

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.3 + 541.459 + 547.435

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

Кинетика реакций гидроперекисей с аминами

IV. Кинетика реакций гидроперекиси кумола с триэтиламинном и диэтиламиноэтанолом

Нами показано [1—3], что триэтаноламин (ТЭА) не только реагирует с гидроперекисью кумола (ГПК), но и катализирует распад последней. Интересно было выяснить влияние как аминных, так и спиртовых групп на каталитический распад ГПК. С этой целью изучена кинетика реакций ГПК с триэтиламинном (ТЭтА), не содержащим спиртовых групп, и с диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ), третичным аминоспиртом, содержащим только одну спиртовую группу.

Экспериментальная часть

Триэтиламин перегонялся в токе азота. Чистота, определенная ацидиметрически, 99,8%. Чистота ГПК 99,6% (по йодометрическому анализу). Диэтиламиноэтанол перегонялся в токе азота под остаточным давлением 17 мм рт. ст. Собиралась фракция, кипящая при 55—57°; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,885.

Данные по определению скорости реакции ГПК—ТЭтА приведены в таблице 1.

Таблица 1

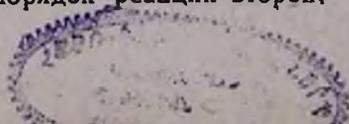
$[ГПК]_0 = [ТЭтА]_0 = 0,05$ моль/л, t 50°

Время в минутах	0	60	120	180	240	300
$[X]/P [P-X]$	0	5,00	8,36	10,44	15,52	18,36
$[X]/A [A-X]$	0	4,07	7,80	11,55	15,89	18,60

Среднее значение константы скорости, определенной по убыли концентрации ГПК, равно 0,0650 л/моль·мин., а константы скорости, определенной по убыли концентрации ТЭтА, 0,0644 л/моль·мин. Это указывает, что между ГПК и ТЭтА протекает только одна реакция в отличие от реакции ГПК — триэтаноламин, при которой было установлено параллельное протекание двух реакций [1].

Данные по определению температурной зависимости реакции ГПК—ТЭтА приведены на рисунке 1. Из него видно, что в приведенном интервале температур суммарный порядок реакции второй.

DA-5690



Средние значения констант скорости, определенные при разных температурах, приведены в таблице 2.

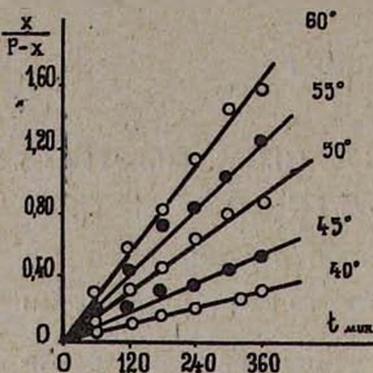


Рис. 1. Влияние температуры на скорость реакции ГПК—ТЭТА. $[ГПК]_0 = [ТЭТА]_0 = 0,05$ моль/л.

последнего и варьировались его начальные концентрации. Рисунок 2 показывает, что при $[ТЭТА]_0 \gg [ГПК]_0$ реакция первого порядка с константой скорости, равной K' (мин⁻¹), где $K' = K[A]_0^n$. Откладывая на оси ординат значения K' и на оси абсцисс начальные концентрации ТЭТА, получаем прямую линию (рис. 3) с тангенсом угла наклона, равным $K = 0,088$ л/моль·мин при 55° (ср. с данными табл. 2). Из этих данных следует, что реакция ГПК—ТЭТА первого порядка по отдельным компонентам.

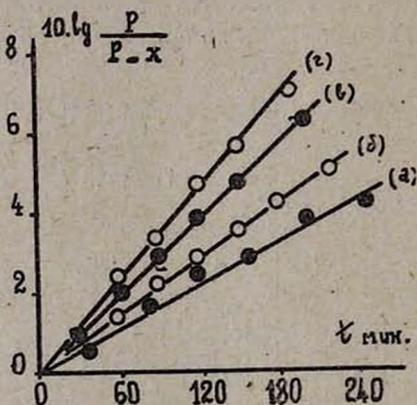


Рис. 2. Влияние начальной концентрации ТЭТА на скорость распада ГПК при 55°. $[ГПК]_0 = 0,01$ моль/л. Концентрация ТЭТА: (а) — 0,0463, (б) — 0,060, (в) — 0,080, (г) — 0,100 моль/л.

Таблица 2

$[ГПК]_0 = [ТЭТА]_0 = 0,05$ моль/л					
t в °С	40	45	50	55	60
K л/моль·мин	0,029	0,041	0,065	0,088	0,111

Эти данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости реакции ГПК—ТЭТА выражается уравнением:

$$K = 5,40 \cdot 10^6 \exp(-14700/RT)$$

Для определения порядка реакции

по ТЭТА брался большой избыток

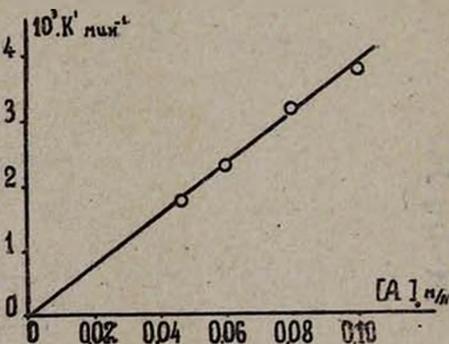


Рис. 3. Влияние начальной концентрации ТЭТА на скорость распада ГПК.

Влияние гидроокиси калия, сульфата калия и этилового спирта на скорость реакции ГПК—ТЭТА. Опыты ставились при 55° и $[ГПК]_0 = [ТЭТА]_0 = 0,05$ моль/л. Добавки сульфата калия до $[K_2SO_4]_0 = 0,05$ моль/л, гидроокиси калия до $[KOH]_0 = 0,025$ моль/л и этилового спирта $[C_2H_5OH]_0 = 0,05$ моль/л не влияют на скорость ука-

занной реакции [при $55^\circ K_{K_2SO_4} = 0,987$, $K_{кон} = 0,0880$, $K_{ЕЮН} = 0,089$ (анализ по ГПК) и $K_{ЕЮН} = 0,090$ л/моль·мин (анализ по ТЭТА)]. Из продуктов реакции выделен и идентифицирован 2,2-диметилбензиловый спирт.

Определение скорости реакции ГПК + ДЭАЭ. За скоростью реакции следили по убыли концентраций как гидроперекиси, так и амина во времени. Оказалось, что в отличие от ТЭТА ГПК реагирует с ДЭАЭ так, как с ТЭА, т. е. параллельно протекают две реакции с суммарной скоростью:

$$W_{сумм.} = K_1[P - X][A - X] + K_2[P - X]^2$$

Экспериментальные данные приведены в таблице 3.

K (константа суммарной скорости реакции) определялась по убыли концентрации ГПК во времени при $[ГПК]_0 = [ДЭАЭ]_0 = 0,05$ моль/л, K_1 — по убыли концентрации ДЭАЭ при тех же условиях, а $K_2 = K - K_1$.

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$K_1 = 5,37 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

$$K_2 = 1,55 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

Из данных следует, что разность в скоростях параллельно протекающих двух реакций обусловлена только величиной значения предэкспонента.

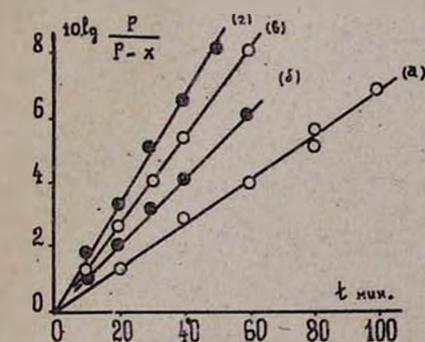


Рис. 4. Влияние начальной концентрации ДЭАЭ на скорость распада ГПК при 55° . $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л. Концентрация ДЭАЭ: (а) — 0,2, (б) — 0,3, (в) — 0,4, (г) — 0,5 моль/л.

Таблица 3
 $[ГПК]_0 = [ДЭАЭ]_0 = 0,05$ моль/л

t в $^\circ C$	$K = K_1 + K_2$ л/моль·мин	K_1 л/моль·мин	K_2 л/моль·мин
55	0,100	0,076	0,024
60	0,150	0,114	0,036
65	0,206	0,155	0,051
70	0,310	0,234	0,076

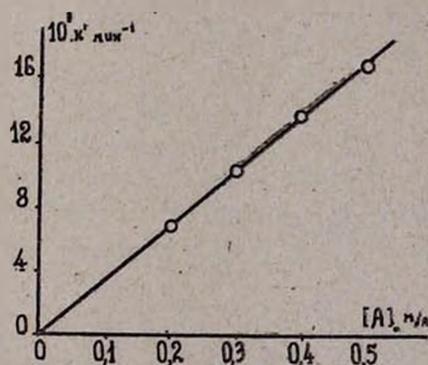


Рис. 5. Влияние начальной концентрации ДЭАЭ на скорость распада ГПК.

Для определения порядка реакции ГПК + ДЭАЭ по отдельным компонентам брался большой избыток амина против концентрации ГПК.

Из рисунков 4 и 5, где указаны условия опытов, следует, что реакция ГПК + ДЭАЭ первого порядка по отдельным компонентам. Из рисунка 5 следует также, что

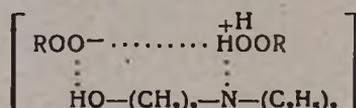
$$K_1 = 2,303 \operatorname{tg} \alpha / [A]_0 = 0,077 \text{ л/моль} \cdot \text{мин при } 55^\circ \text{ (см. табл. 3).}$$

Исследование влияния сульфата калия привело к заключению, что до $[K_2SO_4]_0 = 0,2$ моль/л почти нет солевого эффекта, а при большей концентрации имеет место положительный солевой эффект.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных следует, что суммарный порядок реакции ГПК с ТЭТА и ДЭАЭ второй, а по отдельным компонентам — первый. С этой точки зрения ТЭТА и ДЭАЭ не отличаются друг от друга. Однако измерения скоростей обеих реакций по убыли концентраций гидроперекиси и аминов во времени показали, что в случае ТЭТА между ГПК и ТЭТА протекает одна лишь бимолекулярная реакция, а в случае ДЭАЭ одновременно протекают две реакции, как было установлено для реакции ГПК + ТЭА [1]. Отличие в структуре ТЭТА от ДЭАЭ заключается в наличии одной спиртовой группы в молекуле ДЭАЭ. Следовательно, для протекания второй реакции бимолекулярного распада ГПК [1], катализированной аминоспиртом, необходимо совместное действие аминной и спиртовой групп. Из наших данных вытекает, что этиловый спирт не влияет на скорость реакции ГПК + ТЭТА. Отсюда следует, что присутствие в отдельности амина и спирта недостаточно для катализирования распада ГПК. Вероятно, катализатор должен содержать как аминную (протоноакцепторную), так и спиртовую (протонодонорную) группы.

Если, согласно нашему предположению, каталитическому распаду подвергается димерная форма ГПК, то можно было бы предположить образование комплекса димер-аминоспирт следующей структуры:



Сравнение значений предэкспонентов (Pz) и энергий активации (E) для реакций ГПК с ТЭТА, ДЭАЭ и ТЭА (табл. 4) приводит к

Таблица 4

	$Pz \cdot 10^{-10}$ в л/моль · мин.		E в ккал/моль	
	для I реакции	для II реакции	для I реакции	для II реакции
ТЭА	$4,84 \cdot 10^{-4}$	1,67	13,7	19,7
ДЭАЭ	5,37	1,55	17,8	17,8
ТЭТА	$5,40 \cdot 10^{-2}$		14,7	

выводу, что введение групп ОН в молекулу амина увеличивает предэкспоненты до „нормального“ значения, однако дальнейшее увеличе-

ние количества групп ОН, наоборот, создает стерические препятствия. Значение предэкспонента второй реакции, катализированной аминосиртом, почти не меняется в зависимости от количества групп ОН. При увеличении числа групп ОН в аминосирте разница в значениях кажущихся энергий активации двух реакций равна 6 ккал/моль для ТЭА и 0 — для ДЭАЭ. Кажущаяся энергия активации второй реакции на 2 ккал/моль больше в случае ТЭА по сравнению с ДЭАЭ.

Следовательно, количество групп ОН больше сказывается на значении кажущейся энергии активации первой, не катализированной аминосиртом реакции.

Скорость при 80° первых реакций можно расположить в ряд: диэтиламиноэтанол > триэтиламин > триэтаноламин.

В ы в о д ы

В водных растворах реакция гидроперекиси кумола с триэтиламином второго порядка, а по отдельным компонентам — первого.

Гидроокись калия при концентрациях $\leq 0,025$ моль/л, сульфат калия и этиловый спирт при концентрациях $\leq 0,05$ моль/л не влияют на скорость указанной реакции.

Зависимость константы скорости реакции ГПК—ТЭА от температуры выражается уравнением:

$$K = 5,40 \cdot 10^8 \exp(-14700/RT)$$

В водных растворах ГПК реагирует с ДЭАЭ также по второму порядку. В отличие от ТЭА, ДЭАЭ не только непосредственно взаимодействует с ГПК, но и катализирует его распад. Предполагается, что при совместном присутствии протоноакцепторной и протонодонорной групп в молекуле восстановителя последний может катализировать распад гидроперекиси кумола.

Температурные зависимости двух параллельно протекающих реакций выражаются уравнениями:

$$K_1 = 5,37 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

$$K_2 = 1,55 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

Ереванский государственный университет

Кафедра физической химии

Поступило 16 VII 1964

Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԵՏ ՇԻՂՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

IV. Տրիէթիլամինի ու դիէթիլամինաէթանոլի հետ կումոլի հիդրոպերօքսիդի
առակցիաների կինետիկան

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրելով կումոլի հիդրոպերօքսիդ-տրիէթիլամին և կումոլի հիդրոպերօքսիդ-դիէթիլամինէաթանոլ առակցիաների արագութիւնը տարբեր

զերմաստիճաններում ժամանակի ընթացքում, որոշելով ունակցիայի մեջ չմտած հիդրոպերօքսիդի և ամինների քանակները, պարզվել է, որ սպիրտային խումբ չպարունակող տրիէթիլամինը ջրային լուծույթում կումոլի հիդրոպերօքսիդի հետ ունակցիայի մեջ է մտնում երկրորդ կարգի կինետիկական հավասարումով, իսկ ըստ առանձին ունակցիաների՝ առաջին կարգի հավասարումով: Տրիէթիլամինի փոխարեն գլիէթիլամինաէթանոլ վերցնելիս պարզվել է, որ բացի կումոլի հիդրոպերօքսիդ-գլիէթիլամինաէթանոլ ունակցիայից, միաժամանակ ընթանում է նաև կումոլի հիդրոպերօքսիդի երկրորդ կարգով քայքայում, որը, հավանաբար, կատալիզում է ամինասպիրտի մոլեկուլը: Տրիէթիլամին-էթիլային ալկոհոլ խառնուրդի ներկայութեամբ հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայում չի գիտվում: Փորձնական այս տվյալը մեզ իրավունք է տալիս ենթադրելու, որ կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայումը կարող է կատալիզել այնպիսի մի նյութ, որը պարունակում է պրոտոն ընկալող և պրոտոնատու խմբեր, ինչպես ամինասպիրտները (ազոտը որպես պրոտոն ընկալող և սպիրտային խումբը՝ որպես պրոտոնատու): Հնարավոր է եղել նաև որոշել ուսումնասիրված ունակցիաների արագութեան հաստատունների կախումը ջերմաստիճանից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 245 (1964).
2. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 225 (1964).
3. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 604 (1964).