

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И КОНСТАНТЫ
 СКОРОСТИ РАСПАДА ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОМПЛЕКСА
 В РЕАКЦИЯХ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА +
 + АМИНОСПИРТЫ + Me^{2+}

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1978

В водной среде в присутствии аминоспиртов и катионов металлов переменной валентности гидроперекиси кумола и трет.бутила распадаются каталитически. Гомогенный каталитический распад гидроперекисей при этом обусловлен действием кинетически активного комплекса $(AMe)^{2+}$. Данные каталитического распада гидроперекисей в присутствии аминных комплексов удовлетворяют выведенному нами кинетическому уравнению типа Михаэлиса—Ментен. Рассчитаны константы равновесия и распада промежуточного соединения между гидроперекисью и $(AMe)^{2+}$. Из полученных данных следует, что эти комплексные соединения ведут себя как простой аналог ферментных катализаторов, приводящих к распаду гидроперекиси.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Гипотеза образования промежуточного кинетически активного комплексного соединения состава $ГПК + А + Me^{2+}$ может быть применена для объяснения кинетических закономерностей гомогенного каталитического распада гидроперекисей кумола и трет.бутила (ГПК и ГПТБ) в присутствии амина (А) и Cu^{2+} (или Co^{2+}) в водной среде. По нашим данным, в водных растворах моноэтаноламин (МЭолА) и Cu^{2+} (или Co^{2+}) в отдельности не вызывают распада ГПК или ГПТБ, которые распадаются только в присутствии аминоспирта и Me^{2+} , причем в данном случае МЭолА не расходуется. Надо отметить, что, кроме МЭолА, способность к комплексообразованию проявляют также другие амины и аминоспирты как диэтаноламин (ДЭолА), триэтаноламин (ТЭолА) и др. [1—4].

Комплексный катализатор (Е), состоящий из Me^{2+} и А, можно считать простейшим аналогом фермента, разлагающего гидроперекиси.

Известно, что термодинамически устойчивым аминатам и аминатам меди или кобальта соответствует состав $(MeA)^{2+}$ [5]. Наши исследования показали (рис. 1), что распад ГПК подчиняется уравнению первого порядка по А, указывающего на то, что комплексом Е является

$(\text{MeA})^{2+}$. Образование промежуточного кинетического активного комплекса можно представить уравнением

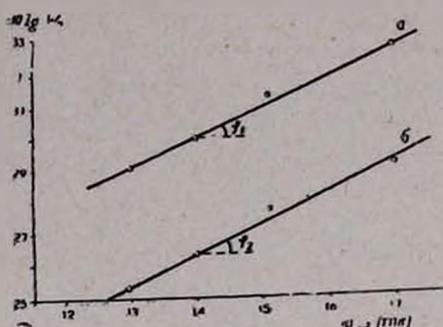
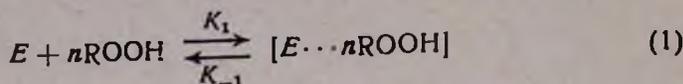
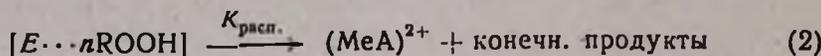


Рис. 1. Порядок реакции по гидроперекиси: $a - [\text{ДЭоЛА}]_0 = 0,3$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л, $t = 80^\circ$, $n = \text{tg } \varphi_1 = 0,93$; $b - [\text{МЭоЛА}]_0 = 0,2$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 78^\circ$, $n = \text{tg } \varphi_2 = 0,96$.

Конечные продукты реакции образуются в результате распада этого комплекса



Для константы равновесия имеем

$$K = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E \cdots n\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_p^n \cdot [E]_p} \quad (3)$$

Если E_0 — начальная концентрация катализатора, то

$$[E] = [E]_0 - [E \cdots n\text{ROOH}]$$

Тогда

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

откуда

$$[E \cdots n\text{ROOH}] = \frac{K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [E]_0}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (4)$$

Если суммарная скорость распада исходной гидроперекиси или образования продуктов реакции обусловлена окоростью акта (2), то

$$W = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{расп.}} \cdot [E \cdots n\text{ROOH}] \quad (5)$$

Из уравнения (4) и (5) получается

$$W = K_{\text{расп.}} \cdot \frac{K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [E]_0}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (6)$$

* В дальнейшем индекс „p“ будет опущен.

Исходная концентрация комплексного катализатора $[E]_0$ не может быть больше, чем концентрация иона металла (Cu^{2+} или Co^{2+}). Следовательно, в уравнении (6) можно $[E]_0$ выразить через исходную концентрацию иона металла, т. е. $[\text{Me}^{2+}]$, имея в виду, что значения констант стойкости комплексов $(\text{АМе})^{2+}$ значительно больше единицы [8]. Тогда получим уравнение типа Михаэлиса—Ментен [6, 7] в следующей форме:

$$W = \frac{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [\text{Me}^{2+}]}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (7)$$

Преобразовав уравнение (7) и учтя, что, согласно нашим кинетическим данным, $n=1$ (рис. 1), получим

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{ROOH}] \cdot [\text{Me}^{2+}]} + \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Me}^{2+}]} \quad (8)$$

Нами использовано уравнение (8) для графического расчета K и $K_{\text{расп.}}$ в координатах $1/W - 1/\text{ГПК}$ для реакций ГПК с комплексами МЭоЛА, ДЭоЛА, ТЭоЛА с Cu^{2+} или Co^{2+} . Во избежание осложнений нами взяты начальные скорости (W_0) реакций.

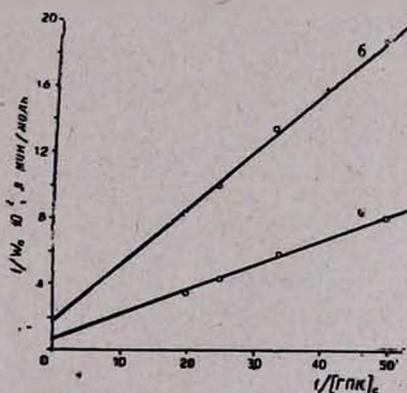


Рис. 2. Зависимость $1/W_0$ от $1/[\text{ГПК}]_0$ для систем: а — ГПК + МЭоЛА + Cu^{2+} , б — ГПК + ДЭоЛА + Cu^{2+} .

Расчет K и $K_{\text{расп.}}$ для реакций: а) ГПК + $(\text{МЭоЛА}\text{Cu})^{2+}$. Ввиду того, что в отсутствие Cu^{2+} нет непосредственной реакции между ГПК и моноэтанолламинном, W_0 относится только к каталитическому распаду ГПК под действием $(\text{МЭоЛА}\text{Cu})^{2+}$. Данные по зависимости W_0 от $[\text{ГПК}]_0$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

[МЭоЛА] $_0=0,2$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=10^{-3}$ моль/л, $t=78^\circ$				
$[\text{ГПК}]_0 \cdot 10^2$, моль/л	2	3	4	5
$W_0 \cdot 10^3$, моль/л·мин	1,25	1,7	2,40	2,9
$1/W_0$	800	599	439	341

Как видно из рис. 2, данные табл. 1 и 2 удовлетворяют уравнению (8). Одновременно из рис. 2 (кр. а) следует:

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 55 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 15$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 18,2 \text{ мин}^{-1}$, $K = 3,7 \text{ л/моль}$ (при 78°).

б) ГПК + (ДЭолАСи)²⁺. Данные относительно скоростей расходов ГПК в присутствии и в отсутствие купри-иона приведены в табл. 2, где

$$W_{\text{кат.}}^0 = W_{\text{некат.} + \text{кат.}}^0 - W_{\text{некат.}}^0$$

Таблица 2

[ДЭолА]₀ = 0,3, [Cu²⁺]₀ = 10⁻⁴ моль/л, t = 80°

[ГПК] ₀ · 10 ³ , моль/л	ГПК + ДЭолА + Cu ²⁺		ГПК + ДЭолА		ГПК + (ДЭолАСи) ²⁺	
	W _{некат. + кат.} ⁰ · 10 ³ , моль/л · мин	W _{некат.} ¹ · 10 ³ , моль/л · мин	W _{кат.} ⁰ · 10 ³ , моль/л · мин	1/W _{кат.} ⁰ · 10 ⁻²		
2	72	18,3	54	18,6		
3	103	28,3	75	13,4		
4	138	35,0	103	9,7		
5	175	52,0	123	8,2		

На основании данных табл. 2 составлен рис. 2 (кр. б), из которого следует, что

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 160 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 34$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 62,5 \text{ мин}^{-1}$, $K = 4,7 \text{ л/моль}$ (при 80°)

в) ГПК + (ТЭолАМе)²⁺. ГПК распадается как в отсутствие, так и в присутствии триэаноламина. Скорость расхода ГПК по каталитической реакции (W_{кат.}⁰) нами определена как разность суммарной (W_{некат. + кат.}⁰) и некаталитической (W_{некат.}⁰) реакций, как и в случае ДЭолА. Соответствующие данные приведены в табл. 3, на основании которых составлен рис. 3.

Таблица 3

Зависимость W_{кат.}⁰ от исходной концентрации ГПК для реакций

ГПК + (ТЭолАСи)²⁺ и ГПК + (ТЭолАСо)²⁺

[ГПК] ₀ · 10 ² , моль/л	[ТЭолА] ₀ = 0,2 моль/л, [Со ²⁺] ₀ = 10 ⁻⁴ моль/л, t = 60°				[ТЭолА] ₀ = 0,05 моль/л, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л, t = 80°			
	1	3	4	5	3	4,2	5	6,0
[ГПК] ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	2,9	4,4	6,4	8,2	2,45	3,20	4,0	4,7
1/W _{кат.} ⁰ · 10 ⁻²	34,5	22,7	15,6	12,5	40,8	31,2	25,0	21,2

Из графического анализа рис. 3 получаются:

а) для ГПК + ТЭола + Co^{2+}

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Co}^{2+}]_0} = 150 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Co}^{2+}]_0} = 60$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 66,7 \text{ мин}^{-1}$, $K = 2,5 \text{ л/моль}$ (при 60°).

б) Для ГПК + ТЭола + Cu^{2+}

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 250 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 116,$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 4 \text{ мин}^{-1}$, $K = 2,2 \text{ л/моль}$ (при 80°).

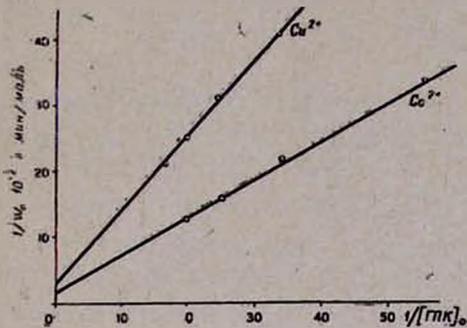


Рис. 3. Зависимость $1/W_0$ от $1/[\text{ГПК}]_0$ для систем: ГПК + ТЭола + Co^{2+} и ГПК + ТЭола + Cu^{2+} .

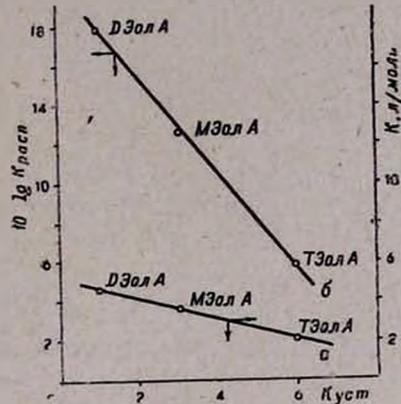


Рис. 4. Корреляционные зависимости между: а — константой равновесия и константой устойчивости, б — логарифмом константы распада и константой устойчивости.

Интересно отметить, что существует некоторая корреляция (рис. 4, кр. а) между K и $K_{\text{уст.}}$ (константой устойчивости комплексообразования между А и Me^{2+}); значения $K_{\text{уст.}}$ для комплексов Cu^{2+} с моно-, ди- и триэтанолaminaми, соответственно, составляют [8]: $3 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $6 \cdot 10^{16}$. Кроме того, имеется корреляция также между $K_{\text{уст.}}$ и $\lg K_{\text{расп.}}$ (рис. 4, кр. б).

ԿՈՒՄՈՒԼԻ ԶԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴ + ԱՄԻՆՈՍՊՈՐՏԻՆԵՐ + Me^{2+}
 ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ
 ԵՎ ՔԱՅՔԱՑՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ջրային միջավայրում ամինոպիրտների և փոփոխական վալենտական նուրբյան մետաղների կատիոնների համատեղ առկայության դեպքում կոմոլի

կամ երրորդային բուտիլ հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն: Հիդրոպերօքսիդի հոմոգեն-կատալիտիկ քայքայումը այդ դեպքում պայմանավորված է կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի՝ $(MeA)^{2+}$ ազդեցությամբ: Որոշված են մի քանի ուսկցիաների միջանկյալ կոմպլեքսների հավասարակշռության (K) և քայքայման ($K_{расп.}$) հաստատունների արժեքները տարբեր ջերմաստիճաններում: Ստացված տվյալներից հետևում է, որ նշված կոմպլեքսները պահում են իրենց որպես հիդրոպերօքսիդները քայքայող ֆերմենտային կատալիզատորների պարզագույն անալոգներ:

DETERMINATION OF FORMATION AND DECOMPOSITION CONSTANTS OF THE INTERMEDIATE COMPLEXES IN THE CUMENE HYDROPEROXIDE + AMINOALCOHOLS + Me^{2+} REACTION SYSTEM

S. K. GRIGORIAN

Cumene or tert-butyl hydroperoxides decompose catalytically in an aqueous medium in the presence of aminoalcohols and cations of transition metals. The homogeneous catalytic decomposition of the hydroxides is conditioned by the action of the kinetically active complex $(MeA)^{2+}$. The values of the equilibrium and decomposition constant of the reactions of some intermediate complexes have been determined at various temperatures. It has been concluded that these complexes behave as enzymatic catalysts in the hydroperoxide decomposition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
2. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976).
3. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
4. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 357 (1978).
5. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961, стр. 108, 206.
6. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
7. L. Michaelis, M. L. Menten, Biochem. Z., 49, 333 (1913).
8. R. Flannery, B. Ke, M. Grueb, Tr. vitich, J. Am. Chem. Soc., 77, 2996 (1955).