

УДК 547.292-39:542.924

Володимир ДУТКА, Вікторія ЗАГОРСЬКА, Юрій ДУТКА, Наталія МАЦЮК

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА ШВИДКІСТЬ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ АЛФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 м. Львів,
e-mail: vika-foxy@bigmir.net*

Вивчено каталітичну активність ацетатів мангану, кобальту, ніколу, міді, хрому та бензоату церію в реакції розкладу пероксидеканової кислоти (ПКК). Показано, що каталітична активність солей спадає в ряді: $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ce^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$. Знайдено ефективні константи швидкості та енергії активації каталітичного розкладу. Показано, що механізм реакції охоплює швидке формування проміжної сполуки йон металу каталізатора – пероксикислота, яка розпадаючись дає продукти реакції. Запропоновано кінетичне рівняння реакції каталітичного розкладу.

Ключові слова: пероксикислоти, каталітичний розклад, константа швидкості каталітичного розкладу.

Пероксикислоти (ПК) є нестабільними органічними пероксидами, тому що в чистому вигляді та в розчинах здатні розкладатися з високими швидкостями, інколи за багатьма механізмами одночасно [1–3]. Однак сьогодні ПК практично незамінні в процесах одержання епоксидних сполук, оксидів, сульфоксидів та інші. Тому інформація про можливі механізми їхнього розкладу в різних середовищах є актуальною. Активний розклад ПК спричиняють йони металів змінного ступеня окиснення, які можуть потрапляти в реакційні суміші в ході синтезу та за рахунок корозії обладнання, в якому відбуваються процеси з пероксидними сполуками. В більшості праць з вивчення каталітичного розкладу ПК використовували солі кобальту, а каталітичну активність інших йонів досліджено недостатньо [4–7]. Мета нашої праці дослідити каталітичну активність солей ніколу, кобальту, церію, хрому, міді, мангану в реакції розкладу пероксидеканової кислоти (ПКК) в різних органічних розчинниках.

Пероксикислоту отримували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі концентрованої сульфатної кислоти за методикою [8]. Після синтезу одержаний препарат декілька разів перекристалізували з гексану, в дослідженнях використовували зразки з вмістом ПКК не менше, ніж 99%. Як каталізатори використовували ацетати міді, ніколу, кобальту, хрому, мангану та бензоат церію. Всі розчинники очищували за методиками [9–10] та переганяли в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні параметри яких відповідали літературним

данім. Швидкість каталітичного розкладу ПКК вивчали в скляному реакторі в атмосфері аргону в інтервалі температур 303–323 К. Розчин пероксикислоти певної концентрації термостатували за визначеної температури протягом 10–15 хв після цього в реактор швидко вводили мікрошприцом розчин каталізатора в оцтовій кислоті та відмічали початок реакції. Через певні проміжки часу з реакційної суміші відбирали проби, в яких визначали вміст ПКК йодометрично [11].

Попередньо було з'ясовано, що нагрівання розчинів ППК у досліджуваних розчинниках без каталізатора при температурах 303–323 К протягом 4–6 год не змінювало концентрації пероксикислоти. Кінетика каталітичного розкладу ПКК добре описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. В координатах $\ln C_0/C_t$ від t дані кінетичних досліджень – лінійні (рис. 1).

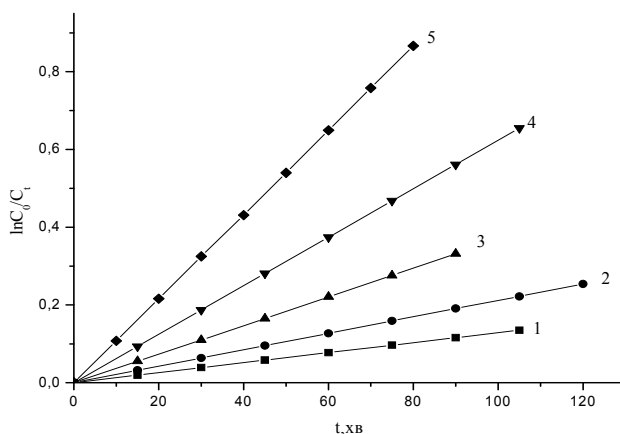
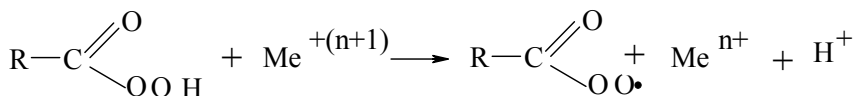
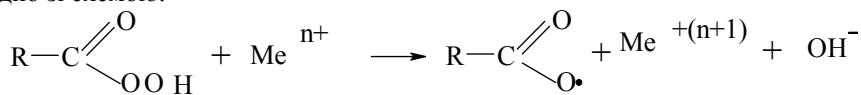


Рис. 1. Кінетичні криві каталітичного розкладу ПКК в оцтовій кислоті в присутності ацетату хрому. Концентрація каталізатора $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

За тангенсом кута нахилу кінетичних залежностей (рис. 1) розрахували сумарні константи швидкості ($k_{\text{еф}}$) каталітичного розкладу ППК в оцтовій кислоті в присутності досліджуваних каталізаторів (див. табл. 1). За температурною залежністю $k_{\text{еф}}$ знайдено ефективні енергії активації процесу каталітичного розкладу ПКК ($E_{\text{ар}}$). Числові значення ефективних констант швидкості каталітичного розкладу в досліджуваному інтервалі температур змінюються в досить широких межах. Швидкість каталітичного розкладу ПКК у присутності ацетату міді та ніколу незначна. Ацетат мангану та кобальту виявляють високу каталітичну активність у досліджуваній реакції.

Каталітична активність досліджуваних йонів, яку визначали за числовим значенням $k_{\text{еф}}$ та концентрацією солі-каталізатора, зменшується в ряді: $\text{Mn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ce}^{+3} > \text{Cr}^{+3} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$. Енергія активації процесів каталітичного розкладу ПКК у присутності ацетатів мангану, кобальту, ніколу та хрому близькі та лежать у межах 80,4–88,0 кДж/моль. Процес, який відбувається за участю ацетатів міді та бензоату церію, характеризується нижчими значеннями $E_{\text{ар}}$ (табл. 1). Механізм каталітичного розкладу пероксикислот у присутності йонів металів змінного ступеня

окиснення охоплює в почергове окиснення – відновлення йона металу каталізатора згідно зі схемою:



Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри каталітичного розкладу ПКК ($C_0=0,1$ моль/л) в оцтовій кислоті в присутності досліджуваних каталізаторів

Каталізатор	Концентрація каталізатора, $C_{\text{кат}} \cdot 10^4$ моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}, \Delta k = 0.03\text{к}$					Енергія активації, $E_{\text{ак}}$, кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	67	0,467	0,670	0,840	–	1,44	45,9
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	30	1,89	2,83	5,17	8,17	15,0	80,4
$\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$	8,0	3,13	4,66	7,29	10,4	15,7	65,5
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	8,0	2,15	3,53	6,14	10,4	18,0	88,0
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4,0	27,0*	65,4	97,4	151	265	83,1
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,80	24,1	38,5	66,8	112	192	84,0

*Температура 301 К. $E_{\text{ак}}$ визначено з точністю $\pm 5,0$ кДж/моль

Подібний механізм каталітичного розкладу спостерігали для реакцій гідропероксидів у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення [12]. При контакті солі-каталізатора з розчином ПКК спостерігали зміну кольору реакційного середовища. Слаборозжеві розчини ацетату кобальту ставали темно-зеленими, а безбарвні розчини бензоату церію – жовтими, що свідчить про проходження реакції окиснення йона металу каталізатора. У випадку каталітичного розкладу ПКК в присутності ацетату марганцю спостерігали окиснення йона Mn^{+2} до Mn^{+4} та Mn^{+6} , чим, напевно, і можна пояснити високу каталітичну активність ацетату мангану в досліджуваній реакції. У всіх каталітичних процесах простежувалась слабка люмінесценція. Зазначені факти можуть бути аргументом на користь запропонованої схеми почергового окиснення–відновлення йона металу-каталізатора в присутності пероксикислоти.

Заміна розчинника в досліджуваному процесі приводить до зміни числових значень $k_{\text{эф}}$, однак порядок реакції не міняється. На рис. 2 показано дані каталітичного розкладу ПКК в діоксані в присутності ацетату кобальту.

Як свідчать одержані результати, каталітичний розклад ПКК у діоксані добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. В толуені та тетрахлорметані кінетичні криві лінійні лише на початкових стадіях реакції, при глибших ступенях перетворення швидкість процесу різко зменшується. Зменшення швидкості процесу з конверсією в цих розчинниках пояснюється швидкою дезактивацією йонів металу каталізатора. За тангенсом кута нахилу кінетичних залеж-

ностей було обчислено сумарні константи швидкості каталітичного розкладу ПКК, числові значення яких наведено в табл. 2.

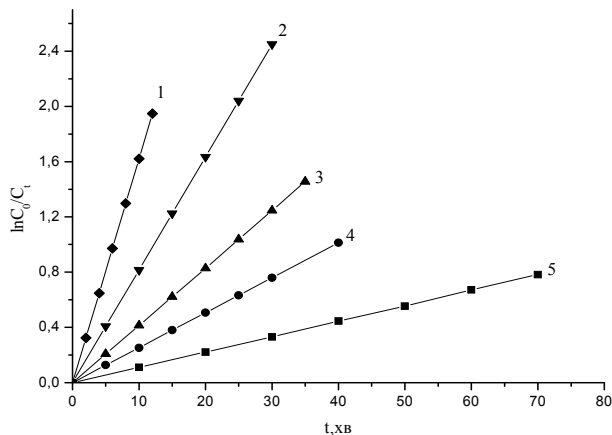


Рис. 2. Кінетичні криві каталітичного розкладу ППК ($C_0 = 0,1$ моль/л) в діоксані. Каталізатор – ацетат кобальту ($C_{кат} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Температура, К: 1 – 323; 2 – 318; 3 – 313; 4 – 308; 5 – 303.

Таблиця 2

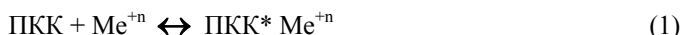
Ефективні константи швидкості та енергії активації реакції каталітичного розкладу ПКК ($C_0 = 0,1$ моль/л) у присутності ацетату кобальту ($C_{кат} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в досліджуваних розчинниках

Розчинник	$k_{эф} \cdot 10^5, c^{-1}. \Delta k = 0.03k$					Енергія активації, $E_{ак}, \text{кДж/моль}$
	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
Ацетон	6,82	14,8	31,8	63,3	126	121,0
Діоксан	18,5	42,2	69,0	136	270	107,3
Пропанол-2	37,8	76,8	175	320	750	121,0
Тетрахлорметан	35,5	67,1	132	287	517	110,8
Етилацетат	–	99,4	162	270	573	94,5
Оцтова к-та	140	274	438	695	1180	85,5
Толуен	338	677	2290	5340	–	146,8

$E_{ак}$ визначено з точністю $\pm 5,0$ кДж/моль.

З найбільшою швидкістю каталітичний розклад ПКК відбувається в толуені, а в ацетоні швидкість процесу найменша. Під час каталітичних дослідів у пропанолі-2 не спостерігали реакції ПКК з розчинником, яка можлива за вищих температур. Варто зазначити, що при заміні оцтової кислоти на інший розчинник треба збільшувати концентрацію каталізатора – ацетату кобальту, оскільки при низькому вмісті солі - каталізатора каталітичний розклад ПКК у досліджуваних розчинниках не простежується. За температурною залежністю $k_{эф}$ розраховували ефективні енергії активації реакції каталітичного розкладу $E_{ак}$, числові значення яких наведено в

табл. 2. Зауважимо, що $E_{ак}$ найменші в оцтовій кислоті, а в толуені числове значення сумарної енергії активації майже вдвічі вище і становить 146,8 кДж/моль. Ефективні енергії активації процесу каталітичного розкладу в досліджуваних розчинниках значно вищі, ніж відповідний параметр, знайдений для розчину оцтової кислоти, і перебувають у межах від 94,5 кДж/моль для етилацетату до 146,8 кДж/моль для толуену (табл. 2). Отож, реакційне середовище, яке використовують для проведення каталітичної реакції впливає на величини $k_{эф}$ та на сумарні енергії активації процесу. Враховуючи отримані результати, можна запропонувати механізм реакції каталітичного розкладу ПКК у присутності досліджуваних каталізаторів. Перша стадія процесу – швидке формування проміжної сполуки ПКК та йону металу – каталізатора згідно зі схемою:



Цю стадію реакції можна охарактеризувати константою рівноваги K_c . Лімітуючою стадією процесу є розклад цієї проміжної сполуки. Швидкість розкладу проміжної сполуки можна охарактеризувати „істинною” константою розкладу k_p . Під час розкладу проміжної сполуки утворюються продукти реакції, йон металу каталізатора звільняється і може знову вступати в реакцію. Цю стадію процесу можна зобразити схемою:



Кінетичне рівняння каталітичного розкладу ПКК у присутності йонів металів має такий вигляд:

$$W = \frac{k_p \cdot K_c [ПКК] [Me^{+n}]}{1 + K_c [ПКК]}, \quad (3)$$

де W – швидкість каталітичного розкладу; K_c – константа рівноваги утворення проміжної сполуки; k_p – константа швидкості; $[ПКК]$ та $[Me^{+n}]$ – вихідні концентрації пероксикислоти та каталізатора.

Очевидно, розчинник, в якому проводять реакцію, буде впливати на першу та на другу стадію процесу каталітичного розкладу. Перевірка рівняння підтверджує його правильність. Зменшення початкової концентрації ПКК при постійній концентрації каталізатора приводить до росту сумарної константи швидкості реакції каталітичного розкладу (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив вихідної концентрації пероксидеканової кислоти на сумарну константу швидкості каталітичного розкладу. Температура 313 К. Каталізатор ацетат кобальту

Розчинник	$C_{кат} 10^3$ моль/л	$k_{эф} 10^5, c^{-1}; \Delta k = \pm 0.03k$				
		0,025	0,050	0,100	0,150	0,200
Оцтова к-та	0,40	125	116	97,4	96,8	96,2
Діоксан	2,0	89,1	82,3	69,0	65,5	63,1

Перетворивши рівняння 3, можна легко обчислити числові значення K_c та k_p . Для цього будують лінійну залежність $1/W$ від $1/[ПКК]$. За числовими залежностями тангенса кута нахилу і відрізка, який відсікається на осі ординат, обчислюють K_c та k_p . В оцтовій кислоті $K_c = 2,56$ а $k_p = 1,25 c^{-1}$, тоді як для розчину діоксану $K_c = 2,92$ а $k_p = 0,15 c^{-1}$. Отож, природа реакційного середовища впливає на параметри реакції каталітичного розкладу пероксикислот.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972 – С. 446.
2. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Термолиз органических пероксидов в растворе. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 11. – С. 1055–1080.
3. Swern D. Organic peroxides. – Vol. 1. – 1970. – Vol. 2. – 1972. Vol. 3. – 1972.
4. Метелев А.К., Шушунов В.А., Щенникова М.К., Гурьянова В.А. Каталитическое разложение перкаприновой и перуксусной кислот в ледяной уксусной кислоте, в воде и в их смеси // Кинетика и катализ – 1968. – Т. 9, № 6. – С. 1205–1210.
5. Дутка В.С., Ревкевич О. М., Ткаченко С.Л. Каталітичний розклад пероксикапринової кислоти // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1997. Вип. 37. – С. 65–67.
6. Капустин А.Е., Егоренко А.А., Милько С.Б. Закономерности реакций надуксусной кислоты в присутствии ионов кобальта // Журн. физ. химии – 1990. – Т. 64, № 11. – С. 3093–3096.
7. Дутка В.С. Стабилизация растворов перкислот. // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 11. – С. 1136–1138.
8. Parker W.E., Rucciati C., Ogg G.L., Swen D. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Amer. Soc. – 1955. – Vol 77, N 15. – P. 4037–4041.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – С. 520.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С. 541.
11. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидов. – М.: Химия, 1978. – С. 308.
12. Скибида И.И. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, № 10. – С. 1729–1747.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Viktoriya ZAGORSKA, Yuryy DUTKA, Natalia MATSIUK

SOLVENT EFFECT OF ALIPHATIC PEROXYACIDS CATALYTIC DECOMPOSITION RATE

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: vika-foxy@bigmir.net

Catalytic activity of Mangan, Cobalt, Nickel, Copper, Chrome acetates and Cerium benzoate in peroxydecanoic acid (PDA) decomposition reaction was studied. It was shown, catalytic activity of salts falls in the next row: $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ce^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$. Effective constants of catalytic decomposition rate and activation energies were found. It was shown, that reaction mechanism includes fast creation of metal catalyst ion intermediate compound – peroxyacid, which during its decomposition on the second stage gives reaction products. It was proposed kinetic reaction of catalytic decomposition.

Key words: peroxyacids, catalytic decomposition, solvent effects, decomposition rate constant, activation energies.

Надійшла 05.11.2008

Після доопрацювання 27.11.2008

Прийнята до друку 01.12.2008