

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПЕЙ
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ
БЕНЗОИЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Б. М. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1979

Подтверждено сделанное ранее предположение о том, что свойством растворителя, определяющим скорость реакции перекись бензоила-триэтаноламин, является его основность. Показано, что роль основности проявляется в стадии инициирования.

Независимо от того, к какому классу веществ принадлежит растворитель, механизм его действия в акте инициирования един: входя в состав кинетически активного ампи-перекисного комплекса, он способствует его депротонизации. В состав кинетически активного комплекса, наряду с молекулами амина и перекиси, входит одна молекула растворителя.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8 ;

В работе [1] было показано, что скорость реакции окисления триэтанолamina (ТЭА) перекисью бензоила (ПБ) зависит от природы растворителя. Там же отмечалось отсутствие корреляции между константой скорости и диэлектрической проницаемостью растворителя. Высказано предположение о том, что свойством, определяющим скорость реакции ПБ-ТЭА, является основность растворителя. Основанием для такого предположения послужил факт ускорения реакции окисления аминов и аминокислот персульфатом калия под воздействием щелочей и возрастание скорости по мере увеличения концентрации щелочи в растворе [2—6]. Авторы объясняют это тем, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является отрыв протона от молекулы амина в комплексе амин-перекись.

Для подтверждения предположения об основности растворителя как фактора, определяющего скорость процесса, следует проследить за изменением константы скорости в зависимости от различных свойств растворителя. В табл. 1 приведены значения константы скорости реакции

ПБ-ТЭА в ряде растворителей, а также его вязкость (η), дипольный момент (μ) и основность*.

Таблица 1

Растворитель	Диоксан	Бензол	Пиридин	Ацетон
$K_{35} \cdot 10, (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,72	0,6	10,7	2,17
$\eta, \text{пз}$	1,26	0,65	0,97	0,33
μ, D	0	0	2,2	2,85
$\Delta\nu_{(\text{CH}_2\text{OD}), \text{см}^{-1}}$	111,0	24,0	213,0	121,0
$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	15,8	20,5	13,3	15,6
$-\Delta S^\ddagger, \text{ккал/моль}$	18,7	5,6	23,3	18,9

Из табл. 1 видно, что, действительно, с ростом основности среды увеличивается скорость (c η и μ константа скорости не коррелирует). Если единственным или, по крайней мере, основным свойством растворителя, ответственным за скорость реакции, является его основность, то должен соблюдаться закон линейности свободных энергий (ЛСЭ) в применении к данным системам, т. е. следует ожидать линейную зависимость в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$. Иначе говоря, ЛСЭ соблюдается, если в сравниваемых реакционных сериях изменяется только одно, тождественное для всех случаев, свойство, связанное с одним и тем же переменным фактором. Если с последним связаны (и реально влияют) несколько переменных свойств, то ЛСЭ соблюдаться не будет. В нашей системе переменным фактором является растворитель, а свойством, изменяющимся в сравниваемых реакционных сериях—его основность.

Результаты по проверке закона ЛСЭ представлены в табл. 1 и на рис. 1. Интересно отметить, что на рис. 1 растворители не только охвачены одной прямой, но и расположились в порядке возрастания их основности. Однако увеличение эффективной скорости реакции с ростом основности растворителя можно объяснить как увеличением скорости иницирования и продолжения цепей, так и замедлением реакции обрыва (реакция ПБ-ТЭА радикально-цепная). В [7, 8] показано, что растворитель участвует непосредственно в акте иницирования, причем чем больше основность растворителя, тем выше скорость генерации радикалов. Заключение это сделано на основании результатов по четырем растворителям: ацетон, пиридин, метилметакрилат (ММА), стирол, принадлежащим к разным классам веществ.

Сочетая результаты по иницированию в мономерных средах со скоростями иницирования в ацетоне и пиридине, вычислив ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для акта иницирования и построив график $\Delta H^\ddagger_{\text{ин}} - \Delta S^\ddagger_{\text{ин}}$, приходим к заключению, что механизм действия растворителей в акте иницирования

* В качестве меры относительной основности веществ взято смещение частоты колебания $\Delta\nu$ водородсодержащей связи в ИК спектрах протонодонорных соединений в присутствии протооакцептора, основность которого подлежат определению.

един (рис. 2). Но количественный анализ кинетических данных сложных реакций принципиально возможен, если имеются данные об изменении констант скоростей элементарных стадий в зависимости от состава среды. Поэтому нами изучено изменение скорости иницирования в бинарной смеси ацетон-пиридин в зависимости от состава.

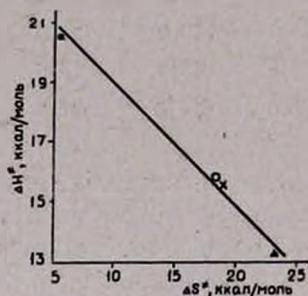


Рис. 1. Закон ЛСЭ в применении к суммарной реакции ПБ—ТЭА в различных растворителях: ● — бензол, ○ — диоксан, × — ацетон, ▲ — пиридин.

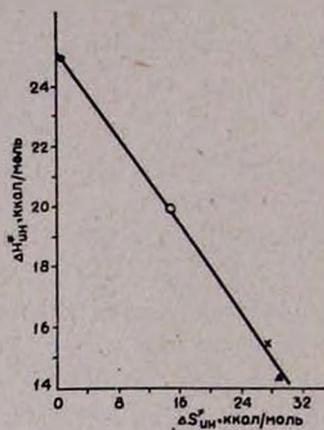


Рис. 2. Закон ЛСЭ в применении к стадии иницирования в различных растворителях: ● — стирол, ○ — метил-метакрилат, × — ацетон, ▲ — пиридин.

Таблица 2

[ПБ] = 0,01 моль/л, [ТЭА] = 0,1 моль/л, $t = 35^\circ$

$N_{\text{пир.}}$	0	0,09	0,19	0,28	0,38	0,48
$K_{\text{ин}} \cdot 10^3$ л/моль·мин	0,45	0,50	0,56	0,61	0,71	0,74
[пир], моль/л	0	1,24	2,48	3,73	4,97	6,21
[ац], моль/л	13,65	12,28	10,92	9,56	8,19	6,82

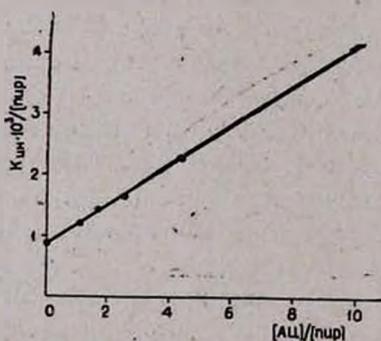


Рис. 3. Порядок по соразвителям в акте иницирования в бинарной смеси ацетон-пиридин.

Из табл. 2 также следует, что с увеличением в смеси доли более основного компонента (пиридина) линейно растет скорость зарождения

пелей. Более того, инициирование в бинарной смеси описывается уравнением

$$K_{ин. см.} = K_{ин. ац.} [ац] + K_{ин. пир} [пир] \quad (1)$$

Порядок по соразработителям в акте инициирования первый (рис. 3).

Соблюдение уравнения (1) говорит, во-первых, об индивидуальном воздействии соразработителей в акте инициирования, во-вторых, о вхождении в состав кинетически активного комплекса одной молекулы растворителя.

ՏԱՐՔԵՐ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ՇԴԹԱՆՆԵՐԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հաստատված է նախկինում արված այն ենթադրությունը, թե բենզոիլ-պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագությունը պայմանավորված է լուծիչի հիմնայնությամբ: Այդ հատկությունը ի հայտ է գալիս հարուցման փուլում՝ մտնելով ամին-պերօքսիդային կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ, լուծիչը նպաստում է վերջինի դեպրոտոնացմանը և ազնւտ ադիկալների ծնմանը:

Ացետոն-պիրիդին երկկոմպոնենտ լուծիչում հարուցման արագության հաստատունը նկարագրվում է

$$K_{i-ը, Բ-ն} = K_{i-ը, ԴԻ} [պիր] + K_{i-ը, Բ-ն} [աց]$$

հավասարումով:

Կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի մեջ մտնում է լուծիչի մեկ մոլեկուլ: Տարբեր լուծիչներում հարուցման փուլի նկատմամբ կիրառելի է ազատ էներգիաների գծայնության օրենքը, որը արտահայտվում է նրանով, որ $\Delta H_{i-ը}^{\ddagger} - \Delta S_{i-ը}^{\ddagger}$ կախումը գծային է:

THE KINETICS OF THE CHAIN INITIATION IN TRIETHANOLAMINE OXIDATION REACTION WITH BENZOYL PEROXIDE IN DIFFERENT SOLVENTS

B. M. SOGOMONIAN and N. M. BEYLERIAN

The early suggestion made on the dependence of the oxidation reaction rate of triethanolamine with bensoyl peroxide upon the solvent basicity has been confirmed. A correlation between the basicity of the solvent and the chain initiation rate has been determined.

The rate constant in acetone-pyridine binary mixtures may be expressed by the equation $K_{in} = K_{in. ac} [ac] + K_{in. pyr} [pyr]$ showing that the solvent participates in the formation of the kinetically active complex.

According to the experimental data the free energy linear law may be applied to the initiation stage in different solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР 34, 201 (1962).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. А. Есяян, ДАН Арм.ССР, 44, 174 (1967).
3. С. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 9, 153 (1958).
4. М. Г. Гсворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 54 (1969).
5. Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 46, 24 (1968).
6. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касалян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 44 (1968).
7. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 541 (1975).
8. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Е. М. Луледжян, Арм. хим. ж., 29, 566 (1976).