

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИОНА КОБАЛЬТА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1975

Установлено, что двухвалентный ион кобальта, образуя кинетически активный комплекс с триэтаноламином, оказывает каталитическое действие на реакцию ГПК и ТЭА. Скорость этой реакции выражается уравнением

$$W_{\text{кат}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{ГПК}] \cdot [\text{ТЭА}],$$

а температурная зависимость константы скорости — $K = 1,50 \cdot 10^{10} e^{\frac{-17600}{RT}}$ (в воздухе) и $K = 8,28 \cdot 10^5 e^{\frac{-8300}{RT}}$ л·моль/мин (в атмосфере азота). Показано, что эта реакция радикально-цепная.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Из работ [1—5] известно, что в водном растворе в присутствии аминоспиртов гидроперекись кумола (ГПК) расходуется двумя параллельными реакциями: каталитически и в непосредственной реакции с аминоспиртом. Купри-ион оказывает на эту реакцию каталитическое влияние, причем расход ГПК при этом увеличивается в 3 раза, а триэтанолamina — в 1,5 раза по сравнению с расходами ГПК и триэтанолamina (ТЭА) в отсутствие иона металла [6].

В настоящем исследовании показано каталитическое действие Co^{2+} (в виде CoCl_2) на кинетику реакции ГПК с ТЭА в водном растворе в интервале температур от 50 до 70°C. Начальные концентрации реагентов варьировались: для ГПК от 0,015 до 0,05, для ТЭА от 0,15 до 0,30 моль/л.

В водном растворе в присутствии только иона Co^{2+} ГПК до 80° не разлагается. В присутствии Co^{2+} стехиометрия реакции ГПК с ТЭА 2:1. Как видно из рис. 1, расход ГПК увеличивается почти в 2 раза по сравнению с расходом ГПК по реакции ГПК с ТЭА (в отсутствие Co^{2+}), причем расходы ТЭА в обеих реакциях практически одинаковы [1].

Тут могут быть два объяснения: а) или скорости расходов ГПК и ТЭА в присутствии Co^{2+} симбатно увеличиваются с соотношением ГПК к ТЭА 2:1, но тогда расходные количества ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} должны были быть разными, а не одинаковыми, как в дан-

ном случае; б) или же увеличение скорости расхода ГПК обусловлено каталитическим действием образовавшегося комплекса Co^{2+} с ТЭА.

Экспериментальные данные говорят в пользу второго объяснения.

Действие кислорода воздуха и стабильного иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила ($\text{RNO}\cdot$) показывают, что реакция ГПК с ТЭА, катализируемая двухвалентным ионом кобальта, имеет радикально-цепной характер (рис. 2) в отличие от реакций ГПК с аминами [7], хотя, по всей вероятности, цепи очень короткие.

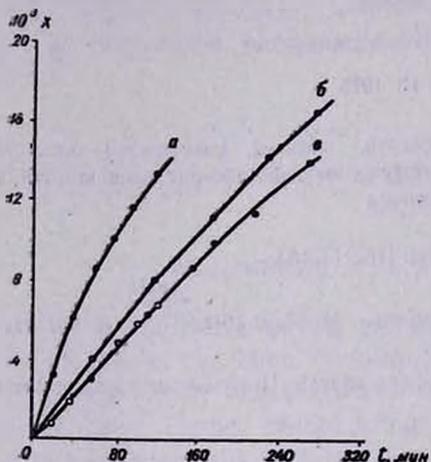


Рис. 1. Сравнение расходов ГПК и ТЭА в присутствии и отсутствии Co^{2+} при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05$ $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л: а — расход ГПК в присутствии Co^{2+} , б — расход ГПК в отсутствие Co^{2+} , \circ — расход ТЭА в присутствии Co^{2+} , \bullet — расход ТЭА в отсутствие Co^{2+} .

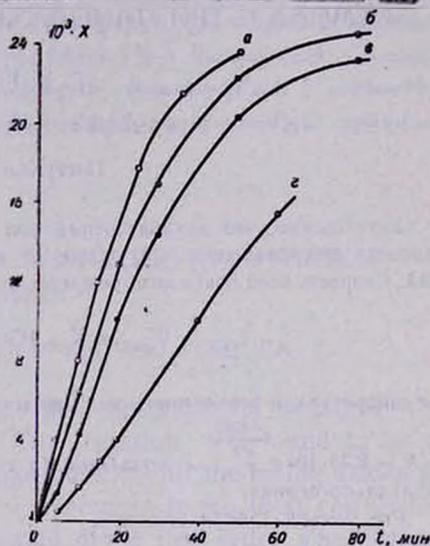


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха и ингибитора (иминоксильного радикала) на скорость реакции ГПК—ТЭА, катализируемой Co^{2+} при 60° . $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$, $[\text{ТЭА}]_0 = 0,2$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л. а — в атмосфере азота, б — на воздухе, в — в присутствии ингибитора: $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-4}$ моль/л, г — в присутствии ингибитора $[\text{RNO}\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Ввиду сложности исследуемой системы зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, а также эффективные константы скоростей нами определялись с использованием нулевых скоростей реакции при условиях: $[\text{ГПК}]_0 = 0,015 - 0,05$, $[\text{ТЭА}]_0 = 0,15 - 0,30$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, с учетом данных работ [1, 7] установлено, что

$$W_{\text{сум}}^0 = W_1^0 + W_2^0 + W_{\text{кат}}^0 = K_1 (A)_0 (P_0) + K_2 (P_0)^2 + K_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+}) (A)_0 (P_0), \quad (1)$$

где W_1^0 — нулевая скорость непосредственной реакции между ГПК и ТЭА; W_2^0 — нулевая скорость распада димера ГПК, катализированного молекулой аминспирта; $W_{кат}^0$ — нулевая скорость распада ГПК, катализированного комплексом ТЭА— Co^{2+} .

Известно [7], что при $(A_0) \gg (P_0)$ $W_2^0 \approx 0$, тогда

$$W_{сумм}^0 = W_1^0 + W_{кат}^0 = K_{эфф}(P_0), \quad (2)$$

где

$$K_{эфф} = K_1(A_0) + K_{кат}(A_0) \cdot (Co^{2+}) = W_{сумм}^0 / (P_0) \quad (3)$$

Значение K_1 — константы скорости некатализированной реакции, известно [1]. Например, для 60° оно равняется $0,027 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. В таблице приведены значения $K_{эфф}$ и $K_{кат}$ в зависимости от исходных концентраций Co^{2+} .

Таблица

Зависимость $K_{эфф}$ и $K_{кат}$ от концентраций Co^{2+} при 60°
 $[ГПК]_0 = 0,025$, $[ТЭА]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$

$K_{эфф}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$K_{кат} = K_{эфф} - K_{некат}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$[Co^{2+}]_0$, моль/л
0,437	0,410	$5 \cdot 10^{-4}$
0,179	0,146	$1 \cdot 10^{-4}$
0,101	0,074	$5 \cdot 10^{-5}$
0,046	0,019	$1 \cdot 10^{-5}$
0,033	0,006	$5 \cdot 10^{-6}$

Температурные зависимости констант скоростей удовлетворяют уравнению Аррениуса и выражаются следующими уравнениями:

$$K_{кат} = 1,50 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17000}{RT}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (на воздухе)} \quad (4)$$

$$K_{кат} = 8,28 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{9500}{RT}} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (в атмосфере } N_2) \quad (5)$$

Влияние кислорода на эффективную константу скорости, по-видимому, обусловлено изменением общего механизма реакции в его присутствии.

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ԿՈՐԱԼՏ ԻՈՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ
 ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻ ԵՎ ՏՐԻԷՏԱՆՈԼԱՄԻՆԻ
 ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Պարզված է, որ երկարժեք կորալտի իոնը տրիէթանոլամինի հետ առաջացնելով կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքս կատալիտիկ ազդեցություն է թող-

նում կումուլի հիդրոպերօքսիդ (ԿՀՊ)-արիէթանոլամին (ՏէԱ) ռեակցիայի արագության վրա, որն արտահայտում է $W_{\text{կոմ}} = K_{\text{կոմ}} [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{ԿՀՊ}] \cdot [\text{ՏէԱ}]$ հավասարումով:

Արագության հաստատունի շերմատիճանային կախվածությունն արտահայտվում է օդում՝ $K_{\text{կոմ}} = 1,50 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17000}{RT}} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$, իսկ ազոտի

մթնոլորտում՝ $K_{\text{կոմ}} = 8,28 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{9500}{RT}} \cdot \text{լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$ հավասարումներով: Ցույց է տրված, որ նշված կառավարիչիկ ռեակցիան կառիկալային շղթայական բնույթի է:

THE CATALYTIC INFLUENCE OF THE BIVALENT COBALT ION ON THE KINETICS OF THE REACTION BETWEEN CUMENE HYDROPEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE

S. K. GRIGORIAN

It has been established that the bivalent cobalt ion has a catalytic action on the cumene hydroperoxide—triethanolamine reaction as it forms an active complex with the latter.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 225 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 245 (1964).
3. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 604 (1964).
4. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 133 (1965).
5. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Ш. Севоян, Е. Я. Варданян, Кви. и кат., 13, 784 (1972).
6. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
7. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.