

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА
 ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ АМИННЫХ
 КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1980

На основании полученных кинетических результатов выведено общее уравнение для распада гидроперекисей (ГП) в системе $H_2O + ROOH + A + Me^{2+}$.

$$W_{\text{сумм}} = K_1 (A_0) (P_0) + K_2 (P_0)^2 + K_3 (Me^{2+})^n (A_0) (P_0).$$

Показано, что скорость реакции зависит от состава, строения и вида гидроперекисей, аминов и Me^{2+} .

Установлено, что в указанной реакционной системе превалирует каталитический распад ГП под действием аминных комплексов $(A_{Me})^{2+}$.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Сравнивая различные значения констант комплексообразования [1—3] при бинарных взаимодействиях компонентов системы $H_2O + ROOH + A + Me^{2+}$, приходим к выводу, что должно превалировать образование комплекса $(A_{Me})^{2+}$.

Действительно, полученные нами кинетические данные подтверждают [4], что в вышеуказанной системе гидроперекиси жумола и трет-бутила (ГПЖ и ГПТБ) распадаются главным образом каталитически благодаря действию комплекса $(A_{Me})^{n+}$, хотя параллельно с этой реакцией протекают также две другие, причем скорость катализированной комплексом $(A_{Me})^{n+}$ реакции в несколько раз больше, чем скорость реакций в отсутствие Me^{n+} .

Установлено, что при исходных равных концентрациях реагентов $(A_0) = (P_0)$ скорость расхода ГП в присутствии аминспиртов и ионов металлов в водных растворах выражается следующим общим уравнением:

$$W_{\text{сум}} = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = W_1^0 + W_2^0 + W_3^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 + K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (1)$$

где W_1^0 — начальная скорость непосредственной реакции между ROOH и A; W_2^0 — начальная скорость катализированного аминспиртом распада димера гидроперекиси; W_3^0 — начальная скорость катализированного аминными комплексами металлов распада ГП; n — порядок реакции по иону металла, имеющего значение от 0 до 1.

При определенных условиях в зависимости от строения и состава амина, от отсутствия или присутствия Me^{2+} , а также от вида иона металла из выражения (1) получаются уравнения для частных случаев. Так, в отсутствие Me^{2+} скорость распада ГП в присутствии аминспиртов (кроме моноэтаноламина) выражается уравнением [6]

$$W_{\text{сум}} = W_1^0 + W_2^0 = K_1(A_0)(P_0) + K_2(P_0)^2 \quad (2)$$

В случае аминов, не содержащих спиртовых групп (триэтиламин, морфолин и др.), скорость реакции выражается более простым уравнением [6]:

$$W_{\text{сум}} = K_1(A_0)(P_0) \quad (3)$$

В присутствии же Me^{2+} это уравнение принимает вид [4]:

$$W_{\text{сум}} = K_1(A_0)(P_0) + K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (4)$$

При избытке амина $(A_0) \gg (P_0)$, а также в случае только моноэтаноламина протекает одна катализированная комплексом реакция [3, 4]:

$$W_{\text{сум}} = K_3(\text{Me}^{2+})^n(A_0)(P_0) \quad (5)$$

Методом ПМР [5] установлено, что при высоких концентрациях амина преобладает комплекс типа $[\text{ROOH} \cdots \text{N}]$ и поэтому в случае, когда $(A_0) \gg (P_0)$ каталитического распада гидроперекиси не происходит, т. е. $W_2 \rightarrow 0$, что показали также наши кинетические данные [6]. Тогда из уравнения (1) получается:

$$W_{\text{сум}} = W_1^0 + W_3^0 = K_{\text{некат}}(P_0) + K_{\text{кат}}(P_0) = (K_{\text{некат}} + K_{\text{кат}}(P_0) = K_{\text{эфф}}(P_0), \\ W_{\text{сум}} = K_{\text{эфф}}(P_0) \quad (6)$$

где

$$K_{\text{некат}} = K_1(A_0) \text{ и } K_{\text{кат}} = K_3(\text{Me}^{2+})(A_0), \quad K_{\text{эфф}} = K_{\text{некат}} + K_{\text{кат}}$$

Из уравнения (6) получим:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{W_{\text{сум}}}{(P_0)} \quad (6a)$$

Таким образом, можно рассчитать величину константы скорости распада ГП под действием аминного комплекса металла, учитывая, что значение $K_{\text{некат}}$ известно [6].

$$K_{\text{кат}} = K_{\text{эфф}} - K_{\text{некат}} \quad (7)$$

Надо отметить, что в отличие от реакций непосредственного распада димера гидроперекиси под действием аминспирта реакция каталитического распада ROOH под действием аминного комплекса $(\text{АМе})^{2+}$ носит радикально-цепной характер, хотя цепи очень короткие [4, 6]. В некоторых случаях радикальный характер почти не замечается, как например, в случае распада ГПК и ГПТБ в присутствии комплекса $(\text{МеМЭолА})^{2+}$ (рис. 1). Полученные нами экспериментальные данные показывают, что скорость распада ГПК в присутствии этого комплекса в несколько раз превышает скорость распада ГПТБ (табл., рис. 2).

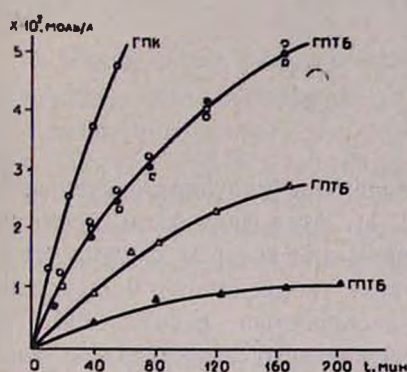


Рис. 1. Сравнительные расходы гидроперекисей в присутствии Me^{2+} , $[\text{ROOH}]_0 = [\text{A}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 80^\circ$. о — в атмосфере N_2 , □, ● — на воздухе, все в присутствии Cu^{2+} , △ — в присутствии Co^{2+} , ▲ — в присутствии Mn^{2+} , а — ГПК + МЭолА + Cu^{2+} , $t = 78^\circ$, все на воздухе.

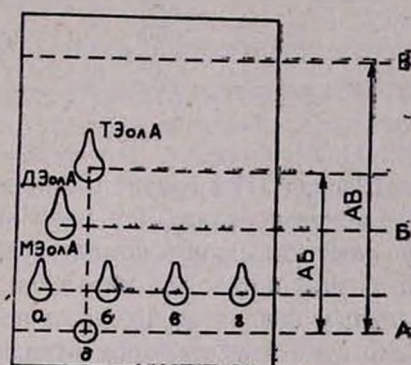


Рис. 2. Тонкослойная хроматография. а — МЭолА (чистый), б — МЭолА + Cu^{2+} (комплекс), в — ГПК + МЭолА + Cu^{2+} (до реакции при 20°), г — продуктов реакции ГПК + МЭолА + Cu^{2+} , д — продуктов реакции ГПК + ТЭолА + Cu^{2+} . $Rf = \frac{\text{АБ}}{\text{АВ}}$; $Rf_{\text{ТЭолА}} = 0,58$, $Rf_{\text{ДЭолА}} = 0,36$, $Rf_{\text{МЭолА}} = 0,12$.

Из сравнения температурных зависимостей констант скоростей распада ГП нетрудно заметить, что механизм каталитического распада очень мало зависит от вида гидроперекиси, т. к. энергии активации почти одинаковы.

$$K_{\text{ГПК}} = 8,31 \cdot 10^{17} \exp(-31000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

и

$$K_{\text{ГПТБ}} = 1,62 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-31500/RT) \text{ мин}^{-1}$$

(8)

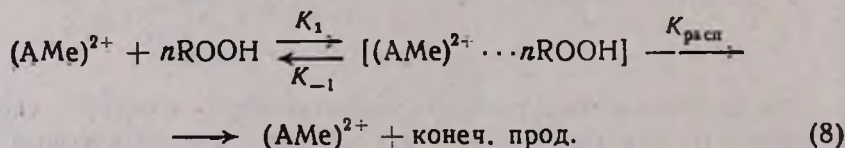
Тот факт, что моноэтаноламин (а также другие амины) с ионами металлов является катализатором для распада ROOH в водных растворах, подтвержден кинетическим путем и методом ТСХ. При распаде ГП аминоспирт как реагент не расходуется и после полного распада ROOH амин остается количественно и качественно неизменным (рис. 2). Отметим, что в отсутствие аминов, т. е. в присутствии только ионов металлов, распада гидроперекиси в водной среде не происходит [7].

Таблица
Температурная зависимость константы
скоростей распада ГПК и ГПТБ;
 $[\text{ГП}]_0 = [\text{МЭолА}]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$,
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$

$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 \cdot K_{\text{ГПК}}, \text{ мин}^{-1}$	$10^3 \cdot K_{\text{ГПТБ}}, \text{ мин}^{-1}$
60	0,35	0,06
65	0,80	0,12
70	1,34	0,23
75	2,73	0,54

Расход ГП в случае купри-иона больше, чем в случаях двухвалентных ионов кобальта или марганца (рис. 1). Этот факт нами объяснен прочностью аминных комплексов, критерием для которых служил окислительный потенциал металлов; существует корреляция между нормальным окислительным потенциалом и скоростью распада ГП [7]. Надо отметить, что, кроме указанного, осуществляют также другие факторы, влияющие на устойчивость комплексов ионов металлов с неаминными лигандами. Заряд и размер иона (корреляция между $\lg K$ и Me^{n+}), природа или основность лиганда (корреляция между $\lg K$ и РК) и др. [8].

Кинетические закономерности гомогенного каталитического распада ГПК и ГПБ в водных средах нами объяснены [9] образованием промежуточного кинетически активного комплекса $[\text{ROOH} \cdots ((\text{АМе})^{2+})]$, распад которого приводит к образованию конечных продуктов.



Показано, что способность к образованию таких комплексов в водных растворах проявляют все амины и аминоспирты.

Экспериментальные данные каталитического распада гидроперекисей под действием комплексов $(\text{АМе})^{2+}$ удовлетворяют выведенному нами кинетическому уравнению типа Михаэлиса-Ментен, преобразован-

ная форма которого использована для расчетов констант распада ($K_{расп}$) и образования (K) активного комплекса путем составления графической зависимости в координатах $1/W - 1/[ROOH]$:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{расп} \cdot K \cdot [ROOH] \cdot [Me^{2+}]} + \frac{1}{K_{расп} \cdot [Me^{2+}]} \quad (9)$$

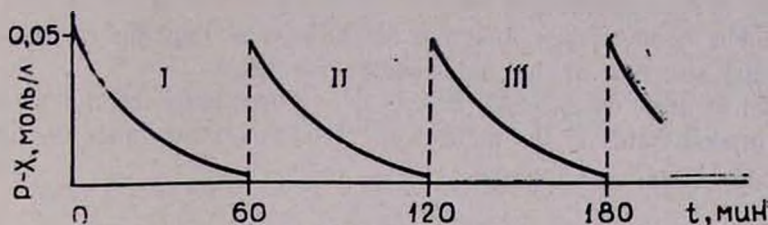


Рис. 3. Иллюстрация непрерывного каталитического распада ROOH под действием $(AMe)^{2+}$ при 60° , $[ROOH]_0 = 0,05$ моль/л, $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Полученные кинетические данные привели нас к следующему заключению. Аминные комплексы металлов $(AMe)^{2+}$, особенно комплексы моноэтаноламина с Cu^{2+} или Co^{2+} , в водных растворах ведут себя как простые аналоги каталитических ферментов для распада ГПК и ГПТБ. Эти комплексные катализаторы являются безрасходными и, как модельные ферменты, вызывают непрерывный распад гидроперекисей при их непрерывном добавлении в реакционную систему (рис. 3).

ՀՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՄԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մեր կողմից ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա գործ է բերված ընդհանուր հավասարում $H_2O + ROOH + A + Me^{n+}$ համակարգում հիդրոպերօքսիդների քայքայման վերաբերյալ՝

$$W_{գոր} = W_1 + W_2 + W_3 = K_1 (A_0) (P_0) + K_2 (P_0)^2 + K_3 (Me^{n+})^m (A_0) (P_0)$$

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է հիդրոպերօքսիդների, ամինների և մետաղ-իոնների բաղադրությունից, կառուցվածքից և տեսակից:

Հաստատված է, որ նշված ռեակցիոն համակարգում գերակշռում է հիդրոպերօքսիդների կատալիտիկ քայքայումը ամինային կոմպլեքսների $(AMe)^{n+}$ ազդեցությամբ: Հիդրոպերօքսիդների այդպիսի քայքայումը ենթարկվում է ֆերմենտացիոն կատալիզի օրինաչափություններին:

KINETICS OF HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS AND IN THE PRESENCE OF AMINE COMPLEXES

S. K. GRIGORIAN

A general kinetic equation has been derived concerning the decomposition of hydroperoxides.

It has been shown that the reaction rate depends on the composition and structure of the amine-metal complexes.

It has been established that the hydroperoxide catalytic decomposition predominates in the mentioned reaction system under the influence of $(\text{Ame})^{n+}$ amine complexes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, ЖФХ, 51, 2385 (1977).
2. Ш. А. Маркарян, С. К. Григорян, М. А. Бабалн, Л. Е. Тер-Минасян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 70 (1979).
3. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 516 (1979).
4. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978); С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 87 (1979).
5. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Нефтехим., 11, 926 (1971); О. П. Яблонский, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Усп. хим., 41, 1260 (1972).
6. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии перекисных соединений и аутоокисления, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
7. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
8. Неорганическая биохимия, под ред. Г. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. 1, стр. 93.
9. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).