

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА С ОКТИЛМОРФОЛИНОМ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ $\text{Co}^{2+}$ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1980

Изучена кинетика реакций ГПК+октилморфолин (ОМФ) и ГПК+ОМФ+ $\text{Co}^{2+}$  в водной среде в интервале 50–80°. Первая из указанных реакций нерадикального, а вторая — радикально-цепного характера. Комплекс  $[\text{Co}^{2+} \dots \text{ОМФ}]$  катализирует распад гидропероксида, параллельно протекающий с реакцией ГПК+ОМФ. Скорость расхода ГПК в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  больше, чем в его отсутствие. Скорость реакции ГПК с ОМФ в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  выражается следующим уравнением:

$$W_{\text{сумм}}^0 = K_{\text{некат}} [\text{ОМФ}]_0 \cdot [\text{ГПК}]_0 + K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0^{0.5} [\text{ОМФ}]_0 [\text{ГПК}]_0$$

Температурные зависимости констант скоростей некаталитической и каталитической реакций выражаются уравнениями

$$K_{\text{некат}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$K_{\text{кат}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 2, библиограф. ссылки 3.

Кинетика реакции морфолина (МФ) с гидропероксидом кумола (ГПК) в водных растворах в отсутствие и в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  нами изучена ранее [1, 2]. Показано [1], что в интервале 60–80° в присутствии только МФ ГПК расходуется лишь непосредственной реакцией с МФ. Эта реакция второго порядка и нерадикальная. Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением:  $k = 4,4 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . В присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$  параллельно протекают две реакции [2]: одна между ГПК и МФ, другая между ГПК и комплексом состава 1:1  $[\text{Me}^{2+} \dots \text{МФ}]$ , причем общая скорость расходования гидропероксида в присутствии  $\text{Me}^{2+}$  больше, в то время как скорость расхода МФ как в отсутствие, так и в присутствии  $\text{Me}^{2+}$  одна и та же. Катализируемая комплексом реакция распада ГПК имеет радикально-цепной характер, однако цепи очень короткие [3]. Температурная зависимость константы скорости реакции, катализируемой аминным комплексом  $[\text{Me}^{2+} \dots \text{МФ}]$ , выражается уравнениями

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

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

Интересно было исследовать кинетику реакции ГПК с октилморфолином (ОМФ), содержащим длинную углеводородную цепь в отсутствие и в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ .

а) Кинетика реакции ГПК с ОМФ изучена в интервале 50—80° на воздухе (кислород не действует на скорость расхода гидропероксида). Показано, что между реагирующими компонентами протекает бимолекулярная реакция второго порядка.

$$W_{\text{некат}}^0 = \left( - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_{t=0} = k'_{\text{некат}} (P)_0 \cdot (A)_0 \quad (1)$$

где  $W_{\text{некат}}^0$  — начальная скорость непосредственной реакции между ГПК и ОМФ,  $P$  и  $A$  — начальные концентрации гидропероксида и октилморфолина,  $k'_{\text{некат}}$  — константа скорости реакции. При избытке амина кинетическое уравнение становится уравнением первого порядка, где  $k_{\text{некат}} = k'_{\text{некат}} \cdot (A)_0$

$$W_{\text{некат}}^0 = \left( - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right) = k_{\text{некат}} (P)_0 \quad (2)$$

Температурная зависимость константы скорости ( $k_{\text{некат}}$ ) реакции ГПК с ОМФ выражается уравнением (рис. 1)

$$k_{\text{некат}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

б) Кинетика реакции ГПК с ОМФ в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ . Исследования были проведены в инертной атмосфере ( $\text{N}_2$ ), т. к. кислород оказывает сильное замедляющее влияние на расход ГПК.

Показано, что в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  параллельно протекают две реакции: между ГПК и ОМФ, и катализируемый распад ГПК под действием аминного комплекса  $\text{Co}^{2+}$  [ $\text{Co}^{2+} \dots \text{OMF}$ ]. Суммарная скорость выражается уравнением

$$\begin{aligned} W_{\text{сумм}}^0 &= \left( - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_{t=0} = \\ &= W_{\text{некат}}^0 + W_{\text{кат}}^0 = k'_{\text{некат}} (A)_0 (P)_0 + \\ &+ k'_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+})_0^{0.5} (A)_0 (P)_0 \quad (3) \end{aligned}$$

При избытке амина  $(A)_0 \gg (\text{ROOH})_0$  из уравнения (3) получим

$$W_{\text{сумм}}^0 = \left( - \left( \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right) \right)_{t=0} = (k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}) (P)_0 = k_{\text{сумм}} (P)_0 \quad (4)$$

где  $k_{\text{некат}} = k'_{\text{некат}} \cdot (A)_0$  и  $k_{\text{кат}} = k'_{\text{кат}} (\text{Co}^{2+})_0^{0.5} \cdot (A)_0$ .

Из  $k_{\text{сумм}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}$  было определено  $k_{\text{кат}}$ , т. к.  $k_{\text{некат}}$  определяется непосредственно из уравнения (1). Температурная зависимость константы скорости катализируемого распада ГПК —  $k_{\text{кат}}$  выражается уравнением (рис. 1)

$$k_{\text{кат}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (5)$$

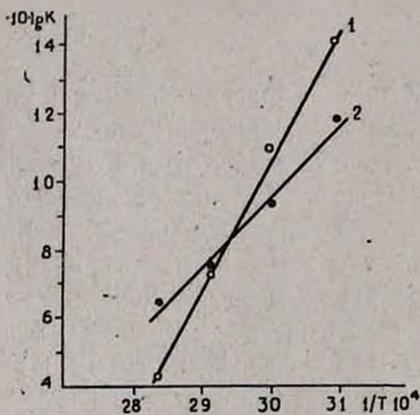


Рис. 1. Температурная зависимость констант скоростей: 1 — некатализируемой, 2 — катализируемой реакций.

ОМФ является комплексообразователем в кинетически активном комплексе  $[Co^{2+} \dots OMF]$  и при катализированном распаде гидропероксида не расходуется—это установлено методами ТСХ и ГЖХ. ТСХ снята на готовой пластинке «Sulifo!-UV», покрытой силикагелем. ГЖХ анализ проведен на препаративном хроматографе марки «Hewlett-Packard 776»; колонка заполнена додецилфталатом.

Если по реакции ГПК-ОМФ (в отсутствие  $Co^{2+}$ ) ОМФ в конце реакции полностью расходуется, то в конце реакции ГПК+ОМФ+ $Co^{2+}$  амин расходуется неполностью—не расходуется связанная в комплексе часть ОМФ. Катализированный распад ГПК под действием комплексного катализатора носит радикально-цепной характер, однако цепи очень короткие (рис. 2).

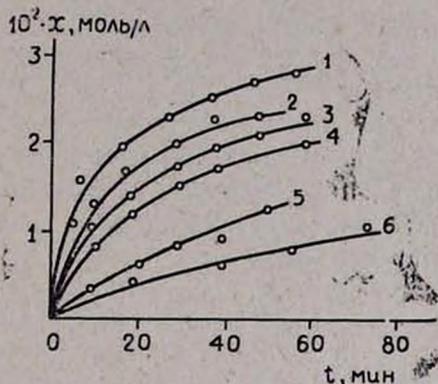


Рис. 2. Сравнительный расход ГПК:  $[ГПК]_0=0,025$ ,  $[ОМФ]_0=0,15$ ,  $[МФ]_0=0,25$ ,  $[Me^{2+}]_0=10^{-4}$  моль/л. 1 — ОМФ +  $Co^{2+}$  ( $N_2$ ), 2 — ОМФ, 3 — ОМФ +  $Co^{2+}$  (на воздухе), 4 — МФ +  $Co^{2+}$  ( $N_2$ ), 5 — МФ +  $Co^{2+}$  ( $N_2$ ), 6 — МФ.

Скорость расхода ГПК в присутствии ОМФ (в отсутствие и в присутствии  $Co^{2+}$ ) больше, чем в присутствии МФ (рис. 2).

Из полученных данных можно заключить, что замещение одного атома водорода в молекуле морфолина на октильную группу не только не приводит к пространственным затруднениям, наоборот, в присутствии ОМФ (как в отсутствие, так и в присутствии  $Co^{2+}$ ) распад гидропероксида несколько облегчается, а скорость распада гидропероксида увеличивается.

ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՒՄՈՒԻ ՇԻՌՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ  
ՕԿՏԻԼ ՄՈՐՖՈԼԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  $Co^{2+}$ -Ի  
ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է  $4\eta 2 + O\text{UՅ}$  և  $4\eta 2 + O\text{UՅ} + Co^{2+}$  ռեակցիաների կինետիկան ջրային միջավայրում  $50-80^\circ$  ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ դրանցից առաջինը ոչ առդիկալային, իսկ երկրորդը՝ առդիկալային-շրթայական բնույթի են: Ամին-մետաղ իոն կոմպլեքսը կատալիզում է հիդրոպերօքսիդի քայքայումը, որին զուգահեռ կերպով ընթանում է նաև հիդրոպերօքսիդ + օկտիլմորֆոլին ռեակցիան: Կատալիզված ռեակցիայում ամինը չի ծախսվում և հանդես է գալիս միայն որպես կոմպլեքսագոյացուցիչ (լիգանդ), իսկ  $4\eta 2 + O\text{UՅ}$  ռեակցիայում ամինը լրիվ ծախսվում է (օքսիդանում է):

ԿՀՊ + ՕՄՖ + Co<sup>2+</sup> ռեակցիայի դոմարային արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_{\text{total}}^{\circ} = K_{1, \text{cat}} [\text{ՕՄՖ}]_0 [\text{ԿՀՊ}]_0 + K_{1, \text{non}} [\text{Co}^{2+}]^{0.5} \cdot [\text{ՕՄՖ}]_0 [\text{ԿՀՊ}]_0$$

Ձկատալիզված և կատալիզված ռեակցիաների արագության հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունները բավարարում են Արենիուսի հավասարմանը՝

$$K_{1, \text{cat}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ l} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

$$K_{1, \text{non}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ l} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպ}^{-1}$$

## THE KINETICS OF THE REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE WITH OCTYL MORPHOLINE IN AQUEOUS SOLUTION WITHOUT AND IN THE PRESENCE OF Co (II)

S. K. GRIGORIAN

The kinetics of cumene hydroperoxide (CHP) reaction with octyl morpholine (OM) and Co (II) has been studied in 50–80° temperature range. The first reaction occurs by non radical mechanism, the second is radical chain.

The over-all rate law ( $W_{\Sigma}^{\circ}$ ) has the following expression

$$W_{\Sigma}^{\circ} = \{K_{\text{noncat}} + K_{\text{cat}} [\text{Co}^{2+}]^{0.5}\} [\text{OM}]_0 [\text{CHP}]$$

where

$$K_{\text{noncat}} = 2,75 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$K_{\text{cat}} = 1,9 \cdot 10^5 \exp(-9500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Э. З. Меликсетян, Арм. хим. ж., 21, 7 (1968).
2. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).
3. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).

УДК 541.127+678.744.422

## РОЛЬ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Б. М. СОГОМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Показано, что присутствие фенилдиэтанолamina (ФДЭоА) не влияет на кинетические параметры при полимеризации стирола в массе, если процесс инициируется радикалами динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК), генерируемыми его термическим и фоторазложением. При полимеризации же стирола, инициированной системой перок-