

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66—972

О ПАРАЛЛЕЛЬНОМ ПРОТЕКАНИИ ДВУХ РЕАКЦИЙ
 ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА
 С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ
 В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Б. М. СОГОМОНЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Установлено, что в инертной атмосфере скорость реакции перекись бензоила + триэтаноламин в диметилформамиде описывается уравнением: $W = k_1(A)(P)^2 + k_2(A)(P)$, когда $(A)_0 \gg (P)_0$. Скорость, относящаяся к первому члену, равна скорости, исследованной нами ранее той же реакции в присутствии воздуха; кислород полностью ингибирует вторую реакцию. В присутствии диметилформамида полимеризация винилацетата не инициируется системой перекись бензоила + триэтаноламин, что указывает на быстрый захват бензоатных радикалов молекулами растворителя.

Из наших предыдущих сообщений [1, 2] следует, что кинетика реакции перекись бензоила (ПБ) + триэтаноламин (ТЭА) коренным образом меняется, если в качестве растворителя берется диметилформамид (ДМФА). Скорость взаимодействия ПБ с ТЭА в таких растворителях, как *n*-гексан, циклогексан, бензол, винилацетат, диоксан, ацетон и пиридин, описывается одним и тем же уравнением:

$$W = k(P)^n(A)^n, \text{ где } n = 0,5 \div 1,0.$$

В ДМФА, когда имеется доступ воздуха в реакционную смесь, уравнение скорости принимает вид:

$$W = k(P)^2(A).$$

Для понимания своеобразного влияния ДМФА на кинетику реакции ПБ + ТЭА было найдено целесообразным исследовать закономерности протекания реакции в ДМФА в отсутствие кислорода.

Экспериментальная часть

Опыты велись в атмосфере азота. За скоростью реакции следили йодометрически [1].

Влияние кислорода на скорость расходования перекиси бензоила. Кинетические данные, приведенные на рисунке 1, показывают, что при проведении реакции в совершенно одинаковых условиях скорость ее значительно меньше в присутствии кислорода, чем в от-

сутствии последнего. Ввиду того, что нами была установлена [3] способность триэтаноламинного радикала поглощать кислород, изучено поглощение кислорода системой ПБ+ТЭА в ДМФА; поглощение кислорода данной системой указывало бы на промежуточное образование

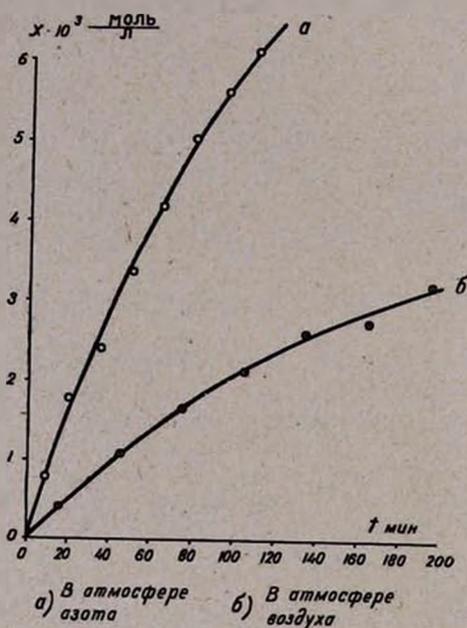


Рис. 1.

триэтаноламинного радикала. Оказалось, что до 40° при $(P)_0 = 0,01$ моль/л и $(A)_0 = 0,1$ моль/л нет заметного поглощения кислорода (аппарат Варбурга).

Данные по поглощению кислорода при 40° приведены в таблице 1.

Таблица 1

$(P)_0 = 0,01$ моль/л, $(A)_0 = 0,1$ моль/л, $t = 40^\circ$, объем реакционной смеси — 4 мл

Время, мин	11	26	34	56	87	99	121	151	184	207	218	226	279
Объем поглощенного O_2 , μ л	0,98	1,30	1,74	2,60	3,26	3,47	3,91	4,67	5,21	5,43	5,64	5,86	6,73

Из данных таблицы следует, во-первых, что при 40° имеется поглощение O_2 системой ПБ + ТЭА, свидетельствующее о промежуточном образовании свободных радикалов; во-вторых, если допустить, что весь поглощенный кислород превращается в перекись (или гидроперекись), то ее количеством, по сравнению с количеством имеющейся в системе перекиси, можно полностью пренебречь (0,7%). Следовательно, йодометрически определенная нами перекись — это практически полностью ПБ.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакции изучалось вариацией исходной концентрации ПБ в интервале 0,0075—0,025 моль/л при условии $(A)_0 \gg (P)_0$ с целью облегчения обработки экспериментальных данных.

Из рисунка 2 следует, что между величинами начальных скоростей реакции и исходными концентрациями ПБ нет прямолинейной зависимости, что указывает на неприменимость уравнения типа

$$W^\circ = k(A)_0^m(P)_0^n = k_1(P)_0^n \quad (1)$$

при $t = 15, 20$ и 25° .

Неприменимость (1) обусловлена тем, что либо n меняется с изменением исходной концентрации ПБ, либо скорость реакции выражается в виде суммы нескольких скоростей. Решение вопроса в первом приближении искали, выражая скорость в виде суммы двух скоростей:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 \quad (2)$$

$$W_{\text{сумм.}}^\circ = k_1(A)_0^n(P)_0^m + k_2(A)_0^{n_1}(P)_0^{m_1} = k'_1(P)_0^m + k'_2(P)_0^{m_1}, \quad (3)$$

где $k'_1 = k_1(A)_0^n$, $k'_2 = k_2(A)_0^{n_1}$, так как $(A)_0 \gg (P)_0$.

Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению типа (3) только в том случае, когда $m = 2$ и $m_1 = 1$. Следовательно, (3) пишется в виде:

$$W^\circ = k'_1(P)_0^2 + k'_2(P)_0 \quad \text{или} \quad W^\circ/(P)_0^2 = k'_1 + k'_2 \cdot 1/(P)_0. \quad (4)$$

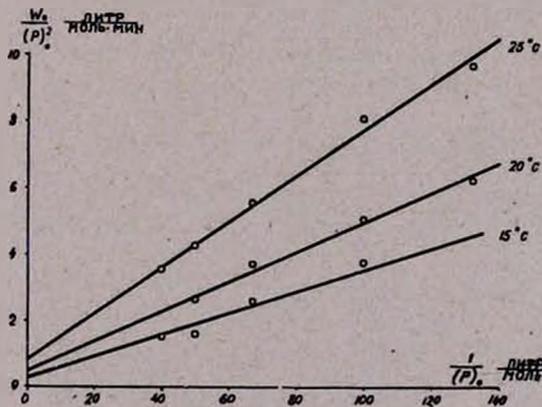


Рис. 3.

С помощью рисунка 3 можно рассчитать значения k'_1 и k'_2 при температурах 15, 20 и 25° . Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$k'_1 = k_1(A)_0^n$	$k'_2 = k_2(A)_0^n$
15	0,3	$3,1 \cdot 10^{-2}$
20	0,5	$4,5 \cdot 10^{-2}$
25	0,8	$6,7 \cdot 10^{-2}$
$E_{\text{эф. ккал/моль}}$	15,6	14,0

Значения k'_1 и k'_2 , рассчитанные при различных температурах, удовлетворяют уравнению Аррениуса, что дает возможность определить эффективные энергии активации обеих реакций. Интересны значения k'_1 и $E_{\text{эф.}} = 15,6$ ккал/моль.

Известно [2], что $E_{\text{эф.}}$ реакции ПБ + ТЭА в ДМФА на воздухе равна 15,2 ккал/моль. Если на основании кинетических данных, приведенных в работе [2], рассчитать величину $k_2(A)_0 = W_2^*/(P)_0^2$, где k_2 — константа скорости на воздухе, а W_2^* — начальная скорость реакции, то как следует из таблицы 3, эта величина равна k'_1 .

Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	$k_2(A)_0 = W_2^*/(P)_0^2$ [2]	$k'_1 = k_1(A)_0^n$ (из табл. 2)
15	0,32	0,31
20	0,45	0,50
25	0,69	0,80
E	15,2	15,62

Из таблицы 3 можно заключить, что $k_1 = k_2$ и $n = 1$. Следовательно, одна реакция с одинаковой скоростью протекает как на воздухе, так и в отсутствие кислорода. По-видимому, эта реакция не носит радикального характера. Если обозначить

$$W_{\text{сум.}} = W_{N_2}, \quad \text{то} \quad W_{N_2}^* = W_B^* + k'_2(P)_0, \quad (5)$$

где $W_{N_2}^*$ — начальная скорость реакции в атмосфере азота, т. е. в отсутствие кислорода. Рассчитав значение $W_{N_2}^*$ из работы [2], подставив в (5) и отложив на оси ординат $W_{N_2}^* - W_B^*$, а на оси абсцисс $(P)_0$, получаем прямую (рис. 4) с тангенсом угла наклона, равным $k'_2 = k_2(A)_0^n$. Значения k'_2 , рассчитанные из рисунка 4, как и следовало ожидать, с большой точностью совпадают со значениями k'_2 , определенными из рисунка 3. Таким образом, зависимость k_1 и k_2 от температуры выражается уравнениями:

$$k_1 = 1,521 \cdot 10^{13} \exp(-15800/RT), \quad k_2 = 6,298 \cdot 10^9 \exp(-14000/RT).$$

Из (5) получаем:

$$W_{N_2}^{\circ} - W_{\text{возд}}^{\circ} = k_2 (A)_0^n (P)_0. \quad (6)$$

Меняя начальную концентрацию ТЭА в интервале 0,1—0,3 моль/л, определяя скорость реакции в инертной атмосфере и рассчитывая ту же скорость на воздухе, определяли порядок второй реакции по триэтаноламину. Для скорости реакции ПБ + ТЭА в ДМФА в инертной атмосфере окончательно получаем следующее выражение:

$$-\left[\frac{d(P)}{dt} \right]_{t=0} = k_1 (A)_0 (P)_0^2 + k_2 (A)_0 (P)_0. \quad (7)$$

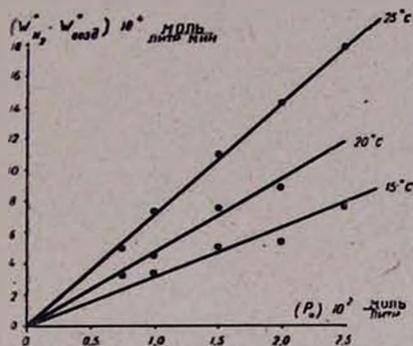


Рис. 4.

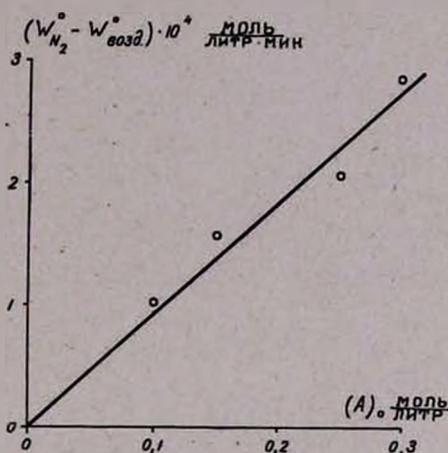


Рис. 5.

Если при проведении реакции с доступом воздуха имеется некоторое, хотя и очень малое, поглощение кислорода, но $k_2 \cdot (A)_0 \cdot (P)_0 \approx 0$, т. е. $k_2 \approx 0$, можно заключить, что второй член уравнения (7) выражает скорость реакции, протекающей по радикальному механизму и полностью ингибируемой кислородом. Таким образом, можно предположить, что между ПБ и ТЭА в ДМФА параллельно протекают 2 реакции: одна нерадикального типа ($W_{\text{нерад.}}^{\circ}$), а во второй генерируются свободные радикалы ($W_{\text{рад.}}^{\circ}$). Следовательно,

$$W_{N_2}^{\circ} = W_{\text{сумм.}}^{\circ} = W_{\text{рад.}}^{\circ} + W_{\text{нерад.}}^{\circ}. \quad (8)$$

В таблице 4 дана доля скоростей каждой из параллельных реакций в общей скорости в зависимости от исходной концентрации ПБ при $t = 20^{\circ}$.

Из данных таблицы 4 нетрудно убедиться, что в отсутствие O_2 в ДМФА реакция между ПБ и ТЭА протекает преимущественно с генерацией свободных радикалов. Однако, наши предварительные данные показали полное отсутствие инициирования полимеризации винилацетата в присутствии ДМФА вплоть до $65^{\circ}C$ в отсутствие кислорода. Предполагался очень быстрый захват бензоатных радикалов молекулами ДМФА. Последующие данные по кинетике термического распада ПБ и ДМФА показали правдоподобность такого объяснения.

Таблица 4

$(P)_0 \cdot 10^2$ моль/л	$\frac{W_{\text{нерад.}}^{\circ}}{W_{\text{сум.}}^{\circ}} \cdot 100$	$\frac{W_{\text{раз.}}^{\circ}}{W_{\text{сум.}}^{\circ}} \cdot 100$
0,75	7,1	92,9
1,00	8,8	91,2
1,50	10,7	89,3
2,00	16,6	83,4

В действительности, при 70° ПБ закономерно расходуется в ДМФА, когда термический распад ведется в отсутствие кислорода воздуха (см. табл. 5).

Таблица 5

 $[P]_0 = 0,01$ моль/л

Время, мин	15	30	40	60	75	90	105	120
$(P-x)10^2$ моль/л	0,919	0,859	0,814	0,720	0,652	0,605	0,551	0,513

Однако, при доступе воздуха наблюдается закономерное увеличение расхода тиосульфата. Как следует из данных таблицы 6, количество йодометрически определяемой перекиси по ходу процесса увеличивается.

Таблица 6

 $(P)_0 = 0,02$ моль/л $t = 60^{\circ}$

Время, мин	0	5	10	15	35	55	75	95	115	135
$(P-x) \cdot 10^2$ моль/л	2,00	2,02	2,04	2,07	2,12	2,18	2,25	2,34	2,36	2,44

Такое явление можно объяснить только тем, что на каждый моль распавшейся ПБ образуется больше одного моля новой перекиси (или гидроперекиси). Последнее уже предполагает непосредственное взаимодействие бензоатных (или фенильных) радикалов с молекулами ДМФА.

ԻՆԵՐՏ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ՏՐԻԷթԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ
 ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԵՐԿՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
 ԶՈՒԳԱՀԵՌ ԸՆթԱՆԱԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲՆՅԼԵՐՅԱՆ, Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ փ ո փ ո լ Վ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլֆորմամիդում (ԴՄՖԱ) օդի թթվածնի բացակայությամբ բենզոլիլի պերօքսիդ (ՔՊ) + տրիէթանոլամին (ՏէԱ) ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է $W = k_1(P)^2(A) + k_2(PkA)$ հավասարումով: Հավասարման առաջին անդամն օդում ընթացող ՔՊ—ՏէԱ ռեակցիայի արագության արտահայտությունն է: Այդ հավասարումով բնութագրվող ռեակցիան ոչ ռադիկալային բնույթ ունի և ընթանում է միևնույն արագությամբ թե՛ թթվածնի ներկայությամբ, և թե՛ նրա բացակայությամբ: Նրկորդ անդամով բնութագրվող ռեակցիան ռադիկալային բնույթ ունի և կանխվում է թթվածնի ներկայությամբ: Չափված է ՔՊ + ՏէԱ + ԴՄՖԱ սիստեմում թթվածնի կլանման արագությունը և նրա կլանված քանակությունը: Ցույց է տրված, որ լուծիչը՝ դիմեթիլֆորմամիդը, մասնակցում է ռեակցիայի քիմիական տարրական ակտին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 391 (1966).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 35 (1964).