

Химия

УДК 547.128 + 546.55

С. К. ГРИГОРЯН, К. Р. ГРИГОРЯН

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА
ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ
ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ГЛИЦИНАТА НИКЕЛЯ В ВОДЕ

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса глицината никеля Ni(II) в водной среде в интервале 50—80°C. Показано, что разложение ГПК на конечные продукты—фенилизопропанол и кислород протекает каталитически по нерадикальному и радикально-цепному механизмам. Глицин как реагент не расходуется в ходе реакции и образует с Ni²⁺ комплексный катализатор состава 1:1 при распаде ГПК. Скорость реакции выражается кинетическим уравнением.

$W_0 = -d[\text{ROOH}]/dt = k_{\text{кат}}[\text{Ni}^{2+}]_0 [1 \text{ ли}]_0 [\text{ROOH}]_0 = k_{\text{эфф}}[\text{ROOH}]_0$.
Температурная зависимость $k_{\text{эфф}}$ (на воздухе и в инертной атмосфере) выражается следующими уравнениями:

$$k_{\text{эфф}} = (5,36 \pm 0,03) 10^{15} \exp E(96000 \pm 500)/RT \text{ мин}^{-1} \text{ (на воздухе).}$$

$$k_{\text{эфф}} = (4,07 \pm 0,03) 10^{11} \exp E(67000 \pm 500)/RT \text{ мин}^{-1} \text{ (атмосф. N}_2\text{).}$$

Показано, что глицин и его хелатный комплекс проявляют хорошие антиоксидантные свойства при термо- и фотоокислении полихлоропрена (ПХП) и могут служить как термостабилизаторы для ПХП.

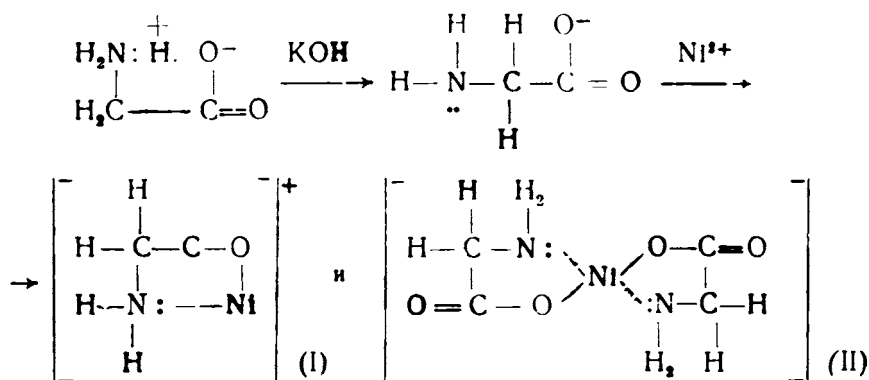
Исследование распада гидропероксидов (ГП) в присутствии аминокислот (АК) и ионов металлов (II) в водных средах представляет как теоретический, так и практический интерес. Указанные системы являются модельными, они аналогичны биоферментам, составной частью которых являются α-аминокислоты, ионы металлов и ГП; в живом организме многие процессы протекают при участии последних. Кроме того, некоторые хелаты аминокислот с Me(II), в частности с Cu(II), Co(II) можно применять в качестве катализаторов распада ГП с целью получения молекулярного кислорода в закрытых системах, в качестве стабилизаторов карбоцепных полимеров, а также как инициаторы при полимеризации водорастворимых мономеров (акриламид) [1].

Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада ГПК под влиянием хелатных комплексов некоторых аминокислот (аланин, глицин, лизин и др.) с куприоном [2].

С целью обобщения результатов о влиянии ионов металлов на распад ГП последний изучен нами в присутствии хелатного комплекса глицината никеля в интервале температур 50—80°C. Исследованы также антиоксидантные свойства глицина и его хелатного комплекса с Ni²⁺.

Экспериментальная часть. Очистка веществ и методика проведения опытов описаны в [3]. ПХ был получен эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 40°C [4]. Термо- и фотоокисление ПХ в присутствии хелатного комплекса глицината никеля изучено методом ИК-спектроскопии. Спектры сняты на приборе UR-20. Образцы выдерживали в сушильном шкафу при 100°C. Для сравнения использовали нестабилизированный образец полимера. За окислением ПХ следили по накоплению карбонильных групп в области 1720 см⁻¹.

Результаты и обсуждение. Нами показано, что глицин и Ni²⁺ как в отдельности, так и при совместном присутствии практически не влияют на распад ГП. Такие же результаты получены авторами работ [1—2] для Cu²⁺ и Co²⁺. Щелочь разрушает аминокислотные внутримолекулярные соли—комплексы с образованием аминокислотных ионов, способных образовывать с M(II) как простые соли, так и комплексные соединения через свободную электронную пару атома азота. Эти реакции можно представить в виде схемы:



Экспериментальные данные показывают, что комплекс (I) проявляет каталитическое действие на распад гидропероксида кумола, причем как в ходе реакции, так и в конце ее ион никеля и глицин не расходуются и не превращаются в какие-либо продукты. Нужно отметить, что в одних и тех же условиях после полного расхода гидропероксида при многократном добавлении новых порций ГП в реакционную систему происходит его непрерывное разложение (рис. 1). Выяснилось, что, во-первых, продукты реакции не влияют на скорость распада гидропероксида, во-вторых, оставшийся в растворе после полного распада ГП глицинат никеля как комплексный катализатор сохраняет свои каталитические свойства и, в-третьих, скорость распада ГП во всех случаях не меняется. Замедляющее влияние кислорода воздуха, акриламида (АА) (рис. 2) на скорость реакции показывают, что наряду с радикально-цепным распадом параллельно происходит также нерадикальный распад ГПК, о чем свидетельствует отсутствие полного ингибирования процесса в присутствии указанных добавок при проведении реакции как на воздухе, так и в атмосфере азота.

Скорость каталитического распада ГПК выражается кинетическим уравнением

$$W_0 = k_{\text{кат}} [\text{Ni}^{2+}]_0 [\text{Гли}]_0 [\text{ROOH}]_0 = k_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0,$$

где

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{кат}} [\text{Ni}^{2+}]_0 [\text{Гли}]_0.$$

По данным температурной зависимости распада ГПК на воздухе и в атмосфере инертного газа (азота) под действием комплекса (I) рассчитаны константы скорости реакции и ее температурная зависимость,

удовлетворяющие уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$k_{\text{возд}} = (5,36 \pm 0,03) 10^{15} \exp[-(96000 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{\text{Н}_2} = (4,07 \pm 0,03) 10^{11} \exp[-(67000 \pm 500)/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

Кинетическое исследование системы ГПК + Гл + Ni²⁺ показало, что хелатный комплекс Гл + Ni²⁺ аналогично комплексам аминокислота + M²⁺ вызывает многократный каталитический распад ГП, т. е. они

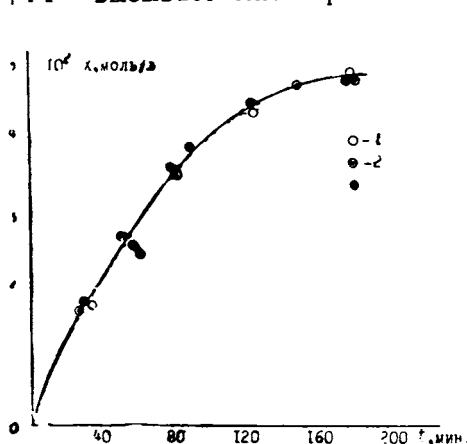


Рис. 1. Влияние продуктов реакции на скорость распада ГПК и иллюстрация многократного каталитического действия хелатного комплекса глицината никеля при 70°C в воде. [ГПК]₀ = 0,05 моль/л, [Гли]₀ = [KOH]₀ = 0,2 моль/л, [NiSO₄]₀ = 10⁻³ моль/л; 1—исходная реакция, 2— в продукте первой реакции, 3— в продукте второй реакции.

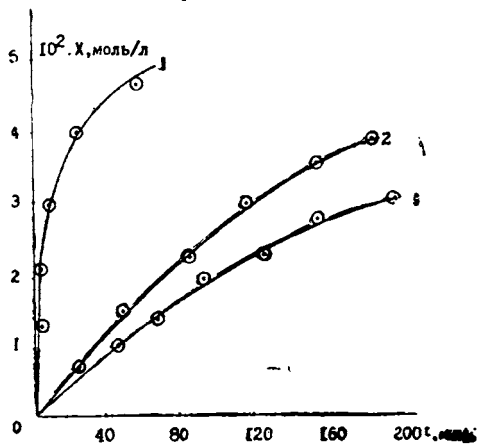


Рис. 2. Сравнительный расход ГПК в атмосфере азота (кр. 1) и на воздухе (кр. 2) при 80°C и влияние акриламида (кр. 3). [ГПК]₀ = 0,05 моль/л, [Гли]₀ = [KOH]₀ = 0,2 моль/л, [NiSO₄]₀ = 10⁻³ моль/л, [AA]₀ = 0,2 моль/л.

являются гомогенными, безрасходными катализаторами. Эти результаты привели к выводу о их практическом применении в качестве катализаторов для распада гидропероксидов, получившихся в полимерах (в частности, в полихлоропрене) при их термо- или фотоокислении как нежелательных и вредных промежуточных продуктов, присутствие и радикальных распад которых приводит к старению полимеров.

Нами впервые изучено термо- и фотоокисление каучука «Наирит КР» в присутствии глицина [5] и его хелатного комплекса с ионами металлов, играющих роль антиоксиданта. Из кинетических кривых накопления карбонильной группы в молекуле полихлоропрена (ПХП), подвергнутого термоокислению в присутствии глицината никеля, рассчитаны периоды индукции (τ) окисления ПХП. На рис. 3 приведена

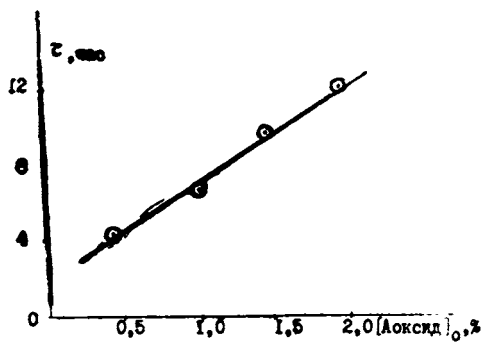


Рис. 3. Зависимость периодов индукций термоокисления ПХП от концентрации антиоксиданта — глицината никеля.

зависимость периодов индукции термоокисления ПХП от концентраций антиоксиданта—глицината никеля. Последний подавался в готовый полимер в количестве 0,5 до 2,0 весовых процентов. Периоды индукции ПХП составляют от 4,5 до 12 часов, в то время как период индукции нестабилизированного образца—2 часа. Константа стабилизации

$$\left(k_{ст} = \frac{\tau_{стаб}}{\tau_{нестаб}} \right)$$

соответственно с увеличением концентрации глицината никеля от 0,5 до 2,0% увеличивается с 2,3 до в 6 раз. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что глицин и его хелатные соединения проявляют антиоксидантные свойства. Их можно рекомендовать в качестве термостабилизаторов для полихлоропреновых клеевых латексов марки «Наирит-КР».

Кафедра физической химии

Поступила 1.11.1988

ЛИТЕРАТУРА

1. Чшмаритян Дж. I., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Изучение кинетики полимеризации акриламида в водных растворах, иницированной системой гидропероксид кумола+хелат аминокетата меди.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356—359.
2. Григорян С. К., Чшмаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. Кинетика распада гидропероксида кумола под действием хелатного комплекса глицината меди в водных растворах.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429—436.
3. Григорян С. К., Варданян Е. Я., Мелконян Л. Г. Исследование кинетики каталитического распада гидроперекиси кумола под влиянием ацетата меди в диметилформамиде.—Уч. зап. ЕГУ, 1973, № 3, с. 70—78.
4. Синтетический каучук (под ред. Гармонова И. В.). Л., 1976, с. 752.
5. Мелик-Оганджянян Л. Г., Григорян С. К. Исследование термоокисления полихлоропрена в присутствии аминсоединений.—Химия и химич. технология: Межвуз. сб. ЕГУ, 1987, № 4, с. 199—204.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է կումոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿԶՊ) քայքայման կինետիկան նիկելի գլիցինատի ազդեցությամբ ջրային միջավայրում 50—80°C ջերմաստիճանային միջակայքում օդում և ազոտի մթնոլորտում: Ցույց է տրված, որ ԿԶՊ քայքայումը վերջնանյութերի՝ ֆենիլիզոպրոպանոլի և թթվածնի, կատարվում է կատալիտիկորեն ռադիկալային և ոչ ռադիկալային մեխանիզմներով: Ռեակցիայի ընթացքում գլիցինը որպես ռեագենտ չի ծախսվում և չի օքսիդանում և Ni²⁺ հետ առաջացնում է հիդրոպերօքսիդը քայքայող 1:1 բաղադրության կոմպլեքսային կատալիզատոր:

Լեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ կինետիկական հավասարումով.

$$W = k_{4...} [Ni^{2+}]_0 [ԳԼ]_0 [ԿԶՊ]_0 = k [ԿԶՊ]_0, \text{ որտեղ}$$

$$k = (5,36 \pm 0,03) 10^{15} \exp [-(96000 \pm 500)/RT] \text{րոպե}^{-1} \text{ (օդում) և}$$

$$k = (4,07 \pm 0,03) 10^{11} \exp [-(67000 \pm 500)/RT] \text{րոպե}^{-1} \text{ (ազոտի միջավայրում):}$$

Ցույց է տրված, որ գլիցինը և նրա խելատային կոմպլեքսը ցուցաբերում են լավ անտիօքսիդանտային հատկություններ և կարող են ծառայել որպես ջերմա- և ֆոտոկայունացուցիչներ պոլիբլորոպրենի համար:

SUMMARY

The decomposition reaction of cumene hydroperoxide (CHP) in the presence of nickel glycinate has been studied in aqueous solutions in temperature range 50—80°C in air and in N₂ medium.

It has been shown that the decomposition of CHP occurs catalitically by a radical-chain mechanism. The nickel glycinate does not consume. The over-all rate law is:

$$W = k_{\text{cat}}[\text{Ni}^{2+}]_0[\text{Gly}]_0[\text{CHP}]_0 = K[\text{CHP}] \quad \text{where}$$

$$k = (5,36 \pm 0,03) 10^{15} \exp[-(96000 \pm 500)/RT] \text{min}^{-1} \quad (\text{in air})$$

$$k = (4,07 \pm 0,03) 10^{11} \exp[-(67000 \pm 500)/RT] \text{min}^{-1} \quad (\text{in N}_2 \text{ medium})$$

$$(E_{\text{act}} \text{ in J/mole})$$

It has been found that glycine and its nickel chelate complex have good antioxidante properties and can be used as a thermo- and photostabilizers for polychloroprene.