

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакции перекиси бензоила с триэтаноломином

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыном 9/III 1962)

Исследование кинетики реакции перекиси бензоила (ПБ) с триэтаноломином (ТЭА) интересно, во-первых, потому, что в литературе вообще отсутствуют данные относительно кинетики окисления интересного класса веществ—аминоспиртов перекисью бензоила в неводных средах. Во-вторых, системы ПБ-аминоспирты (в особенности система ПБ-ТЭА) проявили себя эффективными инициаторами полимеризации винилацетата в метанольном растворе, как это было установлено в нашей лаборатории.

В настоящей статье приводятся результаты исследования влияния концентрации реагентов, природы растворителя и температуры на скорость взаимодействия перекиси бензоила с триэтаноломином.

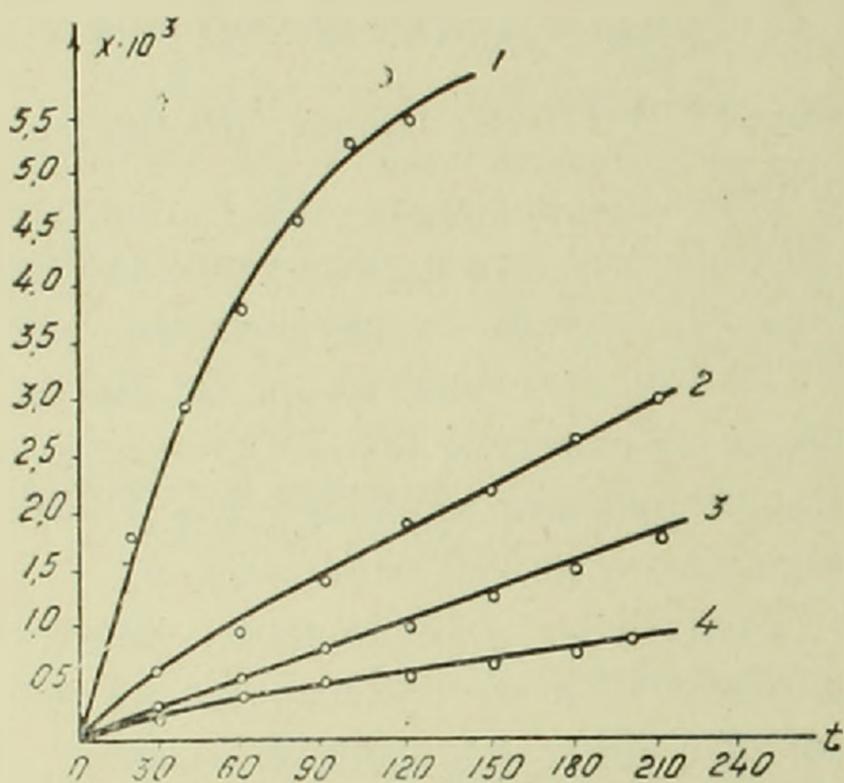
Перекись бензоила очищалась растворением в хлороформе и осаждением трехкратным объемом холодного метанола. Чистота полученного и примененного препарата 99,5%. ТЭА очищали двукратной перегонкой под остаточным давлением в 3—4 мм Hg. Чистота проверена по показателю преломления и по ацидиметрическому анализу амина. Чистота примененного нами ТЭА была равна 99%. Растворители очищались согласно прописям (1).

Скорость реакции определялась при постоянной температуре ($\pm 0,05^\circ\text{C}$) по убыли перекиси бензоила в отобранных пробах. ПБ определяли по методу Касса (2), несколько видоизмененному нами. Так как в некоторых органических растворителях, например в ацетоне, крахмал в присутствии иода не окрашивается специфически синим цветом, то мы ввели следующие видоизменения в ход иодометрического анализа. 5 мл пробы приливали к 15 мл ледяной уксусной кислоты (этим и останавливали реакцию ПБ—ТЭА в пробе). Затем добавляли 1 мл свежеприготовленного водного 50%-ного раствора иодистого калия, после чего колбу оставляли на 30 минут в темном месте. Содержание колбы разбавляли 30 мл дистиллированной воды и перед титрованием раствором тиосульфата натрия добавляли 20 мл бензола. Нами установлено, что в присутствии бензола возможно применение крахмала, по-видимому, благодаря экстрагированию ацетона из водной фазы.

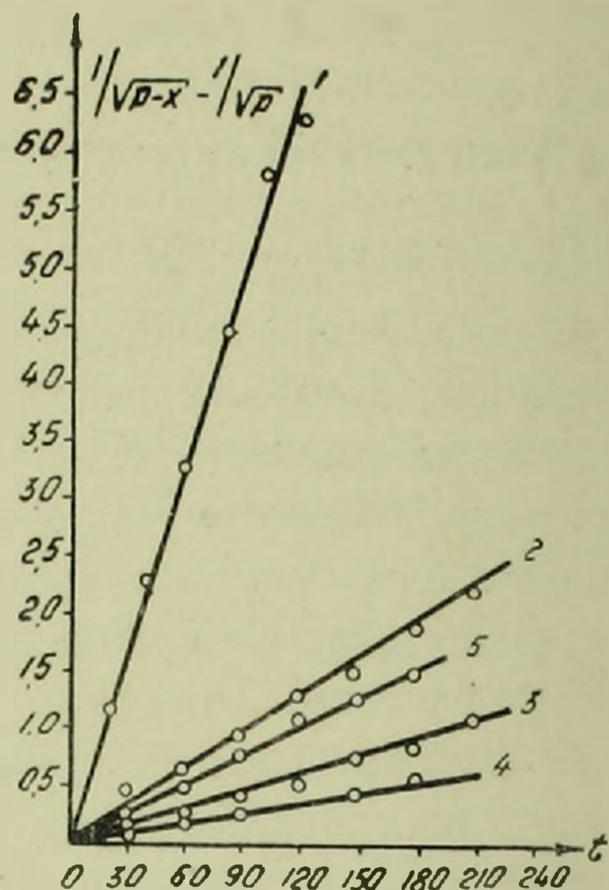
В первой серии опытов скорость реакции ПБ—ТЭА определялась в пяти растворителях—бензоле, винилацетате, диоксане, ацетоне и пиридине

при 35°C и при исходных концентрациях реагентов-перекиси (P) = 0,01 моль/л, амина — (A) = 0,1 моль/л (то есть с десятикратным избытком последнего по сравнению с концентрацией перекиси). Поэтому в уравнении скорости реакции $(A - x) \cong (A) = \text{Const}$.

Кинетические кривые этой серии опытов приведены на фиг. 1 в координатах: количество прореагировавшей перекиси (x) в молях/л, время (t) в минутах. Из этого графика видно, что природа растворителя сильно влияет на скорость реакции ПБ-ТЭА. Из фиг. 1 видно, что глубина реакции доведена до 50% превращения перекиси. Необходимо отметить что



Фиг. 1. 1—пиридин; 2—ацетон; 3—винилацетат; 4—бензол.



Фиг. 2. 1—пиридин; 2—ацетон; 3—винилацетат; 4—бензол; 5—диоксан.

в н-гексане и циклогексане реакция ПБ-ТЭА почти совсем не протекает.

Поскольку амин в избытке, то в этой серии опытов порядок реакции обусловлен порядком по перекиси. Из фиг. 2 видно, что во всех растворителях

$$\frac{1}{(P-x)^{1/2}} = b \cdot t + \frac{1}{P^{1/2}} \quad (1)$$

Выражение (1) является интегралом дифференциального уравнения

$$-\frac{d(P-x)}{dt} k(A) (P-x)^{3/2} = k'(P-x)^{3/2} \quad (2)$$

(где $k=2b$ и $k'=k(A)$), то есть порядок реакции по перекиси равен 3/2. Значения диэлектрической постоянной примененных нами растворителей и констант скорости реакции ПБ—ТЭА при 35°C приведены в табл. 1.

Нами определена температурная зависимость скорости реакции в тех же растворителях в интервале температур от 25 до 65°C. Исходные концентрации реагентов те же.

Из фиг. 3 видно, что в указанном интервале температур закон Аррениуса соблюдается для изучаемой реакции во всех растворителях, за исключением диоксана. По-видимому, в последнем имеет место изменение механизма реакции при повышении температуры.

Таблица 1

Константы скорости реакции ТБ—ТЭА в различных растворителях при 35°C

Растворитель	н-гексан	Циклогексан	Бензол	Винил-ацетат	Диоксан	Ацетон	Пиридин
$k \times 10$ в $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{1/2} \text{мин}^{-1}$	~0*	<0,06*	0,6	1,03	1,72	2,17	10,73**
Д(диэлектрическая постоянная)	1,87	2,05	2,3	5,47	2,24	21,4	12,5

* Так как ПБ и ТЭА очень мало растворимы в н-гексане и циклогексане, то значения k найдены экстраполяцией значений скоростей, определенных в смешанных растворителях н-гексан-пиридине и циклогексан-пиридине. В смешанных растворителях скорость реакции описывается также выражением (2).

** Экспериментально установлено, что пиридин с ПБ не реагирует вплоть до 40°.

На основании данных этой серии опытов рассчитаны значения кажущейся энергии активации (E_a) и предэкспонента (a) уравнения зависимости удельной скорости реакции от температуры:

$$k = ae^{-E_a/RT}$$

Данные этих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии активации (E_a) и предэкспоненциальные множители (a) реакции ПБ—ТЭА в различных растворителях

Растворитель	Бензол	Винил-ацетат	Ацетон	Пиридин
E_a в ккал/моль	21,8	17,1	16,2	13,9
a в $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^{1/2} \text{мин}^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{13}$	$1,26 \cdot 10^{11}$	$0,71 \cdot 10^{11}$	$0,79 \cdot 10^{10}$

Порядок реакции по амину определен методом сравнения нулевых скоростей при постоянной исходной концентрации перекиси и при переменных исходных концентрациях амина. Оказалось, что порядок реакции по амину меняется от 0,5 до 1 в зависимости от исходной концентрации последнего: при

$$(A) \simeq (P) \quad W = k'''(A)^{1/2} (P)^{3/2} \quad (3)$$

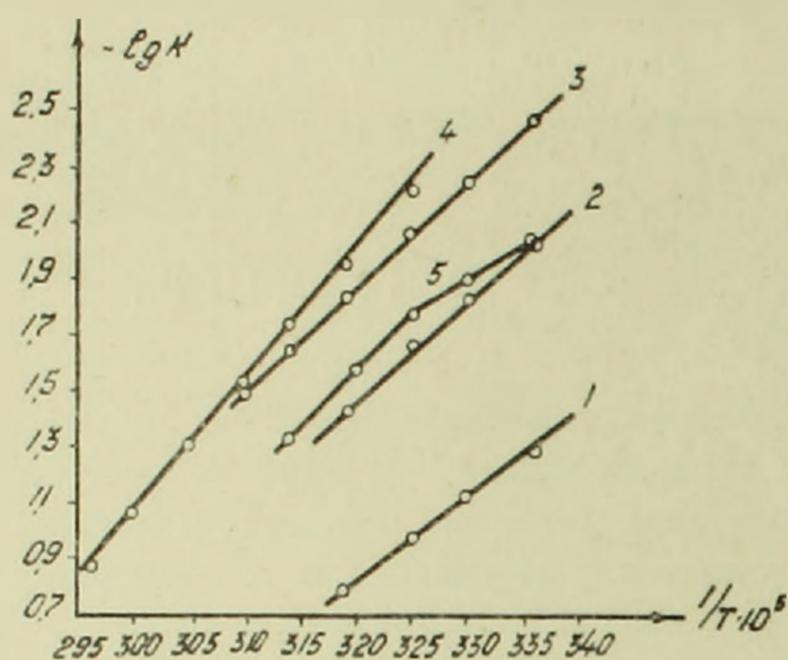
$$(A) \gg (P) \quad W = k(A)(P)^2 \quad (4)$$

Во взятом нами интервале исходных концентраций амина порядок по перекиси не меняется.

Добавление органических кислот—бензойной, уксусной и муравьиной замедляет реакцию ПБ с ТЭА так же, как и при реакции других аминов

с ПБ и персульфатом калия, изученными ранее в нашей лаборатории (3,4.) Данные этих опытов приведены в табл. 3.

Из данных табл. 1 следует, что скорость реакции ПБ с ТЭА в различных растворителях меняется не симбатно с изменением диэлектрической постоянной растворителя.



Фиг. 3. 1—пиридин; 2—ацетон; 3—винилацетат; 4—бензол; 5—диоксан

Скорость реакции обусловлена в данном случае не столько диэлектрической постоянной, сколько основностью растворителя. Судя по строению растворителей, увеличение основности последних приводит к увеличению скорости реакции. В соответствии с этим кислоты замедляют реакцию, то есть и в случае реакции ПБ с аминспиртом только свободная молекула последнего, а не сопряженная кислота, способна участвовать в первичном акте реакции с ПБ.

Это значит, что в случае аминспирта также реакция с ПБ начинается с акта образования кинетически активного комплекса амин-перекись (AP), который распадается на кислоту и промежуточные продукты. Молекулы

Таблица 3

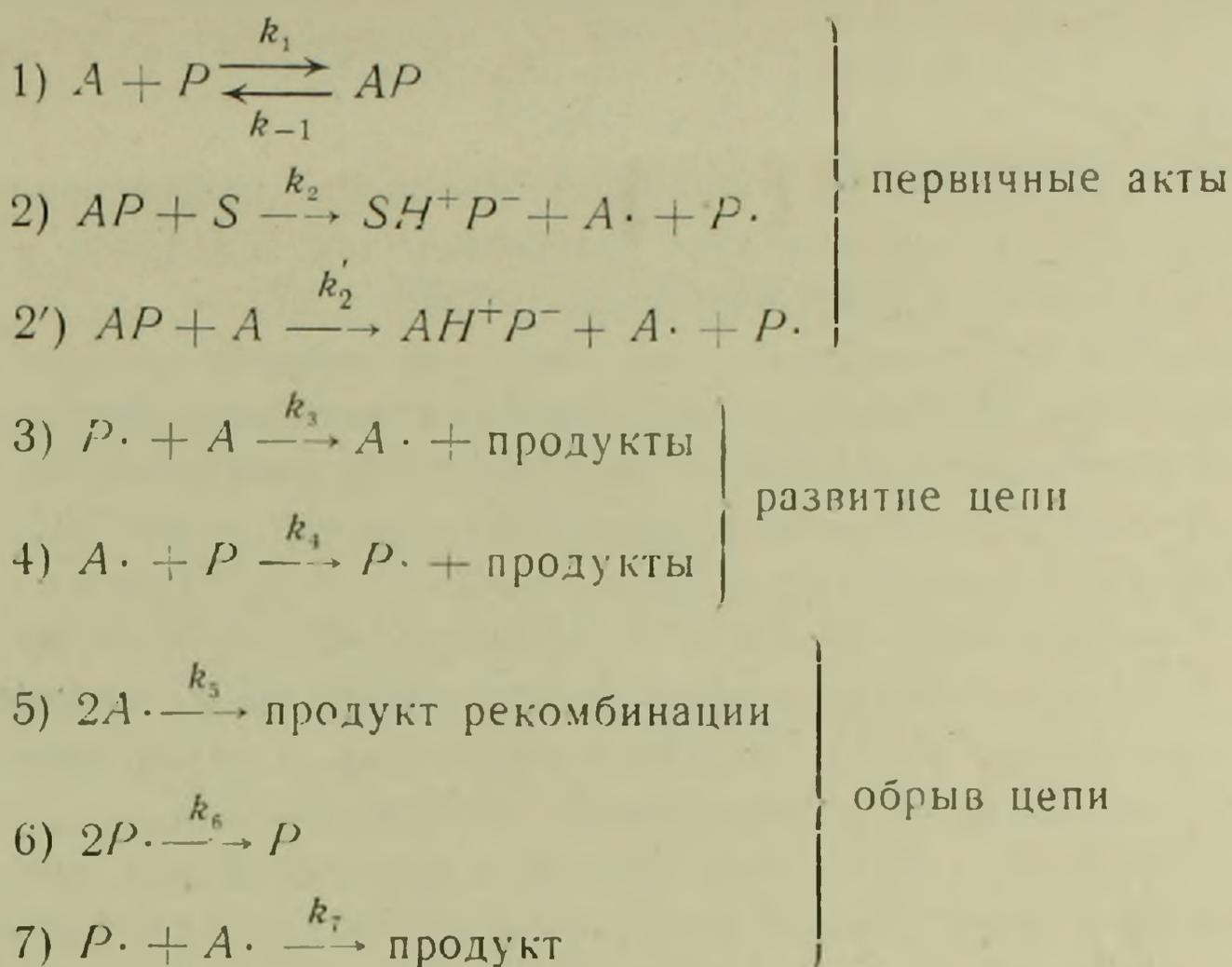
Константы скорости реакции ПБ—ТЭА в ацетоновом растворе при 40°С в присутствии кислот. Исходные концентрации реагентов: (P)=0,01 моль/л и (A)=0,1 моль/л

Кислота	Концентрация кислоты в моль/л				
	0,0125	0,05	0,1	0,3	0,6
Бензойная	—	—	0,033	0,024	—
Уксусная	—	0,035	—	0,020	0,016
Муравьиная	0,037	—	0,015	0,0047	—

растворителя и самого амина способствуют распаду этого комплекса тем в большей степени, чем больше их основность. Действительно, в таких растворителях, как н-гексан и циклогексан реакция ПБ с аминами вообще и с ТЭА, в частности, почти совсем не протекает; по-видимому, эти растворители почти совсем лишены сродства к протону. В наиболее основном растворителе ряда — пиридине — скорость реакции наибольшая.

По сравнению со вторичными и первичными аминами третичный аминспирт отличается тем, что его реакция с ПБ, по-видимому, имеет радикально-цепной характер; порядок реакции меняется с изменением исходных концентраций компонентов. Это значит, что в результате замедленного акта распада комплекса ТЭА-ПБ под воздействием молекулы растворителя или амина образуются свободные радикалы, которые продолжают

реакцию. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что система ПБ-ТЭА инициирует полимеризацию винилацетата и гидрохинон ингибирует эту реакцию. Высказанное предположение можно выразить следующей схемой элементарных актов:



Если принять, что обрыв цепи осуществляется путем рекомбинации более стабильных радикалов A (то есть актом 5), то скорость реакции выразится теоретическим уравнением:

$$W = k''(P)^{1/2} \sqrt{\frac{(A) [k(S) + k_2^1(A)]}{[k_{-1} + k_2(S)] + k_2^1(A)}}, \quad (5)$$

где

$$k'' = k_4 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}.$$

Поскольку ТЭА обладает большей основностью, чем взятые нами растворители, в том числе даже пиридин, то $k_2' \gg k_2$. Однако концентрация растворителя $(S) \gg (A)$. Поэтому при малых концентрациях амина может:

$$k_2'(A) \ll k_2(S).$$

В этом случае выражение (5) перейдет в уравнение:

$$W = k''(P)^{1/2} \sqrt{\frac{(A) \cdot k_2(S)}{k_{-1} + k_2(S)}} \quad \text{или}$$

$$W = k'' \cdot \text{Const} \cdot (P)^{1/2} (A)^{1/2}, \quad \text{или}$$

$$W = k''' \cdot (A)^{1/2} (P)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\text{где Const} = \left[\frac{k_2(S)}{k_{-1} + k_2(S)} \right]^{1/2} \quad \text{и} \quad k''' = k'' \cdot \text{Const}$$

При больших концентрациях ТЭА может:

$$k'_2(A) > k_2(S), \text{ но } k'_2(A) \leq k_2(S) + k_{-1}$$

и выражение (5) перейдет в:

$$W \simeq k'' \sqrt{\frac{k'_2}{k_{-1} + k_2(S)}} (A)(P)^{3/2}. \quad (7)$$

Уравнение (6) идентично с эмпирически найденным уравнением (3), а уравнение (7) — с эмпирическим уравнением (4), в котором порядок реакции по ТЭА стремится к единице в согласии с (7).

Выводы. 1. Установлено, что скорость реакции триэтанолamina с перекисью бензоила в указанных в тексте органических растворителях зависит, а механизм не зависит от природы растворителя.

2. Влияние растворителя объяснено каталитическим действием его на распад первичнообразующегося комплекса амин-перекись.

3. Температурная зависимость скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса для всех взятых растворителей, кроме диоксана.

4. Порядок реакции по перекиси равен 1,5, а по амину меняется от 0,5 до 1, в зависимости от концентрации последнего.

5. Предложена схема этой реакции в предположении, что она радикальноцепная. Выведенные на основании этой схемы уравнения скорости согласуются с эмпирически найденными.

Ереванский государственный университет

Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Ն. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Տրիէթանոլամին—բենզոիլ պերօքսիդ ռեակցիայի կինետիկան օրգանական լուծիչներում

Գրականության մեջ բացակայում են տվյալներ, մի կողմից, ամինոսպիրտներ—օրգանական պերօքսիդներ ռեակցիաների կինետիկայի մասին, մյուս կողմից, Համայնարանի Պրոբլեմային Լաբորատորիայում պարզվել է, որ բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլամին սիստեմը արդյունավետ է մեթանոլային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերիզացիան հարուցելու համար: Այս տեսակետից տեսական և գործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը:

Ատաղված արդյունքներից հետևում է, որ հիշյալ ռեակցիայի արագությունը կախված է վերցրած լուծիչների բնույթից, բայց մեխանիզմը անկախ է:

Ենթադրվում է, որ լուծիչը կատալիզում է ռեակցիայի առաջնային ակտում գոյացած ամին-պերօքսիդ կոմպլեքսի բայթայումը ղեպի պրոդուկտների ստացումը:

Պարզվել է, որ ռեակցիայի կարգը ըստ ամինի կախված է այս վերջինի սկզբնական կոնցենտրացիայից և փոփոխվում է 0,5-ից 1, իսկ ըստ պերօքսիդի կարգը 1,5 է և չի կախված սկզբնական կոնցենտրացիայից:

Հիշյալ ռեակցիան ռադիկայային-շղթայական բնույթ ունի. այս ենթադրության հիման վրա առաջադրված է ռեակցիայի կինետիկական սխեմա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд. ИЛ, М. (1958). ² В. Касс, J. Am. Chem. Soc. 68, 1977 (1946). ³ О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян и А. С. Саркисян, ДАН АрмССР XV № 2 (1952). ⁴ О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, X, № 1, 13 (1958).