

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С АДДУКТОМ
 БЕНЗИЛАМИНА С БЕНЗОИНОЙ КИСЛОТОЙ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977

Установлено, что зависимость константы скорости реакции перекиси бензоила с аддуктом бензиламина с бензойной кислотой от состава в смеси бензол-гексан изображается кривой, имеющей экстремум. В смесях пиридин-гексан и бензол-пиридин с увеличением доли пиридина константа скорости реакции уменьшается.

Закон Аррениуса выполняется только в случае смеси гексан-пиридин, причем с увеличением доли пиридина проявляется компенсационный эффект. Изокинетическая температура оказалась 250°K, что ниже температуры опыта.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Для изучения механизма действия растворителя на кинетику реакции последняя часто изучается в бинарных растворителях. Иногда жидкофазные реакции протекают одновременно по нескольким путям, что осложняет выявление механизма действия среды. Поэтому целесообразно в качестве объекта исследования выбрать реакцию, протекающую преимущественно по одному определенному механизму.

Согласно работе [1], под воздействием аддукта бензиламина с бензойной кислотой состава 1:2 в бензоле перекись бензола распадается преимущественно по нерадикальному механизму. По этой причине нами изучалась именно эта реакция в смесях бензол-гексан, бензол-пиридин, а также гексан-пиридин. Эти сорастворители отличаются друг от друга своими протонакцепторными свойствами, а также способностью к образованию π-Н-комплексов с аминами [2].

Указанные различия могут отражаться на строении аддукта бензиламин-кислота, на электронной плотности связи O—O в перекиси бензоила (ПБ) и таким путем влиять на реакционную способность активированного комплекса.

Исследования ультра- и гипер акустических свойств бинарных систем бензол—гексан [3] и бензол—пиридин [4] указывает на отсутствие заметных взаимодействий между молекулами вышеупомянутых жидкостей.

Кроме того, зависимость диэлектрической проницаемости [4] этих смесей от их состава изображается плавно изменяющейся кривой.

Однако, согласно нашим данным, приведенным в табл. 1, зависимость константы скорости реакции ПБ—аддукт бензиламина с бензойной кислотой в смеси бензол-гексан изображается кривой, имеющей экстремум. В смесях пиридина с бензолом и гексаном с увеличением доли пиридина константа скорости (k) реакции уменьшается, хотя нет корреляции между k и v .

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров реакции аддукт + ПБ от состава растворителя в смесях гексан-бензол

$N_{\text{бенз}}$	$k_{293^\circ\text{K}}$ л/моль·мин	$k_{308^\circ\text{K}}$ л/моль·мин	$k_{313^\circ\text{K}}$ л/моль·мин	$\frac{C_{\text{бенз}}}{C_{\text{гекс}}}$	$\frac{k_{293^\circ\text{K}}}{C_{\text{гекс}}^3}$	$\frac{k_{308^\circ\text{K}}}{C_{\text{гекс}}^3}$	$\frac{k_{313^\circ\text{K}}}{C_{\text{гекс}}^3}$
0,50	—	5,7	9,00	0,048	0,026	0,053	0,09
0,60	1,70	5,9	11,40	0,089	0,026	0,090	0,17
0,65	1,50	6,6	6,90	0,140	0,035	0,170	0,16
0,70	1,40	8,0	6,40	0,200	0,048	0,240	0,18
0,75	0,85	7,0	5,80	0,380	0,042	0,360	0,28
0,80	1,30	6,5	5,40	0,780	0,120	0,630	0,50
0,85	1,85	6,6	6,00	1,150	2,900	1,080	1,30
0,90	1,77	6,7	6,75	5,500	9,000	3,850	4,00

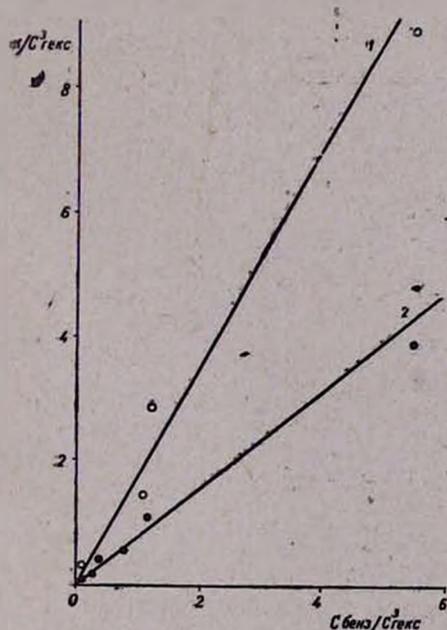


Рис. 1. Зависимость отношения $k/C_{\text{гекс}}^3$ от отношения $C_{\text{бензол}}/C_{\text{гексан}}^3$ для реакции Адд + ПБ в бигарных смесях бензол-гексан (1 — $t=20$, 2 — $t=35$ и 40°C).

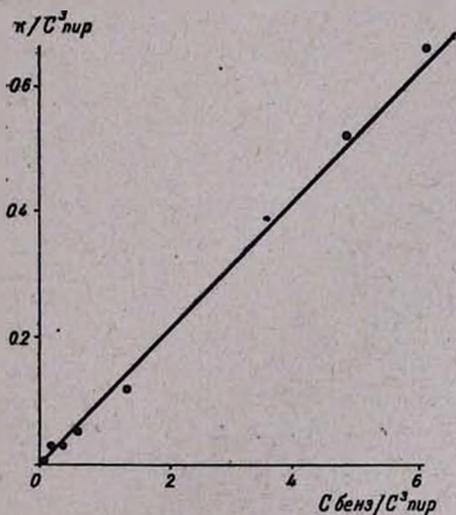


Рис. 2. Зависимость отношения $k/C_{\text{пиридин}}^3$ от отношения $C_{\text{бензол}}/C_{\text{пиридин}}^3$ для реакции Адд + ПБ в бигарных смесях бензол-пиридин.

Интересно отметить, что зависимость k/C^n пиридин (где $n > 1$ и целое число) от $C_{\text{бензол}}/C_{\text{пиридин}}$ или $C_{\text{гексан}}/C_{\text{пиридин}}$ представляется прямой линией (рис. 1 и 2). Это обстоятельство говорит о том, что пиридин (вообще растворитель) входит в состав активированного комплекса.

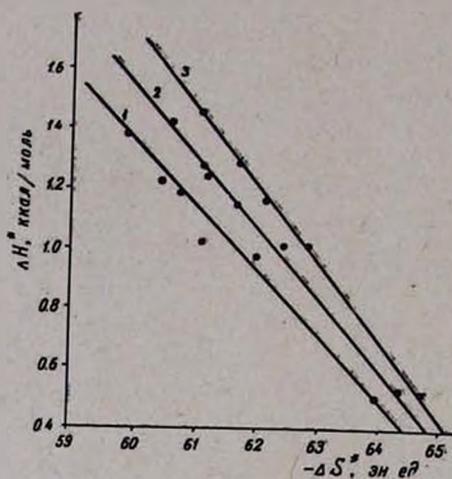


Рис. 3. Зависимость изменений энтальпии активации от энтропии активации для реакции Адд + ПБ в бинарных смесях гексан-пиридин: 1 — при $t=35$, 2 — $t=25$, 3 — $t=18$.

Таблица 2

Кинетические и термодинамические параметры для реакции аддукт + ПБ в бинарных смесях гексан пиридин

$N_{\text{пир}}$	$T, ^\circ\text{K}$											
	291				298				308			
	$k, \text{л/мин}\cdot\text{моль}$	$\lg k$	$-\Delta S^\ddagger, \text{эн. ед.}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$k, \text{л/мин}\cdot\text{моль}$	$\lg k$	$-\Delta S^\ddagger, \text{эн. ед.}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$k, \text{л/мин}\cdot\text{моль}$	$\lg k$	$-\Delta S, \text{эн. ед.}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$
0,48	1,40	0,15	64,6	1,45	2,00	0,31	64,4	1,45	3,20	0,52	64,0	1,35
0,58	1,35	0,13	63,0	1,28	1,95	0,29	62,5	1,28	3,10	0,49	62,0	1,22
0,67	1,30	0,12	62,3	1,28	1,82	0,26	61,8	1,30	2,90	0,44	61,1	1,15
0,76	1,30	0,11	61,8	1,15	1,70	0,23	61,3	1,15	2,70	0,40	60,8	1,10
0,84	1,20	0,09	61,5	0,96	1,50	0,18	61,0	1,00	2,25	0,34	60,5	0,92
0,92	1,10	0,05	61,1	0,55	1,30	0,11	60,6	0,55	1,80	0,26	60,0	0,50
1,00		0,01				0,06				0,20		

Закон Аррениуса выполняется только в случае смеси гексан-пиридин. Установлено, что с увеличением доли пиридина в смеси увеличиваются как энергия активации суммарного процесса, так и предэкспоненциальный множитель (компенсационный эффект) (рис. 3, табл. 2),

Изокинетическая температура оказалась равной 250° К, что ниже температуры опыта [5]. Что касается кинетики изученной нами реакции в смесях гексан-бензол и бензол-пиридин, то наблюдаемые экстремумы на кривых $k=f(N)$ совпадают с положениями экстремумов на кривых $\Delta H_{\text{смещения}} = f(N)$.

Таким образом, одни и те же причины вызывают как отклонение этих смесей от идеальности, так и отклонение от аддитивности действия отдельных соразработителей на константу скорости реакции ПБ с аддуктом бензопламина с бензойной кислотой.

ԲԵՆԶՈՒԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱՊԻՐՈՒԿՏ
ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Պարզված է, որ բենզիլամին-բենզոական թթու 1:2 ադուկտի և բենզոիլ-պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիայի արագության հաստատունը, կախված բենզոլ-հեքսան խառնուրդում հեքսանի մոլյար բաժնից, արտահայտվում է ծայրահեղ կետ ունեցող կորով: Բենզոլ-պիրիդին և հեքսան-պիրիդին խառնուրդներում պիրիդինի մոլյար բաժնի մեծացման հետ ռեակցիայի արագությունը նվազում է: Արենիուսի օրենքը պահպանվում է միայն հեքսան-պիրիդին խառնուրդի համար և պիրիդինի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ նկատվում է փոխհատուցման էֆեկտ: Իզոկինետիկ ջերմաստիճանը ցածր է փորձի ջերմաստիճանից և հավասար է 250:

THE KINETICS OF THE REACTION OF BENZOYL PEROXIDE
WITH BENZOIC ACID—BENZYLAMINE ADDUCT
IN BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The dependence of the rate constant of the reaction between benzoyl peroxide and benzylamine-benzoic acid adduct on the composition of benzene-hexane mixtures has been studied.

In benzene-pyridine and hexane-pyridine mixtures the reaction rate decreases with the increase in the molar portion of pyridine. The Arrhenius law is observed only in the case of hexane-pyridine mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 1968.
2. Michinori Oki, Kiyoshi Mutal, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 809 (1966).
3. Л. Беке, М. И. Шахпароков, Вестник МГУ, 1966, 3.
4. S. Kashino, Y. Mugino, Sh. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2004 (1967).
5. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970,