

УДК 547.128+546.55

С.К.ГРИГОРЯН, В.С.КИШОЯН

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КУПРИ-ИОНА С ПИРИДИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ И КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭТОГО КОМПЛЕКСА

Изучено комплексобразование между бинарными компонентами системы ГПК+пиридин+Cu(II) в водной среде спектрофотометрически при 25°C. Методом изомолярной концентрации установлено, что в указанной системе преобладает комплекс состава 1:1 между пиридином и купри-ионом.

Исследована кинетика каталитического распада ГПК под влиянием указанного комплекса в интервале температур 50–80°C. Показано, что компоненты в отдельности не катализируют распад гидропероксида. Закон скорости каталитического распада ГПК(ROOH) выражается кинетическим уравнением:

$$W = \frac{-d[ROOH]}{dt} = K_{\text{кат}} [Cu^{2+}]^{0,5} [Пир]_0 [ROOH]_0 = K_{\text{эфф}} [ROOH]_0.$$

Температурная зависимость $K_{\text{эф}}$ выражается уравнением (энергия активации в Дж/моль)

$$K_{\text{эф}} = (1,53 \pm 0,04) \cdot 10^{10} \exp[-(80000 \pm 1000)] / RT, \text{ мин}^{-1}$$

Установлено, что распад ГПК в указанной системе происходит параллельно по нерадикальному и радикально-цепному механизмам.

Ранее нами показано [1-4], что все комплексные соединения аминов с ионами металлов переменной валентности обладают определенной каталитической активностью на распад гидропероксидов. Интересно отметить, что комплексы тех аминокислот (напр., моноэтаноламин, бутиламин, производные пиридина, аминокислоты и др.), которые в водной среде неспособны реагировать с ГП и вызывать их распад, являются более эффективными катализаторами распада гидропероксидов кумола и третбутила, чем другие аминокислоты, которые наряду с указанными также могут окисляться гидропероксидами [3].

Поиск аминокислот типа вышеперечисленных преследует практическую цель использовать их и их комплексы в качестве стабилизаторов карбоцепных полимеров или для генерации молекулярного кислорода в особых условиях [2].

С целью выяснения механизма каталитического действия комплекса I на распаде ГП нами в первую очередь исследовались межмолеку-

лярное взаимодействие ГП с комплексом I, а также комплексообразование в системе ГП+пиридин+С(II) в водной среде.

1. Комплексообразование в системе ГПК+пиридин+Cu²⁺ в воде. Комплексообразование нами исследовалось на спектрофотометре СФ-16 при комнатной температуре 25°C. Так как отдельные компоненты в области 270-290 нм не имеют поглощения, то указанная область была нами выбрана для изучения комплексообразования между бинарными компонентами методом изомолярных концентраций. Константа комплексообразования рассчитывалась по известной формуле [1]

$$K_{\text{обр}} = \frac{c_k}{(c_R - c_k)(c_m - c_k)}, \quad (1)$$

где c_R и c_m — исходные концентрации взаимодействующих компонентов, c_k — равновесная концентрация комплекса, определяющаяся по формуле (1)

$$c_k = \frac{D}{\epsilon_k \ell}, \quad (2)$$

здесь D — оптическая плотность, ϵ_k — молярный коэффициент поглощения и $\ell = 1$.

По нашим экспериментальным данным (рис.1), так как известны оптические плотности для первых двух точек ($D' = 1,1$ и $1,3$), а также $x' = c_m/c = 0,006:0,04 = 0,15$ для третьей и $x'' = c_m''/c = 0,008:0,04 = 0,2$ четвертой точек (по рис.1: $D = 1,5$),

$$\epsilon_k = \frac{1}{c} \left[\frac{D' (D'')^2 - D'' (D')^2}{D' [x' - (x')^2] + D [x'' - (x'')^2]} \right]^{1/2} = 22,87. \quad (3)$$

Равновесную концентрацию c_k определяют по формуле (2). $c_k = D/\epsilon_k = 1,5:22,87 = 0,0656$, а константа комплексообразования рассчитывается по формуле (1) при условиях $c = 0,04$; $c_R = 0,006$, $c_m = 0,014$ моль/л; $K_{\text{обр}} = 0,21 \cdot 10^2$ л/моль (25°C).

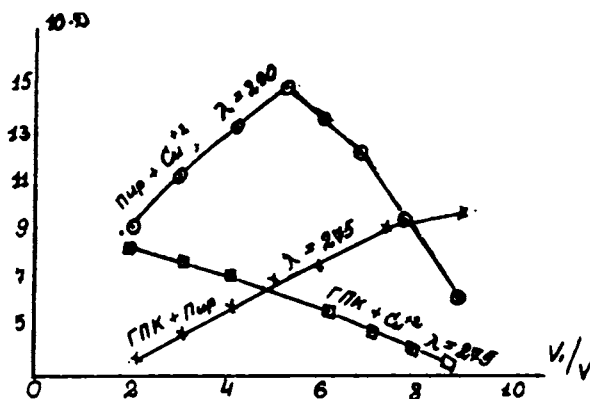


Рис. 1. Зависимость оптических плотностей смесей бинарных компонентов от их молярных соотношений при 25°C [ГПК]=[Пир]₀=[Cu²⁺]₀ = 0,02 моль/л.

На рис.1 видно, что комплекс I образуется только между пиридином и купри-ионом (причем ГП не комплексуется с пиридином и Cu^{2+}). Далее нами исследована кинетика реакции комплекса I с ROOH . Оказалось, что комплекс I проявляет каталитическую активность на распад гидропероксида кумола, указывающего на образование кинетического активного комплекса между ГП и комплексом I.

2. Кинетика реакции ГПК+CuПир²⁺ в воде. Исследования проводились в интервале температур 50-80°C. Показано, что до 80°C купри-ион и пиридин в отдельности не вызывают распада гидропероксида (он практически не разлагается и термически), в то время как комплекс I катализирует распад ГПК. Это нами установлено кинетически, а также химическим анализом исходных соединений и продуктов и хроматографически: после полного распада ГП, т.е. в конце реакции пиридин количественно и химически остается неизменным (естественно, и купри-ион) (рис.2). Этим пиридин похож на моноэтаноламин, бутиламин и др., которые в отличие от других аминов и аминокислот до 80°C с ГП в водных растворах не реагируют и не вызывают их распада [2-4].



Рис. 2. Спектры анализа пиридина получены газ-жидкостным хроматографическим методом при распаде ГПК по реакции $\text{ГПК} + [\text{CuПир}]^{2+}$ в начале (а) и в конце (б) реакции.

Показано, что распад ГПК под действием комплексного катализатора I имеет как нерадикальный, так и некоторый радикально-цепной характер, причем превалирует распад ГПК нерадикального механизма (рис.3) аналогично реакциям распада гидропероксидов в присутствии комплексных катализаторов меди, кобальта, моноэтаноламина или аминокислот [2,5]. Это, иначе говоря, параллельность протекания радикальной и нерадикальной реакций устанавливается тем, что в присутствии ингибиторов кислород - воздух, иминоксильных радикалов, мономеров полное ингибирование реакции распада ГП не происходит (рис.3).

Нами установлен закон скорости распада ГПК, катализируемого комплексом I:

$$W = \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0^{0,5} [\text{Пир}]_0 [\text{ROOH}] = K_{\text{эф}} [\text{ROOH}]_0 \quad (4)$$

где $K_{\text{эф}} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0^{0,5} [\text{Пир}]_0$.

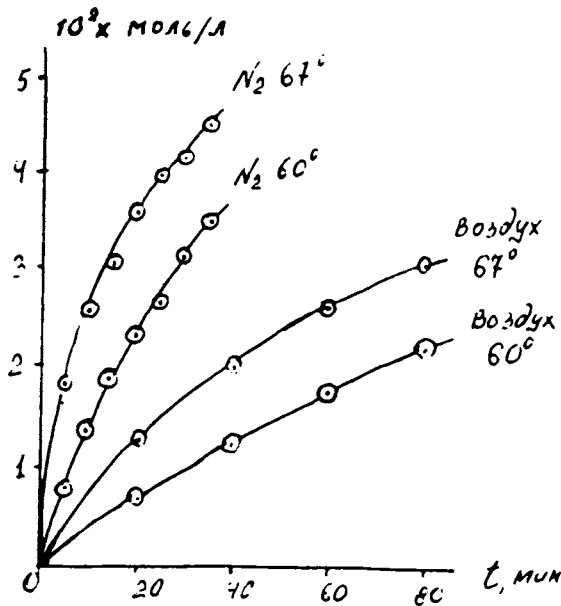


Рис. 3. Влияние кислорода воздуха на распад ГПК: $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Пир}]_0 = 0.05 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Дробный порядок по Cu(II) объясняется существованием ассоциативных комплексов купри-иона в системе различного состава.

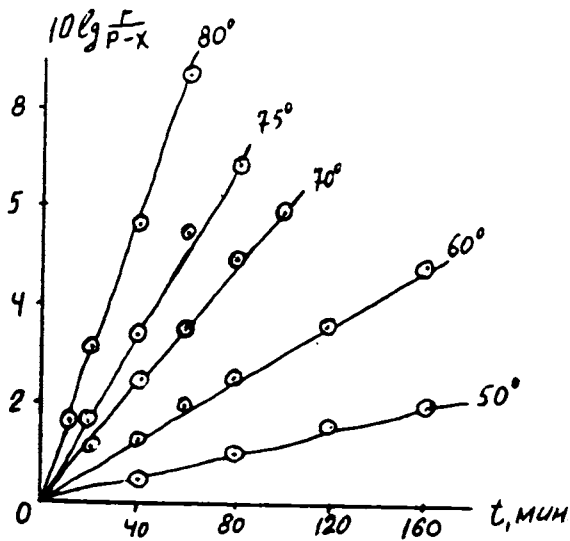


Рис. 4. Иллюстрация первого порядка реакции по ГП и температурная зависимость $[\text{ГПК}]_0 = 0.05 \text{ моль/л}$, $[\text{пир}]_0 = 0.1 \text{ моль/л}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Температурная зависимость эффективной константы скорости реакции каталитического распада ГПК (рис.4) удовлетворяет уравнению Аррениуса (энергия активации выражена в Дж/моль):

$$K_{\text{эф}} = (1,53 \pm 0,04) \cdot 10^{10} \exp[-(80000 \pm 1000)]/RT, \text{ мин}^{-1} \quad (5)$$

Кафедра неорганической химии,
Кафедра физической и коллоидной
химии

Поступила 16.01.1990

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Экспериментальные методы химической кинетики. Под ред. акад. Н.М.Эмануэля и проф. Г.Б.Сергеева. М.: Высшая школа, 1980, с.15,22.
2. Григорян С.К. Распад гидропероксидов кумола и третбутила под влиянием комплексов моноэтаноламина с $M(II)$ в водной среде. - Уч. зап. ЕГУ, 1982, №2, с.92-97
3. Григорян С.К., Бейлерян Н.М. О механизме реакций гидропероксид+амин и гидроксид+амин+ $M(II)$ в водных растворах. - Арм. хим. ж., 1982, т.35, №1, с.7-11.
4. Григорян С.К. Реакции гидропероксидов с аминами и аминоспиртами в водных растворах в присутствии и отсутствии ионов металлов. - Ж. Успехи химии, 1983, т.52, в.6, с.936-952.
5. Григорян С.К., Чшмаритян Дж.Г., Варданян Е.Я. Кинетика распада ГПК под действием хелатного комплекса глицината меди в водных растворах. - Арм. хим. ж. 1982, т.35, №7, с.429-436.

Ս.Կ.ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ.Ս.ՔԻՇՈՅԱՆ

ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՈՊՐԻՏԻՈՆԻ և ՊԻՐԻԴԻՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑԱՑՄԱՆ ՌՍՌՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ Թ ԿՈՄՊԼԻ ՀԻՂՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴԻ ԶԱՅՐԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԱՅՂ ԿՈՄՍԵՔՍԻ ԱՋՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ա մ փ ո փ ո մ

Սպեկտրոֆոմետրիկ եղանակով ուսումնասիրված է կոմպլեքսագոյացումը ԿՀՊ-պիրիդին- $Cu(II)$ համակարգում բինար կոմպոնենտների միջև $25^{\circ}C$ -ում:

Իզոմոլյար կոնցենտրացիաների եղանակով հաստատված է, որ տվյալ համակարգում գոյանում է 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքս միացություն պիրիդինի և կոպրիտինի միջև, որի $K_{\text{ան}} = 0,21 \cdot 10^2$ մոլ/լ:

Ռսումնասիրված է ԿՀՊ-ի կատալիտիկ քայքայման կինետիկան նշված կոմպոնենտների ազդեցությամբ տակ $50-80^{\circ}C$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Ցույց է տրված, որ կոմպոնենտները առանձին-առանձին չեն կատալիզում հիդրոպերօքսիդի քայքայումը: ԿՀՊ($ROOH$) կատալիտիկ քայքայման մեքանիզմի օրենքը արտահայտվում է Տետևյալ կինետիկական հավասարումով.

$$W = \frac{-d[ROOH]}{dt} = K[Cu^{2+}]^{0,5}[Pir]_0[ROOH]_0 = K_{\text{էֆ}}[ROOH]_0:$$

Հաստատված է, որ ԿՀՊ-ի քայքայումը նշված համակարգում ընթանում է ոչ ռադիկալային և ռադիկալային շղթայական մեխանիզմով միաժամանակ:

THE INVESTIGATION OF COMPLEXFORMATION BETWEEN COPPER ION
AND PYRIDINE IN AQUEOUS SOLUTIONS.
THE KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION
UNDER THE INFLUENCE OF THIS COMPLEX.

SUMMARY

The complexformation in the CHP-Pyridine-Cu(II) system has been studied by spectrophotometric method. The 1pyridine:1copper complex dominates in this system.

The CHP catalytic decomposition in the presence of this complex at 50-80°C temperature range has been established.

The rate law is:

$$W = \frac{-d[\text{ROOH}]}{dt} = K' [\text{Cu}^{2+}]^{0,8} [\text{Pyr}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K [\text{ROOH}]_0.$$

The temperature dependence of K is:

$$K = (1,53 \pm 0,04) \cdot 10^{10} \exp[-(80000 \pm 1000)/RT], \text{ min}^{-1}.$$

It has been shown that CHP decomposition occurs at the same time by non radical and radical-chain mechanisms.