

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ  
 ДИМЕТИЛАНИЛИН—ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ  
 СМЕСИ БЕНЗОЛ-СТИРОЛ

Э. Р. САРУХАНЫАН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1977

Выяснено, что скорость инициирования системой диметиланилин—перекись бензоила уменьшается с увеличением доли стирола в бинарной смеси. Зависимость эффективной константы скорости реакции от состава растворителя выражается уравнением

$$k_{эфф.} = k_0 c_0 + k_{ст} c_{ст}$$

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Исследование показало, что скорость акта инициирования цепи системой диметиланилин (ДМА)—перекись бензоила (ПБ) увеличивается с увеличением способности растворителя образовывать донорно-акцепторную связь [1].

С целью выявления роли стирола в акте инициирования цепи реакция ПБ—ДМА изучена в бинарной смеси бензол-стирол методом ингибирования в узком интервале температур 50—60°. В качестве ингибитора использовался иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил. Концентрация ингибитора варьировалась в интервале  $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Начальные концентрации ДМА и ПБ оставались постоянными и равными  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, соответственно, а концентрация стирола варьировалась в интервале 1,0—7,5 моль/л. За скоростью реакции следили dilatометрически.

Из сравнения кинетических кривых, приведенных на рис. 1, следует, что в присутствии амина наблюдается самоингибирование.

Использованием значения  $\alpha$  в уравнении  $W_{ин. (сумм.)} = k [(ДМА) \times (ПБ)]^\alpha$  при 30, 45 и 60° методом интерполирования определены значения  $\alpha$  при 50 и 55°, рассчитаны константы скорости (табл.).

Поскольку скорость инициирования цепи в присутствии амина  $W_{ин. (сумм.)}$  в 50—100 раз превышает скорость в его отсутствие  $W_{ин. (A=0)}$ , в уравнении  $W_{ин. (сумм.)} = W_{ин. (A=0)} + W_{ин. (A \neq 0)}$  первым слагаемым без большой погрешности можно пренебречь, и найденные значения ско-

рости приписать реакции ПБ—ДМА. Как следует из таблицы, энергия активации реакции растет с увеличением концентрации стирола.

Из известных соотношений рассчитаны значения энтальпии ( $\Delta H_0^*$ ) и энтропии активации ( $\Delta S_0^*$ ).

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

где

$$k_0 = \frac{ekT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}}, \quad \Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\Delta S_0^*.$$

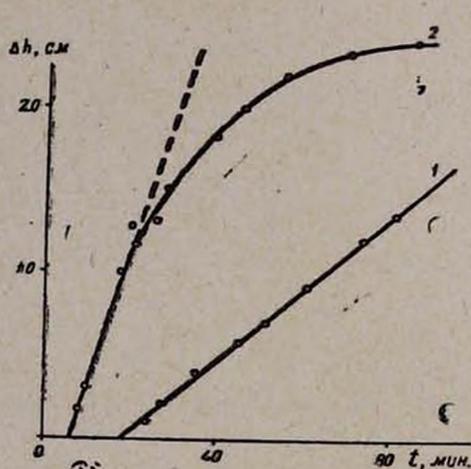


Рис. 1. Кинетические кривые реакции ДМА—ПБ в смеси бензол-стирол: 1 — в присутствии аммина, 2 — без аммина.

Таблица  
Кинетические параметры реакции ДМА—ПБ в смесях бензол-стирол

Стирол, моль/л	Сбензол, моль/л	$k \cdot 10^3 \text{ (моль/л)}^{(2-2\alpha)} \text{ мин}^{-1}$			$E_a$ , ккал/моль $\pm 0,5$	$-\Delta S_0^*$ , эн. ед.	$\Delta H_0^*$ , ккал/моль
		$T_1=323^\circ\text{K}$	$T_2=328^\circ\text{K}$	$T_3=333^\circ\text{K}$			
1,16	9,90	2,34	3,22	4,26	10,6	43,0	11,8
3,12	7,30	1,76	2,66	3,61	14,7	41,6	12,3
5,00	4,75	1,38	2,10	2,85	16,6	38,8	13,4
6,32	3,00	1,16	1,83	2,56	18,9	33,1	15,5
7,52	1,50	0,85	1,51	2,20	26,7	27,4	17,6

Из [3] известно, что если влияние растворителя на реакцию на протяжении всего концентрационного интервала одинаково, следует ожидать линейную зависимость между  $\Delta H_0^*$  и  $\Delta S_0^*$ . Из рис. 2 и 3 видно, что во всем интервале концентраций характер влияния стирола не из-

меняется. Полученные данные указывают на применимость закона аддитивности влияния растворителя

$$k_{эфф.} = k_6 C_6 + k_{ст} C_{ст} \quad (2)$$

где  $k_6 C_6$  и  $k_{ст} C_{ст}$  — эффективные константы скорости инициирования в бензоле и стироле, соответственно.

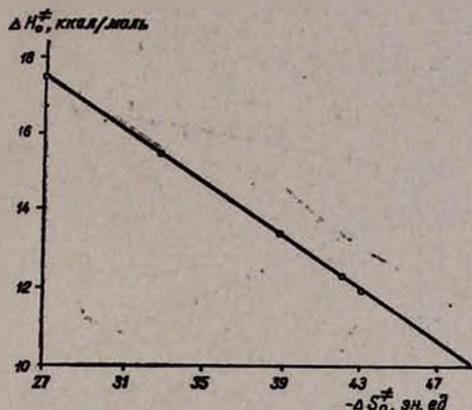


Рис. 2. Зависимость энthalпии активации реакции ДМА—ПБ от энтропии активации в смесях бензол-стирол.

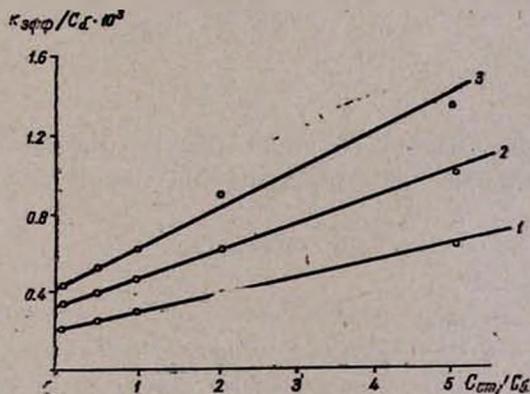


Рис. 3. Зависимость  $\frac{k_{эфф.}}{C_б} - \frac{C_{ст.}}{C_б}$  для реакции ДМА—ПБ. 1 — 323; 2 — 328; 3 — 333°K.

Поскольку с увеличением содержания стирола в смеси скорость инициирования уменьшается, можно заключить, что он затрудняет образование и распад активированного комплекса.

Из сравнения полученных значений свободной энергии активации (рассчитанных по (1)) с теми же величинами, полученными в смесях бензол-пиридин и бензол-гексан [1], можно прийти к выводу, что влияние гексана и стирола на акт инициирования одинаково (рис. 4 (2)) и отличается от влияния пиридина (рис. 4. (1)).

Из рис. 3 рассчитаны  $k_0 c_0 = k_0^{\text{эф}}$  и  $k_{\text{ст}} c_{\text{ст}} = k_{\text{ст}}^{\text{эф}}$ . Соответственные величины для гексана и пиридина взяты из [1]. Сопоставление этих констант приводит к ряду

$$k_{\text{гексан}} < k_{\text{стирол}} < k_{\text{бензол}} < k_{\text{пиридин}}$$

из которого следует, что с увеличением протонно-акцепторных свойств растворителя скорость иницирования увеличивается.

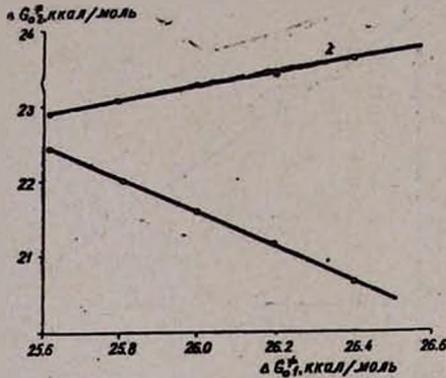


Рис. 4. Зависимость свободной энергии активации реакции ДМА—ПБ в смеси бензол-стирол от свободной энергии активации той же реакции в смесях: 1 — бензол-пиридин, 2 — бензол-гексан.

#### ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԵՆԶՈՒ-ՍՏԻՐՈՒ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Պարզված է, որ դիմեթիլանիլին-բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի հարուցման փուլի արագությունը կախված բինար խառնուրդում ստիրոլի կոնցենտրացիայից, նվազում է և արագության հաստատունի էֆեկտիվ արժեքը՝ կախված խառնուրդի բաղադրությունից, արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$k_{\text{էֆ}} = k_p \cdot c_p + k_{\text{սս}} \cdot c_{\text{սս}}$$

Թերմոդինամիկական մեծությունների՝  $\Delta S_0^\ddagger$  և  $\Delta H_0^\ddagger$  արժեքներից հետևում է, որ կոնցենտրացիոն ամբողջ տիրույթում ստիրոլի ազդեցության բնույթը չի փոխվում:

## INVESTIGATION OF DIMETHYLANILINE—BENZOYL PEROXIDE REACTION IN BENZENE-STYRENE BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN

It has been established that the initiation rate of the benzoyl peroxide—dimethylaniline reaction in a benzene-styrene binary solvent decreases with an increase in the concentration of styrene. The effective rate constant and solvent concentration dependence is expressed by the equation

$$k_{ef} = k_{benz.} \cdot c_{benz.} + k_{st} \cdot c_{st}$$

It follows from thermodynamical values of  $\Delta S_0^*$  and  $\Delta H_0^*$  that the nature of influence of the solvent remains unchanged during the whole concentration interval.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Р. Сарухян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 648 (1978).
2. Th. H. Meltzer, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
3. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 524.