

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ
ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
С α -ФЕНИЛЭТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ И ПЕРОКСИДОМ
ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. А. МАРДОЯН, Л. А. ТАВАДЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 12 1984

В температурном интервале 210—263К кинетическим методом ЭПР измерены абсолютные константы скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с пероксидом водорода и с α -фенилэтилгидропероксидом в смеси толуола и бутилового спирта (5 : 1), а также α -фенилэтилгидропероксидом в гептане. Получены соответственно следующие выражения констант скоростей:

$$\lg k_1 [\text{л/моль}\cdot\text{с}] = (4,93 \pm 0,12) - (4,69 \pm 0,13)/\theta$$

$$\lg k_2 [\text{л/моль}\cdot\text{с}] = (4,60 \pm 0,14) - (3,54 \pm 0,15)/\theta$$

$$\lg k_3 [\text{л/моль}\cdot\text{с}] = (5,51 \pm 0,21) - (4,51 \pm 0,24)/\theta$$

где $\theta = 2,303 RT$ ккал/моль.

Рис. 3, библиографические ссылки 12.

Реакции пероксильных радикалов с пероксидными соединениями играют существенную роль при окислении органических соединений [1, 2]. В работе [3] измерены константы скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с некоторыми гидропероксидами. В литературе отсутствуют данные относительно констант скоростей реакций пероксильных радикалов с пероксидом водорода, пероксикислотами, α -фенилэтилгидропероксидом.

Целью настоящей работы является измерение кинетическим методом ЭПР абсолютных констант скоростей реакций третбутилпероксильных радикалов с вышеприведенными пероксидными соединениями.

Экспериментальная часть

В работе использован кинетический ЭПР метод определения абсолютных констант скоростей реакций пероксильных радикалов с различными реагентами в жидкой фазе, который описан в работах [4, 5].

Исследуемые третбутилпероксильные радикалы (RO_2) получены фотолизом раствора третбутилгидропероксида концентраций $2 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. После прекращения генерации радикалов в реакционную систему быстро вводили раствор исследуемого реагента. За кинетикой расщедования пероксильных радикалов в ходе реакции следили с помощью спектрометра ЭПР при выключенной магнитной развертке, установка поля соответствовала максимальной амплитуде сигнала.

В работе использован пероксид водорода с содержанием основного продукта свыше 99%. α -Фенилэтилгидропероксид (ГПФЭ) с содержанием основного продукта 97% (основная примесь—ацетофенон) синтезирован по методике, описанной в работе [6]. Пероксиуксусная кислота получена окислением кислородом ацетальдегида, с дальнейшей очисткой с помощью фракционной перегонки в вакууме от его примеси. Растворители—гептан, толуол и бутиловый спирт, очищены обычными способами [7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые взаимодействия третбутилпероксильных радикалов с пероксидом водорода.

Скорость взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ пропорциональна концентрациям компонентов реакции и хорошо описывается уравнением

$$-d[RO_2]/dt = k_{эфф}[RO_2][R_1OOH],$$

где $R_1 = H$ или $Ph(CH_3)CH$.

Псевдопервый порядок кинетики изменения концентрации радикалов RO_2 (рис. 2) обусловлен избытком H_2O_2 и ГПФЭ.

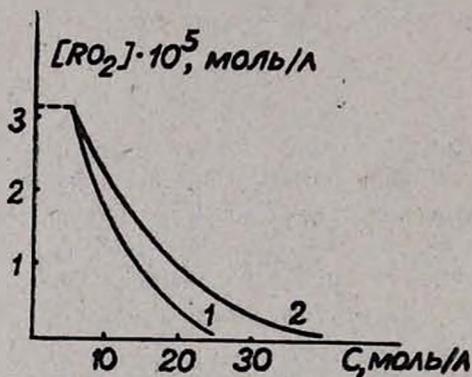
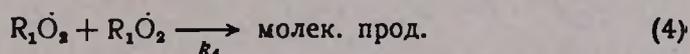
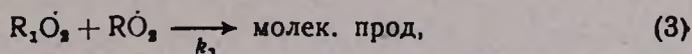
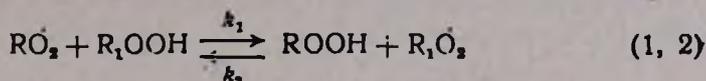


Рис. 1. Кинетические кривые реакции радикалов $(CH_3)_2COO\cdot$ с пероксидом водорода при температуре 241 К: 1 — $[H_2O_2] = 7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 — $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворитель— смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

Следует отметить, что на величину $k_{эфф}$ могла бы влиять самоассоциация используемых пероксидов. Например, для третбутилгидропероксида и кумилгидропероксида, термодинамические параметры самоассоциации которых известны [8, 9], максимально возможная степень ассоциации в условиях нашего эксперимента в отсутствие бутилового спирта в растворе ($[ROOH] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $T = 210K$) составляет около 50 мольных процентов. Что касается ГПФЭ и H_2O_2 , то данные соединения, вероятно, в условиях эксперимента в значительно меньшей степени самоассоциируются, поскольку они скорее всего будут ассоциироваться с бутиловым спиртом, концентрация которого в растворе составляет 3 моль/л. Дополнительным доказательством отсутствия самоассоциации является независимость константы скорости взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ от концентрации пероксидов в интервалах $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л и $3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно.

При взаимодействии радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ возможны следующие реакции:



Реакция радикалов RO_2 с α -водородом ГПФЭ не учитывается, поскольку скорость данной реакции значительно меньше скорости реакции радикалов с водородом гидроксильной группы гидропероксида [2, 3].

Согласно вышеприведенной схеме реакции, скорость расходования радикалов RO_2 определяется выражением:

$$-d[\text{RO}_2]/dt = k_1[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}] \times \left\{ 1 + \frac{k_3^2[\text{RO}_2]^2 - k_2^2[\text{ROOH}]^2}{4k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]} \left[\left(1 + \frac{8k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3[\text{RO}_2] + k_2[\text{ROOH}])^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad (\text{II})$$

В условиях проводимого эксперимента выполняются неравенства:

$$\frac{8k_1k_4[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}]}{(k_3[\text{RO}_2] + k_2[\text{ROOH}])^2} \ll 1 \quad \frac{k_3[\text{ROOH}]}{k_2[\text{RO}_2]} \ll 1 \quad (\text{III})$$

В этом случае скорость расходования радикалов RO_2 описывается уравнением второго порядка, хорошо согласующимся с экспериментальными результатами.

$$-d[\text{RO}_2]/dt = 2k_1[\text{RO}_2][\text{R}_1\text{OOH}] \quad (\text{IV})$$

Выполнимость условия (III) проверяли при следующих значениях констант скоростей реакций и концентраций реагентов: $k_1 \simeq k_2 = 20$ и $5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_3 = 2 \cdot 10^7$ и $6,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $k_4 = 2 \cdot 10^7$ и $6,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [10], $[\text{R}_1\text{OOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, соответственно для ГПФЭ и H_2O_2 , $[\text{ROOH}] < 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{RO}_2] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Величина k_3 оценена в предположении, что константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов различного строения друг с другом близка к величине константы скоростей реакций между собой наиболее активных из них пероксильных радикалов [10], а для k_1 и k_2 использованы значения, полученные в настоящей работе.

По уравнению (IV), используя линейные анаморфозы кинетических кривых реакции первого порядка (рис. 2) в интервале температур $210\text{K} < T < 263\text{K}$, определены значения констант скорости взаимодействия радикалов RO_2 с H_2O_2 и ГПФЭ. Для реакции с участием H_2O_2 учтен статистический фактор, обусловленный наличием двух равноценных OH групп в молекуле H_2O_2 .

Из зависимости $\lg k_1$ от обратных значений абсолютной температуры (рис. 3) получены аррениусовские уравнения константы скорости реакции радикалов RO_2 с H_2O_2 в смеси толуола и бутилового спирта (5:1):

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,98 \pm 0,12) - (4,69 \pm 0,13)/\theta$$

Для реакции радикалов RO_2 с ГПФЭ в смеси толуола и бутилового спирта (5:1):

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (4,60 \pm 0,14) - (3,54 \pm 0,15)/\theta$$

Для реакции радикалов RO_2 с ГПФЭ в гептане:

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = (5,51 \pm 0,21) - (4,51 \pm 0,24)/\theta,$$

где $\theta = 2,303 RT$ ккал/моль.

Реакционная способность ОН группы в H_2O_2 к радикалам RO_2 в 4 раза меньше, чем в ГПФЭ.

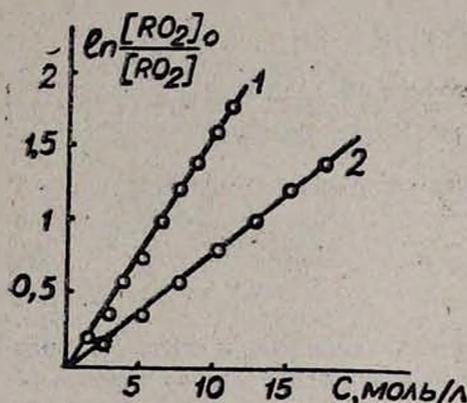


Рис. 2. Линейные анаморфозы кинетических кривых первого порядка реакции радикалов $(CH_3)_3COO$ с α -фенилэтилгидропероксидом (1) $[ГПФЭ] = 3,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л, с пероксидом водорода (2) $[H_2O_2] = 3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

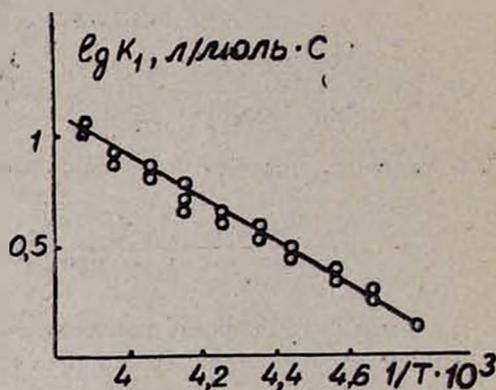


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции радикалов $(CH_3)_3COO$ с пероксидом водорода от обратных значений абсолютных температур. Растворитель — смесь толуола и бутилового спирта (5:1).

В данной работе оценен верхний предел константы скорости реакции радикалов RO_2 с пероксиуксусной кислотой при $T = 242K$ ($k < 0,25$ л/моль·с), который соответственно в 20 и 80 раз меньше значений констант скорости аналогичных реакций с участием H_2O_2 и ГПФЭ.

Следует отметить, что H_2O_2 и ГПФЭ обладают значительно большей реакционной способностью по отношению к радикалам, чем углеводороды, имеющие равное или даже меньшее значение энергии разрываемой в процессе реакции C—H связи. Так, при введении в реакционную систему значительных количеств толуола и этилбензола (около 10^3 раз больше, чем H_2O_2 и ГПФЭ в аналогичных экспериментах) практически не удавалось заметить реакцию с радикалами RO_2 , несмотря на то, что энергия разрываемой ОН связи в H_2O_2 и ГПФЭ составляет

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майлз, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
2. Е. Т. Денисов, И. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1976.
3. J. H. B. Chentler, J. A. Howard, Can. J. Chem., 53, 623 (1975).
4. Л. А. Тавадян, В. А. Мардоян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 259, 1143 (1981).
5. В. А. Мардоян, Л. А. Тавадян, А. Б. Налбандян, Хим. физика, 4, 875 (1985).
6. L. Sâmgel, J. Kende, A. Nemeth, D. Gal, Magy. Kem. Folyirat, 77, 571 (1971).
7. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976.
8. С. Walling, L. Heaton, J. Am. Chem. Soc., 87, 48 (1965).
9. Н. М. Эмануэль, Д. Гал, Окисление этилбензола, Изд. «Наука», М., 1984.
10. J. A. Howard, Adv. Free radical Chem., London, 4, 65 (1971).
11. S. Koreek, J. H. B. Chentner, J. A. Howard, K. U. Ingold, Can. J. Chem., 50, 2283 (1972).
12. G. A. Russel, Free Radical, 1, 275 (1973).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 478—482 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.266.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ХОДА РЕАКЦИЙ ПРИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИИ В СИСТЕМЕ As—Se—S—Sb МЕТОДОМ ДТА

В. Г. ДЖАВАДЯН, Р. Т. АВЕТИСЯН, К. А. КОСТАНЫАН,
Н. А. ИСРАЕЛЯН и Л. Г. УНАНЯН

Поступило 8 VIII 1984

Приведены результаты дериватографического анализа процесса стеклообразования для ряда составов системы As—Se—S—Sb с различным соотношением исходных компонентов. На основе анализа дериватограмм выявлено, что в процессе стеклообразования в системе As—Se—S—Sb идет преимущественное экзотермическое связывание атомов серы с атомами сурьмы и мышьяка.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Известно, что большинство халькогенидных стекол синтезируются, как правило, непосредственно из элементарных веществ одинаковой степени чистоты их нагреванием в откачанных запаянных кварцевых ампулах [1]. При этом важную роль играет выбор температурно-временного режима синтеза халькогенидных стекол, обеспечивающего стабильность физико-химических свойств синтезированных образцов стекол. Существенное влияние на разброс свойств конечного продукта оказывает степень завершенности синтеза, что особенно заметно при варке многокомпонентных стекол, сопровождающейся сложным наложением химических реакций.

В связи со сказанным представилось целесообразным на основе термохимических данных энергии единичных связей проследить за химическими процессами при стеклообразовании в системе As—Se—