

О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и А. С. Саркисян

### Кинетика реакций перекисей с аминами

#### I. Кинетика взаимодействия перекиси бензоила с диэтиламином в растворе диэтилового эфира

(Представлено Г. Х. Бунятяном 24 III 1952)

Различные вещества, входящие в состав комбинированных инициаторов полимеризации, существенно изменяют эффективность перекисного инициатора. Эти изменения, как предполагают С. С. Медведев, О. М. Корицкая и Е. Алексеева (<sup>1</sup>), вызываются в основном: а) различной скоростью и различной эффективностью распада перекисного соединения в присутствии других компонентов инициаторов и б) влиянием продуктов распада веществ, входящих в состав комбинированных инициаторов на обрыв цепи, вследствие чего при кинетическом описании полимеризации необходимо помимо актов рекомбинации учитывать также другие виды обрыва растущих цепей.

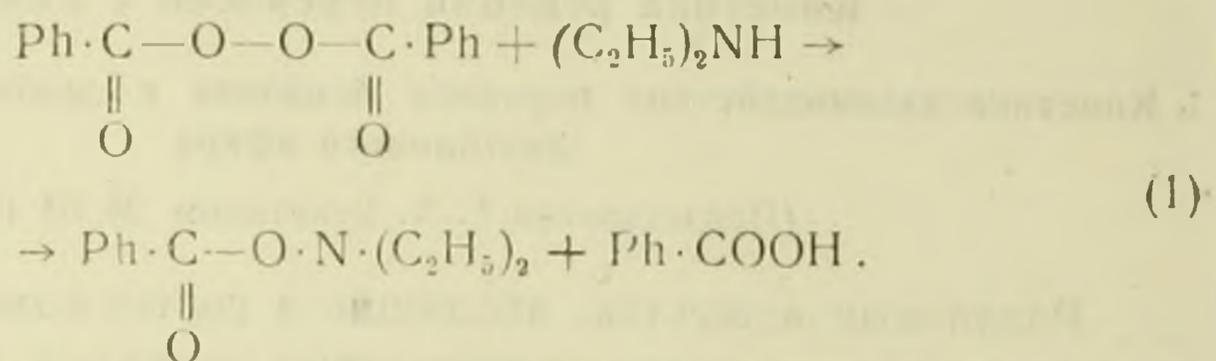
Поэтому возникает необходимость детального исследования кинетики и механизма взаимодействия перекисей с различными веществами, входящими в состав комбинированных инициаторов, в первую очередь с аминами.

Опубликованные П. Д. Бартлетом и К. Назаки (<sup>2</sup>) работы по исследованию кинетики распада перекиси бензоила в различных растворителях, в том числе некоторых аминах, выполнены в жестких условиях, когда несколько эффектов накладывается друг на друга, и потому приводят к формальным выводам. С точки зрения сформулированной выше задачи важно выявление индивидуальных различий в кинетике и механизме взаимодействия перекисей со своими партнерами.

Такую именно цель преследовали С. П. Гамбарян и его сотрудники—А. Т. Бабаян, Л. З. Казарян, С. Сапонджян и один из нас в своих исследованиях механизма и отчасти кинетики взаимодействия перекисей с аминами (<sup>3, 4, 5, 6, 7, 8, 9</sup>).

В настоящем сообщении мы приводим данные наших исследований кинетики реакции диэтиламина с перекисью бензоила в растворе диэтилового эфира при температурах 10, 15 и 20°C. Приме-

няли тщательно очищенные, высушенные и проверенные на чистоту препараты. Реакцию проводили в колбочке с двумя отделениями для смешения эфирных растворов амина и перекиси, не вынимая колбу из термостата. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . За ходом реакции во времени следили нейтрализацией оставшегося в отобранной пробе амина избытком  $0,1 N$  раствора соляной кислоты и титрованием избытка последней раствором едкой щелочи. Отдельными опытами установили, что при выбранных нами температурах перекись бензоила в растворе эфира по крайней мере в течение трех дней не разлагается. Было установлено также, что расход перекиси бензоила эквивалентен вошедшему в реакцию амину в соответствии со схемой С. П. Гамбаряна:



Глубину реакции доводили до  $60\%$  взятой перекиси. Последнюю пробу для анализа отбирали спустя 3—4 дня.

Полученные данные удовлетворяют скорости бимолекулярных реакций в соответствии со схемой (1). Константу скорости мы рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t \cdot A_\infty} \cdot \lg \frac{A_t (A_0 - A_\infty)}{A_0 (A_t - A_\infty)},$$

где  $A_0$ ,  $A_t$  и  $A_\infty$  число молей амина в литре раствора вначале, по прошествии времени  $t$  и после завершения реакции, соответственно.

В нижеследующих таблицах приводим данные наших измерений:

Таблица 1

Скорость реакции диэтиламина с перекисью бензоила  
в растворе диэтилового эфира при  $19,8^\circ\text{C}$

Время $t$ в мин.	$A_t$ в моль/л	$K \times 10^2$ в л/моль мин.
0	$0,0506 = A_0$	—
61,2	0,0470	5,45
120,0	0,0433	6,40
180,5	0,0415	5,70
240,5	0,0388	6,10
303,0	0,0378	5,70
364,6	0,0365	5,55
2 дня	0,0262	—
3 дня	$0,0262 = A_\infty$	—
Среднее		5,8

Таблица 2

Скорость реакции диэтиламина с перекисью бензсила  
в растворе диэтилового эфира при 14,0°C

Время $t$ в мин.	$A_t$ в моль/л	$K \times 10^2$ в л/моль мин.
0	0,0491 = $A_0$	—
62,7	0,0466	3,80
137,0	0,0434	4,46
234,5	0,0393	4,42
358,5	0,0374	4,62
428,5	0,0353	5,16
3 дня	0,0259 = $A_\infty$	—
4 дня	0,0259	—
Среднее		4,50

Таблица 3

Скорость взаимодействия диэтиламина с перекисью бен-  
зоила в растворах диэтилового эфира при 10°C

Время $t$ в мин.	$A_t$ в моль/л	$K \times 10^2$ в л/моль мин.
0	0,0473 = $A_0$	—
75,2	0,0452	4,1
152,7	0,0444	2,7
253,3	0,0415	3,4
337,0	0,0403	3,1
428,0	0,0385	3,3
519,0	0,0376	3,1
3 дня	0,0268	—
4 дня	0,0268 = $A_\infty$	—
Среднее		3,3

Учитывая трудности отбора проб из эфирного раствора и анализа амина, надо признать постоянство констант реакции второго порядка вполне удовлетворительным.

В таблице 4 приводим сводку основных кинетических данных рассматриваемой реакции.

Как видно из таблицы 4, несмотря на сравнительно низкую энергию активации, рассматриваемая реакция принадлежит к типу медленных бимолекулярных реакций благодаря тому, что предэкспоненциальный множитель примерно на семь порядков ниже, чем обычные значения для нормальных бимолекулярных реакций, т. е. фактор вероятности— $P$  в этом случае равен  $6 \cdot 10^{-7}$ . Константа скорости

$$K = 6 \cdot 10^4 e^{-\frac{10400}{RT}} \text{ л/моль сек.}$$

Таблица 4

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции диэтиламина с перекисью бензоила в эфирном растворе

Температура °С	$1/T \times 10^3$	Константа скорости в л./моль сек. $K \times 10^4$	Энергия активации $E$ в ккал.	Предэкспонен. множитель в моль сек. $\times 10^4$
19,8	3,426	9,7	—	6,0
14,9	3,473	7,5	10,7	5,9
10,0	3,534	5,5	10,1	5,9
Среднее			10,4	

**Выводы.** 1. Изучена скорость взаимодействия диэтиламина с перекисью бензоила в растворе диэтилового эфира при температурах 10, 15 и 20°С.

2. Установлено, что по крайней мере до 20°С реакция следует бимолекулярному закону.

3. Найдена сравнительно низкая энергия активации в 10,4 ккал.

4. Несмотря на низкую энергию активации реакция принадлежит к типу медленных бимолекулярных с фактором вероятности равным  $6 \cdot 10^{-7}$ .

Ереванский Государственный университет  
им. В. М. Молотова

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ, Ե. Ն. ՍԹԱՆԱՍՅԱՆ ԵՎ Հ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

### Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան

1. Բենզոյլպերօքսիդի և դիէթիլամինի սեակցիայի կինետիկան դիէթիլէթերի լուծույթում:

1. Ուսումնասիրված է դիէթիլամինի ու բենզոյլպերօքսիդի սեակցիայի արագությունը էթերային լուծույթում երեք տարբեր ջերմաստիճաններում (10, 15 և 20°):

2. Հաստատված է, որ մինչև 20 աստճ. սեակցիան բնթանում է բիմոլեկուլար արենքով:

3. Հայտնաբերված է ախտիվացման համեմատաբար ցածր էներգիա՝ 10,4 կկալ:

4. Չնայած ախտիվացման ցածր էներգիայի ուսումնասիրված սեակցիան կարելի է դասել դանդաղ սեակցիաների շարքը: քանի որ հազանազանության ֆակտորի արժեքը հազանաբ է  $60 \cdot 10^{-7}$ :

### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> С. С. Медведев, О. М. Корицкая, и Е. Алексеева, Ж. Ф. Х., 17, 391, 1943.  
<sup>2</sup> П. Д. Бартлет и К. Назаки, I. Am ch. Soc. 68, 16,86, 1946. 69, 2299, 1947. <sup>3</sup> С. П. Гамбарян, Вег. 42, 4003, 1909. <sup>4</sup> С. П. Гамбарян, Изв. Гос. университета ССР Армении, № 1, 170, 1925. Вег. 55, 1755, 1925. <sup>5</sup> С. Гамбарян и О. Чалтыкян, Вег. 60, 390, 1927.  
<sup>6</sup> С. Гамбарян, О. Чалтыкян и А. Бабаян, Изв. Ин-та Наук ССР Армении, 265, 1931. <sup>7</sup> С. Гамбарян, И. Л. Казарян, Ж. О. Х. 3, 222, 1933. <sup>8</sup> О. Чалтыкян, Изв. Гос. университета ССР Армении, № 5, 253, 1933. <sup>8</sup> С. Сапонджян, Кандидатская диссертация, Хим. ин-т АН Арм. ССР, Ереван, 1947.