

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакций аминов с гидроперекисями

I. Реакция гидроперекиси кумола с триэтаноламином

Перекисные соединения, в том числе гидроперекиси, привлекают внимание из-за широкого применения их при инициировании радикальной полимеризации.

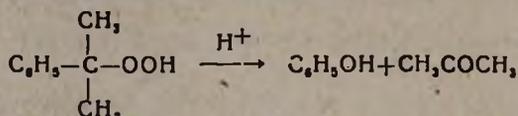
Работы нашей кафедры ограничивались ранее исследованием кинетики распада симметричных перекисей—перекиси бензоила и персульфата—в присутствии аминов [1;2]. Большой интерес к аминам обусловлен тем, что в ряде случаев их присутствие увеличивает возможность гомолитического распада перекисей, даже при низких температурах, с образованием соответствующих свободных радикалов. Практический интерес пероксаминных систем впервые был отмечен Уитби и сотрудниками [3]. В последнее время изучается кинетика взаимодействия аминов с гидроперекисями с целью изыскания путей устранения окислительной деструкции полимеров. Гидроперекиси вообще, гидроперекись кумола в частности, будучи производными перекиси водорода, интересны и тем, что, в отличие от перекиси бензоила и персульфата, обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Это обстоятельство дает возможность лучше понять природу промежуточных азотсодержащих веществ, образующихся при реакциях аминов с перекисями.

В литературе имеется немало работ, посвященных кинетике и механизму распада гидроперекиси кумола (ГПК).

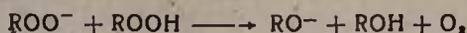
Перекисные соединения распадаются в основном по перекисной связи либо гетеролитически, либо гомолитически. Литературные данные свидетельствуют, что диалкил- и диацилперекиси, а также ГПК с большей вероятностью распадаются гомолитически [4]. Химизм распада ГПК детально изучен Карашем и сотрудниками. Ими установлено [5], что хорошо очищенная ГПК очень устойчива и ее распад в растворах углеводов начинается при 130—140°. Образование многих продуктов реакции указывает, по мнению Караша, на наличие различных, одновременно протекающих актов распада ГПК. Термический распад ГПК исследован также Редошкиным и Шушуновым [6]. Ими установлено, что при начальных концентрациях $[ГПК]_0 = 0,28 - 46$ мол. % и в интервале температур 120—160° $E_{акт.} = 23,7$ ккал/моль. Шушуновым, Редошкиным и Кодиной [7] исследовано влияние

растворителей на скорость термического распада ГПК. До $[ГПК]_0$ 0,1 моль/л и глубокого превращения (95%) реакция первого порядка. При $[ГПК]_0 > 50$ мол. % распад самоускоряется. Во всех растворителях значения энергии активации колеблются от 26 до 31 ккал/моль.

Карашем установлено, что ГПК под действием веществ типа кислот Льюиса и оснований легко распадается гетеролитически. Главные продукты реакции ацетон и фенол. Предполагается ионно-цепной механизм распада с промежуточным образованием кинетически активных ионов $(C_6H_5C(CH_3)_2O)^+$ и $(C_6H_5OC(CH_3)_2)^+$:



Разбавленные и концентрированные растворы щелочей катализируют распад ГПК иначе. По данным Караша и сотрудников [8], при щелочном катализе образуются соответствующий спирт и фенол и выделяется кислород. Скорость реакции больше, если $[\text{KOH}]_0 < [ГПК]_0$. Основываясь на этом факте, авторы предложили следующий механизм распада ГПК:



Когда в интервале температур 60—90° ГПК полностью превращается в анион (ROO^-), кислород не выделяется.

Одновременно с Карашем Корнблум и Деламар [9] отметили катализирующее действие гидроокиси калия, этилата натрия и пиперидина на распад 1-фенил-*трет*-бутиловой перекиси. Авторы полагают, что щелочь способствует отрыву протона от α -углерода при связи —O—O—.

Сибольдом и Фоганом [10] установлено, что каталитической активностью обладает также *n*-толуолсульфокислота в смешанном растворителе (вода + уксусная кислота). При ионной силе, равной 1, и в 5%-ном водном растворе уксусной кислоты скорость катализируемого распада ГПК выражается уравнением: $W = k [ГПК] [H^+]$, а энергия активации равна 21,3 ккал/моль.

Беллом и Мак-Дугалом [11] исследована кинетика распада бензилизобутилперекиси в хлорбензоле в интервале температур 25—80° при каталитическом действии аминов. Из их данных следует, что по мере усиления основных свойств взятых аминов каталитическое действие усиливается.

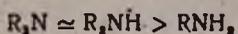
Шушуновым и сотрудниками [12,13] исследовано влияние растворителей на скорость распада ГПК, катализируемого серной кислотой. Получены следующие данные:

Растворитель	Безводная уксусная кислота	Уксусная кислота + вода	Изопропиловый спирт + бензол	Диоксан
Е _{акт.} в ккал/моль	20	21	24,8	21

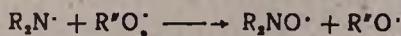
Скорость реакции—первого порядка относительно концентраций ГПК и серной кислоты. Прибавление воды приводит к замедлению, а ангидрида уксусной кислоты, наоборот, к ускорению распада. Основными продуктами распада являются ацетон и фенол. Цунода и Катô [14] указывают, что энергия активации распада ГПК в 40%-ном растворе серной кислоты равна 19 ккал/моль.

Кроме указанных, в литературе очень мало работ, посвященных реакциям гидроперекисей с аминами в отсутствие катионов переменной валентности. Общим в приводимых работах является то, что амины брались в качестве среды, растворителей для перекиси, а реакции проводились при высоких температурах (90—120°), с которых уже начинается гомолитический, термический распад гидроперекисей, т. е. фактически исследовались реакции между гидроперекисными радикалами $RO\cdot$ и молекулами амина A или $HO\cdot$ и A . Каппом и Хоукинсом [15] установлено, что скорость распада гидроперекиси третичного бутила при температурах 90—120° больше в третичных аминах (R_3N), чем в пиперидине и диэтаноламине. В пиридине и амидах скорость распада мала. Ими установлено, что наряду с главным продуктом реакции—третичным бутиловым спиртом—образуется вода в количестве, эквивалентном количеству утраченного кислорода. В присутствии триэтанолamina (ТЭА) выход третичного бутилового спирта 95%, а ацетон не образуется. Количество образующейся воды незначительно.

Деламар [16] с помощью спектрального анализа установил образование водородной связи между водородом гидроперекиси и азотом амина. Кислород заметно замедляет распад гидроперекиси третичного бутила. Деламар предполагает радикально-цепной механизм распада гидроперекиси в среде аминов. Исследование скорости распада приводит к выводу, что по реакционной способности амины образуют ряд:



Чтобы проверить предположение Деламара относительно гомолитического распада гидроперекиси третичного бутила, Коннингером и Суолленом [17] методом ЭПР исследовались реакции этой гидроперекиси с одиннадцатью аминами. Авторами установлено наличие свободных радикалов $R_2NO\cdot$. Механизм образования азотоксирадикалов [18] вследствие диспропорционирования аминных радикалов с радикалом $R''O_2\cdot$ при окислении аминов гидроперекисями можно считать установленным:



Все приведенные данные говорят о том, что амины могут облегчить распад гидроперекисей или как основания (катализатор), или как непосредственные реагенты, взаимодействующие с гидроперекисными радикалами. Возможно, эти две стороны действия аминов проявляются одновременно. Однако совокупность этих данных не позволяет сделать однозначный вывод о механизме распада ГПК в присутствии ами-

нов. Вопрос о механизме реакций аминов с гидроперекисями при температурах, ниже температуры термического распада последних, можно решить только систематическим исследованием кинетики этих реакций. Настоящая работа преследует эту цель.

Экспериментальная часть

Очистка реагентов. ГПК очищена двукратной перегонкой в вакууме (остаточное давление 3 мм ртутного столба) в атмосфере азота. Чистота препарата, проверенная измерением физико-химических постоянных, по йодометрическому анализу составляла 99,86%. Ошибка определения концентрации ГПК в воде не превышает 0,4% до [ГПК] $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Амины и растворители очищались по имеющимся прописям. При проведении реакции в водных растворах применялся бидистиллят. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. Ввиду необходимости следить за скоростью реакции также по убыли концентрации триэтанолamina во времени нами определена точность ацидиметрического титрования в воде в присутствии метилового красного. Полученные данные приведены в таблице 1. Для анализа брался амин особой чистоты. При анализе амина в пробах использовались данные таблицы 1.

Таблица 1

Взято триэтанолamina в моль/л	Найдено триэтанолamina в моль/л			
	ошибка при переходе окраски индикатора от желтой к оранжевой в %		ошибка при переходе окраски индикатора от желтой к красной в %	
0,0500	0,0504	+0,8	0,0512	+2,4
0,0250	0,0248	-0,8	0,0256	+2,4
0,0125	0,0123	-1,6	0,0128	+2,4
0,00625	0,00604	-3,3	0,0064	+2,4
0,003125	0,00296	-5,2	0,00314	+0,5

Описание опытов и обсуждение результатов

Брались диэтил-, триэтил-, триэтанол-, дифениламины, диэтиламиноэтанол, диметиланилин и меламин. Оказалось, что в бензоле, винилацетате, ацетоне и диоксане ГПК до 70° в присутствии указанных аминов, даже в атмосфере азота, не расходуется. При проведении реакции ГПК—триэтанолamin (ТЭА) в водных растворах наблюдается закономерный расход ГПК во времени, даже при 50° . В отсутствие ТЭА в течение 6 часов и при 80° ГПК не расходуется. Ввиду того, что в водных растворах всегда имеется равновесие:



могло возникнуть сомнение в том, что расход ГПК обусловлен каталитическим действием ионов R_3NH^+ и OH^- . Однако данные таблицы 2 дают основание пренебречь катализом ионами OH^- и R_3NH^+ .

Таблица 2

Для всех опытов $[ГПК]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 80^\circ$

Концентрация реагентов в моль/л	$[ТЭА] = 5 \cdot 10^{-2}$	$[ТЭА] = 0$ $[KOH] = 2 \cdot 10^{-5}$	$[ТЭА] = [H_2SO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$	$[H_2SO_4] = 1 \cdot 10^{-3}$
% конверсии ГПК после пяти часов	70	3,5	10	19

(в водных растворах ТЭА при $[ТЭА] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[OH]^- = 2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л)

Следовательно, единственной причиной расходования ГПК является наличие ТЭА, который либо действует как катализатор, либо вступает в непосредственное взаимодействие с ГПК.

Влияние температуры на скорость реакции ГПК—ТЭА. За ходом реакции следили йодометрически, определяя непрореагировавшую ГПК в пробах. Начальные концентрации реагентов: $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Константы скорости реакции вычислены по обычному уравнению второго порядка:

$$k = 1/[P] t \cdot [x]/[P - x] \quad (1)$$

До 70%-ной конверсии ГПК реакция второго порядка, так как полученные нами данные удовлетворяют уравнению (1); затем наблюдается ускорение процесса, которое, по-видимому, обусловлено автокатализом, о чем упоминалось в литературном обзоре. Относительная средняя ошибка в определенных по уравнению (1) константах скорости не превышает 2%.

Для лучшего понимания механизма реакции необходимо было определять скорость реакции по убыли концентрации амина во времени. Рассчитанные по формуле:

$$k_1 = 1/[A] t \cdot [x]/[A - x] \quad (2)$$

константы оказались меньше констант, вычисленных по уравнению (1). В этом случае не наблюдается ускорения. Данные приведены в таблице 3 и проиллюстрированы на рисунке 1. На основании данных таблицы 3 вычислена температурная зависимость констант скоростей по расходу перекиси (k) и по расходу амина (k_1) (см. рис. 2):

$$k = 2,2 \cdot 10^7 \exp(-16000 \pm 100/RT)$$

$$k_1 = 4,84 \cdot 10^8 \exp(-13700 \pm 400/RT)$$

Различия в значениях k и k_1 нельзя приписать аналитическим ошибкам, ибо, как указывалось, методы анализа ГПК и ТЭА дают удовлетворительные результаты, если даже реакция протекает глубже 80% (при начальных концентрациях реагентов 0,05 моль/л). Из кинетических данных следует, что ГПК расходуется быстрее, чем ТЭА.

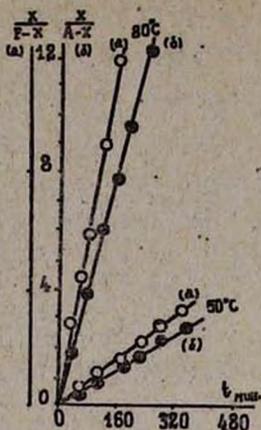


Рис. 1.

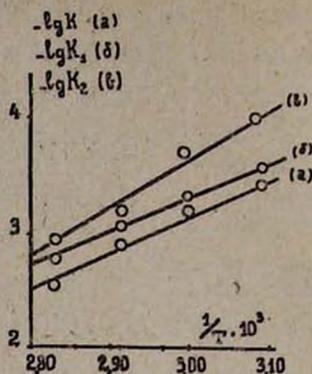


Рис. 2.

Таблица 3

Т. в °С	$k \cdot 10^{-4}$ в (л/моль) · сек ⁻¹	
	k	k ₁
	(анализ по ГПК)	(анализ по ТЭА)
50	3,58	2,63
60	6,75	4,83
70	14,67	8,67
80	27,57	16,60

Это указывает на то, что кроме реакции (ГПК + ТЭА) параллельно протекает вторая реакция, являющаяся вторым источником расхода перекиси. Ввиду того, что ГПК в отсутствие ТЭА не расходуется, участие ТЭА в протекании второй реакции необходимо. Вторая реакция может быть индуцирована каталитическим действием продуктов реакции (в этом случае надо было ожидать самоускорения с самого начала процесса, и реакция не описывалась бы уравнением второго порядка) или самой молекулой амина. В последнем случае самая медленная стадия, обуславливающая скорость второй реакции, не должна зависеть от концентрации амина. Для выяснения этого вопроса надо было исследовать влияние начальных концентраций реагентов на скорость процесса в большом интервале последних с целью установления порядка реакции по отдельным компонентам и оценки относительных скоростей двух параллельно протекающих реакций.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость распада ГПК. В первой серии опытов брался большой избыток амина и за скоростью реакции следили по убыли концентрации ГПК во времени. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

$[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 60^\circ$

$[ТЭА]_0$ в моль/л	0,3	0,4	0,5	0,6
$k' \cdot 10^{-4}$ в (л/моль)·сек ⁻¹	1,43	1,91	2,46	2,94

Рисунок 3 показывает, что при большом избытке амина порядок реакции является первым. Из рисунков 3 и 4 следует, что порядок

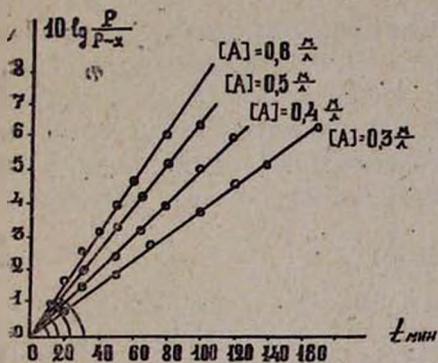


Рис. 3.

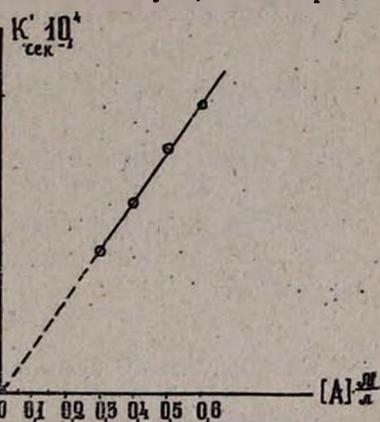


Рис. 4.

реакции по отдельным компонентам первый и суммарный порядок—второй. Интересно, что константа скорости $k_1 = k'/[ТЭА]_0$. Следовательно, при большом избытке амина вторая реакция либо полностью подавляется, либо ее удельный вес в сумме настолько уменьшается, что не влияет на величину суммарной скорости.

Во второй серии опытов брался большой избыток амина (0,3 моля), но начальные концентрации ГПК варьировались (табл. 5).

Таблица 5

$[ТЭА]_0 = 0,3$ моль/л, $t = 60^\circ$

$[ГПК]_0$ в моль/л	0,07	0,05	0,025	0,0082
время в минутах	$\lg [P]/[P-x]$			
40	0,15	0,15	0,14	0,16
80	0,30	0,30	0,30	0,30
120	0,45	0,45	0,44	0,44
160	0,60	0,59	0,60	0,58
200	—	—	0,72	0,74

Независимость значений $\lg [P]/[P-x]$ от начальных концентраций ГПК доказывает, что реакция первого порядка относительно ГПК.

Для окончательного установления суммарного порядка реакции одновременно варьировались начальные концентрации обоих реагентов. Данные приведены в таблице 6 (константы рассчитаны по уравнению 1).

Таблица 6

$t=80'$				
[ГПК] ₀ = [ТЭА] ₀ в моль/л	0,07	0,05	0,03	0,01
$k \cdot 10^{-4}$ в (л/моль)·сек ⁻¹	27,00	27,57	26,50	26,70

Все эти данные говорят о том, что суммарная скорость распада ГПК второго порядка и строго первого по отдельным компонентам. Первая реакция тоже строго второго порядка. Это даёт основание утверждать, что вторая реакция также должна быть второго порядка. Так как она не должна зависеть от концентрации амина, то порядок второй по перекиси; скорость второй реакции должна выражаться уравнением:

$$W_2 = k_2 [P - x]^2 \quad (3)$$

Следовательно, суммарная скорость:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2 \quad (4)$$

В случае, если $[P]_0 = [A]_0$, то:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x]^2 + k_2 [P - x]^2 = k [P - x]^2 \quad (5)$$

где $k = k_1 + k_2$ или $k_2 = k - k_1$

Этим путем удалось определить константу скорости второй, параллельно протекающей реакции, а также ее энергию активации (рис. 2, кр. в). Данные приведены в таблице 7 (k_2 рассчитаны по уравнению 5).

Таблица 7

Т. в °С	50	60	70	80
$k_2 \cdot 10^4$ в (л/моль)·сек ⁻¹	0,95	1,92	6,00	10,97

Получается, что $k_2 = 1,67 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$.

Интересно отметить, что значения предэкспонента и энергии активации совпадают с данными Шушунова и сотрудников [13а], полученными при исследовании катализированного распада ГПК, а также с данными других авторов. Основное различие в наших данных и данных упомянутых авторов заключается в порядке реакции: нами установлен второй порядок по ГПК, а ими—первый. Выяснению природы этой второй реакции будет посвящена наша следующая работа.

Зная значения k_1 и k_2 , легко вычислить отношение скоростей обеих реакций:

$$\text{при } 60^\circ \quad W_1/W_2 = k_1/k_2 \cdot [P][A]/[P]^2 = 2,51 [A]/[P]$$

Если $[A] = [P]$, то $W_1/W_2 = 2,51$. В этом случае величины скоростей обеих реакций соизмеримы. При условии $[A] = 0,3$ и $[P] = 0,05$ отношение начальных скоростей будет $[W_1]_0/[W_2]_0 = 2,51 \cdot 6 = 15$. По этой причине, когда брался большой избыток амина, измерялась только скорость первой реакции, не потому, что вторая реакция подавлялась, а потому, что $W_1 \gg W_2$ и $W_2 + W_1 \cong W_1$. Отношение W_1/W_2 еще более увеличивается по ходу реакции, так как концентрация ТЭА почти не меняется (взята в большом избытке), а концентрация ГПК закономерно уменьшается, т. е. по ходу реакции увеличивается отношение $[A]/[P]$.

Изученная нами реакция не радикального типа, так как кислород, стирол и винилацетат (брался насыщенный водный раствор последних) совершенно не влияют на скорость реакции.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в органических растворителях до 70° ГПК не распадается в присутствии различных аминов.

2. В водных растворах в присутствии ТЭА ГПК распадается с измеримой скоростью, причем параллельно протекают две реакции строго второго порядка:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2$$

3. Определены температурные зависимости обеих констант: $k_1 = 4,84 \cdot 10^8 \exp(-13700/RT)$ и $k_2 = 1,67 \cdot 10^{10} \exp(-19700/RT)$.

4. Реакция ГПК—ТЭА в водных растворах до 80° не радикального типа, так как кислород, стирол и винилацетат не оказывают влияния на скорость указанной реакции. В этом выражается отличие ГПК от перекиси бензоила и персульфата калия, которые распадаются преимущественно гомолитически в присутствии триэтанолamina.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 10 VII 1963

Ն. Մ. Անյւրեյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Հ. Հ. Զաւրիկյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

1. Կաւմոյի ճիդրոպերօքսիդ—տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկան

Ա մ փ ո փ ու մ

Հիդրոպերօքսիդները, լինելով ջրածնի պերօքսիդի ածանցյալներ, մի կողմից ցուցաբերում են ինչպես օքսիդացնող, այնպես էլ վերականգնող հատկություններ, մյուս կողմից՝ հանդես են գալիս որպես միջանկյալ ակտիվ:

միացութիւններ բարձր մոլեկուլային նյութերի կազմում, առաջ բերելով այս վերջինների օքսիդացիոն քայքայում: Այս երևույթը կանխելու ճանապարհներից մեկը ամինների ավելացումն է: Բացի սրանից հիդրոպերօքսիդ—ամին հաջող դուրսի ընտրութեան դեպքում կարելի է ունենալ վինիլային միացութիւնների ռադիկալային պոլիմերացման արդուենավետ հարուցիչ:

Մեր ուսումնասիրութիւնները ցույց տվեցին, որ օրգանական լուծիչներում տարբեր ամինների ներկայութեամբ մինչև 70° կումոլի հիդրոպերօքսիդը չի քայքայվում, իսկ ջրային լուծույթում, նուրիսկ 50°-ում քայքայումն ընթանում է բավականին սրագ: Ստացված տվյալների մշակումը ցույց տվեց, որ միաժամանակ ընթանում են երկու ռեակցիաներ, երկուսն էլ խստորեն երկրորդ կարգի (հավասարում 4). 60°-ում երբ $[A] = [P]$, $k_1/k_2 = 2,5$: Հնարավոր եղավ նաև որոշել այդ երկու ռեակցիաների արագութիւնների կասումը ջերմաստիճանից:

Ցույց է տրված նաև, որ տրիէթանոլամինի ներկայութեամբ կումոլի հիդրոպերօքսիդը ճեղքվում է բացառապես հետերոլիտիկորեն, քանի որ թթվածինը, ստիրոլը և վինիլացետատը բոլորովին չեն դանդաղեցնում հիշյալ ռեակցիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 2601 (1958).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР 31, 147 (1960).
3. G. Whitby, N. Wellman, V. Floutz, H. Stephens, Ind. Eng. Chem. 42, 445 (1950).
4. A. Tobolsky, R. Mesrobian, Organic Peroxides. N. Y., 1954, 107.
5. M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem. 15, 748, 753 (1950); 16, 113 (1951).
6. Б. Редошкин, В. Шушунов, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 1, 157 (1961).
7. В. Шушунов, Б. Редошкин, Л. Кодициева, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 3, 436 (1961).
8. M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg, B. Blischof, J. Org. Chem. 17, 207 (1952).
9. N. Kornblum, H. DeLaMare, J. Am. Chem. Soc. 73, 880 (1951).
10. F. Seibold, W. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 75, 3790 (1953).
11. R. Bell, A. McDougall, J. Chem. Soc. 1958, 1697.
12. В. Шушунов, Ю. Шляпников, ДАН СССР 128, 341 (1959).
13. а. В. Шушунов, В. Яблоков, В. Дудоров, Труды государственного университета (Горький), Химия и хим. технология 2, 239 (1959); б. И. Соколов, В. Шушунов, там же 1, 29 (1959); в. В. Шушунов, Ю. Шляпников, А. Квасов, там же 1, 18 (1959).
14. J. Tsunoda, T. Kato, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Ind. 80, 575 (1959) [РЖХ 10, 37989 (1960)].
15. C. Carr, E. Hawkins, J. Chem. Soc. 1955, 4106.
16. H. DeLaMare, J. Org. Chem. 25, 2114 (1960).
17. G. Coppinger, J. Swalen, J. Chem. Soc. 1961, 4900.
18. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 82, 5955 (1960).