

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРЕКИСЕИ С АМИНАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 V 1977

Установлено, что в присутствии только катионов до 80° ГПК в водной среде не разлагается, а ГПТБ разлагается каталитически.

Изучением действия катионов металлов на кинетику реакции ГПК с аминами установлен радикально-цепной характер катализированной катионами реакции. Комплекс амин— Me^{2+} катализирует распад ГПК в воде, параллельно протекающий с реакциями ГПК с аминами. Скорости реакций ГПК с ТЭА и с МФ выражаются следующими уравнениями:

$$W_{\text{сумм}}^0 = k_1 [ТЭА]_0 [ГПК]_0 + k_2 [ГПК]_0^2 + k_{\text{кат}} [Co^{2+}]_0 [ТЭА]_0 [ГПК]_0$$

и

$$W_{\text{сумм}}^0 = k_{\text{некат}} [МФ]_0 [ГПК]_0 + k_{\text{кат}} [Cu^{2+}]_0 [МФ]_0 [ГПК]_0$$

Температурные зависимости констант скоростей каталитических реакций удовлетворяют уравнению Аррениуса. Для реакции ГПК + ТЭА + Co^{2+} :

$$k_{\text{кат}} = 1,5 \cdot 10^{10} \exp(-17000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Для реакции ГПК + МФ + Cu^{2+} :

$$k_{\text{кат}} = 1,04 \cdot 10^{14} \exp(-24000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 3 блбл. ссылок 7.

В водном растворе до 80° гидроперекись кумола (ГПК) в отличие от гидроперекиси трет. бутила (ГПТБ) не разлагается как термически, так и в присутствии ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} .

Как известно из наших ранних работ [1], в водном растворе гидроперекиси кумола и трет. бутила расходятся с умеренной скоростью начиная с 40°С.

В присутствии катионов металлов переменной валентности и аминов кинетика распада осложняется. В этих случаях расход, например ГПК, увеличивается в 2—3 раза по сравнению с ее расходом только в присутствии аминов, причем механизм реакции также меняется. Полагая, что все катионы оказывают аналогичное влияние на кинетику

реакции ГПК с аминами, обсудим только реакцию ГПК с триэтанол-амином (ТЭА), катализируемую CoCl_2 .

Как видно из кр. 1 рис. 1, расход ГПК при реакции ГПК + ТЭА + CoCl_2 почти в 2 раза больше скорости реакции ГПК + ТЭА в отсутствие Co^{2+} (кр. 2). Интересно отметить, что расходы аминэспирта в обеих реакциях практически одинаковы [2]*. Полученным данным могут быть даны два альтернативных объяснения: а) скорости расходов ГПК и ТЭА в присутствии Co^{2+} симбатно увеличиваются, причем соблюдается соотношение 2:1 (но в данном случае абсолютные количества расхода ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} должны быть разными); б) увеличение скорости расхода ГПК обусловлено каталитическим действием комплекса Co^{2+} с ТЭА. Полученные данные говорят в пользу второго объяснения. Образование комплекса ТЭА + Co^{2+} установлено нами методами ИК и ПМР спектроскопии [3-6].

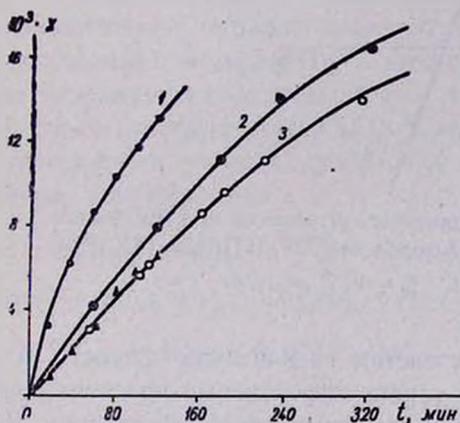


Рис. 1. Сравнение расходов ГПК и ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} при 60°C , $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л: 1 — расход ГПК в присутствии Co^{2+} , 2 — расход ГПК в отсутствие Co^{2+} , 3 — \blacktriangle — расход ТЭА в присутствии Co^{2+} , 4 — \circ — в отсутствие Co^{2+} .

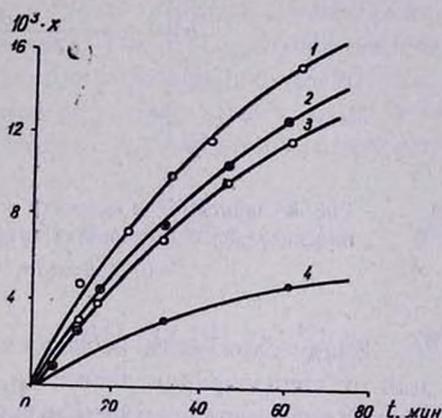


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха и ингибитора (иминоксильного радикала) на скорость реакции ГПК с МФ, катализируемой Cu^{2+} при 60°C , $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$, $[\text{МФ}]_0 = 0,25$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л: 1 — в атмосфере азота, 2 — на воздухе в присутствии $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-4}$ моль/л, 3 — на воздухе в отсутствие ингибитора, 4 — реакция ГПК + МФ в отсутствие катионов.

Действия кислорода и стабильного иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксила ($\text{RNO}\cdot$) показывают, что реакции ГПК с ТЭА, катализируемые ионами металлов в отличие от реакций ГПК с аминами [7] носят радикально-цепной характер (рис. 2), хотя, по всей вероятности, цепи очень короткие.

* Методом ТСХ установлено, что триэтаноламин не превращается в диэтанол- или моноэтаноламин.

Для некоторой сравнительной оценки каталитического действия металлов переменной валентности могут служить полученные нами данные прямолинейной зависимости скоростей реакций от нормальных окислительных потенциалов металлов (рис. 3).

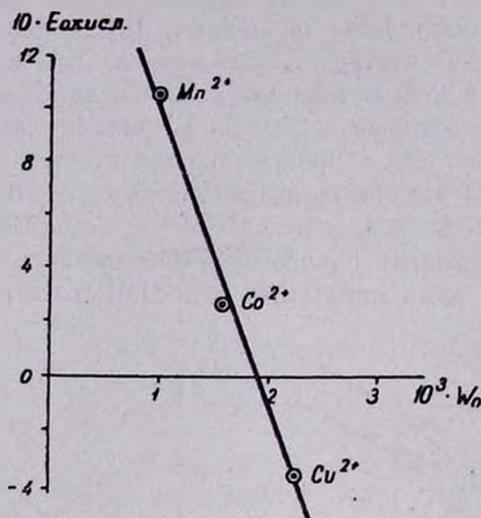


Рис. 3. Зависимость скорости каталитической реакции от нормального окислительного потенциала катализаторов при 60° . $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л, $[Me^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л.

Ввиду сложности исследуемых систем зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, а также эффективные константы скоростей определялись с использованием нулевых скоростей реакции. Для аминспиртов, в частности для ТЭА, с учетом данных наших ранних работ [2, 7] установлено, что:

$$W_{\text{сумм}}^0 = W_1^0 + W_2^0 + W_{\text{кат}}^0 = k_1 [A]_0 [P]_0 + k_2 [P]_0^2 + k_{\text{кат}} [Co^{2+}]_0 [A]_0 [P]_0 \quad (1)$$

где W_1^0 — нулевая скорость непосредственной реакции между ГПК и ТЭА, W_2^0 — нулевая скорость распада димера ГПК, катализированного молекулой аминспирта, $W_{\text{кат}}^0$ — нулевая скорость распада ГПК, катализированного комплексом ТЭА- Co^{2+} , $[A]_0$ и $[P]_0$ — исходные концентрации аминспирта и ГПК. Известно [7], что при $[A]_0 \gg [P]_0$ $W_2^0 = 0$, тогда

$$W_{\text{сумм}}^0 = W_1^0 + W_{\text{кат}}^0 = k_{\text{эфф}} [P]_0, \quad (2)$$

где

$$k_{\text{эфф}} = k_1 [A]_0 + k_{\text{кат}} [A]_0 [Co^{2+}]_0 = W_{\text{сумм}}^0 / [P]_0 \quad (3)$$

Значение k_1 — константы скорости некатализованной реакции, известно [2], поэтому, определяя $k_{эфф}$ по уравнению (3), можно определить значения $k_{кат}$ по уравнению

$$k_{кат} = k_{эфф} - k_{некат} \quad (4)$$

Исходя из этого соотношения определялись значения $k_{кат}$ при различных температурах.

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$k_{кат} = 1,5 \cdot 10^{10} \exp(-17000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (на воздухе)} \quad (5)$$

$$k_{кат} = 8,28 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (в атмосфере } N_2) \quad (6)$$

По-видимому, общий механизм реакции в присутствии кислорода меняется.

Таким образом, в присутствии катионов становится возможным одновременное параллельное протекание трех реакций с различными механизмами между ГПК и аминоспиртом. Так как в случае аминов, не содержащих спиртовых групп, в частности морфолина (МФ), в отсутствие катионов между ГПК и амином протекает только одна непосредственная реакция, суммарная скорость выражается уравнением более простого типа

$$W_{сумм}^0 = W_{некат}^0 + W_{кат}^0 = k_{некат} [A]_0 [P]_0 + k_{кат} [Cu^{2+}]_0 [A]_0 [P]_0 \quad (7)$$

При условии $[A]_0 \gg [P]_0$ получается

$$W_{сумм}^0 = W_{некат}^0 + W_{кат}^0 = [k_{некат} + k_{кат} Cu^{2+}] [A]_0 [P]_0 = k' [P]_0 \quad (8)$$

где

$$k' = [k_{некат} + k_{кат} Cu^{2+}] [A]_0 = k_{эфф} [A]_0$$

Откуда

$$k_{эфф} = \frac{k'}{A_0} \quad \text{и} \quad k_{кат} = k_{эфф} - k_{некат} \quad (9)$$

Температурная зависимость $k_{кат}$ для реакции ГПК + МФ + Cu^{2+} выражается уравнением

$$k_{кат} = 1,04 \cdot 10^{24} \exp(-24000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (10)$$

ՓՈՓՈՒՆԱԿԱՆ ՎԱՆՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԳՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ և Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ միայն մետաղ-իոնների ներկայությամբ մինչև 80° կոմոլի հիդրոպերօքսիդը ջրային միջավայրում չի քայքայվում, մինչդեռ հրրորդային բուսիլ հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն: Պարզված է, որ փոփոխական արժեքականության մետաղները, ամինների հետ

առաջացնելով ակտիվ կոմպլեքս, հիդրոպերօքսիդ-ամին ռեակցիայի վրա թողնում են կատալիտիկ ազդեցություն: Կատալիզված այդ ռեակցիաները ռադիկալային-շղթայական բնույթի են, որոնց արագության հաստատունների շերմաստիճանային կախվածությունները արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$ԿՀԳ + տրիէթանոլամին + Co^{2+}$ ռեակցիայի համար՝

$$k_{4-} = 1,5 \cdot 10^{10} \cdot e^{-17000/RT} \cdot l \cdot մոլ^{-1} \cdot րոպե^{-1},$$

$ԿՀԳ + մորֆոլին + Cu^{2+}$ ռեակցիայի համար՝

$$k_{4-} = 1,04 \cdot 10^{14} \cdot e^{-24000/RT} \cdot l \cdot մոլ^{-1} \cdot րոպե^{-1},$$

THE INFLUENCE OF TRANSITION METAL IONS ON CUMENE HYDROPEROXIDE-AMINE REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that cumene hydroperoxyde in aqueous solutions and in the presence of amine-transition metal ion complexes decomposes by a radical-chain mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976); Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашиян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 134 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 17, 1964.
3. О. А. Чалтыкян, О. А. Вардапетян, А. Г. Алоян, ЖФХ, 46, 1972.
4. О. А. Чалтыкян, А. А. Мартиросян, О. А. Вардапетян, Арм. хим. ж., 26, 1973.
5. De La Mare, J. Org. Chem., 25, 1960.
6. С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 1975.
7. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, Изд. «Химия», М., 1969.