

ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ
ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Լ. Ր. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ¹, Ա. Կ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ², Ր. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ¹ և Ր. Ս. ԱՐՄԵՆՅԱՆ²

¹Горисский государственный университет
Армения, 3205, Горис, ул. Авангарда, 4

²Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: vrazmik@rambler.ru

Поступило 25 IX 2012

Изучена иницирующая способность цетилпиридиний пероксодисульфата в реакции окисления кумола. Определена температурная зависимость константы скорости иницирования. Установлено, что $k_i = 7,36 \cdot 10^2 \exp(-9760/RT)$, существенно превышающая значение константы скорости иницирования персульфатом калия. Причина этого – наличие в исследованном дисульфате пиридиновых групп, которые облегчают разрыв пероксидной связи.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Органические и неорганические пероксидные соединения являются хорошими инициаторами для различных радикальных реакций (полимеризации, окисления и т.д.) [1-5]. Из неорганических пероксидов достаточно глубоко исследован механизм распада на радикалы персульфата калия (ПК) [2,3,6-8]. Установлено [3,7-10], что скорость распада ПК при относительно невысоких температурах (310-330 К) зависит от среды проводимых экспериментов и присутствия добавок. Так, например, в присутствии аминов (ароматические и алифатические) скорость распада ПК существенно увеличивается, а первичные радикалы образуются по реакции [3]:



В этом отношении интересно было исследовать иницирующую способность соединений, которые одновременно содержат и аминные, и пероксидные группы. Таковым является синтезированный нами цетилпиридиний пероксодисульфат (ЦППС).

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран цетилпиридиний пероксодисульфат. Выбор ЦППС обусловлен тем, что, во-первых, в литературе отсутствуют данные о его реакционной способности как инициатора свободных радикалов в процессе окисления; во-вторых, в молекуле ЦППС содержится аминная группа, которая должна способствовать ее распаду при сравнительно низких температурах; в-третьих, при распаде ЦППС в конечном итоге образуются поверхностно-активные радикалы, обладающие стабилизирующим свойством эмульсионных систем.

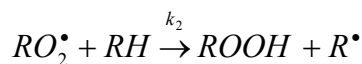
Закономерности скорости инициирования ЦППС изучали на примере окисления кумола в интервале температур 318÷348 К. Скорость инициирования ЦППС измеряли также методом ингибированного окисления системы кумол–ЦППС–хлорбензол–ингибитор (InH). В качестве ингибитора был использован 1,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол). За окислением следили по поглощению кислорода на газометрической установке с автоматическим регулированием давления [11]. Кумол, хлорбензол, ионол и азо-ди-изобутиронитрил (АИБН) очищались по методикам, приведенным в [7]. ЦППС синтезирован нами. Способ его синтеза и методы очистки описаны в [12].

Результаты и их обсуждение

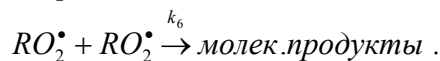
Кинетические кривые скорости окисления кумола приведены на рис. 1. Из этих данных следует, что при иницированном ЦППС окислении кумола скорость поглощения кислорода описывается уравнением (1):

$$V_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{V_i}, \quad (1)$$

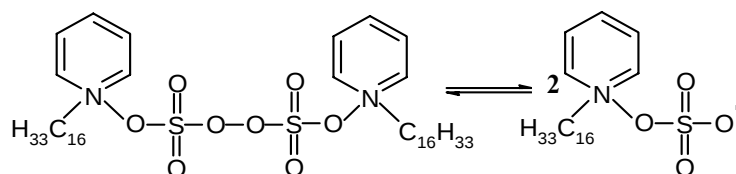
где $[RH]$ – концентрация кумола, $V_i = k_i[\text{ЦППС}]$, k_i – константа скорости инициирования, $[\text{ЦППС}]$ – концентрация использованного инициатора, k_2 и k_6 – соответственно константы скоростей реакции продолжения



и обрыва цепей



Надо учесть, что радикалообразование ЦППС происходит следующим образом:



При расчете константы скорости иницирования ЦППС для окисляющегося кумола определили температурную зависимость отношения $k_2/\sqrt{k_6}$. Установлено, что при иницированном азо-ди-изобутиронитрилом окислении кумола в интервале температур 318÷348 K $k_2/\sqrt{k_6} = (5,75 \pm 0,05) \cdot 10^3 \cdot \exp[-(9850 \pm 50)/RT], (\text{л} / \text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$.

Здесь и далее энергия активации выражена в единицах кал/моль.

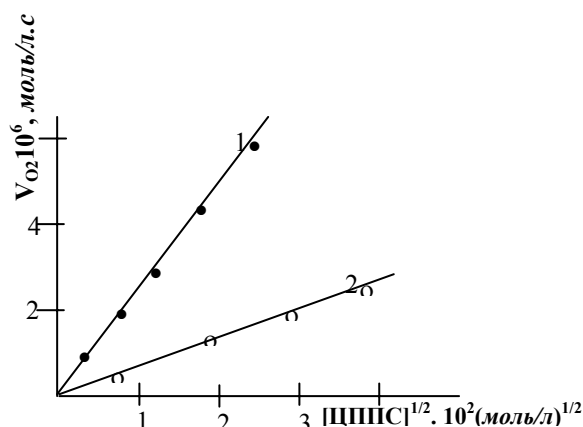


Рис. 1. Кривые зависимости скорости окисления кумола от содержания ЦППС при T=348 (1) и 328 K (2), [RH] = 2,87 моль/л.

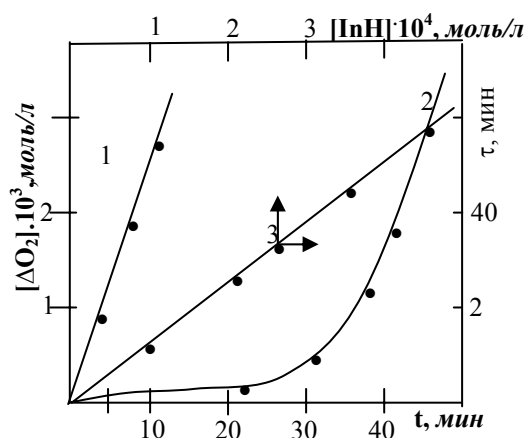


Рис. 2. Кривая зависимости периода индукции от концентрации ионола (3) и кинетические кривые поглощения кислорода окисляющегося кумола в отсутствие (1) и в присутствии (2) $2,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионола. [ЦППС] = $5,27 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T=348K, [RH] = 2,87 моль/л.

Пользуясь результатами экспериментальных данных (табл. и рис. 1), с помощью уравнения (1) были вычислены константы скорости иницирования (k_i) ЦППС при различных температурах. Результаты расчетов k_i приведены в табли-

це. На основании этих расчетов вычислено значение k_i в аррениусовых координатах. Установлено, что

$$k_i = (7,36 \pm 0,2) 10^2 \exp[(-9760 \pm 30)/RT], \text{ с}^{-1}$$

Сравнивая значение k_i ЦППС с константой скорости инициирования персульфата калия

$$k_{i(\text{ПК})} = 8,6 \cdot 10^{16} \exp(-34000/RT) \text{ [5] при } 348 \text{ K, получим:}$$

$$k_{i(\text{ЦППС})} / k_{i(\text{ПК})} = 8,56 \cdot 10^{-15} \exp(24240/RT) \approx 100,$$

т.е. иницирующая способность ЦППС при одной и той же температуре примерно на два порядка больше по сравнению с ПК. Обнаруженный факт объясняется влиянием пиридиновых групп в молекуле ЦППС на электронную плотность пероксидной связи. По-видимому, это и является основной причиной понижения температур разложения ЦППС в отношении ПК [13].

Таблица

Кинетические параметры окисления кумола в присутствии ЦППС

$T^\circ, \text{ K}$	$[\text{ЦППС}] \cdot 10^4,$ <i>моль/л</i>	$V_{O_2} \cdot 10^6,$ <i>моль/л·с</i>	$V_i \cdot 10^7,$ <i>моль/л·с</i>	$k_i \cdot 10^4,$ <i>с⁻¹</i>	$k_2 / \sqrt{k_t} \cdot 10^3,$ <i>(л/моль·с)^{1/2}</i>
348	5.27	5.66	2.87	5.45	—
348	3.50	4.39	1.66	5.50	—
348	1.50	3.08	0.82	5.42	—
348	16.6*	3.54	1.26	—	3.76
343	6.45	4.72	2.90	4.45	—
343	3.27	3.35	1.46	4.47	—
343	1.61	2.36	0.72	4.46	—
343	16.6*	2.26	0.66	—	3.05
338	3.00	2.36	1.12	3.75	—
338	6.25	3.36	2.25	3.60	—
338	9.05	4.06	3.30	3.12	—
338	33.2*	1.85	0.68	—	2.46
333	3.00	1.72	0.90	3.00	—
328	5.59	1.65	1.30	2.30	—
328	8.38	2.00	1.95	2.28	—
328	12.50	2.48	3.00	2.40	—
328	49.8*	2.29	2.58	—	1.58
318	5.59	0.66	0.55	0.98	—
318	8.38	0.81	0.84	1.00	—
318	12.50	1.00	1.24	0.98	—
318	49.8*	0.68	0.59	—	0.98

* – вместо ЦППС использован АИБН

Константу скорости иницирования ЦППС определяли также методом ингибированного окисления кумола. Обнаружено, что в присутствии ионола ки-

нетические кривые поглощения кислорода имеют четко выраженные периоды индукции τ (рис. 2), которые описываются уравнением (2). При расчете k_i учитывали, что для ионола $f=2$ [14].

$$\tau = f \cdot [\ln H] / (k_i [\text{ЦППС}]) \quad (2)$$

Из уравнения (2) и рис.2 (прямая 3) следует, что при 348 К $k_i = f / (tg \alpha \cdot [\text{ЦППС}]) = 2 / (7,17 \cdot 10^6 \cdot 5,27 \cdot 10^{-4}) = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, что соответствует результатам, приведенным в таблице.

Таким образом, ЦППС является эффективным инициатором и его можно применить в различных радикально-цепных процессах.

ՑԵՏԻԼՊԻՐԻԴԻՆԻՍԻ ՊԵՐՕՔՍՈՆԵՐԿՍՈՒԼՏԱՏԻ

ՀԱՐՈՒՅՈՂՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՍՈՒԼԻ ՕՔՍԻՂԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅՈՒՄ

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ,
Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցետիլպիրիդինիումի պերօքսոերկսուլֆատի հարուցողունակությունը կումոլի օքսիդացման ռեակցիայում: Որոշվել է հարուցման արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը: Ցույց է տրված, որ $k_i = (7,36 \cdot 10^2 \cdot \exp(-9760/RT))$ և որ այն զգալի չափով գերազանցում է կալիումի պերսուլֆատի հարուցման արագության հաստատունին: Դրա պատճառը հանդիսանում է հետազոտված երկսուլֆատում պիրիդինային խմբերի առկայությունը, որոնք հեշտացնում են –O–O– պերօքսիդային կապի համաչափ տրոհումը:

INITIATING ABILITY OF CETYLPYRIDINIUM PEROXODISULFATE IN THE PROCESS OF CUMENE OXIDATION

L. R. VARDANYAN¹, A. K. DOVLATYAN²,
R. L. VARDANYAN¹ and R. S. HARUTYUNYAN²

¹ Goris State University
4, Avangard Str., Goris, 3205, Armenia

² Yerevan State University
1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia
Ph: (093) 387229, E-mail: luisemari@rambler.ru
E-mail: vrazmik@rambler.ru

The cetylpyridinium peroxodisulfate initiating ability in cumene oxidation reaction has been studied. The initiating rate constant dependence on temperature has been determined. It has been shown that $k_i = (7,36 \cdot 10^2 \cdot \exp(-9760/RT))$ significantly exceeds the value of initiating rate constant of potassium persulfate. The reason is the presence of pyridine groups in persulfate that facilitated hemolytic rupture of –O–O– peroxide bond.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.П. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., Химия, 1976.

- [2] *Beherman E.J.* // Reviews in Inorg. Chem., 1980, v. 2, p. 179.
- [3] *Бейлерян Н.М.* Автореф. дисс. «Системы амин-перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации» доктора хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1973.
- [4] *Закошанский В.М., Бударев А.В.* // Российский химический журнал (Журнал РХО им. Д.И.Менделеева), 2008, т. 52, №4, с. 72.
- [5] *Ефимова И.В.* // Хімія і хімічна технологія, 2012, т. 19, №199, с. 88.
- [6] *Bartlett P.D., Cotman J.* // J.Am. Chem.Soc., 1949, v. 71, p.1419.
- [7] *Вардanian Л.Р.* Автореф. дисс. «Кинетика инициированного персульфатом калия окисления эмульгаторов в водных растворах и их стабилизация» канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН РА, 2004.
- [8] *Бейлерян Н.М.* // Acta Polymerica, 1982, №5, p.339.
- [9] *Beylerian N.M., Vardanyan L.R., Harutyunyan R.S., Vardanyan R.L.* // Macromol. Chem. Phys., 2002, v. 203, p. 212.
- [10] *Beylerian N.M., Hagopyan R.M., Asaturyan R.A., Harutyunyan R.S., Grigoryan V.V., Vardanyan L.R., Saroukhanian E.R.* // Oxidation Communications, 2004, v. 27, №1, p. 72.
- [11] *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с.32.
- [12] *Арутюнян Р.С., Довлатян А.К., Габриелян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 58, №4, с. 538.
- [13] *Довлатян А.К., Григорян Е.Г., Арутюнян Р.С.* / В сб. «Физико-химия полимеров», Тверь, Тверской государственный университет, 2012, вып. 18, с. 358.
- [14] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черногловка, 1997, с. 101.