид постоянно.

При изучении кинетики разложения ГПК в присутствии ТЭолА наблюдаются большие расхождения в показаниях хроматографического и йодометрического анализов (табл. 1).

В случае повторного введения пробы в хроматограф, а также в случае избытка амина наблюдается полное 100% превращение ГПК в ДФК.

Полученные результаты говорят о том, что при наличии определенной концентрации ТЭолА ($T_{кип.\ ТЭолА} = 277°$) в колонке хромато-

графа мы не можем следить за убылью гидропероксида, т. к. из-за высокой температуры кипения ТЭолА последний не уносится полностью из колонки вместе с растворителем, что приводит к быстрому разложению ГПК.

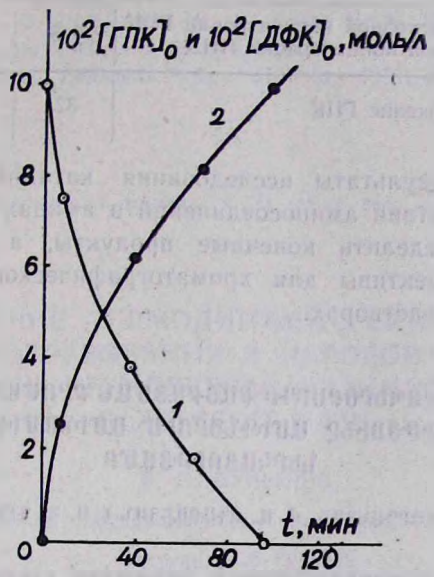

Рис. 2. Кривые расхода ГПК (1) и накопления ДФК (2) (рассчитаны по хроматографическим данным). $[ГПК]_0 = [МЭолА]_0 = 0{,}1$ *моль/л*, $t = 80°$.

При хроматографическом исследовании реакции между ГПК и ППД было замечено, что когда в колонку хроматографа вводятся исходные пробы, в которых ГПК и ППД взяты в различных соотношениях, то при $[ППД]_0/[ГПК]_0 = 0{,}5 \div 2$ превращение ГПК составляет 32%, а при $[ППД]_0/[ГПК] > 2$ процент превращения увеличивается.

Таблица 1

Йодометрическое и хроматографическое определение расхода ГПК в реакции ГПК + ТЭолА в ДМФ $[ГПК]_0 = 0{,}05$ *м/л*, $[ТЭолА]_0 = 0{,}1$ *м/л*, $t = 80°$

t, *мин*	$(P - x)$, *моль/л* йодометр.	$[ГПК]_0$, % йодометр.	$[ГПК]_0$, % хроматогр.
0	0,054	100	44
30	0,047	87	13
90	0,039	72	0
150	0,034	62	0
210	0,028	51	0
270	0,022	40	0

Таким образом, для хроматографического исследования кинетики разложения ГПК в амидах в присутствии аминосоединений нужно вводить пробу непосредственно в колонку хроматографа и учитывать

характеристики используемых аминосоединений и специфику разложения ГП в хроматографе в их присутствии.

Таблица 2

Зависимость превращения ГПК от соотношения $[ППД]_0/[ГПК]_0$

Отношение исходной концентрации ГПК к исходной концентрации ППД	0,5	2	3
% превращения ГПК	32	32	43

Полученные результаты исследования каталитического разложения ГПК в присутствии аминосоединений в амидах дают возможность количественно определить конечные продукты, а также открывают практические перспективы для хроматографического метода анализа гидропероксидов в растворах.

ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻԴՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆԱՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Յա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Գազ-հեղուկ քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված են կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման ռեակցիաները ամիդներում ամինամիացություններ ների ներկայությամբ։ Հաստատված է, որ մոնոէթանոլի ներկայությամբ՝ ռեագենտների ելային հավասար կոնցենտրացիաների դեպքում կարելի է հետևել հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման և վերջանյութի՝ դիմեթիլֆենիլկարբինոլի կուտակման կինետիկային։ Այլ ամինամիացությունների օգտագործման դեպքում հնարավոր է քանակապես որոշել վերջանյութերը, բացի դրանից նաև գործնական հեռանկարներ են բացվում լուծույթներում, մասնավորապես՝ ամիդներում անալիզի քրոմատոգրաֆիական եղանակ մշակելու համար։

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AMIDES MEDIA IN THE PRESENCE OF AMINES

E. Ya. VARDANIAN, B. A. ODABASHIAN and S. K. GRIGORIAN

Chromatographic study of the catalytic decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) in amides media in the presence of amines has been carried out. It has been shown that in the presence of monoethanolamine provided reagents equal contents the kinetics of the catalytic decomposition of CHP and concurrent accumulation of the reaction product—dimethylphenyl alcohol can be studied. Other amines use opens the possibility of quantitative determination of the resulting products as well as the advantage for elaboration of hydroperoxides chromatographic analysis in some solutions, particularly, in amides media.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабашян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 741.
2. *С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабашян*—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 79.
3. *Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушукова, И. И. Чуев, М. К. Щенникова, Г. Г. Кураевская* — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 6, с. 862.
4. *С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 639.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 155—160 (1990 г.)

УДК 541.12:536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ СИСТЕМ СО СЛАБЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Б. П. БУРЫЛЕВ

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступило 20 IV 1988

Разработан метод, позволяющий определять термодинамические свойства комплексного соединения: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования, а также температурную зависимость константы равновесия химической реакции. Для определения концентрации пяти молекулярных форм совместно решаются пять независимых уравнений.

В работе рассмотрен упрощенный вариант модельного жидкого раствора, подчиняющегося закону Рауля. В качестве примера подобной системы может служить система NaCl—KCl при высоких температурах (более 1200 К). Экспериментальные данные о давлении насыщенного пара описаны уравнением $\lg P = -A/T + B(Па)$. Значения констант димеризации взяты из литературных данных. Расчеты константы комплексообразования при разных температурах позволяют установить термодинамические величины ΔH_T^0, ΔS_T^0, ΔG_T^0.

Табл. 2, библ. ссылок 9.

Сложность экспериментального исследования термодинамических свойств комплексных соединений в паровой фазе вызывает необходимость создания корректных методов расчета состава паровой фазы при разных температурах. Масс-спектрометрический метод исследования для бинарной галогенидной системы MCl—MeCl позволяет установить следующие формы: мономеры MCl и MeCl, димеры M_2Cl_2 и Me_2Cl_2 [1] и комплексное соединение $MMeCl_2$ [2].

Для расчета состава паровой фазы нами разработан метод [3], позволяющий определить термодинамические свойства соединения $MMeCl_2$: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и температурную зависимость константы равновесия химической реакции:

$$MCl + MeCl = MMeCl_2,$$