

Յույց է տրված, որ ցածր շերմաստիճանների և ճնշման տակ քառակի թորված քլորոպրենը չի ենթարկվում ինքնաբերաբար պոլիմերման: Օքսիդացման քննադրում քլորոպրենը պոլիմերվում է իր մեջ առաջացած պերօքսիդային միացությունների քայքայման հետևանքով: Պոլիմերացման արագության կախումը պերօքսիդային միացությունների կոնցենտրացիայից ենթարկվում է հարուցված ռադիկալային պոլիմերացման օրինաչափություններին:

THE POLYMERIZATION KINETICS OF OXIDIZED CHLOROPRENE

K. A. NERSESSIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been demonstrated that chloroprene purified by four subsequent low-temperature vacuum distillations undergoes no spontaneous polymerization. In the oxidation process chloroprene polymerizes due to the decomposition of peroxide compounds formed in it. The dependence of polymerization rate upon the concentration of peroxide compounds is submitted to radical polymerization law regularities.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Williams J., Walker H. — Ind. Eng. Chem., 1933, vol. 25, p. 199.
2. Kern W., Stelman J. — Makromol. Chem., 1951, vol. 1, № 2, p. 199.
3. Клебанский А. Л., Сорокина Р. М. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2735.
4. Амбарцумян А. Х., Хайкина Х. С., Атоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 4, с. 290.
5. Kern W., Jockosoh H., Wolfram A. — Makromol. Chem., 1950, vol. 43, p. 213.
6. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. — Анал. хим. пероксидных соед., М., Химия, 1978, с. 23.
7. Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C. — Kinetics and Mech. Polyreachs., препринт, Будапешт, 1969, т. 3, с. 11.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 95—99 (1987 г.)

УДК 547.292.39 : 542.921.2.541.127

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

П. С. АТАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. М. ТЕР-СТЕПАНИАН, Н. П. ЛОБАНОВА,
В. Г. ХАРЧУК, Л. А. ПЕТРОВ и И. П. КОЛЕНКО

Ереванское производственное объединение «Ереванвитамины»
Институт химии УНЦ АН СССР, Свердловск

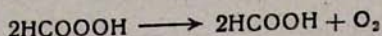
Поступило 26 VI 1985

Изучено жидкофазное каталитическое разложение надмуравьиной кислоты в среде муравьиной кислоты в присутствии H_2SO_4 и сульфокатионитов. Показано, что реакция подвержена кислотному катализу, причем эффективность сульфокатионитов в данной реакции выше, чем серной кислоты.

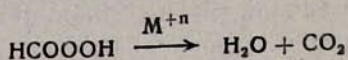
Рис. 2, библи. ссылки 11.

Надмуравьиная кислота I, подобно другим ее аналогам, является весьма специфическим источником активного кислорода и отличается высокой реакционной способностью. Она используется при эпоксидировании олефинов [1], окислении и гидроксिलировании ароматических соединений [2]. Разбавленные водные растворы I обладают хорошими дезинфицирующими свойствами [3].

Надмуравьиная кислота относится к наиболее нестабильным надкислотам и в чистом виде не выделяется [4]. При взаимодействии с водой I подвергается гидролизу до равновесного с перекисью водорода состояния. Распад этого соединения преимущественно протекает в направлении образования молекулярного кислорода.



В присутствии ионов переходных металлов происходит быстрое каталитическое разложение с образованием воды и двуокиси углерода.



Высокая эффективность использования I в качестве окислителя определила интерес к исследованию стабильности ее растворов. В ряде случаев окислительную эффективность надкислот удастся повысить при использовании кислотного катализатора. Изучение кислотно-каталитического разложения I в наиболее часто встречающихся условиях реализации окисляющих функций этого соединения представляет как научный, так и практический интерес. Объектом исследования послужили растворы надкислоты, получающиеся при окислении муравьиной кислоты 90% перекисью водорода. В них концентрация I не превышает 30%, а содержание воды колеблется в пределах 10—14%. Этот состав практически взрывобезопасен. В качестве катализаторов использовали серную кислоту и ее гетерогенные аналоги—сульфокатиониты марки КУ-23.

Эксперименты проводили в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Надкислоту получали по методике [5]. Реакцию проводили при начальной концентрации I—1,82, воды—0,182 моль/л, в присутствии серной кислоты или полистиролдивинилбензольных сульфокатионитов в Н-форме: КУ-23 30/100, КУ-23 30/130, КУ-23 15/100 при температуре 20—60°. Кислотную функцию среды H_0 находили по способу, описанному в [6]. Содержание I в аликвотных пробах определяли йодометрически. Аппроксимацию полученных функций методом наименьших квадратов и решения линейных уравнений производили на ЭВМ. Кинетические параметры определяли с использованием метода начальных скоростей, полученных численным дифференцированием. Погрешность определения констант скоростей составляла не более 2,0%, а активационных параметров—2,1%.

Анализ кинетических кривых разложения надмуравьиной кислоты в муравьиной кислоте показал, что этот процесс в примененных условиях подобен разложению надкислот, изученному ранее в [7], и также

описывается уравнением реакций второго порядка. Разложение надкислоты протекает через образование бимолекулярного комплекса путем нуклеофильной атаки молекулы кислоты ее анионом. Было показано значительное влияние среды на этот процесс. Так, прототирующий эффект оснований объясняют разрыхлением связи О—Н, способствующим образованию промежуточного комплекса. Олефины связывают надкислоту, ассоциированную с основанием, и способствуют ее стабилизации [8].

Введение в раствор I минеральной кислоты повышает скорость разложения (рис. 2) при сохранении второго порядка по надкислоте. По-видимому, протонирование карбонильного кислорода способствует образованию промежуточного бимолекулярного комплекса за счет увеличения электрофильности карбонильного углерода надкислоты. Количественная оценка зависимости константы скорости разложения I от кислотности среды по Гаммету приведена на рис. 1. Угловым коэффициентом зависимости $\lg k$ от H_0 служит мера подверженности этого процесса кислотному катализу и составляет 0,3.

$$W = 2,04 \cdot 10^{-3} h^{0,3} [A]^2$$

$$-\lg h = H_0$$

W — скорость процесса, моль/л·мин; $[A]$ — концентрация I, моль/л.

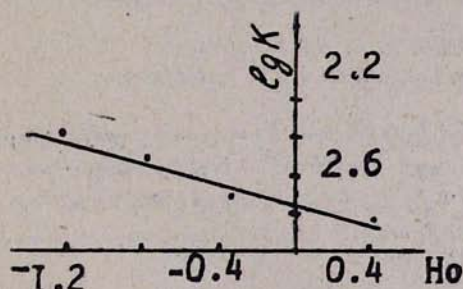


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ скорости разложения надмуравьиной кислоты от кислотности среды H_0 .

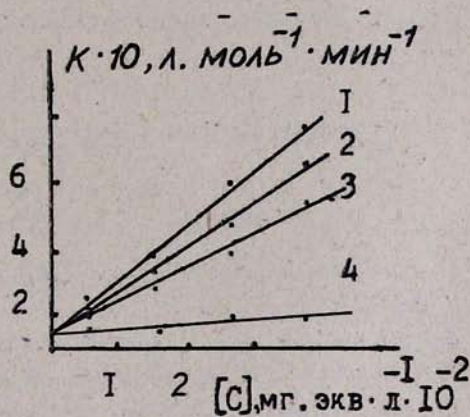


Рис. 2. Зависимость константы скорости кислотного-каталитического разложения надмуравьиной кислоты от концентрации катализатора: 1 — КУ-23 30/130, 2 — КУ-23 30/100, 3 — КУ-23 15/100, 4 — H_2SO_4 .

Следует отметить, что угловым коэффициентом зависимости $\lg k$ от H_0 для кислотного-каталитического разложения надуксусной кислоты несколько меньше 0,2 [9], что можно объяснить частичной компенсацией эффекта протонирования карбонила за счет метильной группы аналогично результатам ранее выполненной работы [10].

Температурная зависимость кислотно-каталитического разложения I позволяет определить активационные параметры реакции.

$$k = 3,3 \cdot 10^4 \exp \frac{-10200}{RT}$$

Большая величина предэкспоненциального множителя и сравнительно небольшая энергия активации, по-видимому, обязаны сложному характеру лимитирующей стадии—образования промежуточного бимолекулярного комплекса I, включающего протонирование надкислоты [11].

Использование в качестве катализатора сульфокатионитов практически не изменило активационных параметров процесса разложения I.

$$k = 2,2 \cdot 10^4 \exp \frac{-11300}{RT}$$

Порядок реакции сохранился вторым. Однако каталитическая активность гетерогенных аналогов серной кислоты оказалась выше (рис. 2).

Коэффициент Гаммета $q = \frac{k_{\text{гет}}}{k_{\text{гом}}}$ больше единицы и зависит от морфологических особенностей катализатора, в данном случае, от пористости и степени сшивки, и составляет для КУ--23 15/100, КУ-23 30/100, КУ-23 30/130—2,8; 3,0 и 3,3, соответственно. Большую эффективность катионитов, по-видимому, можно объяснить сорбцией на их поверхности, благодаря которой создается повышенная концентрация I в зоне ее протонирования.

ԳԵՐՄՐՋՆԱԹՔՎԻ ԿՍՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՀԵՂՈՒԿ ՖԱԶՈՒՄ

Պ. Ս. ԱՔԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՏԵՐ-ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Ն. Պ. ԽԱՐՇՈՒԿ, Վ. Գ. ԽԱՐՉՈՒԿ, Լ. Ա. ՊԵՏՐՈՎ և Բ. Պ. ԿՈԼԵՆԿՈ

Ուսումնասիրված է գերմրջնաթթվի հեղուկաֆազ կատալիտիկ քայքայումը մրջնաթթվի միջավայրում H_2SO_4 -ի և սուլֆակատիոնիտների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ենթակա է թթվային կատալիզի, ընդ որում սուլֆակատիոնիտների արդյունավետությունը տվյալ ռեակցիայում ավելի բարձր է, քան ծծմբական թթվինը:

CATALYTIC DECOMPOSITION OF PERFORMIC ACID IN THE LIQUID PHASE

P. S. ATAYAN, L. A. NERSESSIAN, A. M. TER-STEPANIAN, N. P. LOBANOVA,
V. G. KHARCHUK, L. A. PETROV and J. P. COLENKO

The liquid-phase catalytic decomposition of performic acid in formic acid in presence of sulphuric acid or sulphonc cation exchange resins has been studied. It has been demonstrated the reaction is subjected to acid catalysis. The activity of the cation exchange resins in the case of the reaction in question was found to be higher than that of sulphuric acid.

1. Метелица Д. И. — Усп. хим., 1972, т. 41, № 10, с. 1737.
2. Ахрем А. А., Киселев П. А., Метелица Д. И. — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 593.
3. Шапилов О. Д., Борисова А. М., Костюковский Я. Л., Павлова Г. И. — ЖПХ, 1974, т. 47, № 10, с. 1305.
4. Карножитский В. — Органические перекиси. М., Инлитиздат 1961, с. 39.
5. Зеликман Е. С., Юрьев Ю. Н., Березова Л. В., Тарасенко Е. П. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 9, с. 1775.
6. Альберт А. А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, М., Химия, 1964, с. 66.
7. Koubek E., Haggett M. L., Battaglia C. J., Khairat M., Ibne-Rasa, Pyun H. Y., Edwards J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, № 15, p. 2263.
8. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 1, с. 50.
9. Харчук В. Г., Петров Л. А., Коленко И. П. — ЖПХ, 1985, т. 58, № 6, с. 1332.
10. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С., Войцеховская О. М. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 5, с. 1187.
11. Энтелс Р. П. — Кинетика реакций в жидкой фазе, М., Химия, 1973, с. 12.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 99—103 (1987 г.)

УДК: 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАНИЛИН-ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ВИНИЛАЦЕТАТ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Показано, что при 50—60° макрокинетический закон скорости иницирования реакции диметиланилин-пероксид бензоила в винилацетате и смеси ВА-бензол одинаков, и независимо от температуры и концентрации соразтворителей описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}]$$

Добавление бензола приводит к уменьшению w_i .

Показано также, что основность—не единственное характерное свойство растворителя, обуславливающее его влияние на акт иницирования.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 5.

При изучении окисления диметиланилина (ДМА) пероксидом бензоила (ПБ) было установлено, что скорость акта иницирования (w_i) увеличивается с ростом протонакцепторной способности растворителя [1]. В интервале 0—30° макрокинетический закон скорости окисления ДМА-ПБ в бинарной смеси бензол-пиридин с изменением состава смеси и температуры не меняется и описывается уравнением:

$$w_i = k_i [\text{ДМА}] [\text{ПБ}] \quad (1) [2]$$