ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 7, 1976

УДК 541.127+678.744.422

О КОНСТАНТАХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В РАСТВОРЕ ПИРИДИНА И АЦЕТОНА

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Е. М. ЛУЛЕДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 VI 1975

Исследована реакция перекись бензоила (ПБ)—триэтаноламин (ТЭА) в пиридине и ацетоне в бескислородной среде. Методом ингибирования определены константы инициирования. Определены константы роста и обрыва цепей, а также их температурная зависимость. Установлено, что растворитель влияет не только на акт инициирования, но и на акты роста и обрыва цепей.

Рис. 3, табл. 5, библ. ссылок 2.

Реакция ПБ—ТЭА имеет радикально-цепной характер [1]. В связи с этим встает вопрос определения констант элементарных актов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Акт инициирования изучался методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался свободный радикал — 2,2,6,6,-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил. Константа акта роста цепей определялась методом Плюснина и Чиркова [2]. Пиридин очищался после предварительного 6-часового кипячения над окисью бария. Использовался ацетон марки «ос. ч.».

Прежде всего был выведен макрокинетический закон скорости реакции. Из рис. 1 и 2 следует, что в пиридине порядок по перекиси первый, а в ацетоне полуторный. Порядок по амину в обоих растворителях первый. Константы скорости в обоих растворителях сведены в табл. 1.

На рис. 3 приведена зависимость периода индукции от концентрации добавленного в систему ингибитора при различных температурах в пиридине. Аналогичная картина получена и в ацетоне. На основании этих данных рассчитаны скорость инициирования в обоих растворителях и ее температурная зависимость.

$$K_{ин} = 5{,}6\cdot 10^{8} \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) M^{-1}\cdot мин^{-1} \text{ (пиридин)}$$

$$K_{ин} = 1\cdot 10^{9} \exp\left(-\frac{16000}{RT}\right) M^{-1}\cdot мин^{-1} \text{ (ацетон)}$$

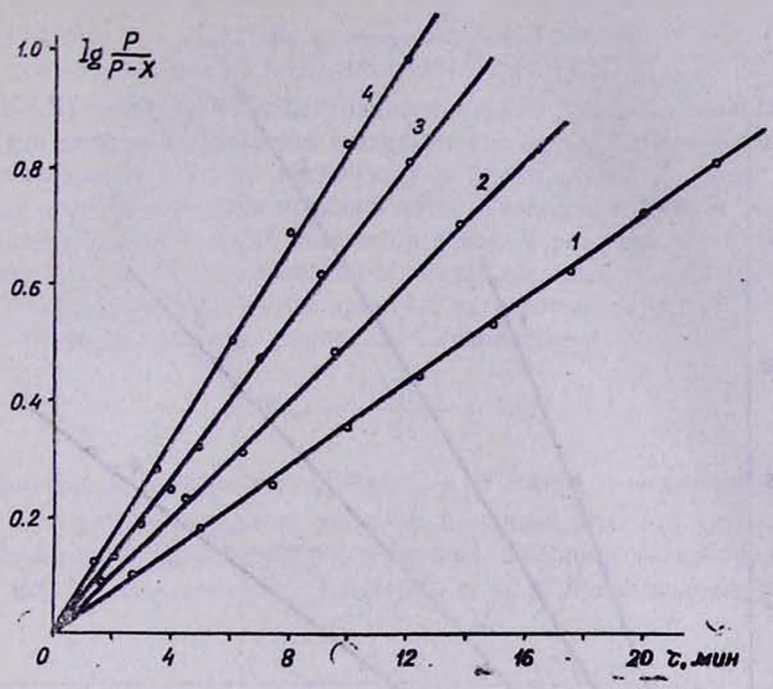

Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{P}{P-x}$ от времени, при: 1 — 20, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 35°C.

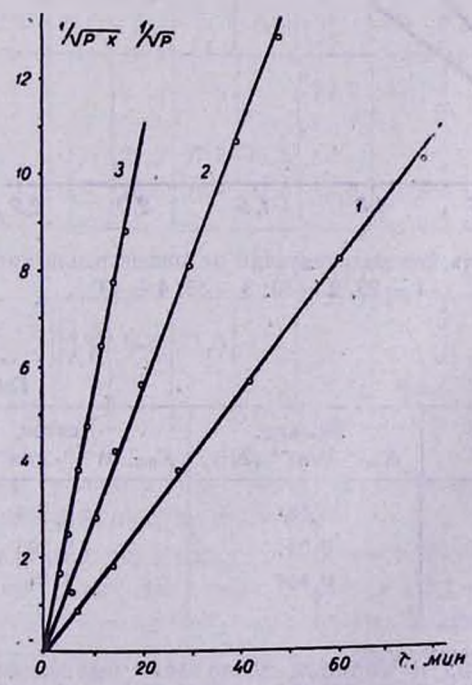

Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{\sqrt{P-x}} - \frac{1}{\sqrt{P}}$ от времени при: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40°.

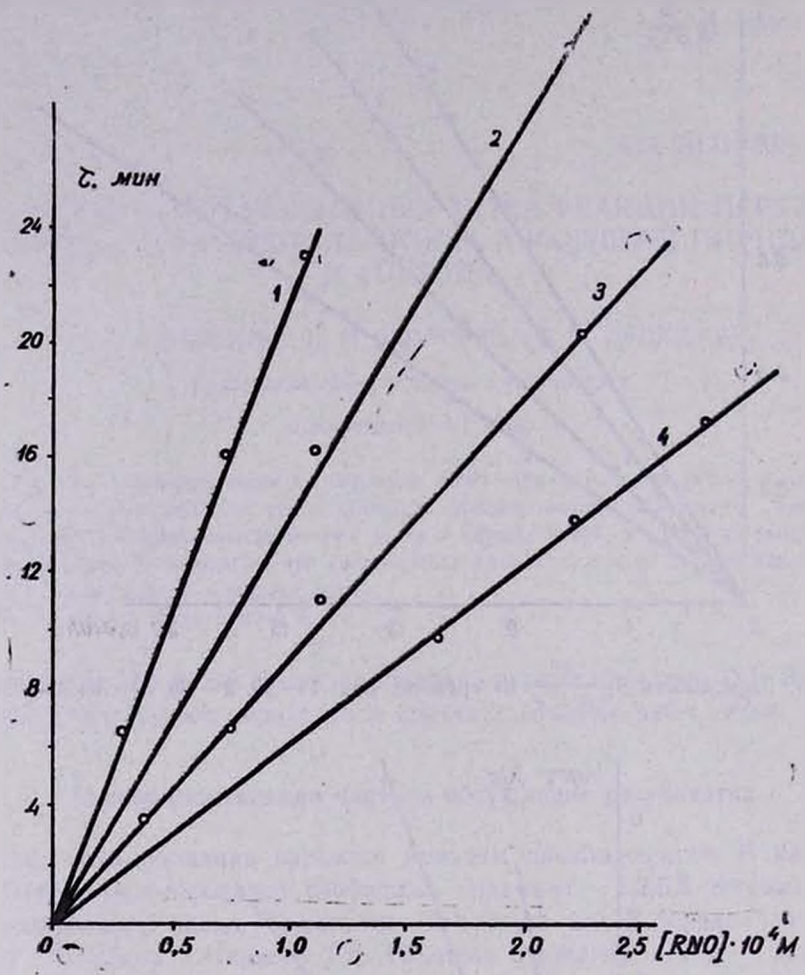

Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора, при: 1 — 25, 2 — 30, 3 — 35, 4 — 40°.

Таблица 1

[ТЭА], *моль/л*	Пиридин, $K_{эф}$, *мин*$^{-1}$ (20°)	Ацетон, $K_{эф}$, $M^{-1/2}\cdot$*мин*$^{-1}$ (30°)
0,05	0,034	0,246
0,10	0,084	0,526
0,20	0,154	1,04

Метод Плюснина и Чиркова позволяет вычислить стационарную концентрацию аминоспиртовых радикалов. Зная величину последней, можно рассчитать константу скорости роста по уравнению

$$K_p = \frac{W_p}{[R^\cdot]_{стац} \cdot [P-x]}$$

где [P—X] — текущая концентрация перекиси бензоила, *моль/л*.

Суть метода заключается в следующем: по ходу процесса вносится определенное количество ингибитора в реакционный раствор. Расход ПБ при этом практически прекращается. Продолжительность остановки (τ_j) зависит от того, когда ингибитор внесен в реакционную смесь. Она больше, если ингибитор вносится в начале реакции (τ). Разность $\tau - \tau_j$ представляет тот промежуток времени, за который погибают имеющиеся уже в системе аминные радикалы. Следовательно,

$$W_{гиб} = \frac{[R^\cdot]_{стац}}{\Delta\tau} = W_{ин}$$

При расчете $\Delta\tau$ правильнее брать $\tau_i - \tau_j$, где τ_i — индукционный период, который наблюдался, если бы в начале реакции концентрация ПБ была такой, какая имеется в момент внесения ингибитора в раствор. Естественно, что $\tau_i > \tau$. Величины τ, τ_i, τ_j представлены в табл. 2.

Таблица 2

[RNO·]·10⁴, *моль/л*	T, °K (пиридин)											
	293			303			308			313		
	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j
1,09							10,0	12,7	9,4			
1,63				22,0	27,8	16,5				9,5 9,5	12,2 11,7	9,5 8,6
2,15				28,8	33,7	20,5	19,6	27,0	12,0	12,9 12,9	21,7 19,6	12,5 8,3
[RNO·]·10⁵, *моль/л*	T°, K (ацетон)											
2,97	22,8 22,8	27,7 27,2	14,5 17,0	9,4	11,0	7,5				4,4	5,2	2,8
4,87							8,8	9,8	9,5			
7,70							13,5	15,6	11,5			

На основании величин $K_{ин}$, K_p' и $K_{эф}$ определены $K_{обр}$, а также их температурная зависимость (табл. 3).

Кислород является ингибитором исследуемой реакции. Он выводит из строя аминоспиртовые радикалы, образуя пассивный радикал $AO_2^\cdot$. Сочетанием кинетических данных, полученных в инертной атмосфере, с аналогичными величинами, полученными в присутствии кислорода, определена стационарная концентрация аминоспиртовых радикалов в присутствии кислорода.

Таблица 3

Кинетические параметры	T, °K (пиридин)			
	298	303	308	313
$W_{ин} \cdot 10^5$, М *мин*$^{-1}$	0,46	0,74	1,09	1,66
$K_{ин} \cdot 10^3$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	0,47	0,74	1,09	1,66
$[R^\cdot]_{стац. сред.} \cdot 10^5$, *моль/л*	6,50			
$K_{роста} \cdot 10^{-4}$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	0,17	0,23	0,28	0,38
$K_{об} \cdot 10^{-5}$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	0,11	0,17	0,25	0,38
$K_{эфф(N_2)}$, *мин*$^{-1}$	1,13	1,53	1,90	2,50
$E_{роста}$, *ккал/моль*	9,6			
$E_{обрыва}$, *ккал/моль*	14,4			

	T, °K (ацетон)				
	293	303	308	312	316
$W_{ин} \cdot 10^6$, М *мин*$^{-1}$	1,3	3,2	5,5	6,0	9,4
$K_{ин} \cdot 10^3$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	1,3	3,2	5,5	6,0	9,4
$[R^\cdot]_{стац. сред.} \cdot 10^5$, *моль/л*	1,1				
$K_{роста} \cdot 10^{-3}$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	2,0	4,5		8,6	
$K_{об} \cdot 10^{-3}$, М$^{-1}$ *мин*$^{-1}$	0,9	2,2		3,8	
$K_{эфф(N_2)}$, М$^{-0,5}$ *мин*$^{-1}$	2,4	5,4		10,7	
$E_{роста}$, *ккал/моль*	12,9				
$E_{об}$, *ккал/моль*	14,4				

Найдено

$$(R^\cdot)^{ст}_{N_2} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$$

в пиридине

$$(R^\cdot)^{ст}_{возд} = 3{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$(R^\cdot)^{ст}_{N_2} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$$

в ацетоне

$$(R^\cdot)^{ст}_{возд} = 2{,}3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Под воздействием кислорода концентрация аминных радикалов уменьшается в пиридине в 20 раз, а в ацетоне — в 50 раз. Скорость обрыва цепей кислородом можно выразить уравнением

$$W_{лин. обр} = K_{лин. об} \cdot [R^\cdot]^{ст.}_{возд.} \cdot [O_2]_{раст} = W_{ин.}$$

где $[O_2]$—концентрация кислорода, растворенного в данном растворителе. На основании этого уравнения рассчитаны величины $K_{лин. об} \cdot [O_2]$ в обоих растворителях.

Сопоставление данных табл. 4 приводит к заключению, что инициирование происходит тем легче, чем выше основность растворителя. Но рост цепей в ацетоне идет быстрее.

Таблица 4

t, °C	$K_{лин.обр} \cdot [O_2]$, $M^{-1} \cdot мин^{-1}$	
	пиридин	ацетон
20		5,6
25	1,8	
30	2,6	13,7
35	3,3	
40	4,5	26,0

Уменьшение стационарной концентрации аминных радикалов под воздействием кислорода, менее заметное в пиридине, чем в ацетоне, наводит на мысль о том, что радикалы каким-то образом связаны с растворителем и не все свободны. И это понятно, т. к. ароматические растворители способны образовывать π-комплексы с радикалами. Не исключается также специфическая сольватация аминных радикалов и в ацетоне. Тем не менее сольватационный эффект в пиридине, по-видимому, более выражен. Этим и объясняется, что рост цепей в пиридине происходит медленнее, чем в ацетоне.

Так как макрокинетический закон скорости изменяется, а скорость инициирования описывается в обеих средах одинаковыми уравнениями, следовательно, механизм обрыва в этих средах различен — в ацетоне квадратичный, а в пиридине линейный. Поэтому сравнение численных значений констант обрыва не имеет смысла.

Эффектом сольватации можно объяснить и высокую энергию активации обрыва в обеих средах.

В факте участия растворителя в актах роста и обрыва цепей можно убедиться сравнением величины $E_р - \frac{1}{2}E_{об}$ в обоих растворителях. Если бы роль растворителя ограничивалась его участием только в акте инициирования, то разность эта должна была бы оказаться одинаковой в обеих средах. На самом же деле это не так.

В пиридине

$$E_р - \frac{1}{2}E_{обр} = E_{эф} - \frac{1}{2} \cdot E_{ин} = 9{,}9 - \frac{1}{2} \cdot 15{,}1 = 2{,}3 \text{ ккал/моль.}$$

В ацетоне

$$E_р - \frac{1}{2}E_{обр} = E_{эф} - \frac{1}{2} \cdot E_{ин} = 13{,}7 - \frac{1}{2} \cdot 16{,}0 = 5{,}7 \text{ ккал/моль.}$$

Кроме того, если бы растворитель влиял на процесс инициирования, то должно было бы быть в силе равенство

$$\frac{W_{общ\,(пир)}}{W_{общ\,(ац)}} = \sqrt{\frac{W_{ин\,(пир)}}{W_{ин\,(ац)}}}$$

Таблица 5

t, °C	Пиридин		Ацетон		$\frac{W_{общ(пир)}}{W_{общ(ац)}}$	$\frac{W_{ин(пир)}}{W_{ин(ац)}}$	$\sqrt{\frac{W_{ин(пир)}}{W_{ин(ац)}}}$
	$W_{общ} \cdot 10^3$	$W_{ин} \cdot 10^6$	$W_{общ} \cdot 10^3$	$W_{ин} \cdot 10^6$			
30	1,53	7,50	0,54	3,16	2,83	2,37	1,54
40	2,54	16,60	1,07	6,00	2,40	2,77	1,66

Из данных табл. 5 видно, что растворитель влияет не только на акт инициирования, но и на рост цепей.

ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱՑԵՏՈՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ–ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ե. Մ. ԼՈՒԼԵՋՅԱՆ

Հետազոտված է բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիան պիրիդինի և ացետոնի միջավայրերում թթվածնի բացակայությամբ։ Որոշված են շղթաների հարուցման, աճի և հատման տարրական ակտերի արագության հաստատունները, ինչպես նաև նրանց ջերմաստիճանային կախումը։ Պարզված է, որ լուծիչն ազդում է ոչ միայն հարուցման, այլ նաև շղթաների աճի և հատման ակտերի վրա։

ON THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY STEPS OF THE REACTION BETWEEN BENZOYL PEROXIDE AND TRIETHANOLAMINE IN PYRIDINE AND ACETONE SOLUTIONS

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and Ye. M. LULEJIAN

The reaction between benzoyl peroxide and triethanolamine in pyridine and acetone solutions in the absence of oxygen has been investigated. The chain initiation, propagation and termination rate constants, as well as their temperature dependence have been determined by the inhibition method. It has been established that the solvent influences not only the initiation step, but the chain propagation and termination steps, as well.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
2. *А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков,* Теор. и эксп. химия, 2, 277 (1966).