

ионов Ag^+ и Cu^{2+} . Из этого рисунка следует, во-первых, что ионы Ag^+ и Cu^{2+} значительно увеличивают скорость распада персульфата (сравнить кривые 1—3), во-вторых, ионы Ag^+ обладают большей каталитической активностью, чем ионы Cu^{2+} (кривые 2 и 3) и в-третьих, механизм действия ионов Ag^+ на скорость $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ отличен от механизма действия Cu^{2+} , так как в присутствии Cu^{2+} персульфат расходуется с самоускорением (кривая 3).

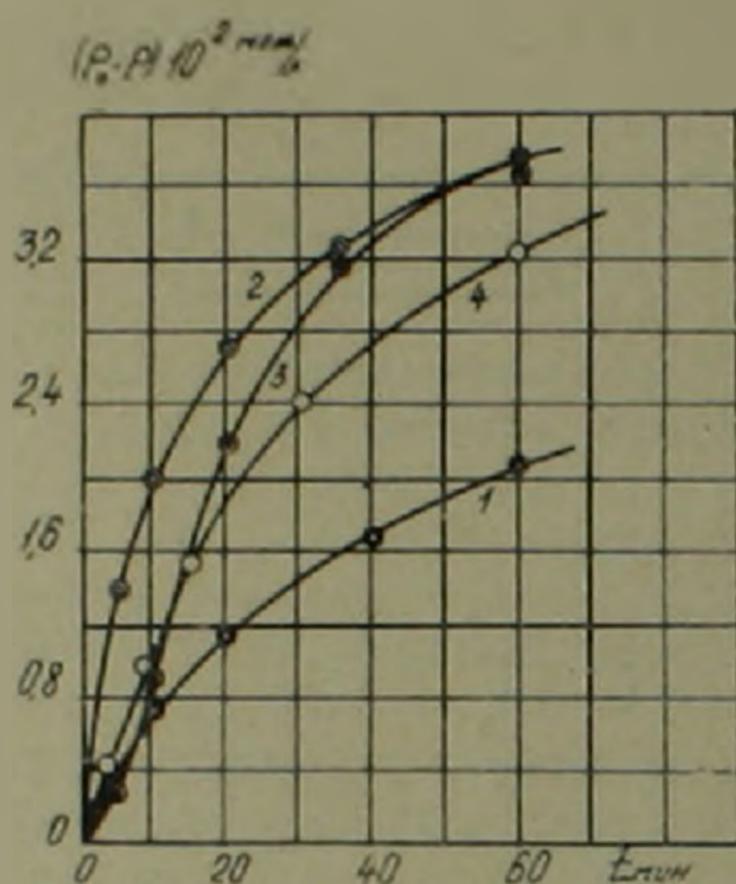
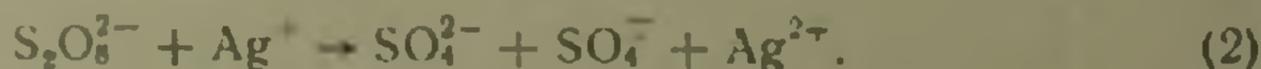


Рис. 1. Кинетические кривые расщепления персульфата $(P)_0 = 0,04$ моль/л, $(t = 35^\circ)$ при условиях: 1 — $(\text{Этанол})_0 = 0,2$ моль/л; 2 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л, $(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л, $(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л; $(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $(\text{CH}_3\text{CHO})_0 = 0,01$ моль/л

Ввиду того, что изученные нами реакции радикально-цепные, то ионы Cu^{2+} в принципе могут оказывать влияние на все элементарные акты данного процесса, а именно, на скорости инициирования, развития и обрыва цепей. Поэтому считалось необходимым установить на каком акте сказывается влияние ионов Cu^{2+} .

В работе (9) нами применялся метод ингибирования для определения скорости инициирования реакции $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Было установлено, что цепи иницируются двумя актами:



Для определения влияния ионов Cu^{2+} на скорость акта инициирования применялся метод, предложенный в работе (9). В качестве ингибитора брался иминоксильный свободный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил. Персульфат расходуется с некоторым периодом индукции (примерно 33 минут), причем последний не зависит как от концентрации ионов Cu^{2+} , так и от концентрации этанола (рис. 2). Зависимость скорости инициирования от концентрации пер-

сульфата в первой степени указывает на то, что и в присутствии ионов Cu^{2+} цепи инициируются только актом (1) и как Cu^{2+} , так и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ не принимают участия в акте инициирования. В этом заключается основная разница в поведении ионов Ag^+ и Cu^{2+} .

Чтобы убедиться в том, что ионы Ag^+ непосредственно реагируют с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а ионы Cu^{2+} практически не влияют на скорость

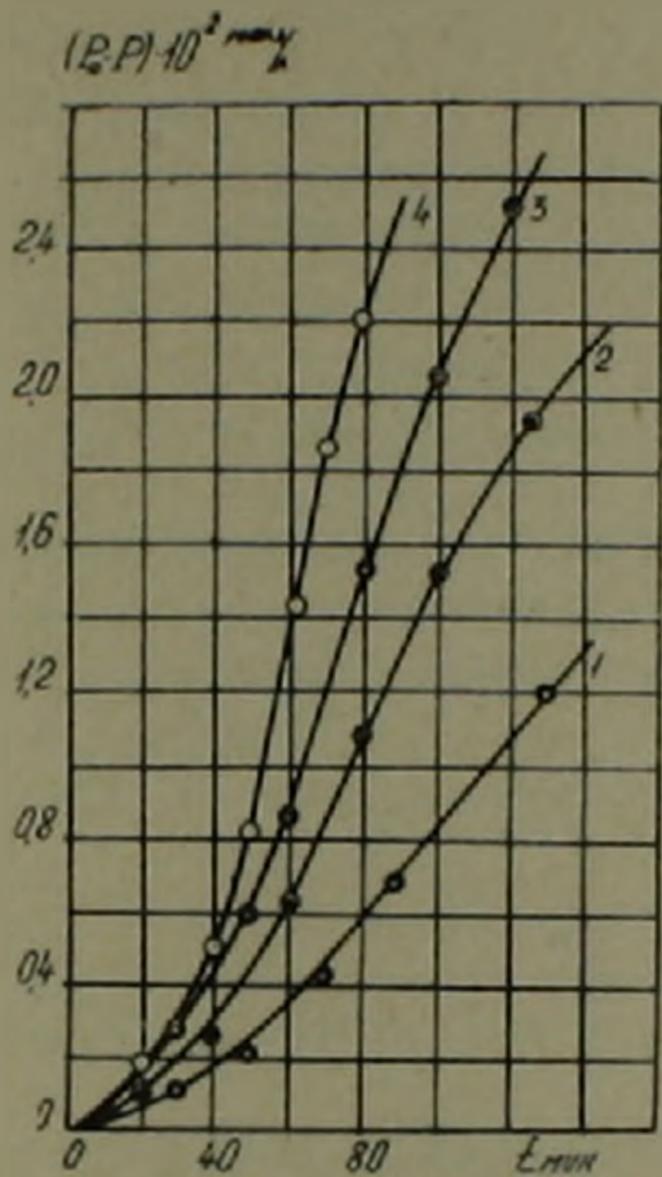


Рис. 2. Кинетические кривые распада персульфата в присутствии ингибитора ($(P)_0 = 0,04$ моль/л, $(\text{RNO})_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 35^\circ$) при условиях: 1 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л; 2 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л; $(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $(\text{Э})_0 = 0,2$ моль/л; $(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — $(\text{Э})_0 = 0,4$ моль/л; $(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

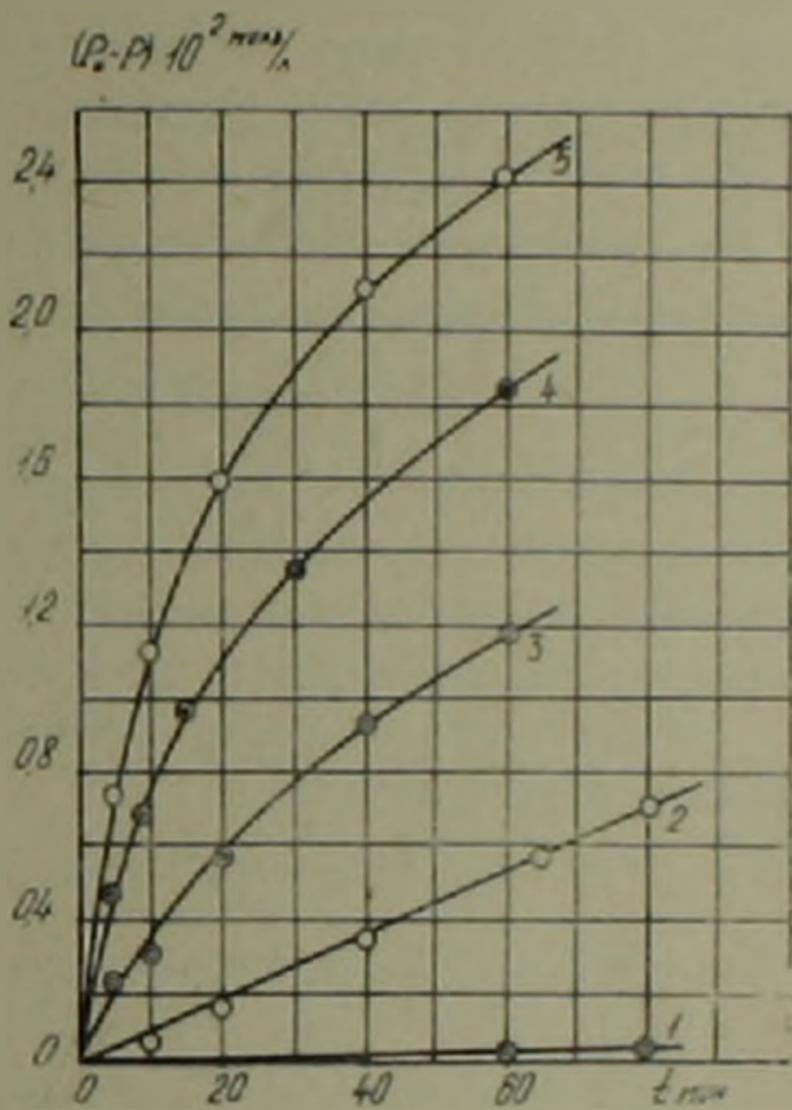
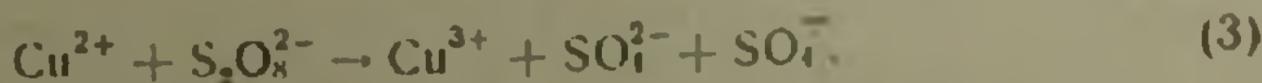


Рис. 3. Кинетические кривые распада персульфата ($(P)_0 = 0,04$ моль/л) при условиях: 1 — $(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 50^\circ$; 2 — $(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 50^\circ$; 3 — $(\text{CH}_3\text{CHO})_0 = 0,04$ моль/л, $t = 40^\circ$; 4 — $(\text{CH}_3\text{CHO})_0 = 0,01$ моль/л, $(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $t = 10^\circ$; 5 — $(\text{CH}_3\text{CHO})_0 = 0,01$ моль/л, $(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 40^\circ$.

гомолиза персульфата, нами изучалась скорость последнего процесса в отсутствие и в присутствии ионов Ag^+ и Cu^{2+} в водных растворах. Как следует из кривых 1 и 2 рис. 3, выводы, сделанные из результатов, полученных методом ингибирования, верны.

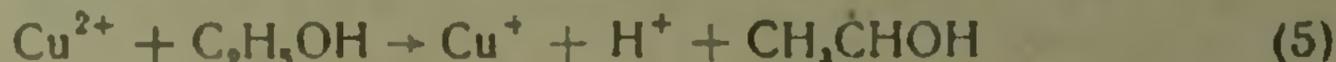
Из приведенных данных однозначно следует, что можно полностью пренебречь возможностью протекания реакции:



Остается предположить, что ионы Cu^{2+} каким-то образом восстанавливаются до одновалентного состояния (Cu^+), способного вызвать быстрый распад персульфата (6) с образованием ион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$:



Возможность восстановления ионов Cu^{2+} под действием молекулы этанола по акту:



исключается, так как в бескислородной среде концентрация ионов Cu^{2+} не уменьшается (определена спектрофотометрически), кроме того при помощи акта (5) нельзя объяснить самоускорение распада $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Трудно обосновать предположение о том, что ионы Cu^{2+} восстанавливаются под действием радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$:



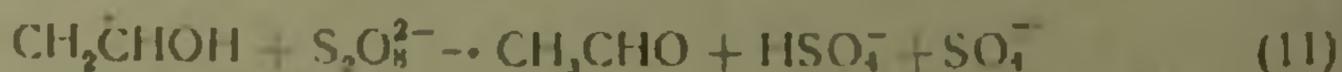
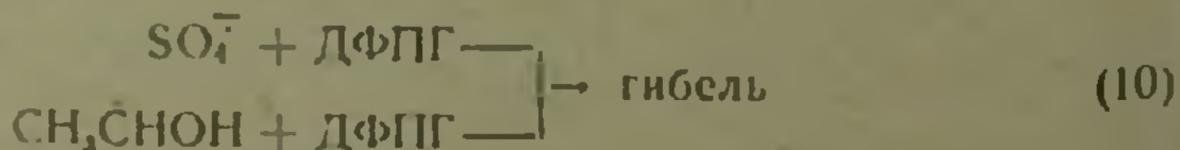
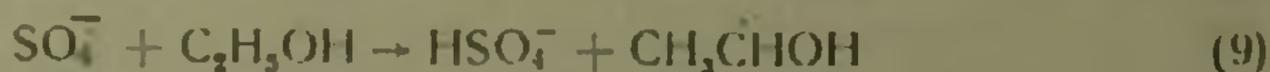
во-первых потому, что стационарная концентрация спиртовых радикалов очень мала, во-вторых в акте (6) погибает радикал $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ являющийся носителем цепи (6). Естественно, что нельзя объяснить самоускорение при помощи акта (6).

Остается предположить, что Cu^{2+} восстанавливается продуктом реакции—ацетальдегидом:



Нижеследующие факты говорят в пользу правильности последнего предположения.

Когда в смесь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cu}^{2+}$ добавляется CH_3CHO до начала реакции, персульфат расходуется без индукционного периода (кривая 4 рис. 1). Кроме того, ионы Cu^{2+} катализируют непосредственную реакцию между ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и CH_3CHO (кривая 3—5. рис. 3). На основании этого предположения объясняется почему ионы Cu^{2+} не катализируют окисление изопропанола. Дело в том, что продуктом окисления изопропанола является ацетон, т. е. кетон, а не альдегид, поэтому исключается возможность протекания реакции (7). Наконец, становится понятным наблюдение Боуна и Марджерисона (1): в присутствии дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) очень мала каталитическая активность ионов Cu^{2+} . В действительности, в присутствии ДФПГ значительно замедляется образование ацетальдегида:



т. е., благодаря образованию малого количества альдегида по реакции (11), которая протекает с очень малой долей по сравнению с (10), каталитическое действие Cu^{2+} проявляется в очень малой степени.

Ереванский государственный университет

Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ,

Հայկական 1112 ԳԱ րդրակից-անդամ Զ. Զ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

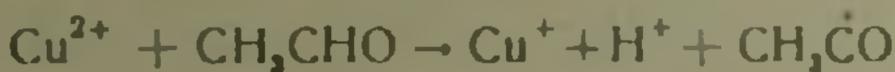
Կալիումի պերսուլֆատով ալկոհոլների օքսիդացման վրա Cu^{2+} իոնների կատալիտիկ ազդեցության մեխանիզմի մասին

Ալկոհոլների ջրային լուծույթում պերսուլֆատի քայքայման վրա Cu^{2+} իոնների կատալիտիկ ազդեցության մեխանիզմը մինչև այժմ պարզված չէ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ Ag^+ և Cu^{2+} իոնները մեծացնում են պերսուլֆատ-էթանոլ ոեակցիայի արագությունը, սակայն, ի տարբերություն Ag^+ իոնի Cu^{2+} -ի ներկայությամբ պերսուլֆատը ծախսվում է ինքնաարագացումով: Հաստատված է, որ Cu^{2+} իոնների կատալիտիկ ազդեցությունը պայմանավորված չէ



ոեակցիայով, այլ պայմանավորված է նշված ոեակցիայի վերջանյութ հանդիսացող ալդեհիդով՝ համաձայն հետևյալ ոեակցիայի



իսկ Cu^+ իոնները առաջ են բերում պերսուլֆատի արագ ծախս



Առաջարկված մեխանիզմի լույսի տակ հասկանալի են դառնում նաև գրական տվյալները: Իրոք իզոպրոպանոլի դեպքում չպետք է դիտվի կատալիզ Cu^{2+} իոններով, քանի որ իզոպրոպանոլի օքսիդացման արդյունքն ացետոնն է, այսինքն կետոն և ոչ թե ալդեհիդ: Իսկ կետոնները չեն կարող վերականգնել Cu^{2+} իոնները:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc, 51, Pt 7, 925 (1955). ² D. Ball, M. Crutchfield, J. Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960). ³ A. R. Callopo, Ph. D. Thesis, Brown University, 1967, см. (4). ⁴ J. E. Melsaac, J. O. Edwards, J. Org. Chem, 34, 2565 (1969) ⁵ Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян и О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., т. 23, 575 (1970). ⁶ О. А. Чалтыкян, А. Г. Хачатрян и Н. М. Бейлерян, Кинетика и катализ, 12, 1049 (1971). ⁷ А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., т. 23, 485 (1970). ⁸ Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян и О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., т. 24, 759 (1971). ⁹ О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Известия АН Арм. ССР, т. II, 13 (1958).