

УДК 538.27+541.123.52+547.128+546.55

**РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С АМИНАМИ И  
АМИНОСПИРТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

*Григорян С. К.*

Рассмотрены межмолекулярные взаимодействия в системах гидропероксиды — амины, гидропероксиды — амины —  $M^{2+}$  в водных средах. Показано образование бинарных комплексов между компонентами системы; при распаде гидропероксидов наибольшую активность проявляют аминные комплексы металлов —  $(MA)^{2+}$ . На основании полученных данных выведены основные кинетические закономерности реакций распада гидропероксидов с аминами в водной среде в присутствии и отсутствие ионов металлов, предложены механизмы реакций.

Библиография — 57 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	936
II. О межмолекулярных взаимодействиях в системах гидропероксид — амин и гидропероксид — амин — $M^{2+}$ в водных средах . . . . .	937
III. Кинетические закономерности реакций гидропероксидов с аминами и аминоспиртами в отсутствие и в присутствии $M^{2+}$ . . . . .	940
IV. Механизм реакций гидропероксидов с аминами и аминоспиртами в присутствии и в отсутствие $M^{2+}$ . . . . .	947

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Изучение механизма распада гидропероксидов ( $ROOH$ ) имеет как теоретическое, так и прикладное значение. Они являются промежуточными продуктами при окислительных реакциях в живом организме, а также при автоокислении низко- и высокомолекулярных органических веществ. Гидропероксидные соединения находят большое практическое применение в качестве окислительных агентов различных органических соединений, в органическом синтезе кислород-, серу-, фосфор- и азотсодержащих соединений.

Азотсодержащие органические соединения, в частности амины, аминоспирты, аминокислоты и др. (содержащиеся в живом организме в составе белков, ферментов, протеинов), образуют комплексы с «металлами жизни», такими как  $Co^{n+}$  ( $n=2, 3$ ),  $Cu^{n+}$  ( $n=1, 2$ ),  $Fe^{n+}$  ( $n=2, 3$ ),  $Mo^{n+}$  ( $n=5, 6$ ),  $Mn^{n+}$  ( $n=2, 3, 4$ ),  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др. Некоторые из них вызывают каталитический распад гидропероксидов в водных растворах, аналогичный наблюдаемому в ферментативном катализе.

Как известно, окисление высокомолекулярных соединений (полимеров, каучуков и др.) — нежелательное явление, приводящее к их деструкции и старению. (При окислении кислородом воздуха на углеводородных цепочках полимера получаются гидропероксидные группы —  $OOH$ , радикальный распад которых и вызывает деструкцию, а следовательно, и старение полимеров.) Устранение или предотвращение образования групп  $ROOH$  в макромолекулах можно осуществить путем применения некоторых аминоспиртов и комплексов аминов в качестве стабилизаторов.

В данной работе рассмотрены кинетики и механизмы реакций гидропероксидов кумола и трет-бутила с аминами ( $A$ ) в отсутствие и в присутствии ионов  $M^{2+}$  в водных растворах. Исследования предприняты

с целью выяснения механизма распада гидропероксидов в водных средах; подбора аминосоединений и их комплексов для проведения реакций с заданными направлениями и продуктами; выбора необходимых систем, состоящих из аминов и комплексов  $M^{2+}$ , для применения их в качестве стабилизаторов клеевых латексов и каучуков на основе полихлоропрена. Кроме того, полученные результаты изучения систем  $-ROOH + A$ ,  $ROOH + A + M^{2+}$  позволили объяснить положительное действие  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и моноэтаноламина на организм животных и человека.

Кинетика образования и распада  $ROOH$  в отсутствие и в присутствии ионов металлов переменной валентности в органических растворителях исследована в [1—7]. В данной работе рассмотрены исследования, проведенные в водной среде. В воде протекают все жизненные процессы, и в них важную роль играют азотсодержащие соединения и гидропероксиды [8].

## II. О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМАХ ГИДРОПЕРОКСИД — АМИН И ГИДРОПЕРОКСИД — АМИН — $M^{2+}$ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Система  $H_2O-ROOH-A-M^{2+}$  сложна, параллельно в ней могут протекать несколько процессов и реакций. Поэтому для выяснения характера и механизма отдельных возможных стадий исследовано комплексообразование и реакции для бинарных взаимодействий компонентов системы.

### 1. Комплексы между $ROOH$ и $A$

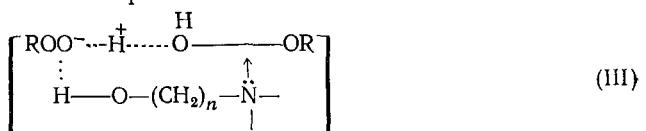
Еще Де Ла Мар [9] показал, что при взаимодействии с аминами в среде амина образуется комплекс через водородную связь:



В работах [10, 11] показано, что в водных средах при взаимодействии гидропероксида с аминами происходит сопряжение между электронами азота и кислородной связи, и образуется комплекс иного строения



Образование комплекса (II) в водных средах было постулировано ранее на основании кинетических данных [12]. Авторы работы [12] предположили также, что в водных растворах в присутствии аминоспиртов, кроме комплекса (II), образуется комплекс (III) между димером  $ROOH$  и молекулой аминоспирта



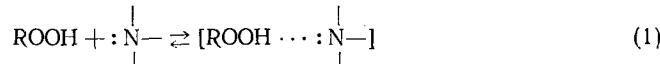
Впоследствии это было доказано также методом ИК-спектроскопии [13].

Методом ЯМР показано образование комплексов в органических растворителях (бензол, ацетон, этанол и др.). В работах [14, 15] исследованы химические сдвиги сигнала группы  $\text{OHH}$  гидропероксидов *трет*-бутила (ГПТБ), кумола (ГПК), *трет*-амила при образовании комплексов с протоноакцепторными соединениями — эфирами, аминами. В зависимости от концентрации, например, триэтиламина (ТЭА) существуют три типа ассоциатов (т. е. связанных водородной связью комплексов между ТЭА и ГПТБ) состава 1 : 1, причем в области малых концентраций амина преобладает комплекс гидропероксид — гидропероксид вида

$\text{ROOH} \dots \overset{\text{H}}{\text{OOR}}$ , при промежуточных концентрациях амина преобладает комплекс типа (III), а в области высоких концентраций амина — комплекс, подобный (II). По данным авторов работ [14, 15] связь  $\text{O}—\text{O}$  гидропероксида в комплексе с аминами ослаблена больше, чем в ассоциатах с другими протоноакцепторами, поэтому  $\text{ROOH}$  в предельных углеводородах (при  $130—140^\circ\text{C}$ ) и в воде (до  $90^\circ\text{C}$ ) термически устойчивы [12, 16], в то время как в присутствии аминов в водных растворах они распадаются уже при  $30—40^\circ\text{C}$  [12].

Так как в комплексе (II) связь  $\text{O}—\text{O}$  гидропероксида ослаблена, то реакция протекает по первому порядку относительно  $\text{ROOH}$  [12].

Комплексообразование между ГПК и ТЭА исследовано методом протонного магнитного резонанса (ПМР) в водном растворе при  $34^\circ\text{C}$  [17]. Оказалось, что комплекс имеет состав  $1:1$  и существует равновесие:



Константа комплексообразования ( $K_p = 0,18$  л/моль при  $34^\circ\text{C}$ ) рассчитана графически [18] по следующему уравнению:

$$\Delta/[A]_0 + K_p \Delta = K_p \Delta_0 \quad (2)$$

Здесь  $\Delta_0$  — стандартная величина, представляет собой разность химических сдвигов  $\text{OH}$ -группы в комплексе и в системе  $\text{ROOH}$  — циклогексан (ГПК разбавлялся инертным растворителем — циклогексаном);  $\Delta$  — разность химических сдвигов систем ГПК — ТЭА в циклогексане и ГПК — циклогексан и является мерой взаимодействия только между  $\text{OH}$  и  $:\text{N}—$ ;  $[A]_0$  — исходная концентрация амина, причем  $[A]_0 \gg [\text{ROOH}]$ .

## 2. Комплексообразование между А и $M^{n+}$

Термодинамически устойчивым амиакатам и аминатам меди или кобальта соответствует состав  $(\text{MA}_4)^{2+}$  [19]. Кинетические исследования показали, что распад гидропероксида в присутствии комплексов  $M^{n+}$  с аминами подчиняется уравнению первого порядка по амину [20, 21]. Спектроскопические измерения (ИК-спектроскопия, ЯМР) тоже указывают на образование комплексов в водных средах между аминосоединениями и ионами металлов [19, 22]. Из данных работ [21, 23] следует, что в водных растворахmonoэтаноламина, ТЭА, морфолина и др. в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  наряду с комплексами состава  $(\text{MA}_4)^{2+}$  образуются также комплексы составов  $1:1$ ,  $1:2$  и  $1:3$ .

Комплексообразование между лигандами и  $M^{2+}$  установлено методом ПМР [24, 25] на основании парамагнитных сдвигов сигналов  $M^{2+}$  в присутствии различных лигандов. Спектры ЯМР координированных лигандов позволяют не только получить информацию о делокализации спиновой плотности по системе связей лиганда, но и определить константу равновесия (комплексообразования), теплоту комплексообразования и другие параметры [26].

В работе [23] изучена концентрационная зависимость ПМР-спектров ТЭА (взятого в избытке) в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах. По смещению сигналов определены величины и знаки спиновой плотности на протонах в молекулах ТЭА, а также константа комплексообразования между ТЭА и  $\text{Ni}^{2+}$ ; состав комплексов  $1:1$ . В исследованных растворах (при условиях  $[\text{TЭА}]_0 = 0,05 \div 0,35$  моль/л,  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) обнаружено смещение при комплексообразовании сигналов протонов метиленовых и метильных групп ТЭА в сторону слабого поля, причем величина сдвига сигналов протонов метиленовой группы больше величины сдвига сигнала протонов метильной группы. Одновременно с этим происходит уширение и искажение мультиплетных сигналов этих групп, что свидетельствует о существовании в растворах лабильных парамаг-

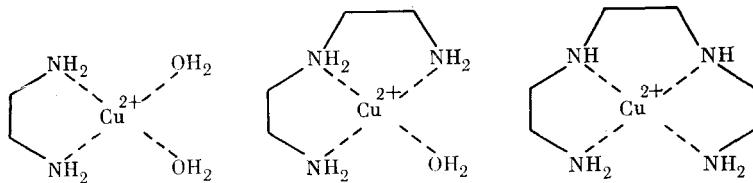
нитных комплексов [27]. Сигналы  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп сдвигаются в сторону слабого поля, следовательно, на протоны этих групп при образовании комплексов попадает положительная спиновая плотность. Зависимость смещения линий ЯМР от концентрации лиганда описывается следующей формулой [28, 29]:

$$-\mu/\delta = 1/\alpha a K + S/\alpha a \quad (3)$$

где  $\mu$  — концентрация парамагнитного вещества (в данном случае  $\text{Ni}^{2+}$ , моль/л);  $\delta$  — величина парамагнитного сдвига, равная разности химических сдвигов в присутствии и в отсутствие парамагнитных частиц ( $\text{Ni}^{2+}$ ), м. д.;  $S$  — концентрация ТЭА, моль/л, причем  $[\text{ТЭА}]_0 \gg [\text{Ni}^{2+}]$ ;  $K$  — константа комплексообразования,  $a$  — константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) при 304 К, Э;  $\alpha = 72,8$ . Из графического анализа линейной зависимости  $\mu/\delta$  от  $[\text{ТЭА}]_0$  определены константы СТВ на метиленовых и метильных протонах ТЭА и константа комплексообразования. Получены значения  $a_{\text{CH}_2}^H = +0,02$  и  $a_{\text{CH}_3}^H = +0,008$  Э,  $K = 1,32 \cdot 10^2$  л/моль ( $34^\circ\text{C}$ ).

Механизм передачи спиновой плотности на атомные орбитали молекулы ТЭА представляется следующим образом. Для хелатных комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  с аминами делокализация неспаренного электрона осуществляется в результате образования  $\sigma$ -связи. В образовании  $\sigma$ -связи  $\text{Ni}^{2+}$  ТЭА участвует неподеленная пара электронов атома азота и  $d_{z^2}$ -орбиталь иона  $\text{Ni}^{2+}$ . В этом случае спиновая плотность на атоме азота положительна.

Сравнивая полученные значения константы комплексообразования для  $\text{Ni}^{2+}$  ( $K = 1,32 \cdot 10^2$ ) с константами для аналогичных комплексов  $\text{Co}^{2+}$  ( $K = 2,6 \cdot 10^4$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $K = 6,1 \cdot 10^{15}$ ) [30, 31], заметим, что комплекс ( $\text{Ni} \cdot \text{ТЭА}$ ) менее прочный. Следует отметить, что указанный комплекс в отличие от аналогичных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  не проявляет катализической активности в реакциях распада ГПК и ГПТБ в водной среде [21]. По-видимому, при этом важную роль играет также наличие свободных орбиталей в хелатном комплексе. Так, оказывается, что для проявления катализической активности хелатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с диаминами в них должны иметься две координационно-ненасыщенные связи. Хелатные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$ , в которых все орбитали заняты, являются неактивными в реакциях распада  $\text{ROOH}$  или  $\text{HOON}$  [32]. Это видно при сравнении диаминовых хелатных комплексов меди (II) с этилендиамином, диэтилендиамином и триэтилендиамином, схемы которых приведены ниже:



Активность в реакциях распада  $\text{ROOH}$  или  $\text{HOON}$  уменьшается в последовательности:  $\text{ен} \gg \text{диен} > \text{триен}$ , т. е. наиболее активным оказывается комплекс, в котором центральный атом не полностью блокирован лигандом; комплексы с четырехдентатными лигандами практически не обладают катализической активностью.

### 3. Комплексообразование $\text{ROOH}$ с $\text{M}^{n+}$

Образование промежуточного соединения — комплекса между гидропероксидом и ионами металлов в органических средах установлено в [33—36]. Методом ЯМР установлено образование комплексов между ионами металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) и ГПТБ в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [29]. Исследование межмолекулярных взаимодействий между  $\text{ROOH}$  и  $\text{M}^{n+}$  в водных растворах впервые проведено в [37]. При очень высоких концен-

трациях воды становится практически невозможным установить наличие взаимодействия  $\text{ROOH}$  с  $\text{M}^{n+}$ , так как происходит слияние сигналов протонов гидропероксида и воды; поэтому исследование комплексообразования в системе ГПК —  $\text{Co}^{2+}$  проводилось при низких концентрациях воды. Полученные данные позволили количественно оценить межмолекулярное взаимодействие между  $\text{ROOH}$  и  $\text{M}^{n+}$  в водных растворах. Изучена концентрационная зависимость смещения сигнала протонов молекулы ГПК в водных растворах при избытке гидропероксида ( $>97$ ;  $98$ ;  $98,5$ ;  $99\%$ ). По величине смещения определена константа комплексообразования между ГПК и  $\text{Co}^{2+}$  по формуле (3); она оказалась равной  $K=0,158$  л/моль при  $34^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что методом ПМР изучалось также взаимодействие отдельных компонентов ( $\text{ROOH}$ ,  $\text{A}$ ) с водой (как со средой). При добавлении воды к ГПК происходит медленное смещение сигнала группы  $\text{OОН}$  гидропероксида в сторону слабого магнитного поля благодаря образованию водородной связи между  $\text{ROOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [37]. Расчитанные константы скорости обмена протона и времени жизни протона в образовавшемся комплексе  $[\text{ROOH} \dots \text{H}_2\text{O}]$  составляют:  $K=8,5 \cdot 10^{-1}$  с $^{-1}$  и  $\tau=1,2 \cdot 10^{-2}$  с. Образование водных ассоциатов димера ГПТБ при комнатных условиях ранее показано методом ИК-спектроскопии [13]. Установлено также [38, 39], что в водных растворах аминов происходит образование ассоциатов между амином и водой за счет как гидрофобного, так и гидрофильного взаимодействий.

Таким образом, в водных растворах систем  $\text{ROOH} + \text{A} + \text{M}^{n+}$  протекают межмолекулярные взаимодействия с образованием бинарных ассоциатов и комплексов, различающихся степенью устойчивости. В стандартных условиях эти промежуточные соединения — устойчивые комплексы (некоторые из них проявляют катализическую активность в реакции распада  $\text{ROOH}$ ). Из указанных бинарных комплексов в водных средах при распаде гидропероксидов кумола и трет-бутила наибольшую активность проявляют комплексы амина с ионами металлов ( $\text{MA}$ ) $^{n+}$ , о чем свидетельствуют не только значения констант образования, но и кинетические данные исследования распада гидропероксидов под влиянием этих комплексов [17, 20, 21].

### III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С АМИНАМИ И АМИНОСПИРТАМИ В ОТСУТСТВИЕ И В ПРИСУТСТВИИ $\text{A}$ И $\text{M}^{2+}$

#### 1. Кинетика распада $\text{ROOH}$ в присутствии $\text{A}$ и $\text{M}^{2+}$

Из сравнения значений констант комплексообразования компонентов бинарных систем [30, 31]:

Система	ГПК—ТЭА	ГПК— $\text{Co}^{2+}$	ТЭА— $\text{Ni}^{2+}$	МЭА— $\text{Cu}^{2+}$
$K_p$ , л/моль	1,6	0,16	132	26 000

следует, что наиболее активным комплексом должен быть комплекс  $(\text{MA})^{2+}$  [17, 23]. Например, отношения  $K_{\text{A}+\text{M}^{2+}}/K_{\text{A}+\text{ROOH}}$  или  $K_{\text{A}+\text{M}^{2+}}/K_{\text{ROOH}+\text{M}^{2+}}$  составляют  $\sim 10^2 \div 10^6$ . Действительно, полученные кинетические данные подтверждают, что в  $\text{H}_2\text{O} + \text{ROOH} + \text{A} + \text{M}^{2+}$  гидропероксиды распадаются главным образом катализически [20, 21], благодаря действию комплекса  $(\text{MA})^{2+}$  (хотя параллельно с этой реакцией могут протекать также две другие реакции), причем скорость реакции, катализированной комплексом  $(\text{MA})^{2+}$ , в несколько раз превышает скорость реакции в отсутствие комплекса [20, 21].

Из полученных данных можно сделать следующие выводы относительно распада  $\text{ROOH}$  в присутствии аминов и ионов металлов.

1. В присутствии моноэтаноламина, пиридина и некоторых его производных при температуре до  $80^\circ\text{C}$  в водных средах гидропероксиды практически не распадаются [40—42]. Не происходит также распад  $\text{ROOH}$  с заметными скоростями и в присутствии только катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.) (до  $90^\circ\text{C}$ ) [12, 42, 44].

2. Скорость распада гидропероксида в присутствии аминоспиртов и  $M^{n+}$  при  $[A_0] = [ROOH]_0$  в водных растворах выражается общим уравнением [40—44]:

$$\begin{aligned} w_{\text{сумм}} = -\frac{d[ROOH]}{dt} = w_1 + w_2 + w_3 = k_1 [A_0][ROOH]_0 + \\ + k_2 [ROOH]_0^2 + k_3 [M^{2+}]^n [A_0][ROOH]_0 \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $w_1$  — начальная скорость реакции непосредственно между  $ROOH$  и аминоспиртом;  $w_2$  — начальная скорость реакции распада димера ГПК, катализированной аминоспиртом;  $w_3$  — начальная скорость катализитической реакции, катализированной комплексом  $(MA)^{2+}$ ,  $n$  — порядок реакции по  $M^{2+}$ , имеющий значения от 0 до 1 [21]. Кинетика реакции  $ROOH$  с аминоспиртами исследована в интервале 40—80° С [12]. В присутствии аминоспиртов количество ГПК в системе уменьшается за счет протекания двух независимых параллельных реакций, причем обе реакции — второго порядка; в одной из них аминоспирт хотя и участвует, но как реагент не расходуется;  $ROOH$  в реакциях с аминоспиртами расходуется больше, чем аминоспирт [12, 42].

Перерасход гидропероксида обусловлен протеканием двух параллельных реакций, одна из которых — непосредственная реакция между гидропероксидом и аминоспиртом, другая — распад димера гидропероксида под действием аминоспирта [12]. Установлено [40], что первая из указанных реакций, имеющая скорость  $w_1$ , протекает между молекулами  $ROOH$  и  $A$ , а вторая, скорость которой  $w_2$ , представляет собой катализированную аминоспиртом реакцию между частицами  $ROO^-$  и  $ROOH_2^+$ , т. е. димером гидропероксида кумола. Обе реакции протекают по нерадикальному механизму [40], хотя наличие незначительной «радикальной доли» (3—5%) распада гидропероксида в присутствии аминов в водных растворах не исключено [52], несмотря на то, что кинетическим методом такой путь распада гидропероксида установить трудно. Катализитическая активность аминоспиртов (кроме моноэтаноламина) объясняется наличием в их молекулах двух групп — протонодонорных (гидроксильная группа) и протоноакцепторных (атом азота), вследствие чего возможно образование комплекса (III) [12, 40]. Действительно, в присутствии аминов, не содержащих спиртовые группы, гидропероксиды катализитически не разлагаются, а протекает только одна реакция непосредственно между  $ROOH$  и  $A$  [41, 45]. Как видно из табл. 1, увеличение и удаление числа оксигрупп от атома азота в молекуле аминоспирта, а также присутствие атомов водорода у азота в молекуле аминоспирта уменьшают общую скорость распада гидропероксида [12, 40]: в этих случаях затрудняется образование промежуточных активных комплексов (II) и (III).

Замена атома водорода в спиртовой группе метильной группой лишает амин каталитической активности в реакции распада ГПК. Тем самым подтверждается, что при каталитическом действии аминоспирта в рассматриваемом процессе происходит миграция протона в промежуточно образованном активном комплексе (III) [12, 41].

Присутствие двух одинаковых протоноакцепторных центров (например, в гидразине  $H_2N-NH_2$ ) не приводит к каталитическому распаду  $ROOH$ ; не вызывают каталитического распада ГПК присутствие в системе пиридина или триэтиламина с этианоламином в эквимолярных количествах или в отдельности [12, 41]. Для протекания реакции каталитического распада гидропероксида необходимо совместное присутствие в одной молекуле двух противоположных активных центров [12, 40, 41].

При 30 и 35° С и  $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0$  расхода аминоспирта не наблюдается, а в то время как расходуется более 10% гидропероксида исходного количества, т. е. протекает лишь каталитический распад  $ROOH$  [12]. Кроме этого, кинетически показано, что расход гидропероксида за счет распада только по каталитическому пути тоже составляет немногим больше 10% (общее соотношение расходов  $ROOH$  и  $A$  равняется 1,12 : 1). Таково же эквимолярное количество выделившегося кислоро-

ТАБЛИЦА 1

## Кинетические параметры реакций ГПК с аминами (вода, 80° С)

№ п. п.	Амин	Формула	$k$ , л/моль·мин	$k_1$ , л/моль·мин	$k_2$ , л/моль·мин	$E_1$ , ккал/моль	$E_2$ , ккал/моль	$10^{-8} A_1$ , л/моль·мин	$10^{-8} A_2$ , л/моль·мин
1	Моноэтаноламин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	0	0	0	—	—	—	—
2	Дизетаноламин	$\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	0,124	0,040	0,084	20,6	17,7	2880	28,5
3	Триэтаноламин	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$	0,165	0,100	0,065	13,7	19,7	0,0484	167
4	Дизтиламиноэтанол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	0,584	0,480	0,104	17,8	17,8	537	155
5	Дизтиламинопентанол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	0,720	0,658	0,062	*	—	—	—
6	Дизтиламинобутанол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	0,570	0,468	0,102	*	—	—	—
7	Диметиламиноэтанол	$(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	0,479	0,380	0,099	*	—	—	—
8	Дизтилизобутаноламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,592	0,500	0,092	*	—	—	—
9	Дизтил-2,3-диметиламино-пропанол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$	0,303	0,230	0,078	*	—	—	—
10	Триэтиламин	$\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,171	0,171	0	14,7	—	5,4	—
11	Дизтиламин	$\text{HN}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,192	0,192	0	17,5	—	87,1	—
12	Пиперидин	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_2$	0,280	0,280	0	16,0	—	22,4	—
13	Пиридин	$\text{HC}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{N})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0	0	0	—	—	—	—
14	Морфолин	$\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_2$	0,052	0,052	0	16,0	—	4,37	—
15	$\beta$ -Пиперидилэтаноламин	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	0,287**	0,204**	0,083**	17,2	13,7	194	0,426
16	$\beta$ -Пиперидилэтилметил-эфир	$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3)_2$	0,338	0,338	0	16,5	—	44,8	—

\* Значения не определены.

\*\* При 70° С.

да, определенное в реакции суммарного распада  $\text{ROOH}$  в присутствии триэтаноламина при тех же условиях [12, 40].

В табл. 1 приведены кинетические данные для реакции ГПК с аминами в водной среде при  $80^\circ\text{C}$  ( $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости для первой и второй, катализированной аминоспиртом реакции,  $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$ ,  $k = k_1 + k_2$ ; для аминов, не содержащих спиртовых групп,  $k_2 = 0$ ). Для сравнения в табл. 1 приведены также значения энергий активаций ( $E$ ,  $\text{ккал}/\text{моль}$ ) и предэкспонентов ( $A$ ,  $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$ ) для первой и второй реакций.

Таким образом, в присутствии только аминоспиртов, таких как диэтаноламин, триэтаноламин, диэтиламиноэтанол, диэтиламинопентанол, диэтилбутаноламин, диэтил-2,3-диметиламинопропанол,  $\beta$ -пиперидилэтаноламин и др. (кромеmonoэтаноламина), скорость реакции выражается следующими уравнениями [21, 40]. Если  $[\text{A}]_0 = [\text{ROOH}]_0$ , то

$$w_{\text{сумм}} = w_1 + w_2 = k_1 [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 + k_2 [\text{ROOH}]_0^2 \quad (5)$$

Показано [40], что  $w_1$  и  $w_2$  соизмеримы по величине; например, для реакции ГПК с триэтаноламином при  $80^\circ\text{C}$  величина  $w_1/w_2 = k_1/k_2 = 1,67$ .

Методом ПМР установлено [14, 15, 17], что при высоких концентрациях амина преобладает комплекс типа (II) и поэтому в случае  $[\text{A}]_0 \gg \gg [\text{ROOH}]_0$  катализитического распада гидропероксида под влиянием аминоспирта практически не происходит. Например, для реакции ГПК с триэтаноламином  $w_1/w_2 = 15$ , т. е. скорость катализированной реакции можно пренебречь по сравнению со скоростью  $w_1$  [40]. Поэтому из уравнения (5) получим

$$w_{\text{сумм}} = k_1 [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 \quad (6)$$

В присутствии аминов, не содержащих спиртовых групп (триэтиламин, диэтиламин, морфолин, пиперидин,  $\beta$ -пиперидилэтилметилэфир, октилморфолин, гидразин и др. (кроме пиридина и его производных) скорость расхода  $\text{ROOH}$  (в отсутствие  $\text{M}^{2+}$ ) выражается уравнением [40, 41, 45], аналогичным уравнению (6):

$$w_{\text{сумм}} = w_1 = k_1 [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 \quad (7)$$

В присутствии  $\text{M}^{2+}$  при равных исходных концентрациях реагентов ( $[\text{A}]_0 = [\text{ROOH}]_0$ ) вместо уравнения (5) надо использовать уравнение (4) и получаем следующее выражение:

$$w_{\text{сумм}} = w_1 + w_3 = k_1 [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 + k_3 [\text{M}^{2+}]^n [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 \quad (8)$$

Такое же выражение получается из уравнения (4), если  $[\text{A}]_0 \gg \gg [\text{ROOH}]_0$ ; в этом случае, как и выше, можно принять  $w_2 \rightarrow 0$ , так как

$$w_2 \ll w_1 \text{ и } w_2 \ll w_3$$

При  $[\text{A}]_0 \gg [\text{ROOH}]_0$ , а в случае monoэтаноламина или пиридина при любой концентрации амина протекает лишь одна, катализированная комплексом  $(\text{MA})^{2+}$  реакция, скорость которой выражается уравнением

$$w_{\text{сумм}} = w_3 = k_3 [\text{M}^{2+}]^n [\text{A}]_0 [\text{ROOH}]_0 = k_{\text{кат}} [\text{ROOH}]_0 \quad (9)$$

Здесь  $k_3 [\text{M}^{2+}]^n [\text{A}]_0 = k_{\text{кат}}$  ( $k_{\text{кат}}$  — постоянная величина при данной концентрации  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{A}$ ).

Преобразуя уравнение (8), получим

$$\begin{aligned} w_{\text{сумм}} &= k_{\text{некат}} [\text{ROOH}]_0 + k_{\text{кат}} [\text{ROOH}]_0 = \\ &= (k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}) [\text{ROOH}]_0 = k_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0 \end{aligned} \quad (10)$$

где  $k_{\text{некат}} = k_1 [\text{A}]_0$ . По уравнению (10) определяют  $k_{\text{эфф}}$ .

Таким путем рассчитывается величина константы скорости распада гидропероксида под действием аминного комплекса  $(\text{MA})^{2+}$ . Затем с учетом того, что  $k_{\text{некат}}$  известно [40], определяется  $k_{\text{кат}}$ :

$$k_{\text{кат}} = k_{\text{эфф}} - k_{\text{некат}} \quad (11)$$

ТАБЛИЦА 2

Температурная зависимость констант скорости распада ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса моноэтаноламина с  $\text{Cu}^{2+}$ 

$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 k_{\text{ГПК}}, \text{мин}^{-1}$	$10^2 k_{\text{ГПТБ}}, \text{мин}^{-1}$
60	0,35	0,06
65	0,80	0,12
70	1,34	0,23
75	2,73	0,54
80	4,95	0,90

Примечания. Исходные концентрации моноэтаноламина и  $\text{ROOH}$  составляют 0,05 моль/л,  $[\text{CuSO}_4]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

В случае моноэтаноламина или пиридина  $k_{\text{кат}}$  определяется из уравнения (9). Необходимо отметить, что в отличие от реакций непосредственного взаимодействия  $\text{ROOH}$  с аминоспиртом и распада димера гидропероксида под действием аминоспирта [40, 41], реакции каталитического распада  $\text{ROOH}$  под действием комплекса  $(\text{MA})^{2+}$  носит радикально-цепной характер, хотя, цепи очень короткие [21]. В некоторых случаях радикальный характер почти не замечается, как в случае распада ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса моноэтаноламина с  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  (состава 1 : 1). Следует отметить, что скорость распада ГПК в присутствии комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с моноэтаноламином (1 : 1) в несколько раз превышает скорость распада ГПТБ (табл. 2).

Из сравнения температурных зависимостей скоростей распада указанных гидропероксидов нетрудно заметить, что скорость распада ГПК заметно увеличивается в присутствии в молекуле гидропероксида фенильной группы (являясь менее сильным электронодонором по сравнению с метильной группой, фенильная группа уменьшает электронную плотность на связи  $\text{O}-\text{O}$ , и тем самым облегчает распад ГПК по сравнению с ГПТБ). Механизм каталитического распада, по-видимому, не зависит от вида гидропероксида, так как значения энергии активации почти одинаковы:

$$k_{\text{ГПК}}, \text{мин}^{-1} = 8,13 \cdot 10^{17} \cdot \exp [ (31000 \pm 500) / RT ]$$

$$k_{\text{ГПТБ}}, \text{мин}^{-1} = 1,62 \cdot 10^{17} \cdot \exp [ (31500 \pm 500) / RT ] \quad (12)$$

Амины, так же как и ионы металлов, являются катализаторами распада  $\text{ROOH}$  в водных растворах; кинетическим и хроматографическим методами [21] показано, что в ходе реакции распада  $\text{ROOH}$  амин не расходуется, и после полного расхода  $\text{ROOH}$  количество амина остается неизменным.

Скорость расхода гидропероксида в случае  $\text{Cu}^{2+}$  больше, чем в случаях ионов  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$ . Это объясняется прочностью аминных комплексов, критерием которой служит окислительный потенциал металлов; существует корреляция между нормальным окислительным потенциалом катиона и скоростью распада гидропероксида: с возрастанием нормальных окислительных потенциалов  $M^{2+}$  симбатно увеличивается скорость распада  $\text{ROOH}$  [21].

Необходимо отметить, что существенны также другие факторы, влияющие на устойчивость комплексов ионов металлов (наличие свободных орбиталей в комплексе, заряд и размер иона, природа или основность лиганда и др. [32]).

## 2. Аминные комплексы ионов металлов как модельные ферменты в реакциях распада гидропероксидов кумола и *tert*-бутила в водной среде

Гипотеза об образовании промежуточного активного комплекса вида  $[\text{ROOH} \dots (\text{AM})^{2+}]$  применена для объяснения кинетических законо-

мерностей реакций гомогенного катализитического распада гидропероксидов кумила и трет-бутила в присутствии амина и  $M^{2+}$  в водной среде [42].

Как отмечено выше, в присутствии аминов или аминоспиртов и ионов  $M^{2+}$  одновременно могут протекать, кроме катализированного комплексами  $M^{2+}$  с аминоспиртом распада гидропероксидов, также другие параллельные реакции. Комплексный катализатор ( $E$ ), состоящий из  $M^{2+}$  и  $A$ , можно считать простейшим аналогом фермента, вызывающего распад гидропероксидов [42].

Известно [19], что термодинамически устойчивым амиакатам и аминатам меди или кобальта соответствует состав  $(MA_4)^{2+}$ . Исследования показали [21], что распад  $ROOH$  подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по  $A$ , это указывает, что аминный комплекс двухвалентного металла, участвующий в химической реакции, имеет состав  $(MA)^{2+}$ . Образование данного промежуточного комплекса между аминным комплексом ( $E$ ) и гидропероксидом можно представить уравнением:



Равновесие (13) является обратимым процессом, и так как  $k_{-1} \gg k_1$ , то оно устанавливается быстрее, чем происходит распад промежуточного активного комплекса [17, 46]. Способность к образованию таких комплексов в водных растворах проявляют все амины и аминоспирты [17, 42], но чисто модельной является система  $M\text{Э}A$  и  $Cu^{2+}$  или  $Co^{2+}$ , так как в их совместном присутствии, кроме катализитической, других параллельных реакций не протекает.

Для константы равновесия имеем выражение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[E \cdots nROOH]}{[ROOH]^n [E]} \quad (14)$$

Если  $[E]_0$  — начальная общая концентрация связанного и несвязанного катализатора, то справедливо соотношение:

$$[E] = [E]_0 = [E \cdots nROOH] \quad (15)$$

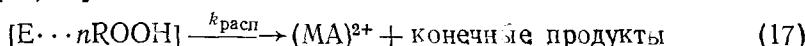
Подставляя (15) в уравнение (14), получаем

$$K = \frac{[E \cdots nROOH]}{[ROOH]^n ([E]_0 - [E \cdots nROOH])}$$

Откуда для концентрации промежуточного комплекса находим формулу:

$$[E \cdots nROOH] = \frac{K [ROOH]^n [E]_0}{1 + K [ROOH]^n} \quad (16)$$

Конечные продукты реакции получаются в результате распада этого комплекса [21, 46]:



Если суммарная скорость распада исходного гидропероксида или образования продуктов реакции обусловлена скоростью реакции (17), то можно записать:

$$w = d[ROOH]/dt = k_{\text{расп}} [E \cdots nROOH] \quad (18)$$

Из уравнений (16) и (18) получаем выражение для  $w$ :

$$w = \frac{k_{\text{расп}} K [ROOH]^n [E]_0}{1 + K [ROOH]^n} \quad (19)$$

Исходная концентрация комплексного катализатора  $[E]_0$  не может

ТАБЛИЦА 3

Значения  $K$  и  $k_{\text{расп}}$  для промежуточных комплексов вида  $[E \cdots ROOH]$  в случае реакций ГПК с  $(AM)^{2+}$

	A	$K, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{\text{расп}} \cdot \text{мин}^{-1}$
ТЭА	(60°)	5,4	3,7
Морфолин	(80°)	3,5	58,8
Морфолин *	(80°)	6,0	6,7
Моноэтаноламин	(78°)	3,7	18,2
Диэтаноламин	(80°)	4,7	62,5
Триэтаноламин	(60°)	2,5	66,7
Триэтаноламин *	(80°)	2,2	4,0

\*  $M = \text{Со}$ , в остальных случаях  $M = \text{Си}$ .

быть больше, чем концентрация ионов металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.). Следовательно, в уравнении (19) можно  $[E]_0$  выразить через исходную концентрацию иона металла, имея в виду, что значения констант устойчивости комплексов  $(MA)^{2+}$  значительно больше единицы [17, 30, 31]. Тогда получается уравнение типа Михаэлиса — Ментен в следующей форме:

$$\omega = \frac{k_{\text{расп}} K [ROOH]^n [M^{2+}]_0}{(1 + K [ROOH]^n)} \quad (20)$$

Преобразуя уравнение (20) и учитывая, что согласно кинетическим данным [42] порядок реакции по гидропероксиду  $n = 1$ , получим

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{k_{\text{расп}} [M^{2+}]_0} + \frac{1}{k_{\text{расп}} K [ROOH] [M^{2+}]_0} \quad (21)$$

Для графического расчета значений  $K$  и  $k_{\text{расп}}$  (табл. 3) в координатах  $1/\omega \div 1/[ROOH]$  [47] для промежуточных активных комплексов в реакции ГПК с комплексами моно-, ди-, триэтаноламина, ТЭА, морфолина и др. с  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$  [42] использовано уравнение (21).

Показано, что существуют некоторые корреляции между  $k_{\text{расп}}$  и  $K_{\text{обр}}$  — константой образования комплексов между А и  $M^{2+}$  вида  $(MA)^{2+}$ , а также между константой устойчивости  $K_{\text{уст}}$  и  $\lg k_{\text{расп}}$ . Полученные результаты показывают правильность выбранной модели процесса для исследуемых систем. Таким образом, комплексы  $M^{2+}$  с аминами и аминоспиртами  $(MA)^{2+}$  в водных растворах ведут себя как простой аналог ферментов каталазного типа в реакциях распада ГПК и ГПТБ. Необходимо указать, что эти комплексы-катализаторы (особенно комплексы моноэтаноламина и пиридинина) являются также «безрасходными» и как модельные ферменты вызывают непрерывный распад ROOH [42].

### 3. О действии моноэтаноламина и его комплексов с двухвалентными медью и кобальтом на живой организм

Известно, что в живом организме окисление органических веществ (белков, жиров, углеводов, спиртов и др.) регулируется различными ферментами. Конечные стабильные продукты ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) такого окисления получаются в основном в результате распада промежуточных азотсодержащих и гидропероксидных соединений. Ферменты, содержащие в ряде случаев ионы «металлов жизни» ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.), благодаря специфичности действия контролируют механизм и скорость распада этих гидропероксидов [32].

Многочисленные исследования показывают [8, 56], что в живом организме определенную биохимическую роль играет, кроме некоторых биометаллов (например,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ), также моноэтаноламин. Установлено, что введение указанных веществ в микролитических количествах в отдельности или совместно в живой организм (как в здоровый, так и в больной)

усиливает его биохимическую активность. Например, ускоряются рост и развитие птиц, телят, а также растений, излечивается ряд болезней человека (сахарный диабет, болезни печени, почек, сердца и др.). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о значительной интенсификации обмена веществ, особенно под влиянием введенияmonoэтаноламина с  $Cu^{2+}$ . Monoэтаноламин является также активным стимулятором для повышения яйценоскости кур и др. [8].

Применение monoэтаноламина при лечении человека от хронической почечной недостаточности оказывает положительное влияние на такие функциональные показатели работы почек, как диурез, выделение мочевины и т. д. Monoэтаноламин в малых дозах нетоксичен и при введении в организм резко усиливает его защитные реакции. Monoэтаноламин способен тормозить развитие гипертрофии сердца, не влияя при этом на его сократительную функцию. Показано, что аминоспирт не стимулирует поглощения  $O_2$  при использовании глютамата в качестве субстрата дыхания [8].

Следует отметить, что пока в литературе нет каких-либо объяснений такого многогранного положительного влияния monoэтаноламина (коламина) и его комплексов с  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на живые организмы.

Из работ [40–45, 52–54] следует, что в водных растворах, начиная с 30–40°C, ГПК и ГПТБ в присутствии аминов и аминоспиртов разлагаются с умеренной скоростью. Однако в присутствии только monoэтаноламина или  $M^{2+}$  [21, 42, 44] до 90°C гидропероксиды практически не распадаются, в то время как при их совместном присутствии  $M^{2+} = (Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$  и др.) ГПК и ГПТБ разлагаются катализически, главным образом по нерадикальному механизму. Как отмечалось, комплексы monoэтаноламина и  $M^{2+}$  вида (AM) $^{2+}$  при распаде ROOH являются «безрасходными» катализаторами при непрерывном добавлении гидропероксидов в реакционную систему, т. е. действие комплексов (AM) $^{2+}$  можно отождествлять с ферментативным катализом (естественно, в модельной форме).

На основании полученных данных попытаемся объяснить роль monoэтаноламина и его комплексов с  $Cu^{2+}$  или  $Co^{2+}$  в живом организме. Накопление гидропероксидов (или пероксидов) в живом организме — нежелательное явление, так как в результате их распада по радикальному механизму образуются весьма активные свободные радикалы, которые могут разрушать клетки, индуцировать химические изменения ферментов, белков и т. д. [57]. Тем самым гидропероксиды вносят протекание определенных биохимических процессов изменения, приводящие к функциональным нарушениям в организме.

Для предотвращения такого действия гидропероксидов следует стимулировать их разложение, желательно непрерывным образом и по нерадикальному механизму [57]. По-видимому, эту роль выполняют monoэтаноламин и его комплексы с  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , катализирующие нерадикальный распад гидропероксидов. «Биометаллы», в частности  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , в живом организме находятся в микротомических количествах, и при введении monoэтаноламина (если в организме мало коламина) происходит «сбор» этих рассеянных ионов monoэтаноламином в комплексы.

Таким образом, весьма вероятно, что monoэтаноламин совместно с некоторыми катионами металлов переменной валентности (в том числе  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ) регулируют уровень необходимого в организме количества гидропероксидов.

#### IV. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С АМИНАМИ И АМИНОСПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИЕ $M^{2+}$

Для выявления механизма реакций  $ROOH + A$  и  $ROOH + A + M^{2+}$  в водных средах, кроме исследований межмолекулярных взаимодействий между компонентами реагирующих систем (установление составов промежуточных комплексов) и изучения кинетических закономерностей,

были также идентифицированы конечные стабильные продукты реакций.

Амины и аминоспирты в реакциях с гидропероксидами (в отсутствие и в присутствии  $M^{n+}$ ) проявляют интересные свойства: а) реагируют с гидропероксидами как в водных [40—42], так и в органических растворителях, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, например в амидах [40—42, 48, 49]; б) являются хорошими комплексообразователями (лигандами) для катионов металлов, например  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др. Комплексы состава  $(MA)^{2+}$  в водной фазе вызывают распад гидропероксидов по механизму, иногда напоминающему гомогенный ферментативный катализ [20, 21, 42, 44]; в) продукты реакций аминов с гидропероксидами в ряде случаев представляют практический интерес [40—42]; г) некоторые аминоспирты и их хелатные комплексы с ионами двухвалентных меди, кобальта и др. являются стабилизаторами и отвердителями соответственно для полихлоропреновых и бутадиен-акрилонитриловых (с эпоксидной смолой) kleев [50, 51].

Природа продуктов реакции вида  $ROOH + A + M^{2+}$  зависит от природы аминов, гидропероксидов, от присутствия  $M^{2+}$ , а также от растворителя [21, 40—42, 52]. В водных средах окисление аминов гидропероксидами (в отсутствие  $M^{2+}$ ) приводит к образованию аминоальдегида с выходом 89,3% (в случае ГПК) [12] и аминооксида (в случае ГПТБ) [52]. Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа показано, что при этом из гидропероксидов получаются соответствующие спирты — фенилизопропанол (выход 97,6%) и трет-бутанол [21, 23, 54].

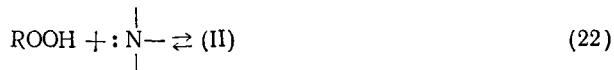
При параллельном катализитическом распаде димера ГПК под действием аминоспирта (ди-, триэтаноламина и др., кроме моноэтаноламина) в водных средах образуются фенилизопропанол и кислород с выходом 9,6% [40, 54].

Как отмечалось выше, в присутствии катионов металлов переменной валентности ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.) наряду с реакциями между  $ROOH$  и аминами протекает также катализитический распад  $ROOH$  под действием аминных комплексов  $(MA)^{2+}$  [21, 42, 44]. При этом последняя реакция превалирует — ее скорость в несколько раз больше, чем скорость двух других реакций. Идентификация конечных стабильных продуктов реакции  $ROOH + A + M^{2+}$  в воде, проведенная методами ИК-спектроскопии, ПМР, хроматографии, полярографии, волюметрии, а также элементным анализом, показала, что конечными продуктами являются фенилизопропанол (для ГПК) или трет-бутанол (для ГПТБ) и кислород (выход всех продуктов составил 99,6%) [54]. В случае ди-, триэтаноламинов (и других аминоспиртов) при параллельном протекании указанных реакций (непосредственное взаимодействие между ГПК и  $A$  и катализированная реакция распада димера гидропероксида кумола под влиянием молекулы аминоспирта) [40], кроме соответствующего спирта и кислорода, получается также аминоальдегид, определение которого проведено полярографически, элементным анализом и другими методами [54]. В случае моноэтаноламина и пиридина протекает лишь одна, катализированная металлом-аминным комплексом реакция, поэтому в продуктах реакций этих аминов аминоальдегид не обнаружен. Однаковые полярограммы, полученные для реакции между  $ROOH$  и аминоспиртом в отсутствие и в присутствии  $M^{2+}$ , указывают на то, что альдегид образуется только по первой — непосредственной реакции между  $ROOH$  и аминоспиртом. Эти данные согласуются с полученными ранее кинетическими результатами [40—42].

На основании представленных данных нами предложены приведенные ниже механизмы изученных реакций (указанные в схемах заряды частиц ( $RO_2^-$ ,  $RO_3^-$  и др.) отражают тенденцию перераспределения электронной плотности).

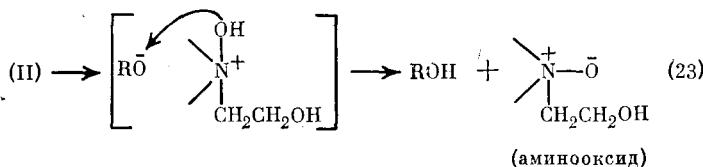
## 1. Первая реакция — непосредственная между ROOH и аминоспиртами (кроме моноэтаноламина)

В качестве примера рассмотрим реакцию ГПК+триэтаноламин. Как указывалось в начале статьи, первый акт реакций гидропероксидов с аминами в воде — это образование комплекса (II):

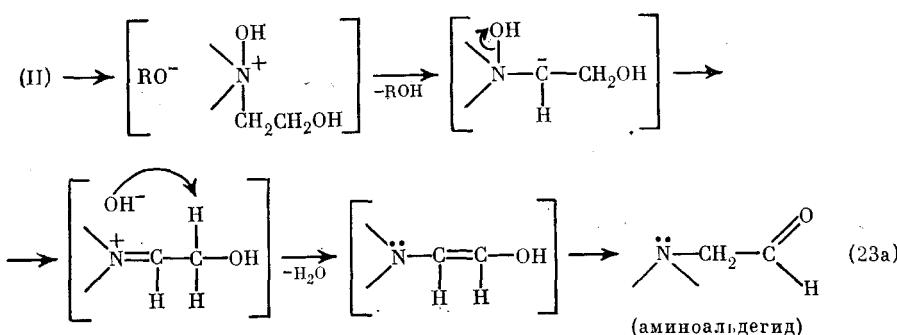


Механизм распада комплекса (II) на продукты зависит для данного амина и растворителя от природы R.

а) R=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C. Радикал трет-бутил является электроноотталкивающим:



б) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>— $\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ —CH<sub>3</sub>. Благодаря фенильному радикалу фенилизопропил обладает явно выраженнымми электроноотталкивающими свойствами, и механизм в этом случае представляется следующим образом:

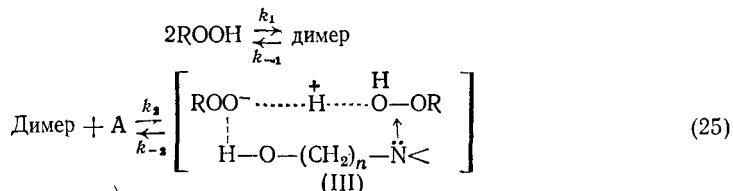


## 2. Вторая реакция — катализированная аминоспиртом (кроме моноэтаноламина) реакция распада димера гидропероксида

Скорость данной реакции описывается уравнением типа (4) [40]:

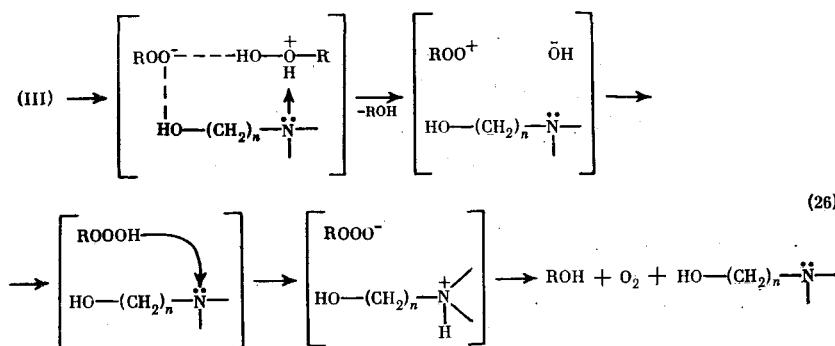
$$w_2 = k_{\text{кат}} [\text{ROOH}]^2 \quad (24)$$

где  $k_{\text{кат}} = k_2 [\text{A}]$ . На основании этого уравнения и кинетических данных [12, 40–42] установлено участие димера гидропероксида кумола при катализитическом распаде ГПК под действием молекулы аминоспирта:



В работе [55] установлено, что щелочь катализирует распад ГПК в водных растворах, причем скорость распада максимальна при  $[\text{ROOH}]/[\text{ROO}^-] = 1$ . В промежуточном комплексе (III) создается именно такое соотношение; группа ROO<sup>-</sup> является электронодонором, а связь O—O электроноакцептором. С учетом этого предполагаются следующие внутренние превращения, приводящие к образованию конечных

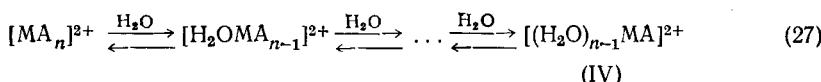
стабильных продуктов:



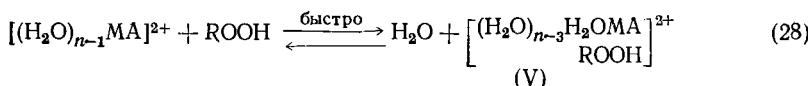
### 3. Третья реакция — катализированная аминным комплексом $\text{M}^{2+}$ реакция распада гидропероксидов

Согласно [42], в реакционной системе  $\text{ROOH} + \text{A} + \text{M}^{2+}$  катализически активным является катионный комплекс  $(\text{AM})^{2+}$ . Известно [19], что термодинамически активны аминаты состава  $[\text{MA}_n]^{2+}$ , где  $n=4, 6$ . В частности, при  $\text{M}^{2+}=\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  и др.  $n=4$ , и комплекс имеет строение  $[\text{MA}_4]^{2+}$ .

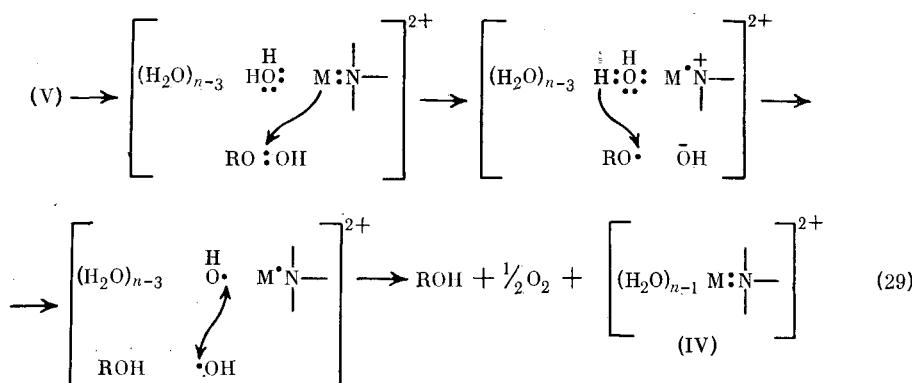
В водных растворах имеются следующие равновесия [19]:



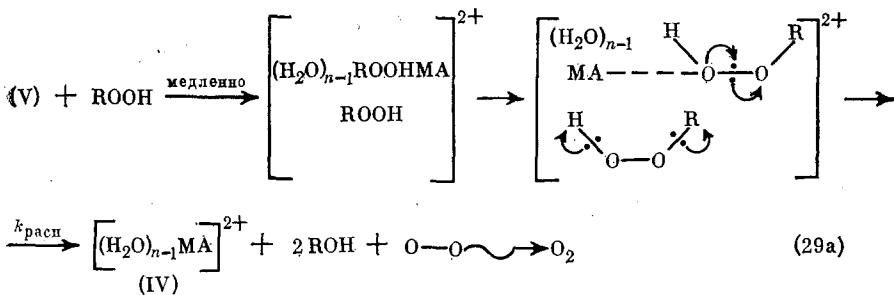
Однако катализически активным является акво-комплекс (IV) [21]. Реакция (IV) с ГПК и ГПТБ представляется следующим образом:



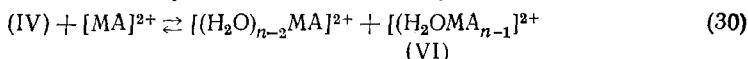
Именно в комплексе (V) осуществляется переход либо одного, либо двух электронов от молекулы аминоспирта к гидропероксиду через катион-катализатор:



Механизм образования конечных продуктов (соответствующих спиртов и кислорода) можно представить другой схемой [32], если принять, что лимитирующей стадией является взаимодействие комплекса (V) с ROOH:



Как видно из выражения (9), порядок реакции по  $M^{2+}$  равен единице [44]. Но в ряде случаев для катализированной комплексом  $(MA)^{2+}$  реакции распада гидропероксидов порядок по  $M^{2+}$  оказывается меньше 1 [21]. Это можно объяснить существованием следующего равновесия:



Согласно [42], при  $n \geq 2$  комплексы, в том числе и (VI), не являются активными в реакции распада гидропероксидов в водной среде. Таким образом, катализически активным аминным комплексом в реакции распада  $ROOH$  в водных средах является только комплекс (IV).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский А. С. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1199.
2. Sharp J. A. J. Chem. Soc., 1957, p. 2026, 2030.
3. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1409.
4. Скибиди И. П. Успехи химии, т. 44, 1975, с. 1930.
5. De La Mare H. E., Kochi J. K., Rust F. F. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1437.
6. Стерн Э. В. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 232.
7. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Ред. Эмануэль Н. М. и др. М.: Химия, 1969.
8. Тезисы зонального симпозиума «Биология этаноламина и его применение в народном хозяйстве». Ереван: Изд. ЦК КП Армении, 1974.
9. De La Mare H. E. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 2144.
10. Чалтыкян О. А., Мартиросян А. А., Варданетян О. А. Арм. хим. ж., 1973, т. 26, с. 269.
11. Чалтыкян О. А., Варданетян О. А., Алоян А. Т. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 624.
12. Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Чалтыкян О. А. Изв. АН АрмССР, 1964, т. 17, с. 225.
13. Мартиросян А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Ереван: ЕГУ, 1973, с. 115.
14. Яблонский О. П., Быстров Ф. В., Беляев В. А., Виноградов А. Н. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 926.
15. Яблонский О. П., Беляев В. А., Виноградов А. Н. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1260.
16. Khanach M., Fono A., Nuden-Berg W. J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 113.
17. Григорян С. К., Макарян Ш. А., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 516.
18. Экспериментальные методы химической кинетики. Ред. Эмануэль Н. М., Сергеева Г. Б. М.: Высшая школа, 1980, с. 267.
19. Бъеррум Е. Я. Образование аминов металлов в водном растворе, М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 108, 206.
20. Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 634.
21. Григорян С. К. Там же, 1978, т. 31, с. 357; 1979, т. 32, с. 87.
22. Тезисы докладов III Всесоюзн. совещ. по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца. Тбилиси: Мецниереба, 1974.
23. Маркарян Ш. А., Григорян С. К., Бабаян М. А., Тер-Минасян Л. Е., Бейлерян Н. М. Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 1979, т. 1, с. 70.
24. Mignot P., Grivet J. Ph. Chem. Phys., 1976, v. 15, p. 261.
25. Обыночный А. А., Бельченко О. Н., Счастлив П. В., Сагдеев Р. З., Душкин А. В., Беляев В. А. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 620.
26. Свityч Р. В., Ржавская Н. И., Яблонский О. П., Бучаченко А. Л., Петухов А. А., Беляев В. А. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 76.
27. Итон Д. Р., Филипс В. Д. Ж. структ. химии, 1968, т. 9, с. 153.
28. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
29. Свityч Р. В., Бучаченко А. Л., Яблонский О. П., Петухов А. А., Беляев В. А., Кобяков А. К. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1300.
30. Gibaud M. Canad. Rev. Acad. Sci., 1954, v. 238, p. 1127.
31. Frannery R., Ke B., Grive M., Trivitch D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2996.

32. Неорганическая биохимия. Ред. Эйхгорн Г. М.: Мир, 1978, т. 1, с. 93, 443; т. 2, с. 88, 94.
33. Скибиди И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. В сб.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 152.
34. Щенникова М. К., Кузьмина Э. А., Абакумов Г. А., Шушунов В. А. Там же, с. 164.
35. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Григорян С. К. Там же, с. 171.
36. Захаров И. В., Шляпинтох В. Я. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 1069.
37. Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М., Григорян С. К. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2385.
38. Menger F. M., Tahnos T. E., Leyden D. E., Channell R. E. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 957.
39. Маркарян Ш. А., Петросян Дж. А., Бейлерян Н. М. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 460.
40. Григорян С. К. Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 1975, т. 3, с. 58.
41. Григорян С. К., Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Севоян Т. Ж., Варданян Е. Я. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 784.
42. Григорян С. К. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 763.
43. Григорян С. К. Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 1981, т. 1, с. 145.
44. Григорян С. К. Арм. хим. ж., 1976, т. 8, с. 663.
45. Григорян С. К., Меликсян З. З., Бейлерян Н. М. Там же, 1967, т. 20, с. 334; 1968, т. 21, с. 7.
46. Гаммет Л. Основы физической органической химии (пер. с англ.). Ред. Эфрос Л. С. М.: Мир, 1972, с. 106.
47. Lineweaver H., Burk D. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 658.
48. Григорян С. К., Варданян Е. Я. Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 1976, ч. 2, с. 75.
49. Григорян С. К., Варданян Е. Я. Арм. хим. ж., 1980, т. 33, с. 452.
50. Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Калантарян Л. К., Геворкян А. В., Мартиросян Г. Т. Авт. свид. СССР 852907 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 29.
51. Григорян С. К., Бейлерян Н. М., Ерицян М. Л. Авт. свид. СССР 810750 (1981); Бюл. изобр. № 9, 1981.
52. Одабашян Б. А., Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Ученые записки Ереванского госуд. ун-та (естеств. науки), 1970, т. 2, с. 116.
53. Чалтыкян О. А., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Изв. АН АрмССР, 1965, т. 18, с. 133.
54. Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 7.
55. Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Чалтыкян О. А. Изв. АН АрмССР, 1964, т. 17, с. 255.
56. Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 1980, т. 3, с. 142.
57. Эмануэль Н. М. Кинетика экспериментальных опухолевых процессов. М.: Наука, 1977, с. 313, 336.

Ереванский государственный университет,  
химический факультет