

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и Э. Р. Саруханян

Влияние растворителя на скорость реакции перекиси бензоила с диэтиламином

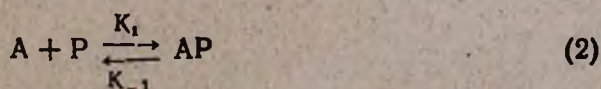
В большинстве случаев полимеризационные процессы проводятся в растворах, один из компонентов которых сам мономер, а другой— разбавитель. Растворитель как среда может влиять на скорость отдельных элементарных актов полимеризационного процесса, в частности на скорость распада инициатора. При иницировании полимеризации перекись-аминными системами важно установить влияние растворителя на скорость и кинетику взаимодействия перекисей с аминами.

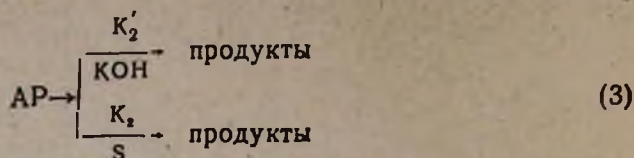
Бартлет и Нозаки [1] показали, что скорость распада перекиси бензоила (ПБ) сильно зависит от природы растворителя. Такая же картина наблюдается и в случае распада других перекисей. Уоллингом и Индиктором [2] исследована скорость реакции ПБ с диметиланилином как в чистых, так и в смешанных растворителях. Им не удалось обнаружить общей закономерности в действии растворителей, обусловленной диэлектрической постоянной среды. В нашей лаборатории [3] установлена зависимость скорости реакций ПБ с аминами от основности взятых растворителей. Исследование влияния сильной щелочи на кинетику взаимодействия персульфата калия с диэтиламином (ДЭА) в водных растворах подтвердило это наблюдение [3], причем была экспериментально установлена константа скорости второго порядка:

$$k = k_0 + a [\text{KOH}] \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости той же реакции при концентрации сильной щелочи $[\text{KOH}] = 0$; a — постоянная, зависящая от природы амина (и сильной щелочи).

Поскольку при $[\text{KOH}] = 0$ реакция персульфат—амин протекает с вполне измеримой скоростью, то надо полагать, что реакцию катализирует не только сильная щелочь, но и сам растворитель—вода. Каталитическая роль оснований (в данном случае KOH и воды) заключается в облегчении протонизации и отщепления водорода молекулы амина в комплексе перекись—амин:





где А — амин, Р — перекись, а S — растворитель (в данном случае вода). Установить количественную зависимость влияния КОН на скорость реакций персульфат—амины в водной среде было легко потому, что основность гидроокиси калия во много раз больше основности воды. Для проведения аналогичных исследований в органических средах с реакциями ПБ—амины нужно было сначала подобрать растворители с весьма слабой основностью. Таковыми могли быть н-гексан, циклогексан и др., но в них компоненты реакций—органические перекиси и амины в большинстве случаев весьма мало растворимы или упомянутые реакции протекают с ничтожно малой, трудно измеримой скоростью. Поэтому для установления количественной зависимости влияния растворителей с различной основностью на скорость реакций ПБ—амины нужно было изучить эти реакции в смешанных растворителях, одним из компонентов которых мог быть, например, н-гексан, а другим—растворитель с выраженной основностью (в том числе и мономеры). В случае однокомпонентного растворителя в отсутствии щелочи, согласно приведенной выше схеме элементарных актов, скорость реакций перекись—амины выразится уравнением:

$$w = \frac{k_1 \cdot k_2 [A] [P] [S]}{k_{-1} + k_2 [S]} \quad (4)$$

Возможны три случая:

а) $k_{-1} \gg k_2 [S]$, т. е. самой медленной стадией является скорость распада комплекса AP на продукты реакции. В этом случае реакция первого порядка относительно растворителя основного характера.

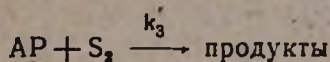
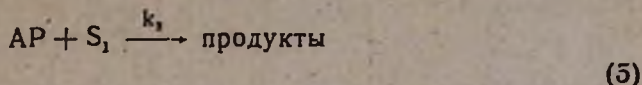
б) k_{-1} и $k_2 [S]$ соизмеримые величины. В этом случае порядок реакции по растворителю n должен лежать в интервале $0 < n < 1$.

в) $k_{-1} \ll k_2 [S]$, т. е. образовавшийся комплекс AP быстро распадается на продукты реакции. В этом случае скорость реакции не должна зависеть от концентрации растворителя (нулевой порядок относительно растворителя).

Наши определения скорости реакции в чистых растворителях показывают, что она сильно зависит от природы и концентрации растворителя, следовательно, третье предположение отпадает. Природа растворителя может влиять либо на величину константы комплексообразования (то есть на k_1/k_{-1}), либо на величину константы распада комплекса k_2 , либо же на обе величины одновременно. При первом порядке относительно растворителя скорость реакции выразится уравнением:

$$w = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [S] [A] [P]$$

В смешанном растворителе из двух компонентов основного характера S_1 и S_2 :



и

$$w = \frac{k_1 \cdot k_3 [S_1] [A] [P] + k_1 \cdot k'_3 [S_2] [A] [P]}{k_{-1} + k_3 [S_1] + k'_3 [S_2]}$$

Полагая, что $k_{-1} \gg (k_3 [S_1] + k'_3 [S_2])$, получим:

$$w = [k' [S_1] + k'' [S_2]] [A] [P] = k [A] [P]$$

где

$$k = k' [S_1] + k'' [S_2]$$

$$k' = \frac{k_1}{k_{-1}} k_3, \quad k'' = \frac{k_1}{k_{-1}} k'_3$$

или

$$\frac{k}{[S_1]} = k' + k'' \frac{[S_2]}{[S_1]} \quad (8)$$

В уравнении (8) k — экспериментально определенное значение константы скорости реакции, а $[S_1]$ и $[S_2]$ — концентрации двух растворителей, выраженные в молях/л. Откладывая на оси ординат значения $k/[S_1]$ и на оси абсцисс значения $[S_2]/[S_1]$, должны получить прямые линии, если порядок реакции по каждому компоненту смешанного растворителя первый, компоненты растворителя влияют на скорость реакций перекись—амин независимо друг от друга и по одному и тому же механизму и, наконец, если компоненты растворителя не взаимодействуют друг с другом.

Для проверки применимости уравнения (8) нами выбрана реакция ПБ—диэтиламин, так как химизм и кинетика этой реакции в однокомпонентном растворителе установлены ранее [3, 5].

Описание опытов и полученные результаты

Методика очистки реагентов описана ранее [3]. За ходом реакции следили, определяя в пробе непрореагировавшее количество ПБ по методу Касса [6]. Во всех опытах $[A]_0 = [P]_0 = 0.015$ моль/л и $t = 20^\circ\text{C}$. Данные влияния чистых растворителей на скорость реакции ПБ—ДЭА приведены в таблице 1.

Для выявления влияния компонентов смешанных растворителей и проверки применимости уравнения (8) нами определены скорости реакции ПБ—ДЭА в смешанных двухкомпонентных растворителях: н-гексан—бензол, н-гексан—винилацетат, н-гексан—стирол, н-гексан—

Таблица 1

Растворитель	н-Гексан*	Циклогексан*	Бензол**	Винилацетат	Стирол	Диметилформамид***	Пиридин
к в (л/моль) ·мин ⁻¹	~0,016	~0,065	0,26	0,31	0,34	0,57	1,72
диэлектр. постоянная	1,87	2,05	2,30	5,47	2,41	37	12,5

* Константы скорости в н-гексане и циклогексане вычислены по рисунку 1 и уравнению (8) из данных скорости в смешанном растворителе.

** По данным работы [3].

*** Начальные концентрации реагентов в диметилформамиде $[A]_0 = [P]_0 = -0,015$ моль/л.

пиридин, бензол—пиридин, винилацетат—пиридин, циклогексан—пиридин, циклогексан—бензол и др.

В таблице 2 приведены значения экспериментально определенных констант скорости реакции ПБ—ДЭА в смешанных двухкомпонентных растворителях различного состава.

Таблица 2

Состав растворителя в молях		к в (л/моль) · мин ⁻¹	Состав растворителя в молях		к	Состав растворителя в молях		к	Состав растворителя в молях		к
н-гексан	бензол		н-гексан	винилацетат		н-гексан	стирол		н-гексан	пиридин	
7,67	0	—	7,67	0	—	7,67	0	—	7,67	0	—
6,39	1,88	0,074	6,71	1,32	0,06	5,73	2,19	0,08	6,73	1,35	0,20
5,11	3,76	0,10	5,73	2,65	0,08	4,79	3,16	0,10	6,43	1,89	0,26
3,84	5,64	0,12	4,79	4,09	0,12	3,84	4,38	0,13	5,80	2,71	0,34
2,56	7,52	0,15	3,84	5,29	0,14	3,02	5,17	0,15	5,19	3,60	0,46
1,28	9,40	0,17	1,92	8,18	0,19	1,92	6,31	0,21	0	11,14	1,72
0	11,28	0,26	0	10,58	0,31	0	8,75	0,34	—	—	—

циклогексан	пиридин	к	циклогексан	бензол	к	бензол	пиридин	к	винилацетат	пиридин	к
9,88	0	—	9,88	0	—	11,28	0	0,26	10,58	0	0,31
9,49	0,45	0,14	8,23	1,88	0,05	10,04	1,22	0,23	8,18	2,79	0,50
9,09	0,89	0,21	6,58	3,76	0,09	9,45	1,83	0,32	5,29	5,57	0,70
8,69	1,34	0,30	4,64	5,64	0,13	8,52	2,73	0,40	4,09	7,00	0,85
8,30	1,78	0,33	3,28	7,52	0,17	7,52	3,42	0,50	3,17	7,80	1,0
0	11,14	1,72	1,64	9,40	0,20	3,76	7,42	1,00	2,65	8,35	1,10
			0	11,28	0,26	1,41	9,97	1,40	0	11,14	1,72
						0	11,14	1,72			

На основании данных таблицы 2 вычислены значения констант k' и k'' , которые сведены в таблице 3 (см. рис. 1).

Таблица 3

Константы k' и k'' в (л/моль)·2. мин⁻¹ вычислены по уравнению (8). Верхние числа относятся к растворителю, указанному в горизонтальном столбце, а нижние—в вертикальном.

Растворитель	н-Гексан	Циклогексан	Бензол	Стирол	Винилацетат	Пиридин
н-Гексан	—	—	$\frac{0,018}{0,002}$	$\frac{0,030}{0,002}$	$\frac{0,025}{0,002}$	$\frac{0,130}{0,002}$
Циклогексан	—	—	$\frac{0,019}{0,007}$	—	—	$\frac{0,150}{0,007}$
Бензол	$\frac{0,002}{0,018}$	$\frac{0,007}{0,019}$	—	—	—	$\frac{0,150}{0,020}$
Стирол	$\frac{0,002}{0,030}$	—	—	—	—	—
Винилацетат	$\frac{0,002}{0,025}$	—	—	—	—	$\frac{0,130}{0,025}$
Пиридин	$\frac{0,002}{0,130}$	$\frac{0,007}{0,150}$	$\frac{0,020}{0,150}$	—	$\frac{0,025}{0,130}$	—

Чтобы проверить, насколько действие двух растворителей основного характера на скорость реакции ПБ—ДЭА аддитивно и в какой степени применимо уравнение (8), нами вычислены константы скорости рассматриваемой реакции в однокомпонентных растворителях из данных скоростей в смешанных растворителях и сопоставлены со значениями констант, определенных прямыми опытами. Эти данные приведены в таблице 4.



Рис. 1. а — н-Гексан + стирол, б — н-Гексан + винилацетат.

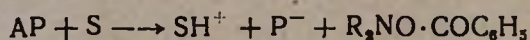
Таблица 4

Растворитель	Бензол	Стирол	Винилацетат	Пиридин
$k_{\text{опыт.}}$	0,26	0,34	0,31	1,72
$k_{\text{вычисл.}}$	0,22	0,263	0,264	1,56

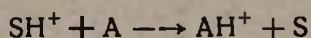
Обсуждение результатов

Как следует из данных таблицы 1, для реакции ПБ—ДЭА очень важную роль играет основность растворителя. Несмотря на то, что в некоторых случаях константа скорости реакции увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной среды, однако эта закономерность не соблюдается для всех взятых нами растворителей. Однако по мере усиления основности растворителя скорость рассматриваемой реакции закономерно увеличивается; отклонений от этой закономер-

ности не наблюдается. Скорость реакции ПБ—ДЭА очень мала в н-гексане и циклогексане; эти растворители почти совсем не обладают основными свойствами. Значение диэлектрической постоянной бензола 2,30, а циклогексана 2,05, но скорость реакции в бензоле почти в 10 раз больше, чем в циклогексане. Диэлектрическая постоянная диметилформамида в три раза больше, чем пиридина, но скорость реакции в последнем, наоборот, в три раза больше, чем в диметилформамиде, так как основность пиридина (K_b порядка 10^{-9}) на шесть порядков больше основности диметилформамида (K_b порядка 10^{-15}). Действие растворителя на скорость реакции перекись—амин может быть объяснено участием его в акте, определяющем общую скорость реакции. По всей вероятности, растворитель катализирует акт распада комплекса амин—перекись, облегчая отход протона от молекулы амина:



и



Далее, полученные нами данные говорят о том, что концентрация растворителя действительно входит в кинетическое уравнение и что порядок реакции по растворителю первый.

Уравнение (8) довольно хорошо соблюдается, когда одним из растворителей является н-гексан. Однако когда брались пары растворителей пиридин—бензол, пиридин—винилацетат, винилацетат—бензол и др., то хотя прямолинейная зависимость между $k/[S_1]$ и $[S_2]/[S_1]$ сохранялась, но вычисленные по этой зависимости константы скоростей в чистых растворителях получались несколько заниженными (табл. 4). Это означает, что в упомянутых парах растворителей действие каждого из них на скорость реакции не аддитивно, т. е. уравнение (8) не строго применимо.

Примененный нами метод определения скорости реакции в смешанных растворителях дает возможность оценить порядок величины константы скорости в тех случаях, когда один или оба реагента не растворимы в каком-либо чистом растворителе. Например, перекись бензоила не растворима в н-гексане, циклогексане, но в бензоле очень хорошо растворяется. Следовательно, в н-гексане и циклогексане скорость реакции ПБ—ДЭА не может быть определена (или из-за нерастворимости реагентов, или из-за неизмеримо малых скоростей), но, проводя реакцию в смеси бензола с н-гексаном или циклогексаном и используя уравнение (8), нам удалось оценить величину константы скорости реакции в чистых н-гексане и циклогексане. Следует отметить, что при применении смешанных растворителей, содержащих мономеры—винилацетат или стирол, а также при применении последних в чистом виде при 20° эти мономеры не полимеризовались.

В ы в о д ы

1. Показано, что растворители влияют на реакцию ПБ—ДЭА в первую очередь своей основностью. По мере усиления основности растворителя скорость упомянутой реакции увеличивается.

2. Показано, что растворитель принимает непосредственное участие в реакциях амин—перекись. Предполагается, что он катализирует распад комплекса амин—перекись, отнимая протон от молекулы амина.

3. Выведено уравнение скорости реакции в смешанном растворителе в предположении, что в последнем отдельные компоненты каталитически действуют на реакцию независимо друг от друга.

4. Метод применения смешанных растворителей дает возможность в некоторых случаях оценить величину константы скорости реакции, если один или оба реагента не растворимы в данном растворителе или скорость реакции в данном чистом растворителе неизмеримо мала.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 19 VI 1963

Հ. Հ. Զալիսկյան, Ն. Մ. Բելյույան և Է. Ռ. Սառախանյան

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕԲՍՒԴ-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԼՈՒԾԻՋԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պոլիմերացման պրոցեսներն ընդհանուր առմամբ կատարվում են լուծույթներում, ըստ որում կոմպոնենտներից մեկը ինքը մոնոմերն է, իսկ մյուսը՝ նոսրացնողը: Այս տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում լուծիչների ազդեցության ուսումնասիրությունը ինիցիատորների քայքայման արագության և մեխանիզմի վրա:

Մեր նախկին աշխատանքներով պարզվել է, որ պերօքսիդ-ամին ռեակցիաների արագությունը մեծանում է, երբ պրոցեսը ջրային լուծույթում կատարելիս նրան հիմք է ավելացվում: Հաստատված է ուղղագիծ կախում՝ ռեակցիայի տեսակարար արագության և ավելացված հիմքի քանակի միջև: Օրգանական լուծիչներում այսպիսի քանակական կապ ստեղծելը դժվար է: Այդ պատճառով փորձ է արված ներկա աշխատանքով որոշել լավ ուսումնասիրված ԲՊ-դիէթիլամին ռեակցիայի արագությունը որոշել խառը լուծիչներում, որպես կոմպոնենտներից մեկը վերցնելով հիմնային հատկություններից համարյա զուրկ ն-հեքսան և ցիկլոհեքսան: Երկրորդ կոմպոնենտն այնպիսին է, որն ընդունակ է պրոտոն կապելու: Ցույց է տրված, որ լուծիչի հիմնայնության մեծացմանը զուգահեռ մեծանում է նաև ուսումնասիրվող ռեակցիայի արագությունը:

Պուր է բերված մի հավասարում այն ենթադրության հիման վրա, որ երկու լուծիչներն իրարից անկախ են ազդում ռեակցիայի արագության վրա,

իրենք իրար հետ չեն փոխազդում և լուծիչը մտնում է կինետիկական հավասարման մեջ 1 կարգով: Այդ հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը

$$k/[S_1] = k' + k''[S_2]/[S_1]$$

որտեղ k -ն փորձով որոշված գումարային ռեակցիայի արագությունն է, $[S_1]$ և $[S_2]$ համապատասխանաբար երկու լուծիչների կոնցենտրացիաներն են արտահայտված մոլլ և k' -ն ու k'' -ը S_1 և S_2 լուծիչների ազդեցության տակ պերօքսիդ-ամինի կոմպլեքսի քալքայման տեսակարար արագություններն են: Բերված տվյալներից հետևում է, որ ուսումնասիրված բոլոր զույգերի համար կիրառելի է գրված հավասարումը, բայց k' և k'' -ի արժեքներից հաշված արագության հաստատունները քիչ ավելի փոքր են ստացվում: Այս նշանակում է, որ լուծիչների համատեղ ազդեցությունը չի կարելի ընդունել որպես երկու առանձին լուծիչների ազդեցությունների գումար: Այսպիսով ցույց է տրված, որ պերօքսիդ-ամին ռեակցիաների վրա լուծիչներն ազդում են առաջին հերթին իրենց հիմնալուծյալով: Լուծիչի հիմնալուծյալ ուժեղացման հետ մեծանում է նաև հիշյալ ռեակցիաների արագությունը:

Լուծիչը մասնակցում է ամին-պերօքսիդ ռեակցիաների ընթացքին: Ծնթադրվում է, որ նա կատալիզում է պերօքսիդ-ամին կոմպլեքսի քալքայմումը ամինի մոլեկուլից պրոտոն պոկելով:

Արտածված հավասարումը հնարավորություն է տալիս գնահատել ռեակցիաների արագությունը այնպիսի մաքուր լուծիչներում, որոնցում կամ ռեագենտները լավ չեն լուծվում, կամ ռեակցիան ընթանում է չափազանց դանդաղ և գործնականորեն դժվար է որոշել նրա արագությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1686 (1946).
2. Ch. Walling, H. Indictor, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5814 (1958).
3. Օ. Чалтыкян, Е. Атанасян, Г. Мармарян, А. Саркисян, Д. Гайбакян, ЖФХ **32**, 2602 (1958).
4. Օ. Чалтыкян, Н. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 153 (1958).
5. С. Гамбарян, Изв. ЕГУ **1**, 170 (1925).
6. W. Cass, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1977 (1946).