ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 4, 1979

УДК: 547.128+546.55

КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА И ТРИЭТАНОЛАМИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1977

Установлено, что в среде ДМФА в присутствии Co^{2+} ГПК разлагается каталитически по радикально-цепному механизму. Скорость реакции выражается уравнениями

$$W^0_{\text{возд.}} = K_{\text{возд.}}(Co^{2+})^{0,4}(P_0)$$

и

$$W^0_{N_2} = K_{N_2}(Co^{2+})^{0,7}(P_0).$$

Температурная зависимость эффективных констант скоростей выражается уравнениями

$$K_{\text{возд.}} = 6{,}9\cdot 10^{14}\exp\left(-\frac{26500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}$$

и

$$K_{N_2} = 1{,}2\cdot 10^{9}\exp\left(-\frac{17800}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}.$$

При совместном присутствии Co^{2+} и ТЭолА скорость распада ГПК увеличивается в несколько раз, хотя при этом триэтаноламин не расходуется. Температурная зависимость реакции каталитического распада, катализированной комплексом (Co^{2+}—А), выражается уравнением

$$K_{\text{комп.}} = 2{,}0\cdot 10^{10}\exp\left(-\frac{17500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 5.

Из ранних работ [1—3] известно, что в среде диметилформамида (ДМФА) двухвалентный ион меди (Cu^{2+}) оказывает каталитическое влияние на распад гидроперекиси кумола (ГПК), протекающий по радикально-цепному механизму как на воздухе, так и в атмосфере азота.

В настоящем сообщении приводятся результаты кинетических исследований распада ГПК в ДМФА в присутствии Co^{2+} (в форме $CoCl_2$), в отсутствие и в присутствии триэтаноламина (ТЭолА) на воздухе и в атмосфере азота.

Распад ГПК в присутствии Co^{2+}. Исследование проводилось на воздухе и в атмосфере азота (N_2) в интервале 65—80° при исходных концентрациях $[ГПК]_0=0{,}0145—0{,}045$, $[Co^{2+}]_0 = 0{,}5\cdot10^{-3}—7\cdot10^{-3}$ *моль/л*.

До 80° в ДМФА ГПК термически не разлагается, однако в присутствии Co^{2+} разложение ее начинается с 50°.

Изучение действия устойчивого иминоксильного радикала—2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO·), и кислорода показало, что распад ГПК в присутствии Co^{2+} радикально-цепной. В присутствии воды реакция в ДМФА практически не протекает (рис. 1) В водной же среде ГПК в присутствии только Cu^{2+} или Co^{2+}, а также других катионов не разлагается [4, 5].

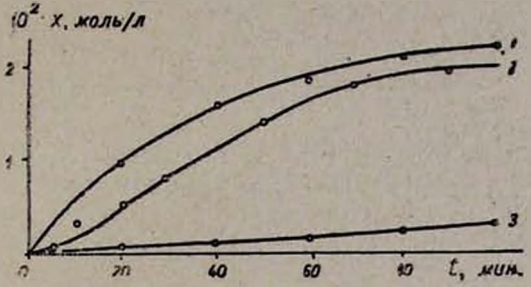

Рис. 1. Влияние воды и RNO· на реакцию ГПК + Co^{2+}. $[ГПК]_0=0{,}03$ *моль/л*, $[Co^{+2}]_0 =10^{-3}$ *моль/л*, $t = 75°$, 1 — в воздухе, 2 — устойчивый радикал $[RNO\cdot]_0=3\cdot10^{-3}$ *моль/л*, 3 — $[H_2O]_0=10^{-3}$ *моль/л*.

По-видимому, аквокомплексы, получившиеся в водной среде, кинетически неактивны. Так как стабильные иминоксильные радикалы являются специфическими для неспаренных электронов у атома углерода, то их замедляющее действие можно объяснить образованием ди-

метилформамидных радикалов типа $CH_2N(CH_3)\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$.

Ввиду сложности действия Co^{2+} кинетическая обработка данных производилась сравнением начальных скоростей. Скорость каталитического распада ГПК выражается уравнениями

$$W^0_{возд.} = K_{возд.}\,(Co^{2+})^{0,4}\,(P_0) \qquad (1)$$

$$W^0_{N_2} = K_{N_2}\,(Co^{2+})^{0,7}\,(P_0) \qquad (2)$$

Определена также температурная зависимость эффективной константы скорости.

$$K_{возд.} = 6{,}9\cdot10^{16}\exp\left(-\frac{26500}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \qquad (3)$$

$$K_{N_2} = 1{,}2\cdot10^{9}\exp\left(-\frac{17800}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \qquad (4)$$

Кинетика распада ГПК при совместном присутствии Co^{2+} и ТЭолА. Кинетические исследования распада ГПК, катализированного катионом Co^{2+} в присутствии ТЭолА в среде ДМФА в атмосфере азота были проведены в интервале 55—70° при варьировании исходных концентраций ГПК от 0,02 до 0,05, ТЭолА—от 0,04 до 0,24 и Co^{2+}—от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л.*

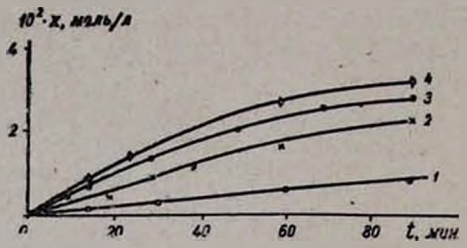

Рис. 2. Сравнительные расходы ГПК и ТЭолА. $[ГПК]_0 = [ТЭолА]_0 = 0{,}04$ *моль/л*, $[Co^{2+}]_0 = 10^{-3}$ *моль/л*, $t = 70°$. 1 — расход ТЭолА в реакции ГПК + ТЭолА + + Co^{2+}, 2 — ГПК в реакции ГПК + Co^{2+}, 3 — ГПК в реакции ГПК + Cu^{2+}, 4 — ГПК в реакции ГПК + ТЭолА + Co^{2+}.

Как видно из рис. 2, расходом ТЭолА по сравнению с расходом ГПК можно пренебречь. Кроме того, методом тонкослойной хроматографии установлено, что при завершении реакции, т. е. после полного расхода ГПК ТЭолА не только не превращается в другой аминоспирт, но и почти количественно остается неизмененным. Из рис. 2 видно, что в присутствии ТЭолА ГПК расходуется примерно в 2 раза больше, чем в его отсутствие. Учитывая эти обстоятельства, можно заключить, что перерасход ГПК в присутствии ТЭолА обусловлен каталитическим действием комплекса Co^{2+} с ТЭолА. Необходимо отметить, что до 70° в присутствии только ТЭолА ГПК практически не расходуется. Подобное явление наблюдалось также при ранних исследованиях по распаду ГПК в ДМФА в присутствии Cu^{2+} как в присутствии, так и в отсутствие ТЭолА [1, 2]. Скорость расхода ГПК в присутствии Cu^{2+} больше, чем в присутствии Co^{2+} (рис. 2).

Распад ГПК в исследуемых средах носит радикально-цепной характер, т. к. кислород, винилацетат, а также стабильный иминоксильный радикал RNO· оказывают ингибирующее влияние (рис. 3).

На рис. 3 иллюстрировано также влияние исходной избыточной концентрации ТЭолА на скорость расхода ГПК (кр. 1), которая несколько уменьшается в присутствии RNO· (кр. 2).

Порядки реакции по компонентам, а также эффективные константы скоростей при различных концентрациях Co^{2+} и различных температурах определялись на основании начальных скоростей. Для суммарной реакции получается

$$W^0_{\text{сумм.}} = K_{\text{эфф.}}(P_0), \qquad (5)$$

где

$$K_{\text{эфф.}} = K(\text{Co}^{2+})^{0,5}(A_0).$$

Из уравнения (5) можно определить $K_{\text{эфф.}}$

$$K_{\text{эфф.}} = \frac{W^0_{\text{сумм.}}}{(P_0)} \qquad (6)$$

Данные начальных скоростей приведены в таблице.

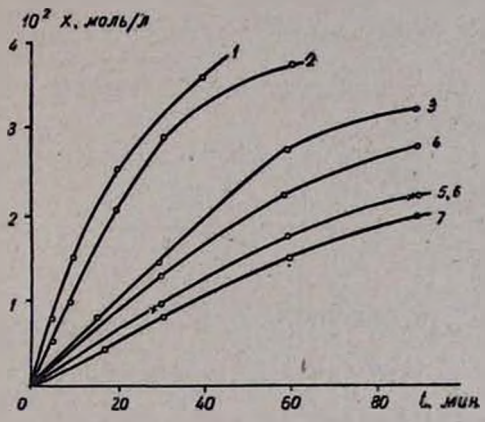

Рис. 3. Влияние различных факторов на кинетику распада ГПК в атмосфере азота в присутствии Co^{2+} при t=70°, $[ГПК]_0$=0,04 *моль/л*, $[Co^{2+}]_0=10^{-3}$ *моль/л*. 1 — $[ТЭолА]_0$=0,16, 2 — $[ТЭолА]_0$=0,16, $[RNO\cdot]_0=10^{-3}$, 3 — $[ТЭолА]_0$=0,04, 4 — $[ТЭолА]_0$=0,04, $[BA]_0$=0,1, 5 — $[ТЭолА]_0$=0,04, $[RNO\cdot]_0=10^{-4}$ (x), 6 — в воздухе, $[ТЭолА]_0$=0,04 (o), 7 — $[ТЭолА]_0$=0,04, $[RNO\cdot]_0=10^{-3}$ *моль/л*.

Таблица

Зависимость начальных скоростей от концентрации Co^{3+} при t=70°, $[ГПК]_0$=0,04 *моль/л*, $[ТЭолА]_0$=0,16 *моль/л*

$[Co^{2+}]_0 \cdot 10^3$, *моль/л*	Для реакции ГПК + А + Co^{2+}	Для реакции ГПК + Co^{2+}	Для реакции ГПК + $(CoA)^2_{\text{комплекс}}$
	$10^5 \cdot W^0_1$, *моль/л·мин*	$10^5 \cdot W^0_2$, *моль/л·мин*	$10^5 \cdot W^0_{\text{комплекс}} = W^0_1 - W^0_2$
0,05	26,6	8,3	18,3
0,1	50,5	12,5	38,0
0,5	94,0	19,0	75,0
1,0	150,0	33,0	117,0

Температурная зависимость каталитического распада ГПК под воздействием катионов Co^{+2} в присутствии ТЭолА выражается уравнением

$$K_{\text{эфф.}} = 2{,}6 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{21000}{RT}\right) \text{ мин}^{-1} \qquad (7)$$

Температурная зависимость реакции каталитического распада ГПК, катализированного только активным комплексом (Co^{2+}—А), выражается уравнением

$$K_{\text{компл.}} = 2{,}0 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{17500}{RT}\right) \text{мин}^{-1}. \qquad (8)$$

ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ԵՐԿԱՐԺԵՔ ԿՈԲԱԼՏԻ ԵՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. Յա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում Co^{2+}-ի ներկայությամբ ԿՀՊ-ը քայքայվում է կատալիտիկորեն, որն ունի ռադիկալային-շղթայական բնույթ։ Այդ ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W^0_{\cdot_2} = K_{\cdot_2}(Co^{2+})^{0,4}(P_0) \quad \text{և} \quad W^0_{N_2} = K_{N_2}(Co^{+2})^{0,7}(P_0)$$

Տրիէթանոլամինի և Co^{2+}-ի համատեղ ազդեցությունը մեծացնում է ԿՊՀ-ի քայքայման արագությունը։ Որոշված է Co^2—Տէօլև կոմպլեքսով կատալիզված ռեակցիայի ջերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$K_{\text{էֆֆ.}} = 2{,}0 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{17500}{RT}} \text{րոպե}^{-1},$$

KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION IN DIMETHYLFORMAMIDE IN THE PRESENCE OF TRIETHANOLAMINE AND Co^{2+}

S. K. GRIGORIAN and E. Ya. VARDANIAN

It has been shown that the cumene hydroperoxide decomposition (CHP) in DMF is catalized by Co^{2+}. When Co^{2+} and triethanolamine were present in the reaction medium an increase in the over-all CHP decomposition rate was observed, without any amine consumption. These reactions have been shown to be of radical-chain in their nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян*, Уч. зап. ЕГУ, 3, 70 (1973).
2. *С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян*, Уч. зап. ЕГУ, 1, 48 (1974).
3. *С. К. Григорян, Е. Я. Варданян*, Уч. зап. ЕГУ, 2, 76 (1976).
4. *С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
5. *С. К. Григорян*, Арм. хим. ж., 29, 664 (1976).