

Скорость распада перекиси бензоила в присутствии триэтаноламина в смешанных растворителях

Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что механизм реакции перекись бензоила—триэтанолмин не меняется при замене бензола и винилацетата их смесями с этанолом, а также при замене бензола смесью бензол-пиридин. Скорость реакции в этаноле больше, чем в бензоле и винилацетате. Действие этанола сильно зависит от природы второго компонента растворителя.

В литературе имеется очень мало работ [1], посвященных реакциям, протекающим в смешанных растворителях. Вопрос этот кроме теоретического, представляет и практический интерес, так как во многих случаях полимеризационные процессы ведутся в присутствии разбавителей. С этой точки зрения интересно было исследовать влияние смеси растворителей на кинетику реакции ПБ-триэтаноламина (А).

Нами было показано [2], что скорость реакции ПБ-диэтиламин в смешанных растворителях можно выразить уравнением (1)

$$W'_{\text{экс.}} = k_1 (S_1) (P) (A) + k_2 (S_2) (P) (A) \quad (1)$$

или

$$\frac{W'_{\text{экс.}}}{(P) (A)} = k_{\text{экс.}} = k_1 (S_1) + k_2 (S_2),$$

откуда

$$\frac{k_{\text{экс.}}}{(S_1)} = k_1 + k_2 \frac{(S_2)}{(S_1)} \quad (2)$$

где (S_1) и (S_2) — молярные концентрации компонентов смешанного растворителя.

Экспериментальная часть

Опыты ставились в атмосфере воздуха при постоянной температуре с применением следующих пар растворителей; бензол-этанол; винилацетат-этанол, пиридин-бензол, пиридин-стирол. Методика работы и очистка реагентов описана нами ранее [3].

1) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси бензол-этанол.* Условия опыта: $(\text{ПБ})_0 = 0,01 \text{ м/л}$, $(\text{А})_0 = 0,1 \text{ м/л}$ и $T = 40 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Во всех опытах брался избыток А. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

(C_6H_6) м/л	0	2,75	4,14	5,50	8,30	11,02
$(EtOH)$ м/л	16,75	12,55	10,50	8,40	4,30	0
$k_{экс.} (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$	*	0,286	0,250	0,228	0,185	0,110

* Ввиду того, что ПБ не растворяется в чистом этаноле, определение скорости в нем оказалось невозможным.

Для всех значений отношения $(C_6H_6)/(EtOH)$ кинетические данные удовлетворяют уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k_{экс.} (P - x)^{1/2} (A), \quad (3)$$

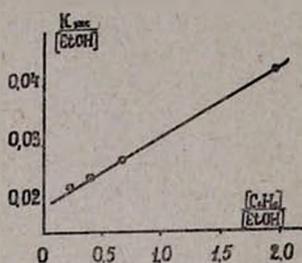


Рис. 1.

то есть тому же уравнению для реакций в чистом бензоле, винилацетате, пиридине и диоксане [3].

Рисунок 1 в координатах $k_{экс.}/(EtOH) - (C_6H_6)/(EtOH)$ показывает, что к паре бензол-этанол применимо уравнение (2). Графически определенная константа скорости реакции ПБ + А в чистом этаноле оказалась равной $0,335 (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$, а константа скорости в чистом бензоле $0,126 (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$ вместо $0,110$ (3), полученной при ведении реакции в одном бензоле.

Определена также константа скорости в условиях: $T = 50^\circ\text{C}$ и отношении $(C_6H_6)/(EtOH) = 0,654$. Оказалось, что $k_{50^\circ} = 0,560 (м/л)^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пользуясь значениями констант скорости реакции, определенными при 40° и 50°C , нами оценена эффективная энергия активации реакции ПБ + А в смеси бензол-этанол: $k = 7,26 \cdot 10^{11} \exp(-17900/RT) (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$.

2) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси винилацетат-этанол.* Независимо от значений отношения $(ВА)/(EtOH)$ кинетические данные удовлетворяют дифференциальному уравнению (3). Полученные данные приведены в таблице 2.

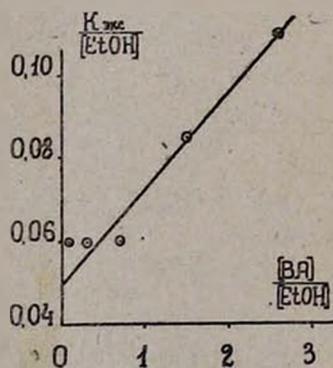


Рис. 2.

Определенная из рисунка 2 константа скорости реакции ПБ + А в чистом этаноле равна $0,825 (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$ (из смеси бензол-этанол было найдено $0,335 (м/л)^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$).

Таблица 2

(ВА) м/л	0	2,17	3,54	5,42	7,05	8,68	10,70
(EtOH) м/л	16,50	13,20	10,72	8,25	4,71	3,30	0
$\bar{k}_{\text{вкс}}$	*	0,820	0,631	0,503	0,407	0,361	0,149

* Ввиду того, что ПБ не растворяется в чистом этаноле, определение скорости реакции в нем оказалось невозможным.

Определена также температурная зависимость константы скорости ПБ + А в смеси винилацетат-этанол при молярном отношении 0,657. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Т°С	25	35	42	50
$\bar{k} \cdot 10^3$ (м/л) ^{-1/2} мин ⁻¹	4,955	13,93	26,03	50,36

Приведенные в таблице 3 данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k = 5,62 \cdot 10^{10} \exp(-17760/RT) \text{ (м/л)}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}.$$

3) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси бензол-пиридин.* Кинетические данные удовлетворяют уравнению (3). Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

(ПБ)₀ = 0,01 м/л, (А)₀ = 0,1 м/л и T = 40°С

(C ₆ H ₅ N) м/л	0	2,40	3,00	4,20	6,01	7,80	9,62	12,02
(C ₆ H ₆) м/л	11,0	8,80	8,25	7,15	5,50	3,85	2,20	0
$\bar{k}_{\text{вкс}}$	0,11	0,495	0,600	0,650	0,883	1,07	1,25	1,60

Из рисунка 3 следует, что уравнение (2) применимо и к смеси пиридин-бензол. Интересно отметить, что графически определенные константы скорости в пиридине и бензоле с большой точностью совпадают со значениями, полученными прямым определением.

В смеси эфир-пиридин скорость реакции также описывается уравнением (3), а в смеси пиридин-стирол реакция ПБ + А протекает очень медленно так, что кинетический анализ не возможен.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные показывают, что порядок реакции ПБ + А по компонентам не меняется при замене винилацетата и бензола их смесями с этанолом, а также смесью пиридина с бензолом. Это указывает на то, что механизм реакции не меняется при замене указанных чистых растворителей их смесями.

Применимось уравнения (2) к реакции ПБ + триэтаноламин, протекающей по радикально-цепному механизму [3] говорит о том,

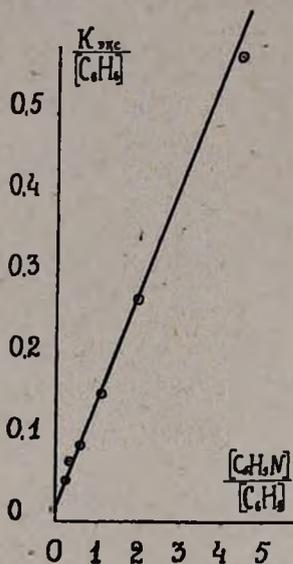


Рис. 3.

значительно больше $[0,826 \text{ (м/л)}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}]$, чем величина, рассчитанная из данных для смеси бензол-этанол $(0,33 \text{ (м/л)}^{-1/2} \text{ мин}^{-1})$. Это можно объяснить тем, что вследствие большей ассоциации молекул в бензольном растворе его эффективная концентрация при одинаковых условиях в бензоле меньше, чем в винилацетате (полярность бензола значительно меньше, чем полярность винилацетата).

Ереванский государственный университет

Поступило 19 XII 1964

ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱՌԸ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ

Բ. Մ. Սօգոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Հ. Հ. Չալիկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Խառը լուծիչներում ԲԳ-ամինասպիրտների ռեսումնասիրությունն ունի տեսական և գործնական նշանակություն, քանի որ շատ հաճախ պոլիմերացումը կատարվում է նոսրացնող նյութերի ներկալուծվածքով Վինիլացետատի լաքային պոլիմերացման համար որպես նոսրացնող նյութ օգտագործվում է մեթանոլը: Այս նկատառումով սպիրտներից առաջին հերթին ռեսումնասիրել ենք էթիլալին սպիրտի ազդեցությունը ԲԳ-տրիէթանոլումին ռեակցիայի արագության վրա:

Նախկինում ԲԳ-դիէթիլամին ռեակցիայի օրինակի վրա ցույց էր տրված, որ լուծիչի կոնցենտրացիան մտնում է ռեակցիայի արագության արտահայտ-

տութլան մեջ առաջին կարգով: Այս դեպքի համար պարզվեց, որ չնայած R^{\cdot}Q -դիէթիլամինն ռեակցիայի ոչ ռադիկալային և R^{\cdot}Q -տրիէթանոլամինն ռեակցիայի ռադիկալային բնույթին, այս վերջին դեպքի համար նույնպես ստացվում է, որ ռեակցիայի արագութիւնը կախված է լուծիչի կոնցենտրացիայից առաջին աստիճանով:

Փորձերը կատարելով բենզոլ-էթանոլ, վինիլացետատ-էթանոլ և բենզոլ-պիրիդին խառնուրդներում, պարզված է, որ վերոհիշյալ մակրոկինետիկական օրենքը չի փոխվում՝ համեմատած մաքուր բենզոլում, վինիլացետատում և պիրիդինում ստացված օրենքի հետ:

Փորձնական արդյունքների էքստրապոլյացիայով պարզված է, որ ռեակցիայի արագութիւնն ավելի մեծ է մաքուր էթանոլում, քան մաքուր բենզոլում և վինիլացետատում: Էթանոլի ազդեցութիւնը խիստ կախված է լուծիչի մյուս բաղադրիչների բնույթից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc. 80, 5814 (1958).
2. Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 21 (1964).
3. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).