ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XLV 1967 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

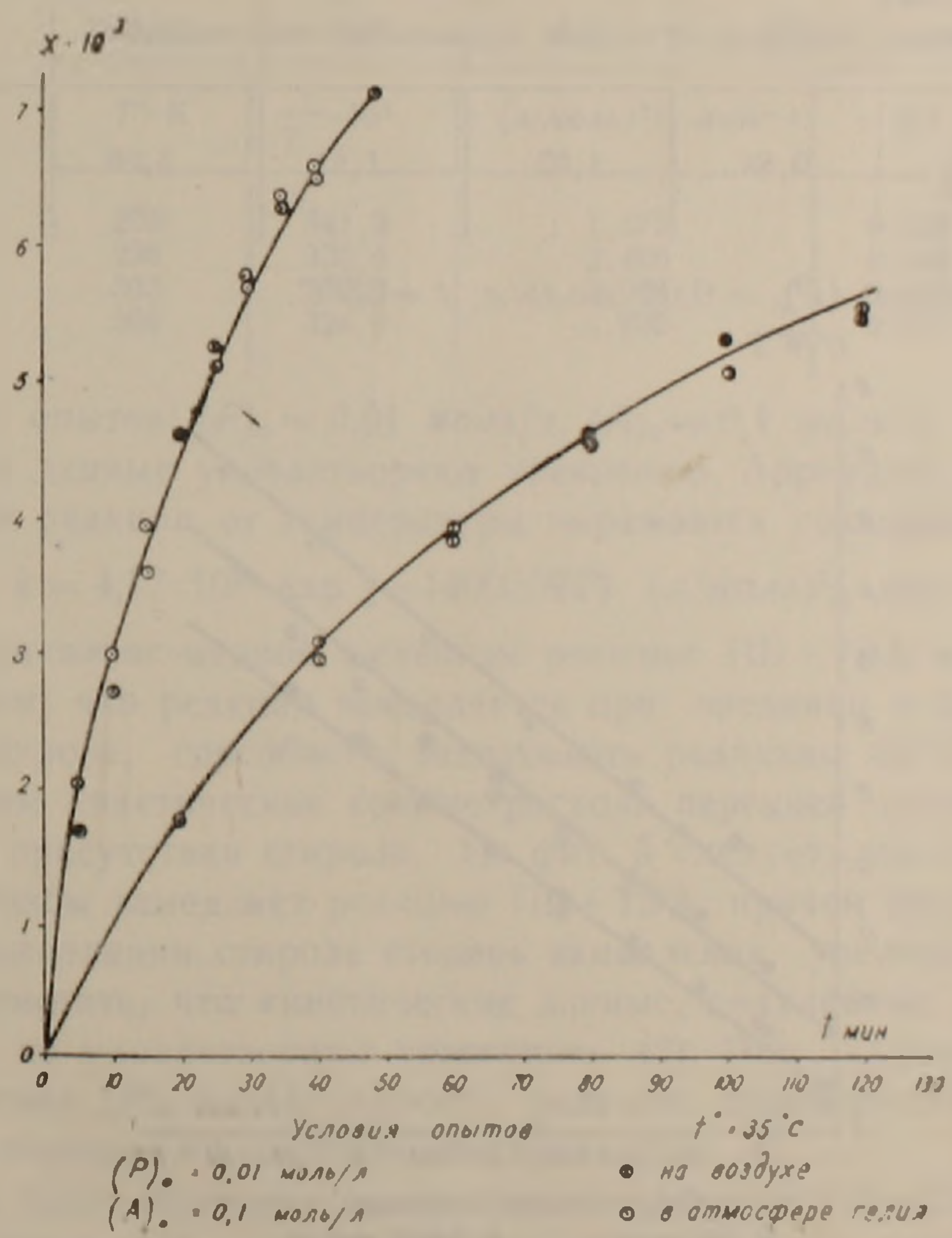
Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян и О. А. Чалтыкян,
чл.-корр. АН Армянской ССР

Кинетика реакции перекись бензоила+триэтаноламин в пиридине в отсутствии кислорода

(Представлено 25/III 1967)

В работе ([1]) указывалось, что скорость реакции ПБ+ТЭА в ряде органических растворителей, в том числе и в пиридине, описывается уравнением:

$$w = k\,(P)^{1/2}\,(A)^{n} \qquad (1)$$



Фиг. 1. Кинетические кривые расхода перекиси бензоила в атмосфере гелия и в воздухе.

где $n = 0{,}5-1$, если реакция протекает при доступе в систему кислорода. Было сделано предположение о радикально-цепном механизме реакции. В таком случае надо было ожидать ингибирование реакции кислородом воздуха, а в связи с этим и изменение механизма реакции. В настоящей работе приведены результаты исследования реакции ПБ+ТЭА в пиридине в атмосфере гелия.

За скоростью реакции следили иодометрически. Реакционная смесь предварительно дегазировалась четырехкратным замораживанием жидким азотом, откачкой из системы воздуха и заполнением ее гелием.

На фиг. 1 приведены кинетические кривые распада перекиси при наличии и отсутствии в системе кислорода. Замедляющее действие кислорода очевидно.

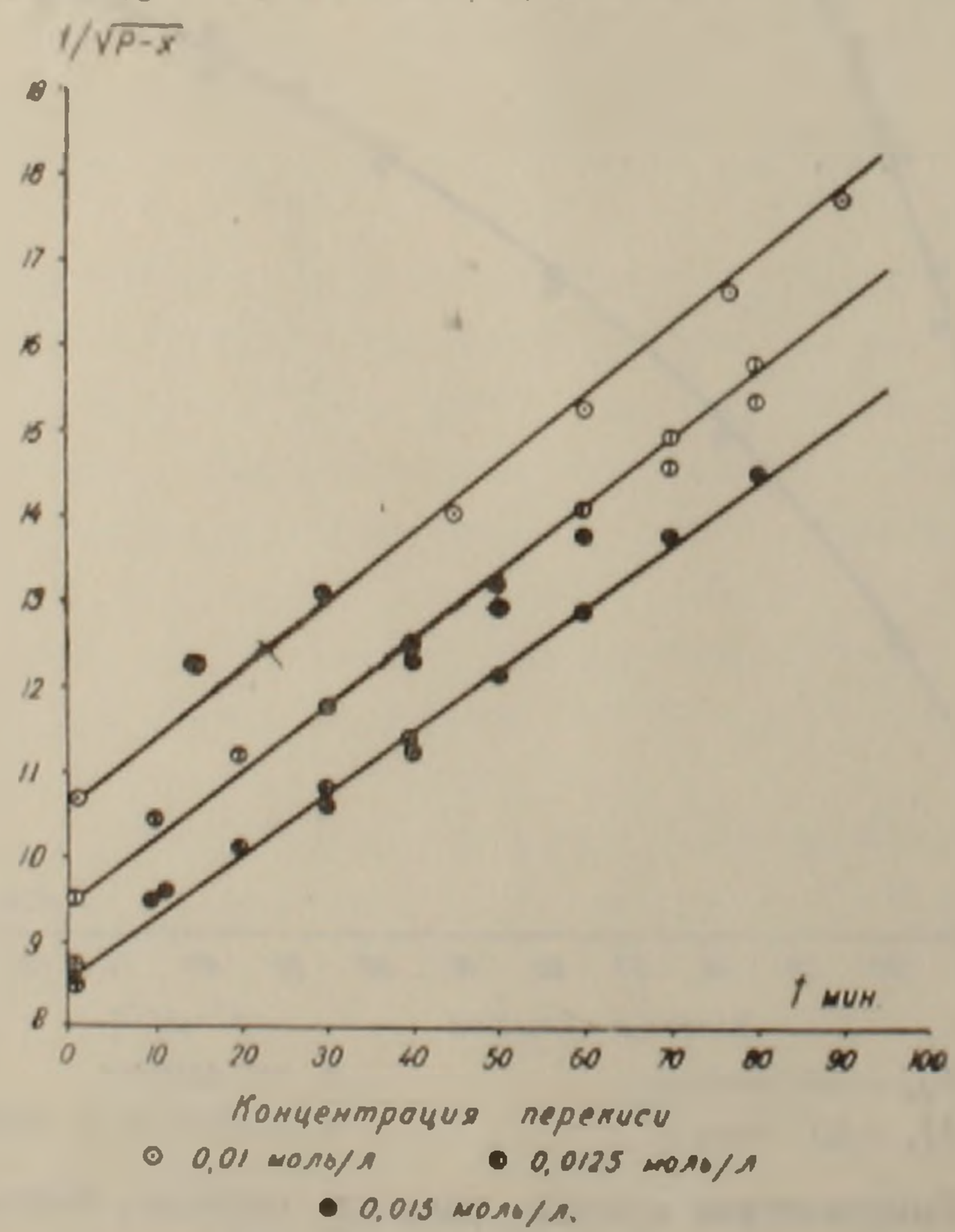
Исследована также зависимость скорости реакции от начальных концентраций реагентов. Начальная концентрация ТЭА менялась в интервале 0,025—0,20 *моль/л*. Зависимость начальной скорости от начальной концентрации амина приведена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость начальной скорости реакции от исходной концентрации амина

$(A)_0 \cdot 10^3$ *моль/л*	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
$W_0 \cdot 10^4 \frac{моль}{л.\,мин}$	0,58	1,02	1,91	3,00	3,70

Условия опытов: $(P)_0 = 0{,}01$ *моль/л*, $t = 35°C$.



Фиг. 2. Зависимость функции $1/\sqrt{p-x}$ от времени при разных концентрациях перекиси.

Из данных табл. 1 нетрудно видеть, что порядок реакции по амину — первый в большом интервале концентрации последнего.

Экспериментальные данные (фиг. 2) независимо от начальной концентрации перекиси при условии $(A)_0 \gg (P)_0$ удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{\sqrt{P-x}} = \frac{1}{\sqrt{P}} + k't, \qquad (2)$$

являющемуся интегралом уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k'(P-x)^{3/2}, \qquad (3)$$

где $k' = k_{\text{He}}\,(A)_0$.

Следовательно, скорость реакции ПБ—ТЭА в пиридине в отсутствии кислорода описывается уравнением:

$$W = k_{\text{He}}\,(A)_0\,(P)_0^{3/2}. \qquad (4)$$

Температурная зависимость скорости реакции определялась в интервале температур 20 — 35°С. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температурная зависимость константы скорости реакции

$T°$ К	$\frac{1}{T}\cdot 10^5$	k (*л/моль*)$^{1/2}$ *мин*$^{-1}$	lg$k$
293	341,3	1,572	0,196
298	335,6	2,400	0,380
303	330,0	3,060	0,486
308	324,6	4,900	0,690

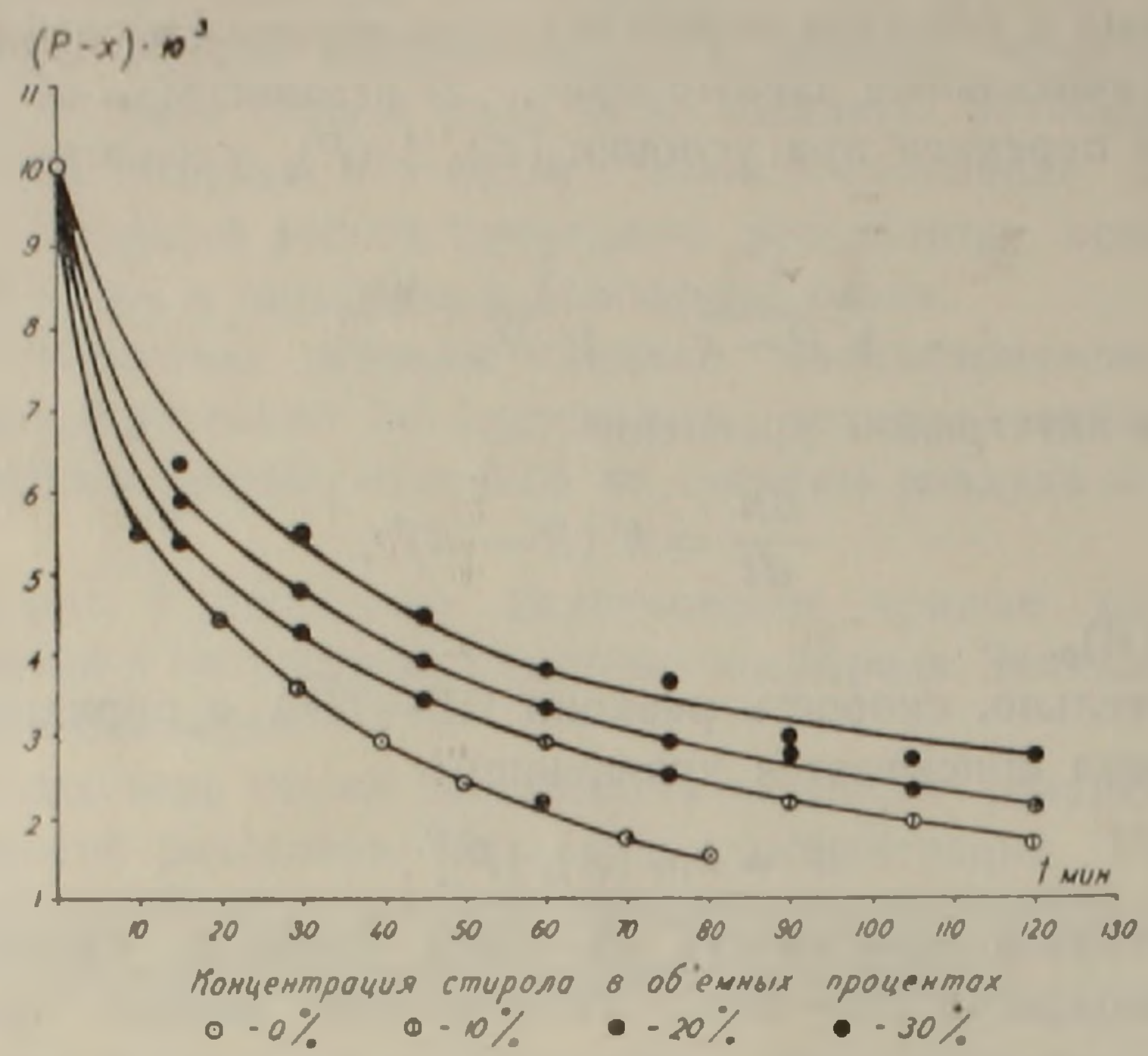
Условия опытов: $(P)_0 = 0{,}01$ *моль/л*, $(A)_0 = 0{,}1$ *моль/л*.

Эти данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением:

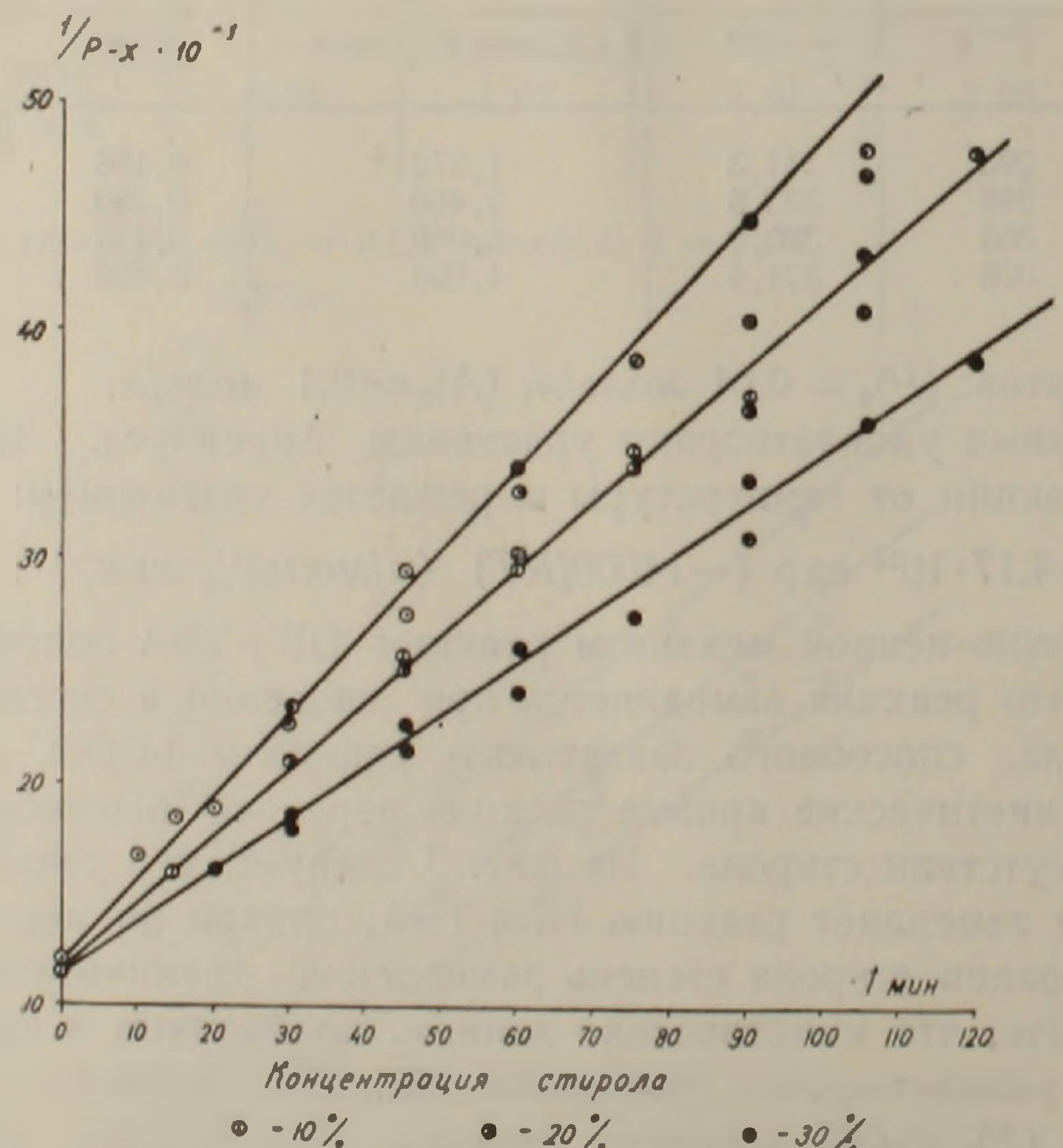
$$k = 4{,}17\cdot 10^{10}\ \exp\,(-14000/RT)\ \ (\text{л/моль})^{1/2}\ \text{мин}^{-1}\ .$$

Радикально-цепной механизм реакции ПБ+ТЭА подтверждается также тем, что реакция замедляется при введении в систему мономера—стирола, способного захватывать радикалы ФСОО. На фиг. 3 приведены кинетические кривые расхода перекиси бензоила в отсутствии и присутствии стирола. Из фиг. 3 следует, что стирол заметным образом замедляет реакцию ПБ+ТЭА, причем по мере увеличения концентрации стирола степень замедления увеличивается. Интересно отметить, что кинетические данные, полученные в присутствии стирола, не удовлетворяют уравнению (2). При наличии стирола и при условии $(P)_0 \ll (A)_0$ скорость реакции описывается уравнением второго порядка по перекиси бензоила (фиг. 4).

Как было отмечено выше, скорость реакции ПБ + ТЭА описывается уравнением (4), то есть в отсутствии кислорода порядок реакции по амину перестает быть функцией его концентрации, в противопо-



Фиг. 3. Влияние стирола на скорость взаимодействия ПБ с ТЭА



Фиг. 4. Зависимость функции $1/p - x$ от времени при различных концентрациях стирола.

ложность тому, что было установлено нами в работе ([1]). Кроме того, зависимость скорости от T° при доступе воздуха выражается уравнением:

$$k = 0{,}79 \cdot 10^{10} \exp\left(-13900 / RT\right) (л/моль)^{1/2} \cdot мин^{-1} \quad (5а),$$

а в отсутствии кислорода:

$$k = 4{,}17 \cdot 10^{10} \exp\left(-14000 / RT\right) (л/моль)^{1/2} \cdot мин^{-1} \quad (5б).$$

Из этих двух выражений вытекает, что кислород влияет только на величину предэкспонента, а эффективная энергия активации практически не зависит от наличия кислорода в системе. Предварительно нами было установлено, что растворитель не только является средой для протекания реакции ПБ+ТЭА, но и принимает непосредственное участие в процессе окисления триэтаноламина. Показано, что порядок реакции по растворителю первый ([2]).

Из всего изложенного следует, что предложенная кинетическая схема должна удовлетворять всем экспериментально установленным фактам.

Взятый нами растворитель—пиридин—относится к группе тех аминов, которые при комнатных температурах не вызывают распада ПБ. Это может быть обусловлено либо тем, что комплекс амин—перекись не образуется, либо тем, что образовавшийся комплекс не распадается в сторону продуктов реакции. В общем случае можно предположить образование комплекса пиридин (S)—перекись (P), в котором ПБ не распадается.

Ввиду того, что пиридин обладает протоноакцепторными свойствами, а спиртовые группы триэтаноламина могут проявить протонодонорные свойства, принципиально возможно образование комплекса амин (A)—пиридин (S).

Предполагается, что образование комплекса амин—перекись осуществляется взаимодействием комплексов AS и PS.

Надо отметить также, что образование комплекса пиридин — ПБ может привести к ослаблению связи C — H в молекуле пиридина. В таком случае становится возможным образование комплекса PS с кислородом (если последний имеется в среде).

Следовательно:

$$A + S \rightleftarrows AS \qquad (AS) = K_1 (A)(S)$$

$$P + S \rightleftarrows PS \qquad (PS) = K_2 (P)(S)$$

$$PS + O_2 \rightleftarrows PSO_2 \qquad (PSO_2) = K_2 K_3 (P)(S)(O_2)$$

$$AS + PS \rightleftarrows ASPS \qquad (ASPS) = K_4 K_1 K_2 (A)(P)(S)^2$$

$$ASPS + A \xrightarrow{k_5} A\cdot + P\cdot + PHA + 2S \qquad \text{(инициирование)}$$

$$PSO_2 + A \xrightarrow{k_6} AO_2\cdot + P\cdot + PHS$$

$$A\cdot + O_2 \xrightarrow{k_7} AO_2\cdot$$

$$AO_2\cdot + A \xrightarrow{k_8} AOOH + A\cdot$$

$$AO_2\cdot + S \xrightarrow{k_9} AOOH + S\cdot$$

$$A\cdot + P \xrightarrow{k_{10}} P\cdot + PA \qquad \text{(индуцированный распад ПБ)}$$

$$A + P\cdot \xrightarrow{k_{11}} A\cdot + PH$$

$$P\cdot + S \xrightarrow{k_S} S + PH$$

$$\left.\begin{array}{l} 2A\cdot \xrightarrow{k_{12}} \\ 2AO_2\cdot \xrightarrow{k_{13}} \\ 2S\cdot \xrightarrow{k_{14}} \end{array}\right| \text{ Обрыв цепи}$$

Считая, что расход ПБ в основном осуществляется актом $A\cdot + P$, можно написать

$$W = K_{10}\,(A\cdot)\,(P). \tag{6}$$

Пользуясь методом стационарных концентраций получим:

$$\left|\begin{array}{l} \dfrac{d\,(A\cdot)}{dt} = k_5\,(ASPS)\,(A) - k_7\,(A\cdot)(O_2) + k_8\,(AO_2\cdot)(A) - \\ \qquad - k_{10}\,(A\cdot)\,(P) + k_{11}\,(A)\,(P\cdot) - 2k_{12}\,(A\cdot)^2 = 0 \\ \dfrac{d\,(P\cdot)}{dt} = k_5\,(ASPS)\,(A) + k_6\,(PSO_2)\,(A) + k_{10}\,(A\cdot)\,(P) - \\ \qquad - k_{11}\,(A)\,(P\cdot) - k_S\,(P\cdot)\,(S) = 0 \\ \dfrac{d\,(AO_2)}{dt} = k_6\,(PSO_2)\,(A) + k_7\,(A\cdot)\,(O_2) - k_8\,(AO_2\cdot)\,(A) - \\ \qquad - k_9\,(AO_2\cdot)\,(S) - 2k_{13}\,(AO_2\cdot)^2 = 0. \end{array}\right. \tag{7}$$

Из уравнений (7) следует:

$$2k_5\,(ASPS)(A) + 2k_6\,(PSO_2)(A) = k_9\,(AO_2\cdot)\,(S) + k_S\,(P\cdot)(S) + \\ + 2k_{12}\,(A\cdot)^2 + 2k_{13}\,(AO_2\cdot)^2. \tag{8}$$

Чтобы решить ур. (8) по $(A\cdot)$, сделаем следующее допущение:

$$k_9\,(AO_2\cdot)\,(S) \approx k_7\,(A\cdot)\,(O_2) \approx k_S\,(P\cdot)\,(S). \tag{9}$$

Отсюда:

$$(AO_2\cdot)^2 = \frac{k_7}{k_9}\cdot\frac{(O_2)}{(S)}\cdot(A\cdot) \tag{10}$$

или

$$(AO_2\cdot) = \frac{k_7^2}{k_9^2}\cdot\frac{(O_2)^2}{(S)^2}\cdot(A\cdot)^2. \tag{11}$$

Подставляя (9) и (11) в (8), получаем:

$$k_5\,(ASPS)\,(A) + k_6\,(PS_2O)\,(A) = k_7\,(O_2)\,(A\cdot) + \\ \left[k_{12} + k_{13}\frac{k_7^2}{k_9^2}\cdot\frac{(O_2)^2}{(S)^2}\right](A.)^2. \tag{12}$$

Если скорость обрыва очень большая, т. е. если цепи короткие, можно пренебречь членом $k_7\,(O_2)\,(A\cdot)$, и тогда (12) запишется:

$$k_5 (ASPS)(A) + k_6 (PSO_2)(A) = \left[k_{12} + k_{13} \frac{k_7^2}{k_9^2} \cdot \frac{(O_2)^2}{(S)^2} \right] (A\cdot)^2. \qquad (13)$$

Определяя $(A\cdot)$ из (12) и подставляя в (6), получаем:

$$W = k_{10} \sqrt{\frac{a(S)(A) + b(O_2)}{k_{12} + d(O_2)^2}} (S)^{1/2} (A)^{1/2} (P)^{3/2}, \qquad (14)$$

где

$$\left.\begin{aligned} a &= K_1 K_2 K_4 k_5 \\ b &= K_2 K_3 k_6 \\ d &= k_{13} \frac{k_7^2}{k_9^2} \cdot \frac{1}{(S)^2} \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Возможны два случая:

1. Если реакция проводится в отсутствии кислорода $(O_2) = 0$. При этом из (14) следует:

$$W = k_{10} \sqrt{\frac{a}{k_{12}}} (S)(A)(P)^{3/2}, \qquad (16)$$

что совпадает с уравнением (4),

где

$$k_{He} = k_{10} \sqrt{\frac{a}{k_{12}}} (S). \qquad (17)$$

2. Если реакция протекает при доступе в систему кислорода, возможно следующее:

а) $a(S)(A) \gg b(O_2)$

$$W = k_{10} \sqrt{\frac{a}{k_{12} + d(O_2)^2}} (S)(A)(P)^{3/2} = k_{воздух} (A)(P)^{3/2}. \qquad (18)$$

выражение, приведенное в работах [1, 2] при $(A)_0 \gg (P)_0$.

б) $a(S)(A) \ll b(O_2)$

$$W = k_{10} \sqrt{\frac{b(O_2)}{k_{12} + d(O_2)^2}} (S)^{1/2} (A)^{1/2} (P)^{3/2} \qquad (19)$$

выражение, приведенное в работе [1] при $(A)_0 \simeq (P)_0$.

Рассмотрение уравнений (17) и (19) приводит к выводу, что эффективная энергия активации практически не должна зависеть от того, проводится ли реакция с доступом кислорода в систему или в его отсутствии, если элементарные акты $AO_2\cdot + A$ и $AO_2\cdot + S$ имеют одинаковую энергию активации, а обрыв цепи актом $AO_2\cdot + AO_2\cdot$ протекает почти без энергии активации

Мы имеем:

$$\frac{k_{He}}{k_{воздух}} = \frac{4{,}19}{0{,}79} = \sqrt{\frac{k_{12} + k_{13} \frac{k_7^2}{k_9^2} \frac{(O_2)^2}{(S)^2}}{k_{12}}},$$

откуда

$$k_{13} \frac{k_7^2}{k_9^2} \cdot \frac{(O_2)^2}{(S)^2} \approx 24\, k_{12}.$$

Как отмечалось в данной работе, кислород и стирол замедляют реакцию ПБ+ТЭА в пиридине, но механизм их действия различен: если наличие кислорода закон скорости реакции не меняет, то добавки стирола меняют порядок реакции по перекиси. Надо отметить, что второй порядок по перекиси получен нами для данной реакции, когда она проводится в диметилформамиде.

Выводы: 1) Установлено, что скорость реакции перекись бензоила+триэтаноламин в пиридине почти в пять раз увеличивается при проведении реакции в отсутствии кислорода.

2. Стирол не только замедляет реакцию, но и меняет механизм реакции.

3. Предложена кинетическая схема с учетом химического воздействия среды на механизм реакции.

Ереванский государственный университет

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ

Բենզոիլ պերօքսիդի և տրիէթանոլամինի միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան պիրիդինում թթվածնի բացակայությամբ

Ուսումնասիրված է թթվածնի բացակայությամբ պիրիդինային լուծույթում բենզոիլ պերօքսիդի և տրիէթանոլամինի միջև ընթացող ռեակցիայի արագության վրա ռեագենտների կոնցենտրացիայի, ստիրոլի և ջերմաստիճանի ազդեցությունը։

Ցույց է տրված, որ ինչպես թթվածնի բացակայությամբ, այնպես էլ թթվածնի ներկայությամբ ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է միևնույն դիֆերենցիալ հավասարումով։

Երկու դեպքում էլ էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան նույնն է՝ 14 կկալ/մոլ։ Ցուցադրված է, որ թթվածինն ազդում է նախաէքսպոնենտի արժեքի վրա։

Ենթադրելով, որ միջավայրը՝ պիրիդինը քիմիապես ներգործում է ռեագենտների վրա առաջադրված է կինետիկ սխեմա, որը բացատրում է փորձով դիտված մի շարք օրինաչափություններ։

Ստիրոլը ոչ միայն դանդաղեցնում է հիշյալ ռեակցիան, այլ նաև փոխում է ռեակցիայի կարգն ըստ պերօքսիդի։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян*, ДАН АрмССР, т. 34, № 5 (1962). [2] *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян* и *О. А. Чалтыкян*, „Армянский химический журнал", т. XIX, № 2 (1966).