

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.924+547.582.3

Изучение кинетики реакции перекиси бензоила  
 с триэтаноломином в диметилформамиде  
 в присутствии кислорода

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

Установлено, что в отличие от *n*-гексана, циклогексана, винилацетата, диоксана и пиридина, в диметилформамиде механизм реакции перекись бензоила—триэтаноломин меняется. Скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(P-x)^2 \left( A - \frac{x}{2,5} \right).$$

Энергия активации реакции перекиси бензоила с триэтаноломином в диметилформамиде 15,2 ккал/моль. Приведена и обсуждена кинетическая схема, соответствующая экспериментальным данным.

Исследование влияния растворителей на скорость реакции перекиси бензоила (*P*) с триэтаноломином (*A*) [1] показало, что ускоряющее действие растворителей (*n*-гексан, циклогексан, бензол, винилацетат, диоксан, ацетон и пиридин) усиливается по мере увеличения их основности. Скорость реакции в вышеуказанных растворителях выражается уравнением:

$$W = k(P)^{1,5}(A)^n, \quad (1)$$

где  $n = 0,5-1$  в зависимости от начальных концентраций амина. Своеобразным оказалось влияние диметилформамида (ДМФ) на исследуемую реакцию. Как следовало ожидать, скорость реакции  $P + A$  в пиридине ( $pK_b = 9$ ) больше, чем в ДМФ ( $pK_b = 15$ ). Однако, в последнем растворителе скорость реакции не описывается уравнением (1). В связи с этим интересно было выявить кинетические закономерности реакции  $P + A$  в ДМФ.

Экспериментальная часть

Определение стехиометрии реакции  $P + A$  показало, что в отличие от реакции персульфат калия—триэтаноломин, в водных растворах [2] и *P*—алифатические амины в органических растворителях [3], где на один моль *P* расходуются два моля *A*, в ДМФ на один моль *A* расходуется 2,5 моля *P*. В дальнейшем этот факт нами учтен при определении порядка реакции по отдельным компонентам.

За скоростью реакции следили йодометрически, определяя во времени количество оставшейся  $P$  в пробах [1]. С целью определения порядка реакции по амину начальную концентрацию  $A$  изменяли в интервале  $(2-10) \cdot 10^{-2}$  м/л, оставляя постоянной начальную концентрацию перекиси ( $[P]_0 = 0,01$  м/л). Реакция проводилась при постоянной температуре  $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$ .

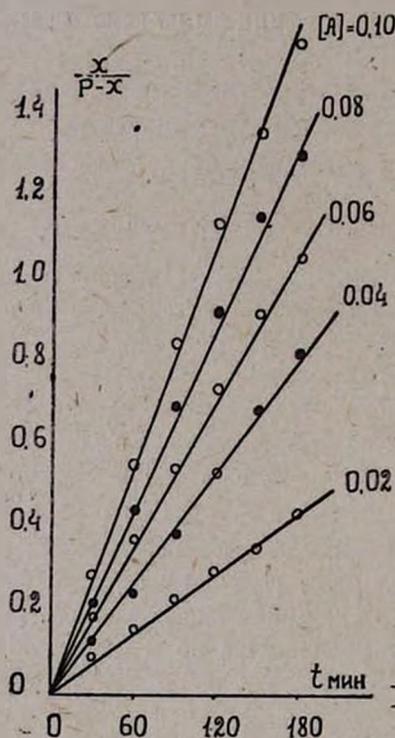


Рис. 1.

Из рисунка 1 следует, что при условии  $[A]_0 \gg [P]_0$  скорость реакции описывается уравнением второго порядка (относительно перекиси). Тангенс угла наклона полученных прямых равен:

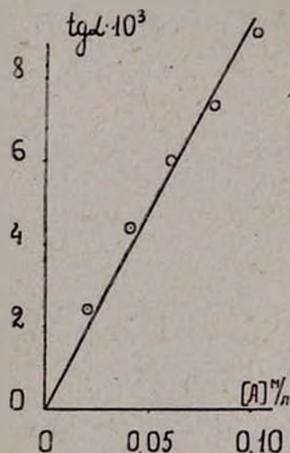


Рис. 2.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{x/P - x}{t} = k [P]_0 [A]_0^n = k' [P]_0, \quad (2)$$

где  $k' = k [A]_0^n$  ( $n$  — порядок реакции по триэтаноламину).

Так как во всей серии опытов начальная концентрация  $P$  сохранялась постоянной и равной  $[P]_0 = 0,01$  м/л, а варьировалась только начальная концентрация  $A$ , уравнение (2) позволяет легко определить порядок реакции по  $A$ . Рисунок 2 показывает, что при указанных условиях реакция имеет первый порядок по амину. Следовательно, скорость реакции  $P + A$  в ДМФ описывается уравнением:

$$W = k [P]_0^2 [A]. \quad (2')$$

Если учесть стехиометрию реакции, уравнение запишется следующим образом:

$$W = k (P - x)^2 \left( A - \frac{x}{2,5} \right). \quad (3)$$

При условии  $|A|_0 = \frac{|P|_0}{2,5}$  уравнение (3) принимает вид:

$$W = \frac{k}{2,5} (P - x)^3, \quad (4)$$

т.е. скорость реакции должна описываться уравнением третьего порядка (см. рис. 3).

Порядок реакции по перекиси при условии  $|A|_0 \gg |P|_0$  не меняется в интервале температур 20—40°.

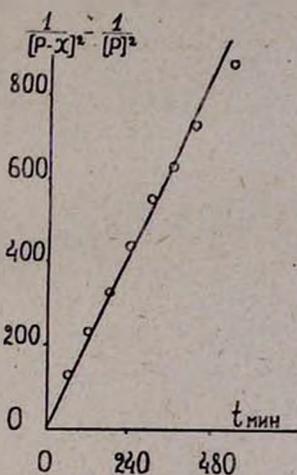


Рис. 3.

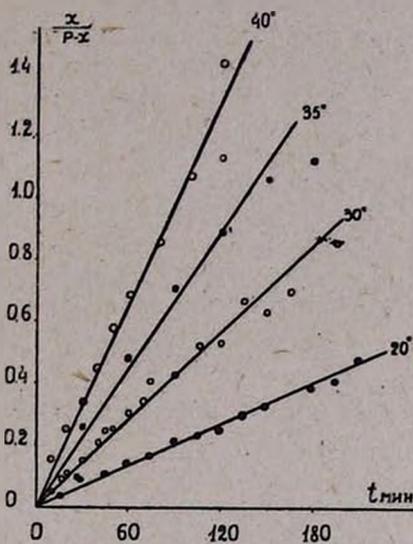


Рис. 4.

Константы скорости, вычисленные на основании прямых, приведенных на рисунке 4, при условии  $|A|_0 \gg |P|_0$ , когда скорость реакции описывается уравнением (2), удовлетворяют уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации реакции  $P + A$  в ДМФ равна 15,2 ккал/моль.

### Обсуждение результатов

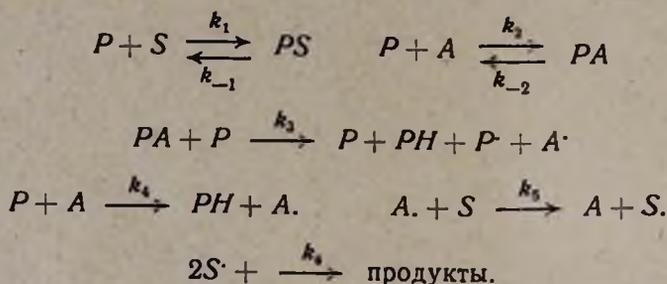
Как было указано, скорость реакции  $P + A$  в ряде растворителей описывается уравнением (1), а в ДМФ — уравнением (3), что указывает на изменение механизма реакции в растворе ДМФ.

При выборе кинетической схемы необходимо было учесть своеобразное влияние ДМФ, а также радикальный характер реакции  $P + A$ . Последний подтверждается тем, что в отсутствие кислорода стирол полимеризуется в растворе ДМФ даже при комнатной температуре.

Нами установлено, что при температурах ниже температуры термического распада  $P$  последняя не реагирует с ДМФ. То обстоятель-

ство, что ДМФ содержит азот с неподеленной парой электронов, дает основание предположить возможность образования комплекса  $P$ -ДМФ. Ввиду того, что  $P$  может образовать комплекс также с  $A$ , возможен и акт:  $P + A \rightleftharpoons PA$  (надо отметить, что для  $A$   $rK_b \cong 6$ , а для ДМФ  $rK_b \cong 15$ ). Если предположить, что распад комплекса  $PA$  катализируется молекулами растворителя, обладающего основными свойствами, то порядок реакции по перекиси не будет вторым, т.е. предполагаемая схема не будет соответствовать экспериментальным данным. Схема будет приемлемой только в том случае, если предположить, что комплекс  $PA$  распадается под действием комплекса  $PS$  (где  $S$  — молекула ДМФ).

При рассмотрении ряда схем только одна, нижеприведенная схема элементарных актов удовлетворяет экспериментальным данным:



Если скорость реакции обуславливается актом

$$W = k_4(P)(A),$$

то метод стационарных концентраций дает

$$W = k_{\text{экс.}}(P)^2(A), \quad (5)$$

где  $k_{\text{экс.}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot k_3(S)$ . (Мы считаем концентрацию растворителя ( $S$ ) постоянной, так как она превышает концентрацию  $P$  почти в 1300 раз).

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 XII 1964

ԴԻՄԵԹԻԼՏՈՐՄԱՍԻԴՈՒՍ ԹԹՎԱԾՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ  
ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ — ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՍԻՆ ՈՒԿԱՑԻԱՅԻ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Մ. Սոգոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Օ. Ա. Չալտյկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մենք ուսումնասիրել էինք ն-հեքսանոլ, ցիկլոհեքսանոլ, փինիլացե-  
տանոլ, դիօքսանոլ և պիրիդինոլ բենզոլիլ պերօքսիդ ( $R^O$ ) — տրիէթա-

նորամիտն ռեակցիայի կինետիկան: Պարզել էինք, որ հիշյալ ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտւում է  $W = k(P - x)^{1/2}(A)^n$  (1) հավասարումով, որտեղ  $n = 0,5 - 1$  կախված է տրիէթանոլամինի սկզբնական կոնցենտրացիայի արժեքից: Հիշյալ լուծիչների ազդեցութիւնը բացատրել էինք, հիմք ընդունելով նրանց պրոտոնաակցեպտորային հատկութիւնները: Ենթադրւում էր, որ դիմեթիլֆորմամիդում ( $pK_a \approx 15$ ) բենզոլիլի պերօքսիդ—տրիէթանոլամին ռեակցիան կընթանա ավելի դանդաղ, քան պիրիդինում ( $pK_a \approx 9$ ), քանի որ վերջինն ավելի ուժեղ հիմք է: Կինետիկական չափումները հաստատեցին ալդենթադրութիւնը, բայց պարզվեց, որ դիմեթիլֆորմամիդում լրիվ փոխվում է ռեակցիայի մեխանիզմը, և ռեակցիայի արագութիւնը չի արտահայտվում (1) հավասարումով:

Մակրոկինետիկական չափումներից հետևում է, որ դիմեթիլֆորմամիդում  $R^{\bullet}$  — տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագութիւնն արտահայտվում է  $W = k(P - x)^2 \left( A - \frac{x}{2,5} \right)$  հավասարումով: Արագութիւնն այս օրենքը չի

փոխվում ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաների բավական լայն տիրույթում և  $20 - 40^{\circ}C$  շերմաստիճանային միջակայքում: Տարբեր շերմաստիճաններում կատարված չափումները մեզ հնարավորութիւն են տվել որոշել հիշյալ ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը  $15,2$  կկալմոլ է:

Ենթադրւում է  $R^{\bullet}$ -ի մոլեկուլի կոմպլեքսագոյացում ինչպես դիմեթիլֆորմամիդի, այնպես էլ տրիէթանոլամինի մոլեկուլի հետ: Ենթադրւում է նույնպես, որ  $R^{\bullet}$  — տրիէթանոլամին կոմպլեքսը  $R^{\bullet}$  — գիմեթիլֆորմամիդ (լուծիչ) կոմպլեքսի ազդեցութիւնն տակ քայքայվում է: Թթվածնի բացակայութեամբ, նուրիսկ սենյակի շերմաստիճանում, դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում ստիրոլը պոլիմերվում է  $R^{\bullet}$  — տրիէթանոլամին սիստեմի ներկայութեամբ: Այս հանգամանքը իրավունք է վերապահում մեզ ենթադրելու, որ ռեակցիայի ընթացքում միջանկյալ առաջանում են բենզոատ ազատ ռադիկալներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Ј. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, 35 (1964).
3. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Г. А. Мармарян, А. А. Саркисян, Д. С. Гайбалян, ЖФХ 32, 2601 (1958).