

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

Кинетика реакций аминов с гидроперекисями

II. Влияние едкого кали на скорость реакции гидроперекись кумола—триэтаноламин

Исследование влияния растворителя на кинетику реакций перекись бензоила—амины [1—3] показало, что по мере усиления протоноакцепторных свойств растворителей увеличивается скорость указанных реакций. Добавление щелочи (гидроокиси калия) также увеличивает скорость реакций персульфата калия с аминами в водных растворах [4—6]. Влияние оснований объяснялось тем, что они катализируют распад промежуточного комплекса амин—перекись, облегчая отход протона от молекулы амина [4], причем предполагалось, что элементарный акт отрыва протона является самой медленной стадией.

Нами [7] было показано, что экспериментально определенная скорость реакции гидроперекись кумола—триэтаноламин является суммой скоростей двух параллельно протекающих реакций, удовлетворяющих уравнению второго порядка:

$$W_{\text{сумм.}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2 \quad (1)$$

скорость 1 реакции скорость 2 реакции

где $[P - x]$ и $[A - x]$ текущие концентрации гидроперекиси кумола (ГПК) и триэтаноламин (ТЭА) соответственно, $k_1 = 0,1$ (л/моль)·мин⁻¹ и $k_2 = 0,06$ (л/моль)·мин⁻¹ при 80°C. Вторая реакция также не протекает в отсутствие ТЭА; кроме того, ее скорость не зависит от концентрации ТЭА до глубины реакции ~65%. Было показано также, что при $[A]_0 \gg [P]_0$ вторая реакция практически полностью подавляется.

Интересно было исследовать, влияет ли щелочь на скорость реакции ГПК—ТЭА и если влияет, то на какую из указанных двух реакций.

Описание опытов и обсуждение результатов

Методика очистки препаратов и определения скорости описана ранее [7].

В первую очередь определено влияние щелочи на скорость распада ГПК в водных растворах при 80° в отсутствие ТЭА; начальная концентрация гидроперекиси кумола $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, а концентрация гидроокиси калия варьировалась в интервале $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные данные показывают, что в отсутствие ТЭА до 80° ГПК не разлагается при наличии щелочи в течение четырех часов (табл. 1).

Таблица 1

[ГПК]₀ = 0,05, [КОН]₀ = 0,025 моль/л, t = 80°

Время в часах	0	1	2	3	4
Расход раствора тиосульфата в мл	10,26	10,26	10,24	10,26	10,22

Вторая серия опытов ставилась в присутствии большого избытка амина. Полученные данные приведены в таблице 2 и на рисунке 1 в координатах $\lg [P]/[P-x]$ — время.

Таблица 2

Время в минутах	0	10	20	30	40	50	60
$\lg [P]/[P-x]$	0	0,194	0,355	0,517	0,661	0,862	1,045

Графически рассчитанная константа скорости реакции с учетом концентрации ТЭА оказалась равной 0,10 (л/моль)·мин⁻¹ (см. уравнение 1). Это значит, что, когда $[ТЭА]_0 \gg [ГПК]_0$, вторая реакция практически не протекает даже в присутствии щелочи. Кроме того, щелочь

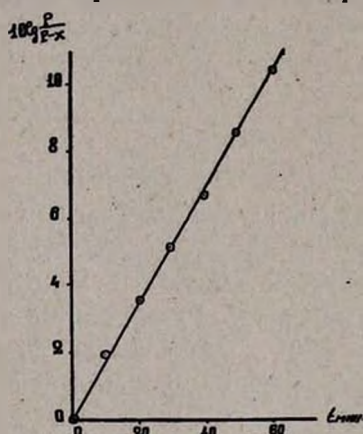


Рис. 1.

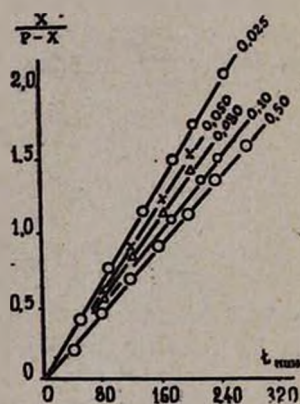


Рис. 2.

вовсе не влияет на скорость первой реакции. Следовательно, в отличие от реакций симметричные перекиси—амины скорость реакции гидроперекиси кумола с триэтаноламином не определяется стадией отрыва протона.

Чтобы установить возможность действия щелочи на скорость второй реакции, брались эквимолекулярные количества гидроперекиси кумола и триэтаноламина: $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л, а концентрация гидроокиси калия варьировалась в интервале $1 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакция проводилась при 80°. Рисунок 2* в координатах $[x]/[P-x]$ —

* Данные при $[КОН]_0 < 0,025$ моль/л на рис. 2. не приведены, так как соответствующие прямые ложатся между приведенными прямыми.

время показывает, что когда амин взят не в избытке, то щелочь влияет на скорость упомянутой реакции. Так как скорость первой реакции не зависит от концентрации щелочи, то естественно, что щелочь меняет скорость второй реакции (глубина реакции $\sim 65\%$).

Из тангенсов наклона прямых $[x]/[P-x]$ — время нами вычислены суммарные константы скорости второго порядка $(k_1 + k_2)$. Так как $k_1 = 0,1$ (л/моль)·мин⁻¹ = const, то легко вычислить и k_2 при разных концентрациях КОН. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,01	0,02	0,025	0,03	0,05	0,08
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,165	0,175	0,192	0,188	0,178	0,163
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,06	0,065	0,075	0,092	0,088	0,078	0,063

Интересно, что, по данным таблицы 3, скорость второй реакции проходит через максимум при $[\text{КОН}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$. Для проверки общности этой закономерности мы ставили опыты с разными начальными концентрациями ГПК и ТЭА. Полученные данные приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,035 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,01	0,015	0,0175	0,0185	0,020	0,0375
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,167	0,177	0,188	0,183	0,176	0,172
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,060	0,067	0,077	0,088	0,083	0,076	0,072

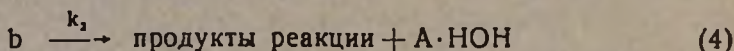
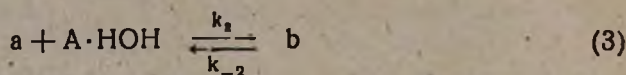
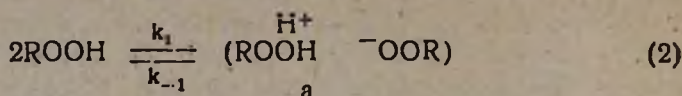
Таблица 5

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,02 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

[КОН] в моль/л	0	0,0075	0,01	0,02	0,03
$(k_1 + k_2)$ в (л/моль)·мин ⁻¹	0,160	0,178	0,189	0,177	0,165
k_2 в (л/моль)·мин ⁻¹	0,060	0,078	0,089	0,077	0,065

Приведенные данные (см. также рис. 3) показывают, что независимо от начальных концентраций реагентов максимальная скорость действительно получается при условии $[\text{КОН}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$.

Для объяснения этой закономерности можно предположить следующий механизм второй реакции:



где а — димер гидроперекиси кумола, б — промежуточный комплекс димера с молекулой А·НОН, а А·НОН — гидроокись три-β-окси-этиламиния.

Применяя условие квазистационарности к промежуточным комплексам а и б, получаем:

$$\begin{aligned} d[b]/dt &= k_2[a][A] - \\ &- (k_{-2} + k_3)[b] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} d[a]/dt &= k_1(\text{ROOH})^2 - k_{-1}[a] - \\ &- k_2[a][A] + k_{-2}[b] = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Из уравнения (5) получаем:

$$[a] = \frac{(k_{-2} + k_3)}{k_2[A]} [b] \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), получаем:

$$[b] = \frac{k_1 \cdot k_2 [A]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3 [A]} (\text{ROOH})^2 \quad (8)$$

а скорость второй реакции:

$$W_2 = k_3 [b] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 [A]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3 [A]} (\text{ROOH})^2 \quad (9)$$

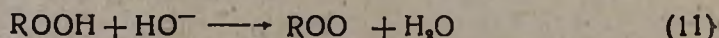
Если $k_2 \cdot k_3 [A] \gg k_{-1}(k_{-2} + k_3)$, то:

$$W_2 = k_1 (\text{ROOH})^2 \quad (10)$$

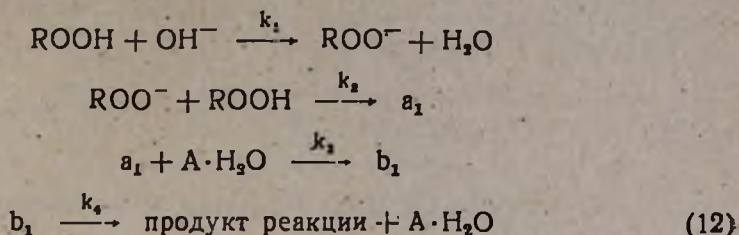
По схеме, скорость второй реакции до некоторой глубины не зависит от концентрации триэтанолamina; последний является катализатором, кроме того, эта реакция второго порядка по гидроперекиси кумола.

В указанном механизме предполагается взаимодействие молекулы ГПК (ROOH) с ее анионом ROO⁻. Такое предположение обосновывается тем, что под действием нуклеофильных агентов (HCOO⁻, S₂O₃²⁻, I⁻, в том числе и ROO⁻) перекисные соединения легко восстанавливаются [8].

Гидроперекиси обладают кислотными свойствами, и под действием щелочи протекает реакция:



В этом случае кинетическая схема будет:



Применяя метод квазистационарных концентраций, получим:

$$d[b_1]/dt = k_4[a_1][\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}] - k_4[b_1] = 0 \quad (13)$$

$$d[a_1]/dt = k_2[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] - k_3[a_1][\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0 \quad (14)$$

$$d[\text{ROO}^-]/dt = k_1[\text{ROOH}][\text{OH}^-] - k_2[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] = 0 \quad (15)$$

Из (13), (14) и (15) получается:

$$[b_1] = k_2/k_4[\text{ROO}^-][\text{ROOH}] \quad \text{и} \quad [\text{ROO}^-] = k_1/k_2[\text{OH}^-]$$

Следовательно:

$$[b_1] = k_1/k_4[\text{OH}^-][\text{ROOH}] \quad (16)$$

а скорость реакции:

$$W = k_4[b_1] \quad \text{и} \quad W = k_1[\text{OH}^-][\text{ROOH}] \quad (17)$$

Если начальную концентрацию ROOH обозначим через $[P]_0$, а $[\text{KOH}]_0$ —через $[x]$, то по реакции (11) (при протекании реакции до конца) концентрация оставшейся гидроперекиси кумола будет $[P - x]$ и образовавшегося аниона— $[x]$. В этом случае скорость второй реакции будет выражаться уравнением:

$$W_2 = k[x][P - x] \quad (18)$$

По условию максимума:

$$dW_2/dx = k[P] - 2k[x] = 0$$

откуда:

$$[x]_{\text{макс.}} = [\text{KOH}]_{\text{макс.}} = [P]_0/2 \quad (19)$$

Соотношение (18) было установлено экспериментально. Так как в отсутствии ТЭА гидроперекись кумола не разлагается даже при наличии едкого кали, то можно предполагать, что реакция ($\text{ROOH} + \text{KOC}^-$) катализируется амином. Действие амина, по-видимому, обусловлено не только его основностью. В тройном комплексе „b“ амин способствует распаду комплекса на конечные продукты.

В ы в о д ы

1. Установлено, что щелочь не влияет на скорость первой, бимолекулярной реакции гидроперекиси кумола—триэтанолламин.

2. Щелочь меняет скорость реакции катализированного триэтанолламином распада гидроперекиси кумола, причем скорость максимальна при $[\text{KOH}]_0 = [\text{ГПК}]_0/2$.

3. Предполагается, что катализированный распад гидроперекиси кумола протекает между молекулой и анионом гидроперекиси в тройном комплексе с молекулой амина.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 25 XI 1963

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Ն. Ն. Չալտիկյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

II. Կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությանը կումոլի հիդրօպերօքսիդ—տրիթերմոլամինգ
ռեակցիայի քառագույրանգ վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Զրալին լուծույթում կումոլի հիդրօպերօքսիդ-տրիթերմոլամին ռեակցիայի արագության որոշումը մեզ հանգեցրեց այն եզրակացության, որ միաժամանակ ընթանում են երկու զուգահեռ ռեակցիաներ և գումարալին արագությունն արտահայտվում է (I) հավասարումով:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել հիմքի ազդեցությունը այս ռեակցիայի արագության վրա պարզելու համար այն հարցը, թե սիմետրիկ պերօքսիդներ—ամիններ ռեակցիայի նման արդյոք այս դեպքում ևս տեղի ունի՝ ամինի մոլեկուլից պրոտոնի պոկում ռեակցիայի գումարալին արագությունը պայմանավորվող ամինադանդաղ փուլում:

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ տրիթերմոլամինի բացակայությամբ 80° -ում և ջրալին լուծույթում կալիումի հիդրօքսիդը առաջ չի բերում կումոլի հիդրօպերօքսիդի քայքայում: Պարզվեց նույնպես, որ հիդրօպերօքսիդի նկատմամբ ամինի մեծ ավելցուկ վերցնելու դեպքում հիմքը նույնպես չի ազդում ռեակցիայի արագության վրա: Նախորդ աշխատանքում ցույց էր տրված, որ երբ $[A]_0 \gg [P]_0$, ապա զուգահեռ ընթացող երկրորդ ռեակցիան ճնշվում է և գործնականորեն տեղի չի ունենում, ընթանում է միայն առաջին ռեակցիան: Հետևաբար հիմքը չի ազդում առաջին ռեակցիայի արագության վրա:

Ամինի և հիդրօպերօքսիդի ելալին էկվիմոլեկուլային կոնցենտրացիաներ վերցնելու դեպքում նկատվում է, որ հիմքն ազդում է ռեակցիայի արագության վրա: Քանի որ առաջին ռեակցիայի արագությունը չի կախված հիմքի կոնցենտրացիայից, ապա բնական է ենթադրել: որ հիմքն ազդում է երկրորդ ռեակցիայի արագության վրա: Հետաքրքիրն այն է, որ հիմքի կոնցենտրացիայից երկրորդ ռեակցիայի արագության կախումն արտահայտվում է մաքուր մոմով անցնող կորով, ըստ որում անկախ ռեագենտների ելալին կոնցենտրացիաներից արագությունն առավելագույնն է, երբ վերցրած հիմքի քանակը հավասար է հիդրօպերօքսիդի ելալին կոնցենտրացիայի կեսին:

Փորձով ստացված օրինաչափությունը պարզելու համար ենթադրում ենք, որ կումոլի հիդրօպերօքսիդը, լինելով թթվային բնույթի նյութ հիմքի ազդեցության տակ, մասամբ դիսոցվում է և երկրորդ ռեակցիան ընթանում է $(ROO^- + ROOH)$ մասնիկների միջև ամինի կատալիտիկ ազդեցության տակ:

Եթե հիդրոպերօքսիդի և հիմքի կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար նշանակենք $[P]$ և $[X]$ մ/լ-ով, ապա այդ երկուսի փոխադրեցութիւն հետեւեւորով կ'մնա $[P - x]$ մ/լ հիդրոպերօքսիդ և կառաջանա $[x]$ մ/լ ROO^- Արագութիւնը կարտահայտվի (18) հավասարումով:

Կիրառելով մաքսիմումի պայմանը և լուծելով ըստ X -ի կտացվի, որ իրոք երկրորդ ռեակցիայի արագութիւնը առավելագույն է, երբ $[KOH] = [P]/2$: Հետեւաբար երկրորդ ռեակցիային մասնակցող մասնիկների բնութի մասին վերն արված ենթադրութիւնը հանգեցնում է փորձով ստացված օրինաչափութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Апанесян, Г. А. Мармарян, А. А. Саркисян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 2601 (1958).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР 34, 201 (1962).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 21 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
5. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 387 (1960).
6. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 7 (1961).
7. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 245 (1964).
8. Н. М. Бейлерян, Ф. А. Карапетян, Т. Т. Гукасян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 7 (1964).

