

С. Н. Тунцева, А. А. Гайфуллин, Н. Н. Батыршин,
Х. Э. Харлампи

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА С ПЕРОКСИДОМ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Ключевые слова: пероксид циклогексанона, металлический молибден, пероксид водорода.

Проведено экспериментальное исследование кинетики взаимодействия порошка металлического молибдена с пероксидом циклогексанона в среде алифатического спирта. Определены кинетические и активационные параметры реакции.

Keywords: cyclohexanone peroxide (CHP), metal molybdenum, hydrogen peroxide.

The pilot research of kinetics of interaction of metal molybdenum powder with cyclohexanone peroxide in aliphatic alcohol medium was carried. Both kinetic and activation parameters of reaction was determined.

В литературе имеются немногочисленные исследования, проведенные в области определения кинетических закономерностей взаимодействия металлического молибдена с перекисными соединениями, такими как пероксид водорода, гидропероксид изопропилбензола [1] и гидропероксид этилбензола [2, 3].

Задачей данной работы является изучение взаимодействия металлического молибдена с пероксидом циклогексанона (ПЦГ) в среде алифатического спирта с целью определения кинетических и активационных параметров реакции.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для кинетических исследований использовали порошковый металлический молибден (ТУ 48-19-316-92) и пероксид циклогексанона (1,1'-диоксидициклогексилпероксид). Пероксид циклогексанона получали по методике [4] путем взаимодействия циклогексанона с водным раствором пероксида водорода. Выделенный из реакционной смеси ПЦГ сушили на воздухе до постоянного веса.

Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия молибденового порошка с пероксидом циклогексанона проводили в среде этилового спирта (ГОСТ 18300-87) при различных начальных концентрациях пероксида циклогексанона (0,17-0,42 моль/л) и загрузках порошка металлического молибдена (0,1 – 0,3 г-ат/л). Температурная зависимость изучалась в интервале температур 30-60°C. Постоянство температуры ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) поддерживали с помощью термостата.

За ходом реакции следили по изменению текущих концентраций пероксида циклогексанона и растворенного молибдена. Содержание растворенного молибдена определяли ванадатометрией [5], а концентрацию пероксида циклогексанона – методом йодометрического титрования [6].

Кинетические кривые распада пероксида циклогексанона и накопления молибдена аппроксимировали полиномом третьей степени. Начальные скорости распада ПЦГ и накопления молибдена определяли [7] дифференцированием $W = d[\text{ПЦГ}]/dt$ и экстраполяцией $W_0 = \lim W$ при $\tau \rightarrow 0$.

Результаты и обсуждение

При взаимодействии металлического молибдена и пероксида циклогексанона протекает достаточно много реакций, но основные – это растворение металлического молибдена и распад пероксида циклогексанона.

Для определения влияния различных факторов на исследуемую реакцию была изучена зависимость скорости распада ПЦГ и растворения молибдена от температуры, а также от начальной концентрации пероксида циклогексанона и начальной загрузки порошка металлического молибдена.

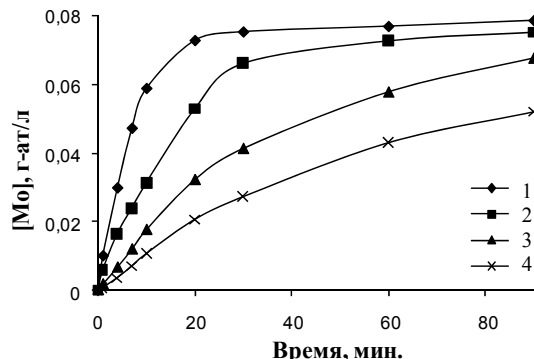


Рис. 1 - Кинетические кривые накопления Мо в растворе при разных температурах: 1 – 60°C, 2 – 50°C, 3 – 40°C, 4 – 30°C; (растворитель – этанол, $[\text{ПЦГ}]_0 = 0,25$ моль/л, загрузка Мо – 0,20 г-ат/л)

Из рисунка 1 видно, что с повышением температуры скорость накопления растворенного молибдена значительно увеличивается. Так, при температуре 60°C кинетическая кривая выходит на плато за 30 минут, при температуре 50°C – за 60 минут, а при температурах 40°C и 30°C на плато не выходит даже через 90 минут.

На рисунке 2 (кривая 5) показана зависимость распада ПЦГ в условиях отсутствия металлического Мо, из которого следует, что разложение пероксида циклогексанона при температурах проведения эксперимента (60°C и ниже) не происходит. Разложение ПЦГ с повышением температуры опыта ускоряется (рис.2)

и протекает по кинетическому уравнению реакции первого порядка. Первый порядок подтверждается из зависимости $\ln W$ от $\ln[\text{ПЦГ}]_0$, тангенс угла наклона которой близок к единице.

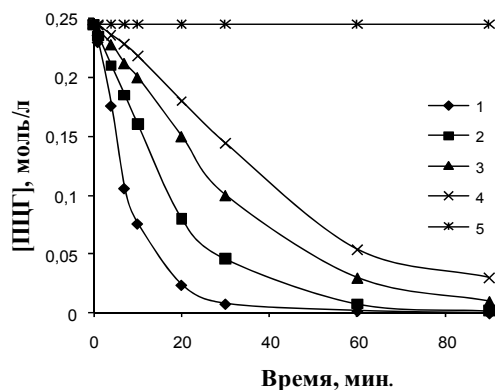


Рис. 2 - Кинетические кривые расходования ПЦГ при разных температурах: 1 – 60°C, 2 – 50°C, 3 – 40°C, 4 – 30°C, 5 – 20°C в присутствии Мо (растворитель - этанол, $[\text{ПЦГ}]_0 = 0,25$ моль/л, загрузка Мо - 0,20 г-ат/л)

По температурному ходу начальных скоростей (рис.3) рассчитали параметры уравнения Аррениуса.

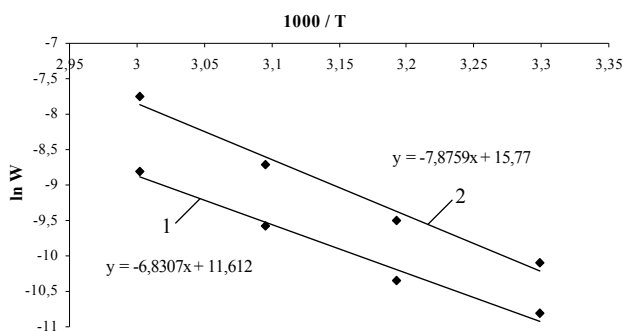


Рис. 3 - Температурная зависимость начальной скорости накопления Мо (1) и расходования ПЦГ (2) в координатах Аррениуса

Получены следующие выражения:
для скорости накопления молибдена

$$W_{\text{Мо}} = 1,1 \cdot 10^5 \exp(-56,76 \cdot 10^5 / RT),$$

для скорости расходования ПЦГ

$$W_{\text{ПЦГ}} = 7,06 \cdot 10^6 \exp(-65,45 \cdot 10^5 / RT).$$

В обоих уравнениях предэкспоненциальные множители включают концентрации реагентов, величину поверхности порошка металлического молибдена и т.д., так что являются величинами эффективными.

Найденные энергии активации накопления Мо и распада ПЦГ оказались близки, что свидетельствует о том, что продукт образуется и реагенты расходуются в первом звене цепи последовательных реакций, а не параллельно, когда на каждом пути могут быть лимитирующие скорость стадии.

Зависимость скорости накопления растворенного Мо в смеси от начальной загрузки порошка металлического Мо имеет линейный характер (рис.4), что свидетельствует о первом порядке реакции.

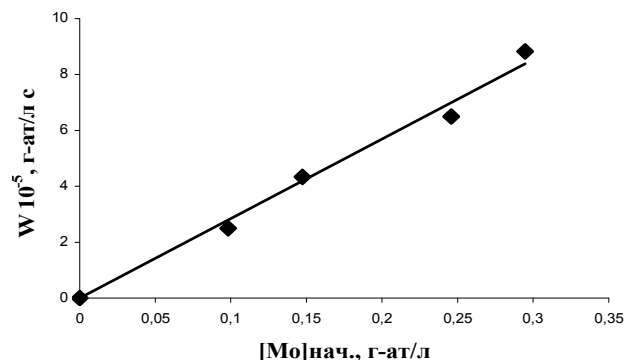


Рис. 4 - Зависимость скорости накопления Мо в реакционной смеси от начального содержания Мо (растворитель - этанол, T = 50°C, $[\text{ПЦГ}] = 0,25$ моль/л)

Первый порядок реакции доказывает и линейная зависимость $\ln W_0 = f(\ln[\text{Мо}]_0)$, тангенс угла наклона которой практически равен единице.

При сравнении приведенных выше кинетических параметров с данными, полученными при изучении взаимодействия металлического молибдена с 30%-ым водным раствором пероксида водорода [1], найдено, что порядки по реагентам, как и в нашем случае, близки к единице, однако скорости накопления Мо в растворе и распада H_2O_2 выше, чем для ПЦГ (табл. 1).

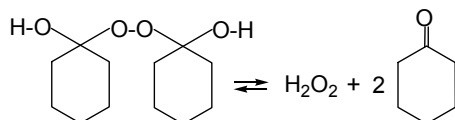
Таблица 1 - Активационные параметры взаимодействия молибдена с окислителями

Окислитель	Расходование окислителя E_a , кДж/моль	Накопление молибдена в растворе E_a , кДж/моль
H_2O_2	81,80	107,8
ПЦГ	65,45	56,76

Отмечено, что по завершении реакции раствор приобретает ярко-синюю окраску, что свидетельствует об образовании молибденовой сини, которая содержит атомы молибдена в степени окисления Mo^{+5} и Mo^{+6} , каждый из которых связан с 5-6 атомами кислорода. Очевидно, что такое соединение не может образоваться в результате одного элементарного акта, процесс протекает в несколько последовательных стадий, на каждой из которых расходуется окислитель – ПЦГ.

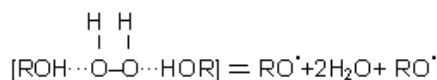
Кроме того, нельзя не учитывать и возможность неселективного распада H_2O_2 . Все вышесказанное приводит к тому, что ПЦГ расходуется быстрее, чем накапливается Мо.

Расчет показал, что при растворении 1 г-атм Мо в среднем распадается 3-4 моля ПЦГ, а пероксида водорода на один атом Мо расходуется больше (5-6 моль) [1]. Если предположить, что в обоих случаях с металлическим Мо взаимодействует пероксид водорода, и образуются одинаковые продукты, следует ожидать близкие кинетические параметры. Достаточно сильное различие объясняется, по нашему мнению, наличием в процессе еще одной дополнительной стадии – образование H_2O_2 из ПЦГ [8], где ПЦГ в среде кислородсодержащих и ароматических углеводородов диссоциирует по реакции:



с образованием циклогексанона и пероксида водорода, который и взаимодействует с металлическим молибденом.

Поскольку реакция проводится в среде этилового спирта, то диссоциация ПЦГ становится практически необратимой. Это объясняется тем, что все группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ связаны водородными связями с растворителем [8]. Подтверждением вышесказанному является работа Е.Т.Денисова [9], где показано, что распад пероксида водорода по связи $\text{O}-\text{O}$ представляет собой сложную реакцию пероксида водорода со спиртом и протекает через образование комплекса



и требует затраты тепла более 80 кДж/моль. Исходя из сказанного, образующийся пероксид водорода более всего способствует растворению порошкового молибдена в спиртовом растворе ПЦГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

Литература

1. Смолин Р.А., Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампида Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №20. – С. 93–100.
2. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. др. Новые процессы органического синтеза. // Под ред. С.П.Черных. — М.: Химия, 1989. — 400 с.
3. Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Качаров В.Г. // ЖПХ.-1975.- Вып.8.-С.1706-1709.
4. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. – 392 с.
5. Бусев А.И., Аналитическая химия молибдена. – М: АН СССР, –1962.– 302 с.
6. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. - М.:Химия, 1978, 308 с.
7. Денисов Е.Т., Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, –1978, –367с.
8. Антоновский В.Л., Терентьев В.А. ЖФХ 40. 3078-3080. 1966
9. Денисов Е. Т. Харитонов В.В. // Кинетика и катализ. – 1964.–Т.4.–№5.–С.781-786.