

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА  
ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1985

Исследована реакция окисления диэтиламина пероксидом бензоила в диметилформамиде в аэробных и анаэробных средах в интервале температур 0—45°.

Показано, что макрокинетический закон скорости в среде диметилформамида меняется и не обусловлен ни радикально-цепным механизмом реакции, ни автокатализом конечными стабильными продуктами реакции. Предполагается, что переменный и дробный порядок по компонентам обусловлен образованием аддукта пероксида бензоила с диметилформамидом и его реакциями.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Из литературных данных известно, что окисление диэтиламина (ДЭА) пероксидом бензоила (ПБ) в эфире, бензоле, диоксане, пиридине [1], в ряде бинарных смесей [2] описывается уравнением второго порядка:

$$dx/dt = k ([\text{ПБ}] - x) ([\text{ДЭА}] - ax) \quad (1)$$

Один из конечных продуктов реакции—бензойная кислота (БК)—ингибирует реакцию. Известно также, что ПБ и ДЭА образуют полярный комплекс, который в указанных растворителях разлагается на продукты реакции преимущественно без образования свободных радикалов. В пользу полярной природы активированного комплекса говорит тот факт, что при замене неполярного растворителя (гексан, бензол) более полярным (пиридин) энтропия активации реакции становится более отрицательной величиной [2].

В литературе имеются кинетические исследования окисления триэтианоламина (ТЭоЛА) и диэтилэтианоламина (ДЭЭоЛА) пероксидом бензоила в диметилформамиде (ДМФА). Выявлено, что: а) реакция окисления ТЭоЛА ПБ в ДМФА в отличие от вышеуказанных растворителей не имеет радикально-цепного характера [3]; б) окисление ДЭЭоЛА, не имеющее четко выраженного радикально-цепного характера, протекает по механизму, аналогичному в растворителях, использованных в [4].

Поскольку ДМФА, в отличие от вышеуказанного ряда растворителей,—типичный диполярный апротонный растворитель и т. к. механизм окисления ТЭоЛА изменяется в среде ДМФА, было интересно выявить влияние ДМФА на реакцию ДЭА-ПБ.

Ниже приводятся результаты исследования влияния изменения концентраций реагентов и температуры, бензойной кислоты на скорость и характер взаимодействия ПБ с ДЭА в ДМФА в аэробных условиях.

Исследования проводились в интервале температур от 0,5 до 40°. За скоростью реакции следили иодометрическим определением расхода ПБ во времени.

Оказалось, что скоростью термического распада ПБ ( $k_{эф} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$  при 20°) по сравнению со скоростью его распада в присутствии амины можно пренебречь:

$$W_{\text{общ}} = W_{[\text{ДЭА}]_{+0}} + W_{[\text{ДЭА}]_{-0}} \approx W_{[\text{ДЭА}]_{-0}} \quad (2)$$

1. Влияние изменения концентраций реагирующих веществ. Для вывода макрокинетического закона скорости реакции изучено влияние на нее изменения концентраций ДЭА и ПБ при 20° (табл. 1, 2). Экспериментальные данные показывают, что на один моль амины расходуется один моль ПБ ( $\alpha=1$ ), кислород не влияет на общую скорость расходования ПБ (рис 1). Макрокинетический закон скорости реакции меняется в зависимости от отношения концентраций амины и ПБ. При отношении  $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 < 5$  порядок по пероксиду первый, а при его больших значениях порядок равен 3/2 (табл. 1, рис. 2). В последнем случае зависимость  $1/\sqrt{[\text{ПБ}] - x} - t$  прямолинейная и тангенс угла наклона пропорционален первой степени концентрации амины. Зависимость  $W - [\text{ДЭА}]$  для разных исходных концентраций ПБ также прямолинейная (табл. 1). Следовательно, при  $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \leq 5$

$$W = k_1 [\text{ДЭА}] [\text{ПБ}] \quad (3)$$

и  $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \geq 5$

$$W = k_2 [\text{ДЭА}] [\text{ПБ}]^{3/2}, \quad (4)$$

откуда  $k_1 = 1,6 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}^{-1}$  и  $k_2 = 15 (\text{моль/л})^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Это подтверждается при изучении скорости реакции при различных концентрациях  $[\text{ДЭА}]_0 = [\text{ПБ}]_0$  (рис. 1). Сравнение начальных скоростей показало, что уравнение (3) соблюдается ( $k = k_1 = 1,1 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}^{-1}$ ).

Таблица 1  
Зависимость начальной скорости реакции  
ДЭА—ПБ от  $[\text{ПБ}]_0$  при 20° на воздухе  
и в инертной среде

$[\text{ПБ}]_0 \cdot 10^3,$ моль/л	$(W \pm 0,5) \cdot 10^3, \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	
	$[\text{ДЭА}]_0 = 1 \cdot 10^{-2},$ моль/л	$[\text{ДЭА}]_0 = 11 \cdot 10^{-2},$ моль/л
2	2,9	—
4	7,5	—
5	7,5	56
7,5	9,5	—
10	10,5	150
15	14,5	290
20	—	450

Следовательно, с изменением отношения концентраций амины и пероксида меняется макрокинетический закон скорости, т. е. механизм

реакции. Для установления механизма реакции изучено влияние ингибитора—иминоксильного стабильного радикала ( $RNO\cdot$ ) на ее скорость. Как видно из рис. 1,  $RNO\cdot$  (как и кислород) не влияет на скорость процесса, т. е. реакция ДЭА-ПБ в ДМФА нецепная.

Таблица 2  
Зависимость начальной скорости реакции  
ДЭА—ПБ от  $[ДЭА]_0$  при  $20^\circ$  на воздухе  
и в инертной среде

$[ДЭА]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$(W \pm 0.5) \cdot 10^5$ , моль/л·мин	
	$[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ , моль/л
0,25	1,8	—
0,35	2,8	—
0,5	3,0	—
1,0	5,8	25
1,5	11,0	—
2,0	20,0	—
3,0	—	45
4,0	25,0	—
5,0	—	70
6,0	40,0	—
8,0	76,0	100
10,0	95,0	—
13,0	—	215
19,0	—	330
20,0	180,0	430

Для установления радикального механизма реакция изучалась методами хемилюминесценции (ХЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования проводились при  $20-40^\circ$ ,  $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $[ДЭА]_0 = (0-7,5)$  моль/л. Экспериментальные данные показали, что ни изменение концентрации амина в широком концентрационном интервале, ни барботаж кислородом и аргоном не приводят к изменению интенсивности сигнала ЭПР предварительно внесенного в систему  $RNO\cdot$  и свечения, которое наблюдается при  $[ДЭА]_0 = 0$ .

Литературные данные, относящиеся к системам амин—пероксид [5, 6], указывают на образование и последующее окисление енамина, именно этот процесс сопровождается свечением в видимой области. Из полученных методами ХЛ и ЭПР данных можно заключить, что в этом случае если даже образуется енамин, то его дальнейшее окисление не происходит радикальным путем. Следовательно, дробный порядок по перекиси не обусловлен радикально-цепным механизмом реакции.

Известно, что образование активированного комплекса той или иной структуры между ПБ и амином зависит от полярности среды [7, 8]. Из экспериментальных данных следует, что в ДМФА полярный амин-ПБ комплекс разлагается без образования радикалов.

Таким образом, при  $[ДЭА]_0/[ПБ]_0 \leq 5$  механизм реакции аналогичен механизму в ранее исследованных растворителях, а при  $[ДЭА]_0/[ПБ]_0 \geq 5$  отличен от него.

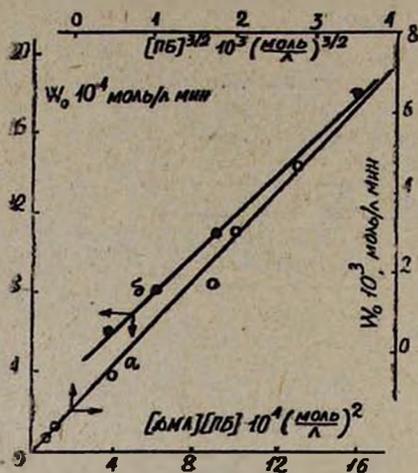


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции ДЭА—ПБ: *a* — от произведения исходных концентраций реагентов при равных их концентрациях, *b* — от концентрации  $[ПБ]^{3/2}$  при  $[ДЭА]/[ПБ] > 5$ ,  $t = 20^\circ$ .

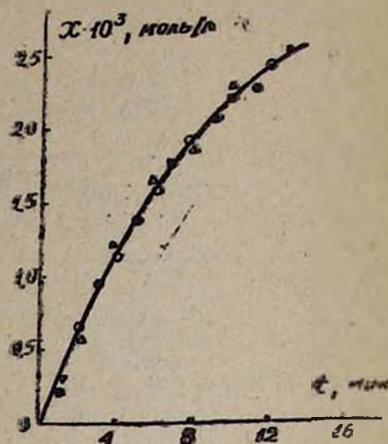


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ПБ при  $20^\circ$  и  $[ПБ] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[ДЭА] = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л в присутствии ( $\Delta$ ) и в отсутствие  $RNO \cdot$  на воздухе ( $\bullet$ ) и в инертной среде ( $\circ$ ).

2. Влияние бензойной кислоты. Вышеописанное изменение механизма реакции нельзя объяснить и автокатализом конечными стабильными продуктами, что характерно для некоторых реакций амин-ПБ [9, 10]. При наличии автокатализа кинетическая кривая должна была бы иметь *s*-образную форму, чего не наблюдается. БК как один из стабильных продуктов реакции не ускоряет процесс.

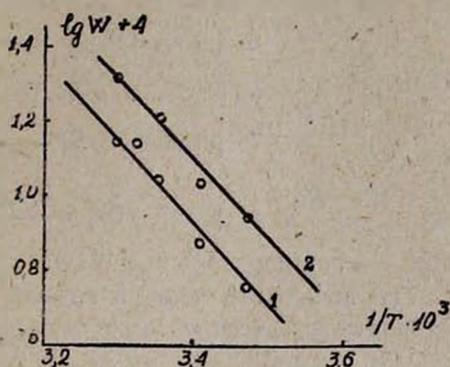
Таблица 3  
Зависимость начальной скорости реакции ДЭА—ПБ от  $[БК]_0$  при  $20^\circ$  и  $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в ДМФА

$[БК] \cdot 10^3$ , моль/л	$(W \pm 0,05) \cdot 10^4$ , моль/л·мин	
	$[ДЭА]_0 = 0,1$ , моль/л	$[ДЭА]_0 = 0,06$ , моль/л
0	9,0	3,3
0,2	8,9	3,2
0,5	—	3,2
1,0	8,0	3,3
1,5	8,5	—
10,0	8,8	3,2
15,0	8,5	—
20,0	8,5	2,6
40,0	8,5	1,0
60,0	8,8	0,5

Исследования проводились при двух разных соотношениях амина и ПБ ( $[ДЭА]_0/[ПБ]_0=20$  и  $12$ ) (табл. 3), причем в обоих случаях амин взят в избытке.

В первом случае влияния БК в интервале концентраций  $0-6 \cdot 10^{-2}$  моль/л на  $W$  реакции не наблюдается. Во втором случае замедляющее влияние кислоты проявлялось при  $[БК] > 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, надо отметить, что в обоих случаях зависимость  $1/\sqrt{[ПБ]-x}-t$  независимо от концентрации БК прямолинейная. Все это говорит о том, что механизм реакции в присутствии БК не меняется, автокатализа нет и только при соизмеримых концентрациях амина и БК проявляется отрицательное влияние кислоты. Таким образом, изменение в механизме реакции в ДМФА не обусловлено влиянием кислоты.

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры при  $[ПБ]_0=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л: 1— $[ДЭА]_0=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л (в аэробной и инертной среде), 2— $[ДЭА]_0=6 \cdot 10^{-2}$  моль/л (в инертной среде).

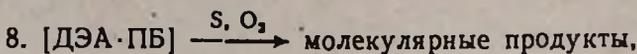
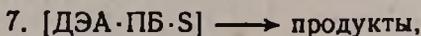
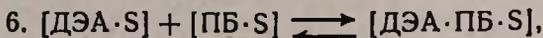
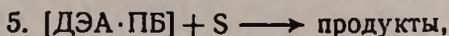
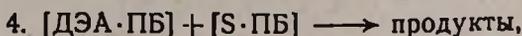
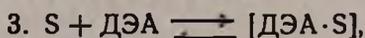
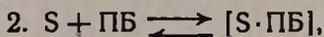


**3. Влияние температуры.** Влияние температуры изучено при двух соотношениях ДЭА и ПБ [4, 12] (рис. 3) в температурном интервале  $0,5-40^\circ$  в аэробных и анаэробных условиях. Сравнение экспериментальных данных показывает, что выше  $20^\circ$  в обоих случаях начальные скорости в аэробных и анаэробных условиях совпадают. С понижением температуры в аэробных условиях скорость реакции значительно больше, причем с понижением температуры эта разница увеличивается. Зависимость  $1/\sqrt{[ПБ]-x}-t$  при всех температурах и отношениях концентраций амина и ПБ прямолинейная. Следовательно, кислород не меняет механизма реакции, только увеличивает ее скорость. Это предположение подтверждается литературными данными о том, что кислород вызывает существенное изменение в электронных спектрах органических соединений [11, 12]. Замеченное нами явление нуждается в дополнительных исследованиях, но можно предположить, что кислород с ДМФА и ДЭА образует некоторый аддукт, который каталитически влияет на реакцию. С увеличением температуры устойчивость этого аддукта уменьшается и разница в скоростях исчезает. Возможно, именно это является причиной того, что на воздухе аррениусовская зависимость не сохраняется. Чтобы исключить это влияние, были сравнены данные выше  $20^\circ$ .

Сравнивая значения энергии активации с величинами, полученными в других растворителях [2], видим, что в ДМФА значения энергии активации уменьшаются. Следовательно, в ДМФА облегчается разложение активированного комплекса.

Переменный и дробный порядок по компонентам, по нашему мнению, обусловлен взаимодействием ПБ и ДМФА с образованием аддукта, реакционность и состав которого зависят от соотношения концентраций.

Взаимодействие между ПБ и ДМФА экспериментально подтверждается тем, что продукты этого взаимодействия способствуют разложению амин-пероксидного комплекса [3].



где S — растворитель (ДМФА).

Не исключено также взаимодействие промежуточных веществ и ПБ, приводящее к осложнению реакции.

**ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ԴԻԵԹԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՍԻԴՈՒՄ**

**Է. Բ. ՍԱՐՈՒԿԻԱՆՅԱՆ և Ջ. Մ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ**

Ուսումնասիրված է դիէթիլամինի օքսիդացումը բենզոլիլի պերօքսիդով դիմեթիլֆորմամիդում թթվածնի ներկայությամբ և բացակայությամբ 0—45° միջակայքում: Ցույց է տրված, որ դիմեթիլֆորմամիդում արագության մակրոկինետիկական օրենքը փոխվում է:

Բաղադրիչների կոտորակային և փոփոխական կարգը պայմանավորված չէ ոչ ուսակցիայի ուղղակային շղթայական բնույթով, ոչ կայուն վերջանյութերի ավտոկատալիզով: Ենթադրվում է, որ այն պայմանավորված է բենզոլիլի պերօքսիդի և դիմեթիլֆորմամիդի փոխազդեցությունից առաջացած ադդուկտի առկայությամբ:

**A STUDY OF THE KINETICS OF DIETHYLAMINE OXIDATION WITH BENZOYL PEROXIDE IN DIMETHYLFORMAMIDE**

**E. R. SAROUKHANIAN and J. M. NALBANDIAN**

The oxidation of diethylamine with benzoyl peroxide in dimethylformamide in the presence and absence of oxygen within a temperature range of 0 to 45°C has been studied.

It has been shown that the microkinetic law of the rate changes and the fractional and altering order of the components is conditioned neither by the nature of the radical chain reaction nor by the autocatalysis of the stable reaction products.

It is assumed to be conditioned by the presence of the adduct formed by the interaction between benzoyl peroxide and dimethylformamide.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Изв. АН Арм. ССР, 1964, т. 17, с. 21.
2. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Кин. и кат., 1974, т. 15, вып. 4, с. 862.
3. Согомонян Б. М. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977, с. 15.
4. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 3, с. 88.
5. Акопян С. А. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1972, с. 16.
6. Грагеров И. П., Скрунц Л. К., Геллер Б. А. — Усп. хим., 1982, т. 11, вып. 1, с. 119—152.
7. Уманский Ю. И. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа, 1968, с. 7.
8. Kachino S., Mygino G., Hasegawa Sh. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, p. 2004.
9. Карапетян Ф. А. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим., наук. Ереван, ЕГУ, 1982, с. 5.
10. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 3, с. 57.
11. Михалко В. К., Жидомиров Г. М., Лебедев О. Л. — ЖСХ, 1984, т. 25, с. 3.
12. Бучаченко А. Л. — Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М., Наука, 1984, с. 124—148.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 77—81 (1986 г.)*

УДК. 541.124

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДИМЕТИЛФОРМАМИД-БЕНЗОЛ

Э. Р. САРУХАНЫАН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1985

Изучена кинетика окисления диэтиламина пероксидом бензоила в бинарной смеси диметилформамид (ДМФА)-бензол. Показано, что зависимость начальной скорости реакции от концентрации ДМФА немонотонная. Для выбранных температур и концентраций ДМФА скорость реакции описывается одинаковым макрокинетическим законом.

Показано также, что пренебречь влиянием бензола на механизм реакции нельзя.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Известно, что изучение кинетики реакции в бинарных растворителях дает дополнительную информацию о влиянии растворителей на механизм жидкофазных реакций. Этот метод использован нами для изучения влияния ДМФА на кинетику реакции диэтиламин (ДЭА)—пероксид бензоила (ПБ) в бензоле.