

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.128+546.55

ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ НА
 КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА
 С МОРФОЛИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 V 1977

В наших ранних работах [1—4] было показано, что между гидроперекисью кумола (ГПК) и аминами, не содержащими спиртовых групп, в частности с морфолином (МФ), протекает одна бимолекулярная реакция. Реакция ГПК с МФ второго порядка, стехиометрия реакции $1\text{МФ} : 2\text{ГПК}$, а константа скорости выражается уравнением $K = 4,4 \cdot 10^8 \exp(-16000/RT)$ л·моль⁻¹·мин⁻¹.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, полученные при изучении влияния Cu^{2+} и Co^{2+} на скорость реакции ГПК+МФ в водных растворах. Опыты проводились в интервале 50—80°. ГПК варьировалась от 0,02 до 0,05, МФ—от 0,02 до 0,35 моль/л. Концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} варьировались в большом интервале $10^{-6} - 10^{-3}$ моль·ион/л. Известно, что между Cu^{2+} (и Co^{2+}) и МФ образуется устойчивый комплекс, что доказано также методом ИКС (рис. 1). Кинетические данные, приведенные ниже, указывают на то, что в изученных нами системах параллельно протекают две реакции: одна между ГПК и комплексом Me^{2+} с МФ и вторая между ГПК и МФ. Из рис. 2 следует, что скорость расходования МФ как в отсутствие, так и в присутствии Me^{2+} одна и та же. Однако скорость расходования ГПК увеличивается в присутствии Me^{2+} (рис. 3). Отдельными опытами нами установлено отсутствие в воде непосредственной реакции между ГПК и Me^{2+} [5,6]. Эти данные указывают на то, что наряду с реакцией ГПК+МФ протекает катализированный комплексом Me^{2+} +МФ распад ГПК. На основании изучения зависимости начальной суммарной скорости расходования ГПК от концентрации реагентов выведено эмпирическое уравнение

$$-\frac{d(\text{ГПК})}{dt} = K_0(\text{ГПК})_0(\text{МФ})_0 + K_x(\text{ГПК})_0(\text{МФ})_0(\text{Me}^{2+})_0^2 \quad (1)$$

В случае Cu^{2+} $n=1$, а Co^{2+} — $n=0,25$. Порядок по компонентам равняется единице (табл.).

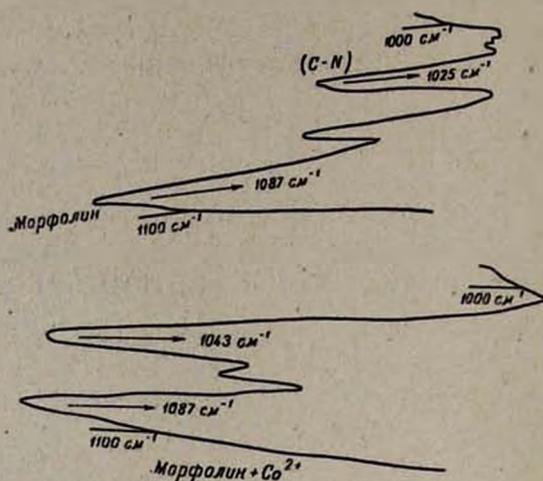


Рис. 1. ИК спектры МФ и МФ + Co^{2+} .

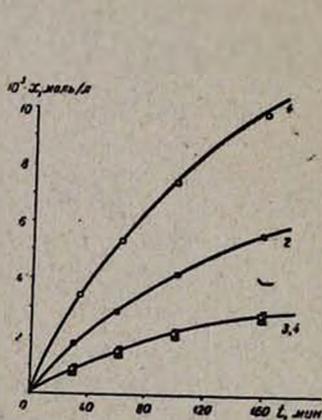


Рис. 2. Расходы ГПК и МФ в присутствии и в отсутствие Cu^{2+} при $t=80^\circ$ $[\text{ГПК}]_0 = [\text{МФ}]_0 = 0,025$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л: 1 — расход ГПК в присутствии Cu^{2+} , 2 — расход ГПК в отсутствие Cu^{2+} , 3 — расход МФ в присутствии (○), 4 — в отсутствие (■) Cu^{2+} .

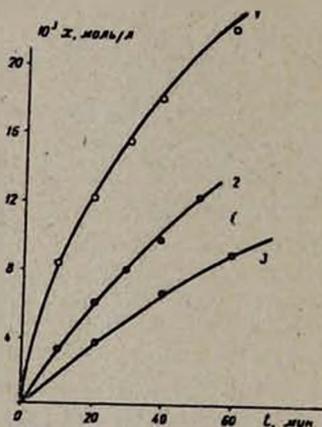


Рис. 3. Сравнительные расходы ГПК по реакции: 1 — ГПК + МФ + Cu^{2+} , 2 — ГПК + МФ + Co^{2+} , 3 — ГПК + МФ при $t=80^\circ$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{МФ}]_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л.

Надо отметить, что если в отсутствие Cu^{2+} стехиометрия реакции 1МФ: 2ГПК, то в его присутствии она меняется — 1МФ : 4 ГПК (рис. 2).

Таблица

Влияние $[Cu^{2+}]_0$ на кинетику реакции ГПК + МФ, ГПК = 0,025,
МФ = 0,20 моль/л, $t = 80^\circ C$

$[Cu^{2+}]$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	0
$t, \text{ мин}$	$\lg P/P - X$					
10	0,234	0,134	0,057	0,082	0,057	0,050
20	0,503	0,269	0,162	0,164	0,131	0,102
30	0,816	0,341	0,268	0,226	0,175	0,150
40	1,047	0,552	0,360	0,284	0,244	0,206
50	1,746	0,656	0,441	0,350	0,302	0,253
60	—	0,804	0,491	0,443	0,372	0,304

P — исходное количество ГПК, моль/л, $P - X$ — оставшееся количество ГПК, моль/л; X — количество расхода ГПК во времени t .

В работе [1] нами было установлено, что непосредственная реакция ГПК + МФ нерадикальная. Однако изучение влияния кислорода, а также свободного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксида ($RNO\cdot$) показывает некоторое уменьшение скорости расходования ГПК, когда в системе имеются катионы Cu^{2+} или Co^{2+} (рис. 4). Этот результат указывает на то, что реакция ГПК + (Me^{2+} МФ) носит радикально-цепной характер, но, по всей вероятности, цепи короткие. Надо отметить, что $RNO\cdot$ как отдельно, так и с МФ не вызывает распада ГПК.

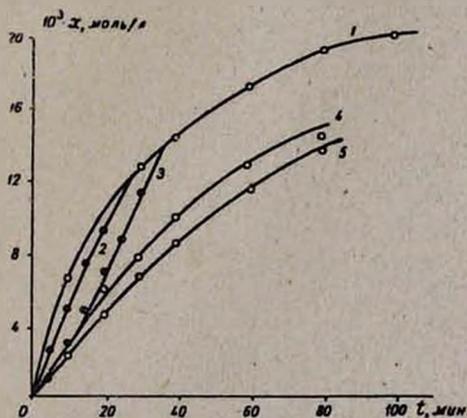


Рис. 4. Влияние кислорода воздуха и $RNO\cdot$ на реакцию ГПК + МФ + Co^{2+} при $t = 80^\circ$ [ГПК] $_0 = 0,020$ моль/л; [МФ] $_0 = 0,25$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л; 1, 2, 3 — в атмосфере N_2 , 2 — в присутствии $[RNO\cdot]_0 = 10^{-4}$ моль/л, 3 — в присутствии $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, 4 — на воздухе, 5 — на воздухе в присутствии $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Из (1) следует, что

$$W_{\text{сумм}}^0 = K_{\text{эф}}(\text{ГПК})_0 (\text{МФ})_0, \quad (2)$$

где

$$K_{\text{эф}} - K_0 = K_{\text{кат}} \quad (3)$$

Исходя из данных K_0 работы [1] и $K_{\text{эф}}$ из настоящей работы, нами рассчитаны $K_{\text{эф}}$. Оказалось, что

$$K_{\text{кат}}(\text{Cu}^{2+}) = 4,1 \cdot 10^9 \exp(-19000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \quad (4)$$

$$K_{\text{кат}}(\text{Co}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{14} \exp(-24000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (5)$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 7 (1968).
2. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 133 (1965).
3. С. К. Григорян, З. З. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 20, 333 (1967).
4. С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян Т. Ш. Севоян, Е. Я. Вартамян, Кин. и кат., 13, 784 (1972).
5. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
6. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976).