

В образце с содержанием кобальта 80 вес.% смешанная шпинельная фаза появляется на рентгенограмме сначала в виде «плеча» (при прогреве 30 мин.) на склоне линии 311 оксида Co_3O_4 , а потом и как отдельная линия (при прогреве 60 мин.). В образце с содержанием кобальта 85 вес.% эта смешанная шпинельная фаза так и остается в виде очень слабого плеча.

Во всех образцах появляется оксид CoO , больше в образцах более богатых кобальтом и при большем времени прогрева.

Также во всех образцах при 30-минутном прогреве появляется фаза кобальта, имеющая решётку с гексагональной плотной упаковкой.

Имеющаяся динамика отношения интенсивностей самых сильных линий ОЦК и ГЦК фаз приведена в таблице 2.

До температуры 300 °С существенных изменений в соотношении ОЦК и ГЦК фаз нет. При 350-400 °С усиливается окисление, и следовательно, как было сказано выше, количество ОЦК фазы уменьшается. Среди продуктов окисления появляется оксид двухвалентного кобальта. Теперь прямому окислению, видимо, подвергается и «кобальтовая» ГЦК фаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

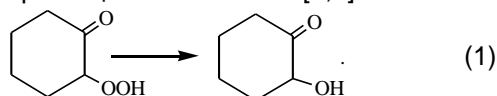
Полученные результаты, впервые описывающие фазовый портрет наноразмерной системы Fe – Co в области составов богатых кобальтом, говорят о сравнительно высокой устойчивости системы к окислению и сложном виде ее диаграммы состояния при невысоких температурах.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАНОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ

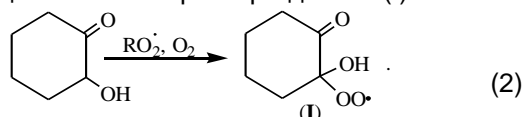
А.А. Акимов, А.Л. Перкель

Методом малых добавок определена парциальная константа скорости (k_p^H) взаимодействия α -СН-связи 2-гидроксициклогексанона с кумилпероксирадикалом. При 348 К $k_p^H = 41,7 \pm 0,3$ л/(моль·с).

2-Гидроксициклогексанон – основной предшественник деструкции углеродной цепи в процессе окисления циклогексана [1,2], образуется при распаде 2-гидропероксициклогексана [2,3]:



Радикально-цепное окисление 2-гидроксициклогексанона происходит преимущественно по α -СН-связи и приводит к образованию 1-гидрокси-2-оксоциклогексилпероксирадикала (I):

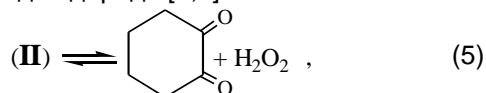


Последний либо диссоциирует на 1,2-циклогександион и радикал пероксида водорода [2]:

либо при взаимодействии с субстратом превращается в 2-гидрокси-2-гидропероксицикло-гексанон (II) [2]:



В дальнейшем (II) подвергается обратной диссоциации на 1,2-циклогександион и пероксид водорода [2,3]:



или деструкции в адипиновые ангидрид и кислоту [2,3]:



Известно, что α -кетоспирты относятся к числу легко окисляющихся органических со-

единений [2], но количественные данные о реакционной способности их α -СН-связей имеются только для ароматического α -кетоспирта – бензоина [4].

Наиболее полную информацию о реакционной способности органического соединения дает величина парциальной константы скорости роста (продолжения) цепей (k_p^H), которая зависит от реакционной способности пероксильного радикала. Для получения сопоставимых данных чаще всего используют так называемые стандартные пероксильные радикалы – *трет*-бутилпероксирадикалы и кумилпероксирадикалы [5]. Целью настоящей работы явилось изучение реакционной способности 2-гидроксициклогексанона по отношению к кумилпероксирадикалу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Гидроксициклогексанон получали гидролизом 2-хлорциклогексанона водным раствором карбоната калия [1]. Для окисления применяли свежеперегнанные образцы Т. кип. 85 °С (15 мм. рт. ст.). Литературное значение Т. кип. 83 – 85 °С (13 мм. рт. ст.) [6].

Кумол технический очищали от примесей по методике [7]. Т. кип. составляла 152 °С. Справочное значение Т. кип. 152,39 °С [8].

Хлорбензол очищали по методике [7]. Т. кип. составляла 131,5 °С. Справочное значение Т. кип. 132,1 °С [8].

Инициатор азодиизобутиронитрил (АИБН) перекристаллизовывали из этанола до достижения кинетической степени чистоты.

Скорость окисления измеряли по скорости поглощения кислорода на манометрической установке. опыты проводили в кинетической области протекания реакции при температуре 348 К в присутствии АИБН.

2-Гидроксициклогексанон и 1,2-циклогександион определяли методом ГЖХ (после перевода в ацетаты уксусным ангидридом) на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор ионизации пламени) на колонке 3×2000 мм, наполненной 5 % силикона OV-17 на хроматоне N-AW (0,16 – 0,25 мм), газ носитель аргон.

Скорость радикально-цепного окисления рассчитывали по уравнению:

$$V_v = V_{O_2} - 0,5V_i \left(3 + \frac{k'}{k_t} \right) + \frac{V_i}{2e}, \quad (7)$$

где V_{O_2} – скорость радикально-цепного поглощения кислорода, моль/(л·с); V_i – скорость иницирования, моль/(л·с); k' и k_t –

константы скорости рекомбинации пероксирадикалов без обрыва и с обрывом цепи соответственно, л/(моль·с); e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя, $e = 0,6$. Скорость иницирования вычисляли по формуле:

$$V_i = 2ek_d[\text{АИБН}], \quad (8)$$

где k_d – константа скорости распада инициатора АИБН, с⁻¹. k_d определяли по известной зависимости [9]:

$$k_d = 0,85 \cdot 10^{15} \exp(-15303/T). \quad (9)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционную способность органических соединений по отношению к кумилпероксирадикалам определяют двумя основными методами: методом Говарда – Ингольда [10] и методом малых добавок [11]. Метод Говарда – Ингольда основан на изучении кинетики окисления соединения R_2H в присутствии избытка кумилгидропероксида (R_1OOH), обеспечивающего вымывание всех пероксильных радикалов на кумилпероксирадикал. Метод малых добавок основан на измерении расходования малой добавки изучаемого вещества $[R_2H]$ при его соокислении с кумолом (R_1H) и скорости окисления бинарной смеси ($[R_1H] + [R_2H]$) ($[R_1H] \gg [R_2H]$). При этом величину константы скорости продолжения цепи рассчитывают по уравнению:

$$k_p = \frac{k_{11}[R_1H] \ln([R_2H]_t/[R_2H]_0)}{2([R_2H]_0 - [R_2H]_t) - AV_v}, \quad (10)$$

где $A = \frac{2[1 - \exp(-k_d t/2)]}{k_d}$; t – время ре-

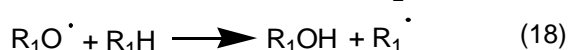
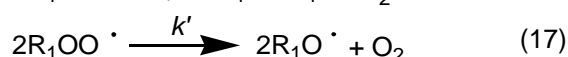
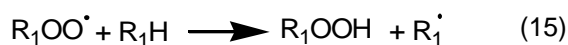
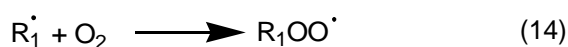
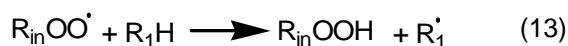
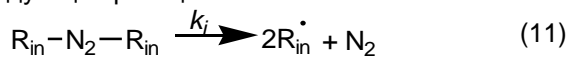
акции, с; k_{11} – константа скорости взаимодействия пероксирадикала $R_1OO\cdot$ с R_1H , для кумола при 348 К $k_{11} = 1,4$ л/(моль·с) [12]; $[R_2H]_0$ и $[R_2H]_t$ – начальная и текущая концентрации малой добавки, моль/л; $[R_1H]$ – начальная концентрация вещества R_1H , моль/л.

Ранее было показано [4], что окисление бензоина в условиях метода Говарда – Ингольда может приводить к снижению эффективной концентрации бензоина и, тем самым, к снижению k_p^H . Таким образом, метод малых добавок при изучении реакционной способности α -кетоспиртов даёт, по-видимому, более надёжные результаты.

Для более корректного расчёта скорости радикально-цепного поглощения кислорода

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАНОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ

необходимо было определить отношение констант k'/k_t при радикально-цепном окислении кумола. Поэтому на первом этапе были проведены опыты инициированного АИБН окисления кумола в растворе хлорбензола. Механизм радикально-цепного окисления кумола можно представить с помощью следующих реакций:



Скорость поглощения кислорода с учетом поправки на выделение N_2 при этом выражается известным уравнением [13]:

$$V_{O_2}' = k_p (2k_t)^{-0,5} [R_1H] V_i^{0,5} + m V_i, \quad (19)$$

где $m = 0,5 \left(3 + \frac{k'}{k_t} \right)$ – коэффициент, учи-

тывающий выделение и поглощение O_2 в реакциях (12), (14), (16), (17).

Окисление кумола проводили при 348 К. При постоянной скорости инициирования $V_i = 4,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) изменяли концентрацию кумола, а при постоянной $[R_1H] = 7,2$ моль/л изменяли скорость инициирования. Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
Зависимость скорости поглощения кислорода от скорости инициирования $[R_1H] = 7,2$ моль/л, $T = 348$ К

№	t, мин.	$V_i \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$V_{O_2} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$V_{O_2}' \cdot 10^6$, моль/(л·с)
1	25	4,70	63,4	67,3
2	30	5,57	70,6	75,2
3	25	6,76	78,8	84,5
4	25	7,73	85,6	92,0

Таблица 2
Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации кумола

$$(V_i = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л·с)}, T = 348 \text{ К})$$

№	t, мин.	$[R_1H]$, моль/л	$V_{O_2} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$V_{O_2}' \cdot 10^6$, моль/(л·с)
1	25	7,2	63,4	67,3
2	25	5,3	49,3	53,2
3	30	3,6	36,0	39,9
4	45	2,1	24,5	28,4

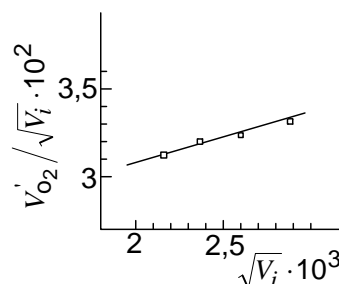


Рисунок 1. Влияние скорости инициирования на скорость поглощения кислорода ($[R_1H] = 7,2$ моль/л, $T = 348$ К)

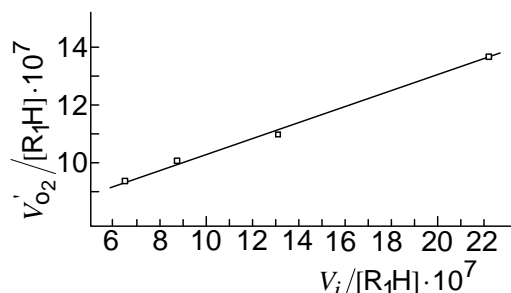


Рисунок 2. Влияние концентрации кумола на скорость поглощения кислорода ($V_i = 4,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с), $T = 348$ К)

При обработке данных таблиц 1 и 2, и рисунков 1, 2 были получены достаточно близкие значения коэффициента m . В опытах с изменением V_i $m = 3,0 \pm 0,1$ и в опытах с варьированием $[R_1H]$ $m = 2,6 \pm 0,1$. Среднее значение $m = 2,8 \pm 0,2$ приводит к отношению констант $k'/k_t = 2,6 \pm 0,2$.

Опыты по окислению малой добавки 2-гидроксициклогексанона проводили при 348 К (инициатор АИБН, $[R_1H] = 7,2$ моль/л). За расходом окисляемого вещества следили как путём измерения концентрации последнего, так и определяя продукты реакции. Если предположить, что пероксидные соеди-

нения в условиях эксперимента распадаются в незначительной степени, то основными органическими продуктами радикально-цепного окисления 2-гидроксициклогексанона являются 1,2-цикло-гександион и 2-гидрокси-2-гидропероксицикло-гексанон (реакции (3) и (4)).

Экспериментальные данные для расчета константы скорости роста цепи при окислении 2-гидроксициклогексанона приведены в таблице 3

Как видно из таблицы 3, в опытах с различной концентрацией малой добавки и разной скоростью инициирования наблюдается хорошая сходимость результатов. Среднее значение парциальной константы скорости продолжения цепи при взаимодействии кумилгидроперокси-радикала с 2-гидроксициклогексаном $k_p^H = 41,7 \pm 0,3$ л/(моль·с).

Таблица 3

Определение константы скорости реакции кумилпероксирадикала с 2-гидроксициклогексаном при 348 К

№ опыта	1	2	3
t , мин.	110	150	110
$[R_2H]_0$, моль/л.	0,0330	0,0230	0,0275
$[R_2H]_t$, моль/л.	0,0290	0,0195	0,0205
$V_i \cdot 10^6$, моль/(л·с)	0,81	0,66	1,00
$V_v \cdot 10^6$, моль/(л·с)	6,63	6,30	14,30
v	8	10	14
k_p^H , л/(моль·с)	41,6	41,5**	42,1**

* – $v = V_v / V_i$ – длина цепи радикально-цепного окисления; ** – рассчитано по накоплению 1,2-циклогександиона.

Сопоставление полученной величины k_p^H для 2-гидроксициклогексанона с имеющимися в литературе сведениями по k_p^H при 348 К для циклогексана, циклогексанона и циклогексанола ($k_p^H = 0,02$; 0,14; 6,5 л/(моль·с), соответственно) [14] свидетельст-

вует о том, что в случае α -кетоспиртов принцип аддитивности не соблюдается.

Одновременное присутствие гидроксильной и карбонильной групп повышает реакционную способность α -СН-связей в существенно большей степени, чем соответствующих связей в спиртах и кетонах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перкель А.Л. // ЖПХ. 1989. № 5. С.1111 – 1116.
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т.63. №9. С.793-809.
3. Перкель А. Л., Фрейдин Б. Г. // ЖПХ. 1981. № 6. С.1376 – 1380.
4. Акимов А. А., Перкель А. Л. // Вест. Кузбасского гос. тех. унив., 2009. №2. С.60 – 63.
5. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
6. Cohen T., Tsuyi T. // Communications, 1961, p.1681.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э. П., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Изд-во иностр. лит., М.: 1958. 205 с.
8. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. А. А. Потехина, Л.: Химия, 1984. 520 с.
9. Эммануэль Н. М., Гал. Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984. 376 с.
10. Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U. Intern. Oxydation Symp., San Francisco, 1967. v. 1, p.3.
11. Опейда И.А., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М. // Кинетика и катализ, 1983. Т. 24, № 6, С.1499 – 1503.
12. Кучер Р. В., Опейда И. А. // Нефтехимия, 1970, Т. 10, № 1, С.54 – 58.
13. Эммануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
14. Кучер Р. В., Тимохин В. И., Кравчук Н. А. // Докл. АН СССР, 1987, Т. 294, № 6, С. 1411 – 1412.