

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА
 С ДИФЕНИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VII 1977

Изучена кинетика окисления дифениламина перекисью бензоила в смесях пиридин-гексан, пиридин-бензол и бензол-гексан в интервале 17—37°C. Установлено, что влияние температуры очень сложно. Уравнение Аррениуса применимо только к смеси пиридин-гексан.

В узкой области изменения состава среды бензол-гексан применяется уравнение Аррениуса, для смеси бензол-пиридин эта область шире. Для этой области рассчитаны $\Delta G_0^\ddagger$, $\Delta H_0^\ddagger$ и $\Delta S_0^\ddagger$.

Показано, что в смеси пиридин-гексан $\Delta H_0^\ddagger = \text{const}$ можно приблизительно сказать об антибатном изменении $\Delta H_0^\ddagger$ и $\Delta S_0^\ddagger$.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Нами было установлено, что в отличие от многих реакций амин-перекись пиридин в смесях с бензолом и гексаном отрицательно влияет на скорость реакции перекиси бензоила (ПБ) с дифениламином (ДФА) [1]. Также необычное для пиридина поведение объяснялось образованием комплекса между ДФА и пиридином. По-видимому, в состав комплекса могут входить одна или две молекулы пиридина, кроме того, этот комплекс неактивен по отношению к ПБ.

Константа равновесия довольно сильно зависит от температуры, особенно, если комплексообразование обусловлено слабодействующими силами (Н- или π -связи). По этой причине интересно было изучить влияние температуры на кинетику реакции ПБ-ДФА в тех же растворителях.

Экспериментальная часть

Подробности эксперимента описаны в [1].

Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях пиридин-гексан. Полученные кинетические данные, относящиеся к суммарному процессу, приведены в табл. 1—3. Из данных этих таблиц видно, что

независимо от температуры с увеличением мольной доли пиридина ($N_{\text{пир}}$) в смеси эффективная константа скорости уменьшается, и что с возрастанием $N_{\text{гек}}$, ΔH_0^+ и ΔS_0^+ уменьшаются, причем более решающим является уменьшение ΔH_0^+ . Из рис. 1 следует соблюдение линейных соотношений свободных энергий. Изокинетическая температура ($T_{\text{из}} = 300^\circ\text{K}$) оказалась равной средней температуре опытов.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ПБ—ДФА в смесях пиридин-гексан

$N_{\text{гекс}}$	$\lg a, \text{град}^{-1}$	$T = 291^\circ\text{K}$			$T = 298^\circ\text{K}$			$T = 308^\circ\text{K}$		
		$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$
0	4000	1,0	11,6	17,5	0,72	11,0	17,9	0,28	11,0	17,8
0,07	3680	0,96	14,7	16,5	0,70	13,0	17,0	0,28	13,0	17,0
0,15	3500	0,94	15,9	16,1	0,68	15,9	16,0	0,28	16,0	15,9
0,23	3450	0,92	18,6	15,2	0,66	17,0	15,5	0,27	16,5	15,4
0,32	2900	0,85	27,0	13,0	0,62	29,0	13,7	0,26	29,0	13,7
0,41	2780	0,82	29,0	12,0	0,58	31,0	12,5	0,25	31,2	12,6
0,53	2550	0,77	32,0	11,0	0,52	32,0	11,5	0,23	32,2	11,6
0,61	2400	0,72	24,0	10,6	0,42	34,3	11,0	0,20	34,0	11,2
0,73	2350	0,64	34,7	10,3	0,39	34,7	10,8	0,15	34,7	10,7
0,87	2050	0,54	39,0	8,9	0,30	39,0	8,9	0,10	39,2	9,0
1,0	2000	0,47	40,0	8,5	0,20	40,2	8,7	0,04	40,0	8,8

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ПБ—ДФА в смесях бензол-гексан

$N_{\text{гекс}}$	$\lg a, \text{град}^{-1}$	$T = 293^\circ\text{K}$			$T = 300^\circ\text{K}$			$T = 310^\circ\text{K}$		
		$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$
0,03	2200	0,24	35,6	7,7	0,05	35,7	9,5	-0,19	35,6	9,5
0,07	2400	0,22	32,5	10,9	0,08	32,6	10,5	-0,24	31,3	10,8
0,14	—	0,26	—	—	0,03	—	—	-0,39	—	—
0,22	—	0,22	—	—	0,09	—	—	-0,27	—	—
0,31	—	0,20	—	—	0,11	—	—	-0,24	—	—
0,41	—	0,24	—	—	0,09	—	—	-0,24	—	—
0,67	2300	0,36	34,3	10,5	0,06	24,4	18,9	-0,19	34,4	9,9
0,77	3000	0,50	24,0	13,6	0,11	24,0	13,0	-0,13	24,1	13,1

Таблица 3

Кинетические параметры реакции ПБ—ДФА в смесях пиридин-бензол

$N_{\text{бензол}}$	$\lg z, \text{град}^{-1}$	$T=200^\circ\text{K}$			$T=293^\circ\text{K}$			$T=300^\circ\text{K}$			$T=308^\circ\text{K}$		
		$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$	$-\lg K_{\text{эф}}$	$-\Delta S_0^+, \text{ эн. ед.}$	$\Delta H_0^+, \text{ ккал/моль}$
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,24	2800	0,86	28,5	13,3	0,77	23,6	13,3	0,48	28,6	13,3	0,30	23,6	13,3
0,48	3090	0,86	26,0	13,3	0,74	24,1	13,3	0,48	24,0	13,3	0,21	24,2	13,3
0,65	3000	0,80	24,5	13,3	0,68	24,5	13,3	0,46	24,6	13,3	0,11	24,6	13,3
0,73	2980	0,76	25,2	13,3	0,64	25,0	13,3	0,42	25,0	13,3	0,06	25,0	13,3
0,82	3000	0,70	25,0	13,3	0,54	24,0	13,3	0,32	25,0	13,3	0,01	25,2	13,3
0,88	3025	0,60	23,7	13,3	0,44	22,7	13,3	0,23	23,4	13,3	0,05	23,5	13,3
0,94	2900	0,49	25,5	13,3	0,34	25,5	13,2	0,13	25,5	13,3	0,11	25,6	13,3
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Уменьшение ΔS_0^+ с уменьшением доли пиридина в смеси указывает на то, что «хаотичности» в активированном комплексе меньше, чем в исходных сольватах реагент-растворитель. Это можно объяснить тем, что пиридин входит в состав активированного комплекса [ДФА·РБ·Рур] и увеличивает его упорядочение. Таким образом, по нашему мнению, пиридин играет двойную роль. Образуя с одной стороны комплекс с ДФА, он уменьшает концентрацию «свободного», реакционноспособного амина, с другой—комплекс ПБ-пиридин [2] способствует образованию тройного комплекса [ПБ·(Рур)_n-ДФА св.]].

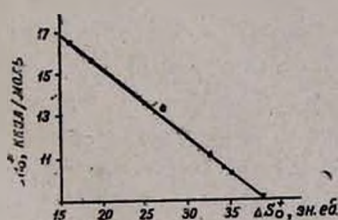


Рис. 1. Зависимость энтальпии активации от энтропии активации в бинарных смесях гексан-пиридин.

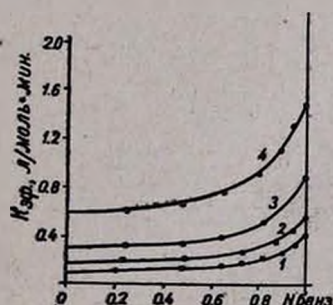


Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости реакции ПБ-ДФА от мольной доли бензола: 1—290; 2—293; 3—300; 4—308°K.

Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях пиридин-бензол. Из рис. 2 (табл. 3) следует, что скорость реакции становится независимой от состава среды, когда $N_{\text{пир}} > N_{\text{св}} = f(T)$. При $T = 308^\circ\text{K}$ $N_{\text{св}} = 0,75$, при $T = 290^\circ\text{K}$ $N_{\text{св}} = 0,5$. Как и следовало ожидать, при $N_{\text{пир}} > N_{\text{св}}$ $\Delta S_0^+ = \text{const}$ и $\Delta H_0^+ = \text{const}$. Однако интересно,

что $\Delta H_0^* = \text{const}$ не зависит от состава среды и температуры опыта и составляет 13,3 ккал/моль. Следовательно, изменение скорости реакции с изменением состава среды обусловлено только изменением ΔS_0^* (при $N_{\text{пир}} < N_{\text{м}}$, т. е. при меньших содержаниях пиридина в смеси). По всей вероятности, при большом разбавлении пиридина бензолом последний также входит в состав активированного комплекса [ПБ-Руг-ДФА- C_6H_6] и) приводит к его „разрыхлению“ (уменьшается упорядочение).

Влияние температуры на скорость реакции ПБ-ДФА в смесях бензол-гексан. Опыты показывают, что в смесях бензол-гексан механизм этой реакции сложен, и нет четкой корреляции между составом растворителя и скоростью реакции (табл. 2). Не соблюдается закон Аррениуса. Единственная общность с другими изученными нами смесями заключается в том, что и в этом случае с увеличением доли более полярного компонента в смеси суммарная скорость уменьшается. При $N_{C_6H_6} < 0,35$ и $N_{C_6H_6} < 0,7$ формально применяется закон Аррениуса, что дает возможность оценить ΔS_0^* и ΔH_0^* . В указанных условиях ΔS_0^* и ΔH_0^* обе величины увеличиваются с увеличением доли гексана в смеси, по-видимому, приводящей к увеличению „хаотичности“ в активированном комплексе (по нашему мнению, маловероятна специфическая сольватация ПБ и ДФА гексаном).

ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈՒՊԵՐՈՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒԴԴՆԵՐՈՒՄ

II. ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ.

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ Լ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլամինի օքսիդացումը բենզոիլպերօքսիդով պիրիդին-հեքսան, պիրիդին-բենզոլ և բենզոլ-հեքսան բինար խառնուրդներում 17—37°C ջերմաստիճանային միջակայքում: Պարզված է, որ ջերմաստիճանի ազդեցությունը շատ բարդ է: Արենիուսի հավասարումը կիրառելի է միայն պիրիդին-հեքսան խառնուրդի համար: Արենիուսի հավասարումը բենզոլ-հեքսան և պիրիդին-բենզոլ խառնուրդների համար կիրառելի է միայն կոնցենտրացիոն նեղ տիրույթների համար: Այդ տիրույթների համար հաշված են ΔG_0^* , ΔH_0^* և ΔS_0^* : Պիրիդին-հեքսան խառնուրդի համար ΔH_0^* և ΔS_0^* -ը փոխվում են սիմբատ, պիրիդին-բենզոլ խառնուրդի համար $\Delta H_0^* = \text{const}$, իսկ բենզոլ-հեքսան խառնուրդի համար, չնայած տվյալների սղությունը, ΔH_0^* և ΔS_0^* փոխվում են անտիբատ:

STUDY OF DIPHENYLAMINE-BENZOYL PEROXIDE REACTION
KINETICS IN BINARY MIXTURES

II. THE TEMPERATURE INFLUENCE

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation of diphenylamine with benzoyl peroxide in pyridine-benzene, pyridine-hexane and benzene-hexane binary mixtures has been studied in a temperature interval of 17–37°C. The Arrhenius law was applicable only to pyridine-hexane mixtures, ΔG_0^* , ΔH_0^* and ΔS_0^* were determined for a very narrow concentration interval. In pyridine-hexane mixtures there was a synbate change in ΔH_0^* and ΔS_0^* , while in benzene-hexane mixtures it was antibate. The process was isoenthalpic in pyridine-benzene mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 477 (1978).
2. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Теория и практика жидкофазного окисления, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 261.