

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ДИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1977

Установлено, что ГПК в присутствии диэтанолamina (ДЭола) расходуется двумя параллельными реакциями второго порядка. Одна из них—катализированный распад димера ГПК под действием молекулы аминоспирта (II), вторая—непосредственная реакция между ГПК и ДЭола (I). Обе реакции нерадикальные. Температурная зависимость констант скоростей выражается уравнениями

$$K_1 = 2,88 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20800}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (I)$$

$$K_2 = 2,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{17700}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (II)$$

Найдено также, что комплекс Cu^{2+} с ДЭола катализирует распад ГПК. Эта реакция радикально-цепная и $W_{\text{кат.}} = K_{\text{кат.}} \cdot (\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (\text{ГПК})$ (ДЭола). Температурная зависимость констант скоростей выражается уравнениями

$$K_{\text{кат.}} = 1,32 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{16000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин (на воздухе).}$$

$$K_{\text{кат.}} = 4,42 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{14000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин (в атмосфере } \text{N}_2\text{)}$$

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 11.

Из ранних работ [1—4] известно, что в водных растворах в присутствии аминоспиртов (кроме моноэтанолamina) гидроперекись кумола (ГПК) расходуется двумя параллельными реакциями второго порядка: каталитически—под действием молекулы аминоспирта, и непосредственной реакцией ГПК с аминоспиртом. Было показано, что каталитическая активность аминоспирта обусловлена наличием в молекуле аминной и гидроксильной групп [4, 5]. Не содержащие спиртовых групп амины не обладают каталитической активностью [5—8].

В работах [9, 10] показано также, что катионы переменной валентности (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) катализируют распад ГПК в присутствии триэтанолamina, триэтиламина и морфолина.

Наблюдаемый перерасход гидроперекиси в этих реакциях обусловлен действием кинетически активных комплексов катионов с аминами (состав 1 : 1), что показано данными ИК и ПМР спектров.

Кинетика реакции ГПК с ДЭоЛА. Исследования проводились в интервале 60—80°, с варьированием исходных концентраций ГПК от 0,015 до 0,050 и ДЭоЛА от 0,02 до 0,50 моль/л. Полученные данные показали некоторую общность кинетических закономерностей распада ГПК в присутствии ранее изученных нами аминоспиртов [11]. Как в случае последних аминоспиртов, так и в присутствии ДЭоЛА стехиометрия 1А : 1,12 ГПК, порядок по компонентам равен единице (суммарно— двум), одновременно протекают две независимые параллельные реакции второго порядка. Катализированный распад ГПК протекает через промежуточное образование активированного комплекса димера ГПК с диэтанолоамином. Исследованием кинетики реакций ГПК с аминоспиртами в присутствии КОН установлено [8], что миграция протона молекулы ГПК происходит под действием как щелочи, так и молекул аминоспиртов.



Рис. 1. Иллюстрация второго порядка реакции ГПК + ДЭоЛА в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} при $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭоЛА}]_0 = 0,05$ моль/л, $t = 80^\circ$. а—по расходу ДЭоЛА в отсутствие (●) и в присутствии (○) Cu^{2+} , б— по расходу ГПК при $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0$, в— по расходу ГПК при $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Непосредственная же реакция протекает между молекулами гидроперекиси и аминоспирта, как и в случае ГПК с другими аминоспиртами. При условии $(\text{ГПК})_0 \ll (\text{ДЭоЛА})_0$ катализированная аминоспиртом реакция подавляется, и константа скорости K_1 , рассчитанная в этом случае по убыли ГПК, равна константе скорости (K_A) непосредственной реакции ГПК с ДЭоЛА, рассчитанной по убыли аминоспирта при $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоЛА})_0$. Однако в последнем случае значение константы скорости K_p , рассчитанной по убыли ГПК, получается больше, чем K_A . Значения K_A и K_p можно получить также графически (рис. 1). Например, для 80° $K_1 = 0,0433$, $K_A = 0,0438$, а $K_p = 0,075$ л/моль · мин. И в этом отношении ДЭоЛА сходен с остальными аминоспиртами [8].

На основании полученных кинетических данных для суммарной скорости реакции ГПК с ДЭоЛА получено следующее уравнение, известное для реакций ГПК с другими аминоспиртами [8]:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 = K_1 (A_0) (P_0) + K_2 (P_0)^2 \quad (1)$$

где W_1 — скорость непосредственной реакции между ГПК и ДЭоЛА, W_2 — скорость катализированной аминспиртом реакции.

Если $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоЛА})_0$, то из уравнения (1) получается

$$W_{\text{сумм.}} = K_p (P_0)^2 \quad (2)$$

где

$$K_p = K_1 + K_2. \quad (3)$$

Зная K_p и K_1 , по разности рассчитывается K_2 (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость констант скоростей от температуры.
 $(\text{ГПК})_0 = (\text{ДЭоЛА})_0 = 0,05 \text{ моль/л}$

$10^4 \cdot \frac{1}{T}$	$10^2 \cdot K_p$, л/моль · мин	$10^2 \cdot K_1$, л/моль · мин	$10^2 \cdot K_2 = K_p - K_1$, л/моль · мин
28,33	7,50	4,33	3,17
29,15	3,60	2,20	1,40
29,60	2,44	1,38	1,07
30,00	1,40	0,78	0,72

Температурные зависимости K_1 и K_2 выражаются уравнениями

$$K_1 = 2,88 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20600}{RT}} \text{ л/моль · мин} \quad (4)$$

$$K_2 = 2,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{17700}{RT}} \text{ л/моль · мин} \quad (5)$$

Кинетика реакции ГПК с ДЭоЛА в присутствии Cu^{2+} . Показано, что в присутствии триэтанол-, диэтанол-, моноэтанол-, триэтиламиннов и морфолина в отличие от катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} двухвалентный ион никеля не оказывает каталитического влияния на распад ГПК. Это указывает на то, что комплексы Ni^{2+} с указанными аминами не обладают каталитической активностью. Наоборот, купри-ион оказывает каталитическое действие на реакцию ГПК с ДЭоЛА. Показано, что в присутствии винилацетата, стабильного иминоксильного радикала и кислорода реакция $\text{ГПК} + \text{ДЭоЛА} + \text{Cu}^{2+}$ замедляется. Учитывая тот факт, что упомянутые вещества в отсутствие Cu^{2+} не влияют на скорость реакции $\text{ГПК} + \text{ДЭоЛА}$, можно заключить, что катализированная купри-ионом реакция радикально-цепная (но цепи очень короткие). Это доказано также методом ЭПР. Интересно отметить, что как в отсутствие, так и в присутствии Cu^{2+} диэтанолламин расходуется с одинаковой скоростью (рис. 2). Однако в присутствии катиона скорость расхода ГПК больше. Это указывает на то, что Cu^{2+} в реакционной среде не способствует окислению аминспиртом. Кроме того, в отсутствие аминов катионы Co^{2+} , Mn^{2+} , а также Cu^{2+} не вызывают распада ГПК [10]. Отсюда сле-

дует, что комплекс Cu^{2+} -ДЭолА катализирует распад ГПК (причем ДЭолА не окисляется). С целью подтверждения данного предположения нами полярографически изучена кинетика накопления альдегида как продукта окисления диэтанолamina в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} . Оказалось, что Cu^{2+} не влияет на скорость его образования. Методом ТСХ доказано отсутствие в продуктах реакции других аминоспиртов (кроме ДЭолА). Более того, конечные стабильные продукты реакции не влияют на скорость реакции. Нет солевых эффектов. Малые добавки КОН одинаково увеличивают суммарную скорость реакции ГПК+ДЭолА и ГПК+ДЭолА+ Cu^{2+} .

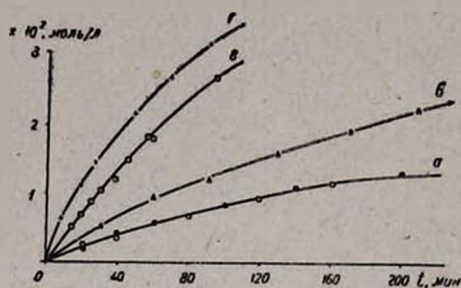


Рис. 2. Сравнение расходов ГПК и ДЭолА в отсутствие и в присутствии Cu^{2+} при $t = 80^\circ$. $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ДЭолА}]_0 = 0,05$ моль/л. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л. а — расход ДЭолА в отсутствие (●) и в присутствии (○) Cu^{2+} , б — расход ГПК в отсутствие Cu^{2+} , в — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} (все на воздухе), г — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} (в атмосфере азота).

В результате каталитического распада ГПК под действием комплекса Cu^{2+} с ДЭолА происходит бурное выделение кислорода и образуется 2-фенилпропан-2-ол.

Ввиду сложности исследуемой системы порядки по реагентам, а также эффективные константы скоростей реакции определялись с использованием начальных скоростей при условиях: $(\text{ГПК})_0 = 0,015-0,05$, $(\text{ДЭолА})_0 = 0,02-0,5$, $(\text{CuSO}_4) = 10^{-4}-4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 80^\circ$.

Таким образом, суммарная скорость реакции в присутствии Cu^{2+} выражается уравнением

$$W_{\text{сумм.}} = W_1^0 + W_2^0 + W_3^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 + K_{\text{кат.}} \cdot (\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (A_0)(P_0) \quad (6)$$

где W_1^0 — начальная скорость непосредственной реакции между ГПК и ДЭолА, W_2^0 — начальная скорость распада димера ГПК, катализируемого аминоспиртом, W_3^0 — начальная скорость катализируемого комплексом катион-аминоспирт распада ГПК.

Как известно [11], при $(A_0) \gg (P_0)$ W_2^0 можно пренебречь, и из уравнения (6) получим

$$W_{\text{сумм.}} = W_1^0 + W_3^0 = K_{\text{эфф.}}(P_0) \quad (7)$$

где

$$K_{\text{эфф.}} = K_1(A_0) + K_{\text{кат.}}(\text{Cu}^{2+})^{0,7} \cdot (A_0) = W_{\text{сумм.}}^0/(P_0) \quad (8)$$

Значение K_1 — константы скорости непосредственной реакции ГПК с ДЭолА, известно, например, при 80° $K_1 = 0,044$ л/моль·мин. Полученные значения для $K_{эфф.}$ и $K_{кат.}$ при различных концентрациях Cu^{2+} приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения $K_{эфф.}$ и $K_{кат.}$ при различных
концентрациях Cu^{2+} при 80°
(ГПК)₀ = (ДЭолА)₀ = 0,05 моль/л

$K_{эфф.},$ л/моль·мин	$K_{кат.} = K_{эфф.} - K_1,$ л/моль·мин	$(\text{Cu}^{2+})_0,$ моль/л
0,754	0,710	$1 \cdot 10^{-3}$
0,483	0,440	$5 \cdot 10^{-4}$
0,167	0,123	$1 \cdot 10^{-4}$
0,143	0,099	$5 \cdot 10^{-5}$
0,123	0,033	$1 \cdot 10^{-5}$

Изучив реакцию при 60, 65, 70 и 80° на воздухе и в атмосфере азота, получили следующие значения констант скоростей:

$$K_{\text{возд.}} = 1,32 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{16000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}, \quad (9)$$

$$K_{\text{N}_2} = 4,42 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{14000}{RT}} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՊԵՐՕԻԶՍԻԴԻ ՀԵՏ
ԴԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ
ԲԱՑԱՎԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիէթանոլամինի (ԴէԱ) առկայութեամբ կոմպլի հիդրոպերօքսիդը (ԿՀՊ) ծախսվում է երկու իրար զուգահեռ երկրորդ կարգի ռեակցիաներով, որոնք ռադիկալային բնույթի չեն: Պարզված է նաև, որ Cu^{2+} -ամին կոմպլեքսը կատալիզում է ԿՀՊ-ի քայքայումը առանց ամինի ծախսի: Այդ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական բնույթի է, որի արագութեամբ արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_{\text{է-}} = K_{\text{է-}} (\text{Cu}^{2+})^{0.7} \quad (ԿՀՊ) \quad (ԴէԱ)$$

KINETICS OF THE CUMENE HYDROPEROXIDE-DIETHANOLAMINE REACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF CUPRIC IONS

S. K. GRIGORIAN

It has been established that two parallel second order non-radical reactions occur in the presence of diethanolamine. It has been shown that besides these two reactions a third one also takes place being a radical-chain reaction in nature and proceeding through cumene hydroperoxide decomposition catalyzed by Cu^{2+} -amine complexes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН ССР, 17, 225 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 246 (1964).
3. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 133 (1965).
5. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Ш. Севоян, Е. Я. Варданын, Кин. и кат., 13, вып. 3, 785 (1972).
6. С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).
7. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 8 (1968).
8. С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 58 (1975).
9. С. К. Григорян, Л. Г. Мелконян, Р. П. Мхитарян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 8, 663 (1976).
11. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии орг. перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.