

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И РАСПАДА ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОМПЛЕКСА В РЕАКЦИЯХ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА—АМИНОСПИРТЫ В АМИДАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНИЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 1980

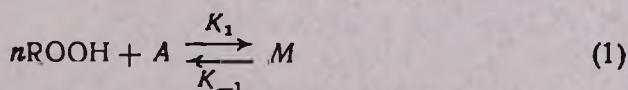
В диметилформамиде и формамиде под действием триэтаноламина и моноэтанол-амина гидроперекись кумола распадается каталитически. Такой распад удовлетворяет кинетическому уравнению типа Михаэлиса-Ментена. Рассчитаны $K_{равн}$ промежуточно-го комплекса между гидроперекисью и аминоспиртом и $K_{расп}$ каталитического распада.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Распад гидроперекисей ($ROOH$) в присутствии аминоспиртов (A), таких как триэтаноламин ($ТЭолА$), диэтаноламин ($ДЭолА$), моноэтанол-амин ($МЭолА$) и др. в амидах (диметилформамиде, формамиде) происходит каталитически [1]. Хроматографическим и химическим ме-тодами анализа установлено, что при распаде $ROOH$ аминоспирты не расходуются. Следует отметить, что в отсутствие аминоспиртов в ами-дах гидроперекиси до 80° практически не распадаются [2].

Как известно [3], в водных средах вышеуказанные аминоспирты с катионами переменной валентности (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) образуют аминные комплексы состава $(AMe)^{2+}$, также вызывающие в качестве мо-дельных ферментов непрерывный каталитический распад $ROOH$. Нами было сделано предположение об образовании промежуточного комплек-са, в какой-то степени объясняющее механизм томогенного каталити-ческого процесса, и выведено кинетическое уравнение типа Михаэлиса-Ментена [3]. Выведено уравнение и для каталитического распада гидро-перекисей в присутствии аминоспиртов в амидах. Методика эксперимен-та подробно описана в [1].

Образование кинетически активного комплекса (M) можно пред-ставить по схеме



Если $[A]_0$ — общая концентрация связанного и несвязанного катализатора, то концентрация связанного (входящего в промежуточный комплекс M) катализатора будет $[A]_p = [A]_0 - [M]_p$, где $[M]_p$ — концентрация кинетически активного комплекса $[n\text{ROOH} \cdots A]$, всегда значительно меньшая концентраций реагентов и продуктов [4].

В данном случае $[\text{ROOH}]_0 \ll [A]_0$, $[\text{ROOH}]_p = [\text{ROOH}]_0 - [M]_p$. Поскольку $[A]_0 \gg [M] < [\text{ROOH}]_0$, то свободная концентрация аминокислоты (катализатора) $[A]_p \simeq [A]_0$.

Константа равновесия будет

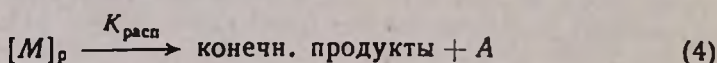
$$K_{\text{равн}} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[M]_p}{([A]_0 - [M]_p)([\text{ROOH}]_0^n - [M]_p)} =$$

$$= \frac{[M]_p}{[A]_0([\text{ROOH}]_0^n - [M]_p)} = \frac{[M]_p}{[A]_0([\text{ROOH}]_0^n - [A]_0[M]_p)} \quad (2)$$

откуда

$$[M]_p = \frac{K_{\text{равн}} [A]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K_{\text{равн}} [A]_0} \quad (3)$$

Конечные продукты получаются при распаде промежуточного кинетически активного комплекса M [4].



Согласно нашим экспериментальным данным [5], при температурах ниже 40° комплекс M образуется, однако он практически не распадается с получением продуктов реакции. Следовательно, скорость образования $[M]$ значительно больше скорости его превращения в продукты реакции.

Естественно, что с повышением температуры уменьшается константа равновесия ($K_{\text{равн}}$) и $K_{\text{расп}}$ растет.

Исходя из этого обстоятельства, мы полагаем, что скорость реакции обусловлена скоростью распада промежуточного комплекса по акту (4), т. е.

$$W = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} K_{\text{расп}} [M]_p \quad (5)$$

Подставляя в это уравнение значение $[M]_p$ из уравнения (3), получаем

$$W = \frac{K_{\text{расп}} K_{\text{равн}} [A]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K_{\text{равн}} [A]_0} \quad (6)$$

Известно [5], что порядок по A равен единице, по данным же рис. порядок реакции по ROOH также примерно равен единице (0,98). Отсюда, преобразуя уравнение (6), получаем уравнение (7), при помощи которого рассчитывается $K_{\text{расп}}$ и $K_{\text{равн}}$ для кинетически активного комплекса из зависимости $1/W$ от $1/[\text{ROOH}]$:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{\text{расп}} [\text{ROOH}]_0} + \frac{1}{K_{\text{расп}} K_{\text{равн}} [\text{ROOH}]_0 [A]_0} \quad (7)$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в настоящей работе, рассчитаны величины $K_{\text{расп}}$ и $K_{\text{равн}}$. Расчет показывает правильность выбранной модели процесса для рассмотренных систем.

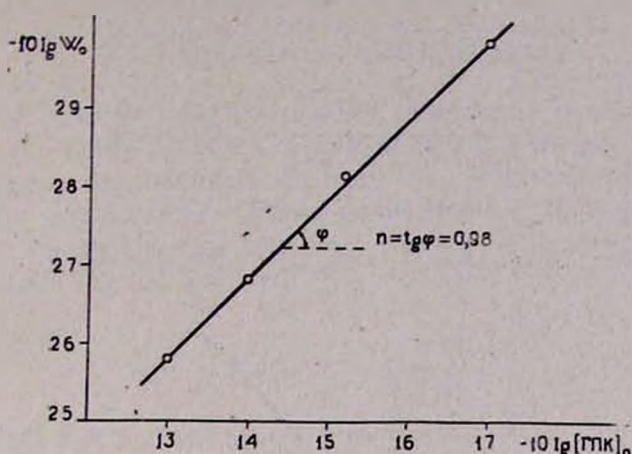


Рис. 1. Порядок реакции по гидроперекиси: $[ТЭолА]_0 = 0,2$ моль/л, $[ГПК]_0 = 0,05; 0,04; 0,03; 0,02$ моль/л, $t = 80^\circ$.

Расчет $K_{\text{расп}}$ и $K_{\text{равн}}$.

а) для реакции ГПК + ТЭолА в формамиде (ФА). Гидроперекись в ФА распадается только каталитически (без расхода триэтаноламина). Данные по зависимости $W_{\text{кат}}$ от $[А]_0$ приведены в таблице.

Таблица

Зависимость $W_{\text{кат}}$ от исходной концентрации А для реакции ГПК + (ТЭолА) и ГПК + (МЭолА)

	[ГПК] ₀ = 0,05 моль/л ТЭолА в ФА, t = 80°				[ГПК] ₀ = 0,04 моль/л МЭолА в ДМФА, t = 70°			
[А] ₀ · 10, моль/л	5	4	3	2	3	2,4	2	1,2
W _{кат} · 10 ⁻⁴ , моль/л · мин	9,25	6,38	5,00	3,25	4,16	3,2	2,5	1,66

Из графического анализа рис. 2 (прямая «а» для ТЭолА) получается, что

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot [ROOH]_0} = 100 \text{ л} \cdot \text{мин} / \text{моль}$$

и

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot K_{\text{равн}} [ROOH]_0} = 625 \text{ мин}$$

откуда при $[ROOH]_0 = 0,05$ моль/л,

$$K_{\text{расп}} = 0,2 \text{ мин}^{-1}, \quad K_{\text{равн}} = 0,16 \text{ л/моль} (80^\circ).$$

б) Для реакции ГПК+(МЭоЛА) в диметилформамиде (ДМФА) данные по зависимости $W_{\text{кат}}$ от $[A]_0$ приведены в табл. Из рис. 2 (прямая «б» для МЭоЛА) следует:

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot [\text{ROOH}]_0} = 150 \text{ л} \cdot \text{мин}/\text{моль}$$

и

$$\frac{1}{K_{\text{расп}} \cdot K_{\text{равн}} [\text{ROOH}]} = 550 \text{ мин}$$

откуда при $[\text{ROOH}]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$ получаются

$$K_{\text{расп}} = 0,16 \text{ мин}^{-1}, \quad K_{\text{равн}} = 0,29 \text{ л/моль (70}^\circ\text{)}.$$

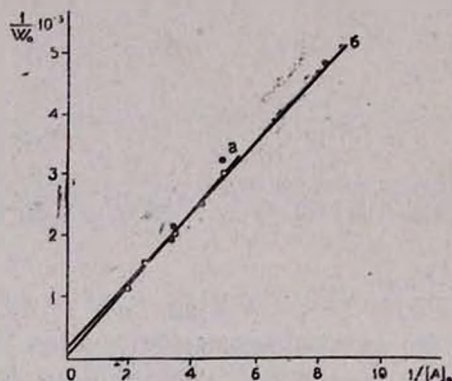


Рис. 2. Зависимость $1/W_0$ от $1/[A]_0$ для реакций: а (○) — ГПК+(ТЭоЛА) при $t=80^\circ$, б (●) — ГПК+(МЭоЛА) при $t=70^\circ$.

ԱՄԻՆՆԵՐՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻԳՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԱՄԻՆՈ-ՍՊԻՐՏՆԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՄԻՔՍԱՆ ԵՎ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ամիններում (դիմեթիլֆորմամիդում և ֆորմամիդում) ամինասպիրտների (տրիէթանոլամին և մոնոէթանոլամին) ներկայությամբ կոմպլի հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն: Հիդրոպերօքսիդի ալդալիսի քայքայումը բավարարում է Միխայելիս-Մենտենի տիպի կինետիկական հավասարմանը:

Որոշված են հիդրոպերօքսիդի և ամինոսպիրտի միջև առաջացած միջանկյալ կոմպլեքսի հավասարակշռության հաստատունը ($K_{\text{կ-լ}}$) և քայքայման հաստատունը ($K_{\text{ք-լ}}$): Նշված կոմպլեքսը կատալիտիկորեն քայքայվում է ֆերմենտատիվ ռեակցիաներին հատուկ օրինաչափությամբ:

THE EQUILIBRIUM AND DECOMPOSITION CONSTANTS
OF INTERMEDIATE COMPLEXES IN CUMENE
HYDROPEROXIDE-AMINOALCOHOL REACTIONS
PROCEEDING IN AMIDES

S. K. GRIGORIAN and E. Y. VARDANIAN

Cumene hydroperoxide decomposes catalytically in dimethyl formamide and formamide solutions in the presence of triethanol and monoethanol amines. Experimental data obey the Michaelis-Menten kinetic equation. The equilibrium (K_{eq}) and decomposition (K_{dec}) constants of the intermediate complex formed between cumene hydroperoxide and aminoalcohols have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Бардanian, Арм. хим. ж., 33, 452 (1980).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Вardanian, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, 3 70, (1973).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979)
4. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, ИЛ. М., 1972, стр. 105.
5. С. К. Григорян, Ш. А. Маркарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 516 (1979).