

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ДИФЕНИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

### I. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VII 1977

Изучена кинетика реакции перекиси бензоила (ПБ) с дифениламином (ДФА) в смешанных растворителях гексан—пиридин, гексан—бензол и бензол—пиридин. Установлено, что скорость расщедования ПБ замедляется с увеличением доли протоноакцепторного компонента в смеси. Не соблюдается аддитивность действия компонентов смеси растворителей. Изучение реакции методами химилюминесцентного анализа и ЭПР показало, что с увеличением доли пиридина в смеси увеличивается концентрация свободного аминного радикала. Полученные данные обсуждены с точки зрения взаимодействия между пиридином и ДФА.

Рис. 4, библ. ссылки 14.

Согласно работе [1], механизм реакции амин-перекись зависит от потенциала ионизации амина ( $J$ ). Показано, что с увеличением  $J$  амина увеличивается вероятность гетеролитического механизма реакции. Амины с  $J < 8$  эв вызывают гомолиз ПБ. Известно также большое влияние среды на этот класс окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что увеличение протоноакцепторных свойств растворителя приводит к увеличению скорости убыли концентрации перекиси [2].

С целью получения более детальной и количественной информации о влиянии природы растворителя на кинетику и механизм реакции амин—перекись нами она изучена в смесях гексан-пиридин, бензол-пиридин и гексан-бензол. Известно, что скорость реакций ПБ-амины с  $J > 8$  эв наибольшая в пиридине и наименьшая в гексане [3—5].

Выбор вышеуказанных бинарных растворителей обусловлен тем, что смеси бензол-гексан, бензол-пиридин, гексан-пиридин изучены достаточно. Так, по Шахпаронову и сотр. [12], молекулы в этих смесях хаотически распределены по всему объему.

Эти три пары дают положительное отклонение от закона Рауля, а диэлектрическая проницаемость среды монотонно изменяется с изменением состава среды.

Зависимости теплот смешения от состава среды (бензол-гексан и гексан-пиридин) изображаются кривой, проходящей через максимум, чуть смещенный в сторону более полярного компонента смеси. Для

смеси бензол-пиридин указанная зависимость изображается S-образной кривой, что указывает на доминирующее влияние более полярного компонента смеси [13].

В качестве модели нами выбрана реакция ДФА—ПБ, т. к. во-первых,  $J_{ДФА} > 8$  эв, во-вторых эта реакция радикальная, но не цепная [6]. Это обстоятельство исключает влияние растворителя на акты роста и обрыва цепи. Макрокинетика этой реакции в бензоле изучена Багдасаряном и Милютинской [7], а также Чалтыкяном и сотр. [8]. В работе [9] показано, что реакция ПБ-ДФА протекает с образованием неполярного активированного комплекса. Согласно [10, 11], пиридин образует комплексы с ПБ и ДФА в отдельности.

За скоростью реакции следили по убыли концентрации ПБ йодометрически. Во всех опытах начальные концентрации ПБ и ДФА были равны  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Температура опытов менялась в интервале 17—37°C, в котором кинетические данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$\lg \frac{P_0 - 0,6x}{P_0 - x} = 0,17k_{эф}t \quad (1)$$

Из рис. 1 следует, что с ростом концентрации пиридина в смеси гексан-пиридин эффективная константа скорости уменьшается. Аналогичная зависимость получена и в смеси бензол-пиридин.

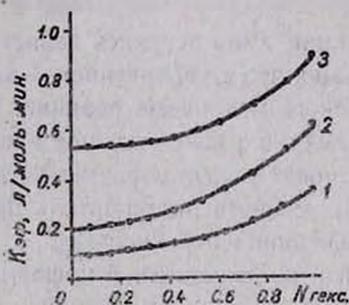


Рис. 1. Зависимость суммарной константы скорости  $k_{эф}$  от мольной доли гексана в бинарных смесях гексан—пиридин: 1 — 291, 2 — 298, 3 — 308°K.

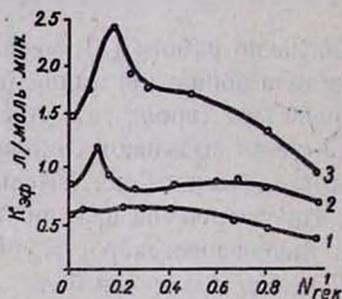


Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости  $k_{эф}$  от мольной доли гексана в бинарных смесях гексан—бензол: 1 — 293, 2 — 300, 3 — 310°K.

В смеси бензол-гексан в отсутствие пиридина установлена более сложная зависимость  $k_{эф}$  от состава смешанного растворителя (рис. 2). Из рис. 2 видно наличие максимума на кривой  $k_{эф}$  — мольная доля, причем с понижением температуры высота максимума уменьшается.

Исходя из того, что экспериментальные данные не удовлетворяют уравнениям

$$\ln k_{3\phi} = N_1 \ln k_1 + N_2 \ln k_2 \quad (2) \quad [14]$$

и

$$\frac{k_{3\phi}}{[S_1]} = k_1 + k_2 \frac{[S_2]}{[S_1]} \quad (3) \quad [1]$$

можно заключить, что в данном случае нет аддитивности действия компонентов бинарных растворителей.

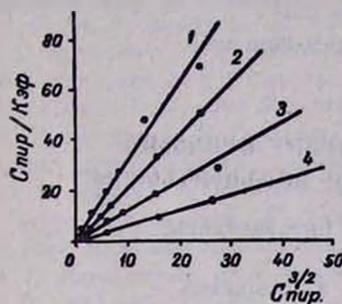


Рис. 3. Зависимость  $C_{\text{пир}}/k_{\text{эф}}$  от  $C_{\text{пир}}^{3/2}$  для бинарных смесей бензол-пиридин: 1 — 290, 2 — 293, 3 — 30, 4 — 308°K.

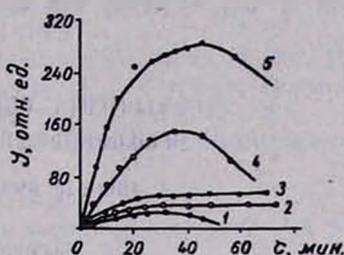


Рис. 4. Изменение интенсивности свечения ХЛ в течение реакции при концентрациях пиридина (М/л): 1—0,6; 2—3,1; 3—5,6; 4—7,5; 5—9,6;  $T=303^{\circ}\text{K}$ ,  $[\text{ПБ}]_0=1 \cdot 10^{-3}$  М/л;  $[\text{ДФА}]_0=2 \cdot 10^{-2}$  М/л;  $\text{Шк}=5 \cdot 10^4$  имп/сек.

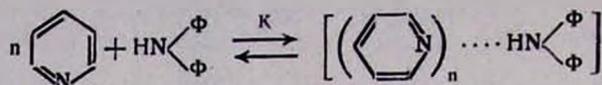
Из рис. 3 следует, что для смеси бензол-пиридин зависимость  $C_{\text{пир}}/k_{\text{эф}}$  от  $C_{\text{пир}}^{3/2}$  линейная. Аналогичная зависимость получена также для смеси гексан—пиридин. Это указывает на двойственную роль пиридина при взаимодействии ДФА и ПБ.

Взаимодействие ДФА с ПБ в бинарных смесях гексан-пиридин изучено также хемилюминесцентным (ХЛ) способом. Показано, что интенсивность ХЛ свечения обусловлена образованием и расходом промежуточного вещества, на скорость образования которого пиридин не оказывает отрицательного влияния (рис. 4).

Методом ЭПР в реакционной смеси зафиксирован спектр известного в литературе [14] дифенилазотного радикала. Интенсивность ЭПР сигнала в зависимости от времени также имеет максимум, причем время максимальной интенсивности сигнала (40—50 мин) соответствует времени максимальной интенсивности ХЛ свечения.

Очевидно ХЛ вызывается взаимодействием тех радикалов, которые улавливаются методом ЭПР.

Замедляющее действие пиридина может быть обусловлено его непосредственным взаимодействием с исходными веществами. Из литературных данных [3—5] известно, что при взаимодействии ПБ с другими аминами, пиридин не оказывает замедляющего действия. Следовательно, наблюдаемое нами отрицательное влияние пиридина на реакцию ДФА—ПБ, по-видимому, является результатом взаимодействия пиридина с ДФА



приводящего к снижению концентрации свободного реакционноспособного ДФА. В данном объяснении предполагается комплексообразование между одной молекулой ДФА с  $n$  молекулами пиридина, где  $2 \leq n \leq 3$ . Это диктуется тем, что  $w_{\text{сум}} \sim [\text{Pyg}]^{-2}$  в смеси пиридин-бензол и  $w_{\text{сум}} \sim [\text{Pyg}]^{-2}$  в смеси пиридин-гексан.

### ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ-ՔԵՆՉՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴԵՆԵՐՈՒՄ:

#### 1. ԼՈՒԾԻՉԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԻՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլամինի օքսիդացումը բենզոիլպերօքսիդով բենզոլ-պիրիդին, բենզոլ-հեքսան և հեքսան-պիրիդին բինար խառնուրդներում:

Ցույց է տրված, որ բենզոիլպերօքսիդի սպառման արագությունը նվազում է լուծիչի պրոտոնակցեպտորային բաղադրիչի քանակության մեծացման հետ:

Չի պահպանվում լուծիչի ազդեցության գումարելիության օրենքը: Նշված ռեակցիայի ուսումնասիրությունները քեմիլյումինեսցենտային և էՊՌ մեթոդներով ցույց տվեցին, որ պիրիդինի քանակության մեծացման հետ մեծանում է ամինային ազատ ռադիկալի կոնցենտրացիան:

Արդյունքները քննարկված են, ենթադրելով, որ դիֆենիլամինի և պիրիդինի միջև գոյություն ունի որոշակի փոխազդեցություն:

### STUDY OF DIPHENYLAMINE-BENZOYL PEROXIDE REACTION IN BINARY MIXTURES

#### I. INFLUENCE OF THE SOLVENT COMPOSITION

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation of diphenylamine with benzoyl peroxide has been studied in benzene-pyridine, benzene-hexane, and pyridine-hexane binary mixtures.

It has been shown that the oxidation rate decreases with the increase in the concentration of the protonoacceptor component of the solvent.

Studies of the mentioned reaction by ESR and chemiluminescent methods show an increase in the amine free radical concentration due to the increase in the mole fraction of pyridine in the solution.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128, 1971.
2. Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
3. Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Кин. и кат., 15, 862 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 21 (1964).
5. Sh. Hasegawa, S. Kashino, Y. Mukane, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 69 (1971).
6. Р. М. Малютинская, Х. С. Багдасарян, ЖФХ, 34, 405 (1960).
7. Х. С. Багдасарян, Р. М. Малютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
8. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, ЖФХ, 33, 36 (1959).
9. S. Kashino, J. Mugino, Sh. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2004 (1967).
10. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Теория и практика жидкофазного окисления, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 261.
11. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко, Физ. хим. неводных растворов, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 133.
12. Д. Беке, М. И. Шахпаронов, Вест. МГУ, № 3, 1966.
13. А. Г. Марачевский, В. Н. Белоусов, Теплоты смещения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 181, 185.
14. В. А. Пальм, Основы кинетической теории органических соединений, Изд. «Химия», Л., 1967.