

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА АЛАНИНАТА МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 XI 1988

Изучена кинетика распада гидропероксида кумола в присутствии хелатного комплекса аланината меди II в одном растворе в интервале 45—60° на воздухе и в атмосфере гелия. Показано, что распад гидропероксида кумола протекает каталитически по радикально-цепному механизму. Аланин и купри-ион являются катализаторами распада гидропероксида кумола. Скорость каталитического распада гидропероксида кумола выражается уравнением:

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0$$

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Изучение распада гидропероксидов (ГП) в присутствии аминокислот (Ак) и ионов металлов М (II) в водных средах представляет теоретический и практический интерес. Указанная система является модельной, она аналогична биоферментам, составной частью которых являются аминокислоты, ионы металлов переменной валентности и ГП, участвующие в процессах, протекающих в живом организме. С другой стороны, некоторые хелаты аминокислот с М (II), в частности Cu^{2+} , Co^{2+} , можно применять в качестве стабилизаторов карбоцепных полимеров (например, полихлоропрен), а также в качестве инициаторов при полимеризации водорастворимых мономеров (например, акриламид) [1].

Ранее нами были исследованы кинетика и механизм распада гидропероксида кумола (ГПК) под влиянием хелатного комплекса глицината меди [2]. С целью обобщения результатов о влиянии аминокислот на распад ГПК нами изучен этот процесс в присутствии хелатных комплексов различных аминокислот: аланина, лизина, фенилаланина и глутаминна. Более детально нами исследована кинетика распада ГПК под действием аланината меди в интервале температур 45—60°, результаты исследования приведены в настоящем сообщении.

Из экспериментальных данных следует (рис. 1), что скорость распада ГП снижается не только в присутствии кислорода, но и в присутствии мономера (акриламид), а также иминоксильного стабиль-

ного радикала типа $\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{D} \cdot (\text{RNO} \cdot)$, специфически взаимодействующего с атомом углерода, несущим неспаренный электрон [2].

Эти данные показывают, что параллельно с нерадикальным распадом, о котором свидетельствует отсутствие полного ингибирования процесса в присутствии указанных добавок, происходит радикально-цепной распад ГПК.

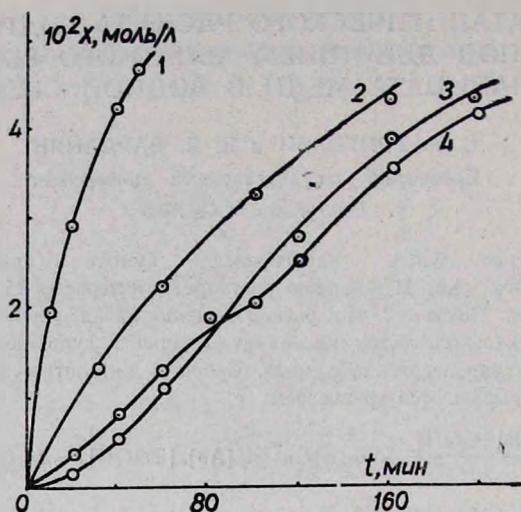


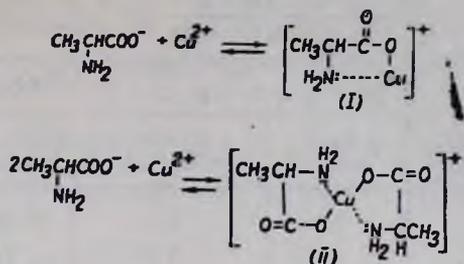
Рис. 1. Сравнительный расход ГПК в атмосфере гелия (кр. 1) и на воздухе (кр. 2) при 60° и влияние акриламида (кр. 3) и $\text{RNO}\cdot$ (кр. 4): $[\text{ГПК}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Гл}]_0 = 0,20$ моль/л, $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CuAl}]_0^+ = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{AA}]_0 = 0,20$ моль/л.

Как и ранее [2], нами показано, что использованные аминокислоты и купри-ион, а также $\text{RNO}\cdot$, каждый в отдельности и совместно, практически не вызывают распада ГП. Гидропероксид разлагается только в том случае, когда аминокислота находится в виде своего аниона, способного образовывать хелатные комплексы состава $1\text{M}^{2+} : 1\text{Ak}^-$ и $1\text{M}^{2+} : 2\text{Ak}^-$. Спектроскопическим и кинетическим методами установлено, что только хелат состава 1:1 является каталитически активным для распада ГП [2]. Интересно отметить, что некоторые из аминокислот, использованных ранее [3] — моноэтанолламин, пиридин и др., как и аминокислоты, в отдельности также способны вызывать распад ГП. Однако эти амины, образуя комплексы с ионами металлов состава 1:1, в водной среде разлагают гидропероксиды каталитически [3, 4].

Аналогичное явление ранее [5] наблюдалось при исследовании распада гидропероксидов кумола и трет-бутила в амидах в присутствии только аминокислот. В качестве конечных стабильных продуктов нами идентифицированы молекулярный кислород и фенилизопропанол.

Известно [2], что аминокислоты образуют внутримолекулярные соли (цвиттер-ионы), с которыми ионы металлов переменной валентности комплексов не образуют. Исходя из общей теории ступенчатого

образования комплексов в водных растворах при наличии щелочи, можно предположить существование комплексов I и II [6, 7].



Методом тонкослойной хроматографии и кинетически показано, что аминокислота в указанных реакциях проявляет только роль комплексообразователя—лиганда, она практически окислению гидропероксидом не подвергается. И после полного расходования ГПК аминокислота и М(II) количественно не изменяются, причем в конце реакции комплекс, оставшийся в растворе, способен многократно вызывать распад ROOH при непрерывном добавлении последнего в реакционную систему (без добавления Ак и M^{2+}); при этом распад ГП идет с той же скоростью, а продукты реакции на скорость не влияют.

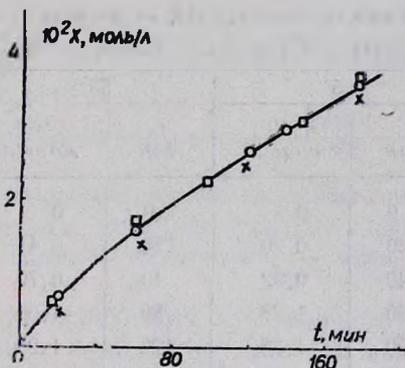


Рис. 2. Влияние продуктов реакции (фенилизопропанол и кислород, оставшиеся в растворе), на скорость расхода ГПК и иллюстрация многократного действия хелатного катализатора аланината меди при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = 0,15$ моль/л, $[\text{Al}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,20$ моль/л, $[\text{CuSO}_4]_0 = 10^{-3}$ моль/л, \circ — исходная реакция, \square — в продукте первой реакции, \times — в продукте второй реакции.

Изучалась зависимость скорости распада ГП от исходных концентраций ГПК, Ал и Cu^{2+} , а также от температуры. Методом графического дифференцирования показано (табл. 1), что порядок реакции по всем компонентам равен единице.

Таблица 1

Зависимость W_0 от исходных концентраций при 60°

Для ГПК		Для Ал		Для Cu^{2+}	
[Ал] ₀ = [КОН] ₀ = 0,4, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л		[ГПК] ₀ = 0,05, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л [КОН] ₀ = 0,5; 0,4; 0,3; 0,2		[ГПК] ₀ = 0,05 [Ал] ₀ = [КОН] ₀ = 0,2 моль/л	
[ГПК] ₀ · 10 ² , моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	[Гл] ₀ · 10, моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	[Cu ²⁺] · 10 ⁴ , моль/л	W ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин
5	10	5	2,6	30	20
4	8	4	4,8	10	7,1
3	6	3	7,3	7,5	4,5
2	4,1	2	10,0	5	3,0

Из полученных экспериментальных данных следует, что скорость каталитического распада ГПК выражается кинетическим уравнением:

$$W_0 = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Ал}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0, \quad (1)$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Ал}]_0$.

Таблица 2

Температурная зависимость распада ГПК на воздухе [ГПК]₀ = 0,05 моль/л,[Ал]₀ = [КОН]₀ = 0,2 моль/л, [CuSO₄]₀ = 10⁻³ моль/л

60°		55°		50°		45°	
t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л	t, мин	X · 10 ² , моль/л
0	0	0	0	0	0	0	0
15	1,00	20	0,70	20	0,41	40	0,30
30	1,36	40	0,92	40	0,70	80	0,54
60	2,32	60	1,28	80	1,00	120	0,68
90	2,90	90	1,58	120	1,20	160	0,95
120	3,36	120	1,86	160	1,64	200	1,00
150	3,78	160	2,12	205	1,82	—	—
180	4,04	200	2,34	—	—	—	—

в атмосфере гелия

0	0	0	0	0	0	0	0
10	1,70	10	1,62	10	0,94	10	0,38
20	2,90	20	2,00	30	1,40	40	1,00
40	4,29	35	2,14	60	2,20	65	1,58
60	4,92	60	3,02	90	3,00	135	2,38
—	—	90	3,66	150	3,25	190	3,31
—	—	120	4,56	165	3,86	220	3,56

Данные температурной зависимости распада ГПК на воздухе и в атмосфере инертного газа под действием комплекса I приведены в табл. 2. На основании этих данных рассчитаны константы скорости реакции и ее зависимость от температуры (на воздухе и в атмосфере инертного газа), удовлетворяющие уравнению Аррениуса (энергия активации в Дж/моль):

$$K_{\text{эфф}}(\text{возд}) = (4,80 \pm 0,04) \cdot 10^{14} \exp [-(118000 \pm 1000)/RT], \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

$$K_{\text{эфф}}(\text{ИГ}) = (8,70 \pm 0,04) \cdot 10^{13} \exp [-(99000 \pm 1000)/RT], \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

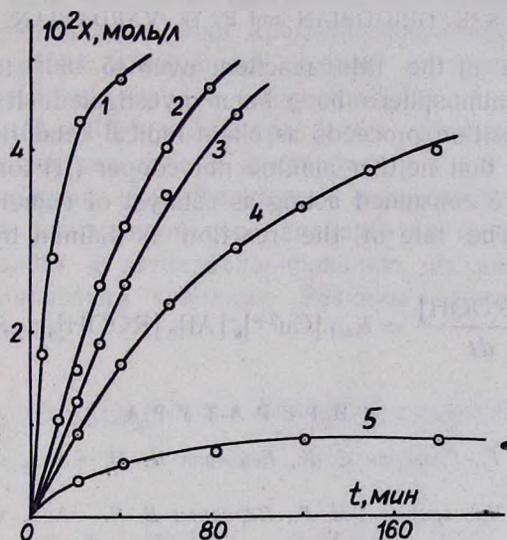


Рис. 3. Влияние различных аминокислот на скорость расхода ГПК при 60°. $[АК]_0 = [KOH]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$, $[ГПК]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$, $[CuSO_4]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$; 1 — лизин, 2 — глицин, 3 — фенилаланин, 4 — аланин, 5 — глутамин.

Отдельными опытами показано, что скорость каталитического распада ГП под действием комплексов типа I в водных средах зависит не только от исходных концентраций реагентов и от температуры, но и от вида ионов металлов, гидропероксидов, а также от природы аминокислоты (рис. 3).

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ ԱԼԱՆԻՆԱՏԻ ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՒՄՈՂԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Կ. ԴԻԴՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոմոլի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման կինետիկան պղնձի ալանինատի խելատային կոմպլեքսի ներկայությամբ ջրային միջավայրում 45—60° ջերմաստիճանային միջակայքում, օդում և հելիումի մթնոլորտում: Ցույց է տրված, որ ԿՀՊ-ի քայքայումը ընթանում է կատալիտիկորեն ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով:

Ալանինը և կուպրի-իոնը համատեղ որպես ռեագենտ չեն ծախսվում և հանդիսանում են կշռ-ի քայքայման համար որպես կատալիզատոր, որը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{U}_2]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

KINETICS OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE UNDER THE INFLUENCE OF COPPER ALANYNATE CHELATE COMPLEX IN AQUEOUS MEDIUM

S. K. GRIGORIAN and E. Ya. VARDANIAN

The kinetics of the title reaction over 45—60° temperature range in air or helium atmosphere have been investigated. It has been shown that the decomposition proceeds as chain-radical catalytic process. It has been also shown that neither alanine nor copper (II) ion, jointly present in the system, are consumed acting as catalyst of cumene hydroperoxide decomposition. The rate of the reaction is defined by an equation of the form

$$W_0 = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Al}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{ef}} [\text{ROOH}]_0$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чимаритян Дж. Г., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 356.
2. Григорян С. К., Чимаритян Дж. Г., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 429.
3. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Григорян С. К. — Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления. М., Химия, 1969, с. 171.
4. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763; Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 357.
5. Григорян С. К., Варданян Е. Я. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 6, с. 452.
6. Григорян С. К., Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 516.
7. Григорян С. К. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 763.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 222—226 (1990 г.)

УДК 620.199.3

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОЙ СОЛИ 4-ХЛОР-2-БУТЕНИЛХИНОЛИНИЯ

Ф. Х. СНГРЯН, Г. П. МАЦОЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 IX 1988

Изучена кинетика алкилирования хинолина 1,4-дихлор-2-бутеном в зависимости от соотношения реагентов, температуры реакции и концентрации воды. Показано,