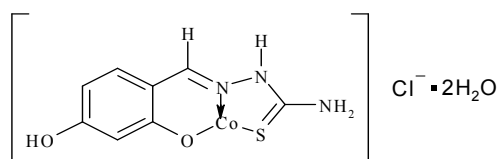


КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДІВ В ПРИСУТНОСТІ ДЕЯКИХ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Андрійчук Ю.М., Букатар С.І.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича
liavinets@chnu.cv.ua

Досліджено розклад гідропероксиду кумолу в присутності кобальтового комплексу тіосемикарбазону-2,4-діоксибензальдегіду наступної будови:



Розчинник диметилформамід. Для порівняння були взяті Co_2Ac і Mn_2Ac .

Комплекси перехідних металів – ефективні антиоксиданти, які гальмують пероксидне окиснення. Однак механізм перебігу цього процесу до кінця нез'ясований.

Встановлено що розклад гідропероксиду кумолу відбувається за першим порядком і описується таким кінетичним рівнянням:

$$W = k_{ef} \cdot [\text{ГПК}]$$

У процесі роботи підібрано оптимальну концентрацію каталізатора та оптимальну температуру дослідів.

На основі одержаних даних розраховано енергію активації та величину передекспоненційного множника. Рівняння Ареніуса, яке описує процес розкладу гідропероксиду кумолу в присутності комплексного кобальтового каталізатора, має такий вигляд:

$$k_{ef} = 3.5 \cdot 10^{14} \cdot e^{-115000/RT}$$

Для порівняння розраховано енергію активації та передекспоненційний множник для процесу розкладу ГПК в присутності кобальт (II) ацетату.

$$k_{ef} = 3.4 \cdot 10^8 \cdot e^{-74000/RT}$$

З порівняння одержаних рівнянь видно, що швидкість розкладу ГПК у присутності комплексного кобальтового каталізатора майже в двічі нижча, ніж без нього. Отже, комплексний кобальтовий каталізатор володіє сповільнюючою дією. На відміну від комплексного кобальтового каталізатора кобальт (II) ацетат прискорює розклад ГПК порівняно з термічним розкладом. Введення інгібітора в систему CoAc_2 –ГПК–ДМФА практично не впливає на швидкість розкладу гідропероксиду. Це свідчить, що ГПК за даних умов розкладається переважно гомолітичним шляхом. При одночасній присутності комплексного кобальтового каталізатора і кобальт (II) ацетату швидкість розкладу ГПК суттєво зростає в порівнянні зі швидкістю розкладу на індивідуальних каталізаторах, тобто спостерігається синергізм каталітичної дії вказаних речовин.

У присутності MnAc_2 ефективна константа швидкості розкладу ГПК порівняно з термічним процесом, не змінюється. Однак змінюється співвідношення між напрямками розкладу. Введення інгібітора (α -нафтол) в систему MnAc_2 –ГПК–ДМФА практично не впливає на величину константи швидкості. Отже мангановий каталізатор підвищує частку гомолітичного розкладу майже до 100%. Додавання до MnAc_2 комплексного кобальтового каталізатора призводить до деякого зниження швидкості розкладу ГПК, тобто проявляються сповільнюючі властивості кобальтового комплексного каталізатора.