

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ АЦЕТОН-ПИРИДИН

Б. М. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1979

Подтверждено сделанное ранее заключение о том, что аминоспиртовые радикалы, развивающиеся и обрывающиеся кинетические цепи в реакции окисления триэтанолamina перекисью бензоила, сольватированы.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 4.

В работе [1] сделано заключение о том, что растворитель участвует во всех элементарных стадиях радикально-цепного окисления триэтанолamina (ТЭА) перекисью бензоила (ПБ). Роль растворителя в иницировании обсуждена в [2]. В стадии роста и обрыва цепей участие растворителя проявляется в том, что цепи развивают и обрывают сольватированные аминоспиртовые радикалы, отличающиеся своей реакционной способностью в различных растворителях. В настоящем сообщении изложены результаты по исследованию кинетики реакции ПБ-ТЭА в бинарной смеси ацетон-пиридин.

Экспериментальная часть

Константы скорости роста и обрыва цепей определены методом Плюснина и Чиркова [3]. В таблице приведены эти константы в смесях ацетон-пиридин различного состава. Экспериментальные данные не подчиняются известному уравнению

$$\lg K_{AB} = N \lg K_A + (1 - N) \lg K_B \quad (1) [4]$$

выведенному без учета индивидуального взаимодействия между частицами реагентов и растворителем (рис. 1) (K_{AB} , K_A , K_B — константы скорости реакции в смешанном растворителе и растворителях А и В, соответственно).

Если учесть сделанное в [1] предположение о существовании сольватационного равновесия $A + nS \rightleftharpoons A \cdots S_n$, то уравнение скорости роста цепей можно представить как сумму

$$K_{p.см.} = K_{p.пир.} [пир]^m + K_{p.ац.} [ац]^n \quad (2)$$

Элементарные константы роста и обрыва цепи при $t=35^\circ$

$N_{\text{пир.}}$	0	0,09	0,19	0,38	1,0
$K_p, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	6095	4970	4370	3590	2830
$K_{\text{об}} \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	—	298,4	140,7	67,5	26,2

Проверка уравнения (2) на экспериментальных данных показала, что оно соблюдается не при одном определенном значении m и n , равном единице, как это наблюдалось для акта иницирования, а удовлетворяется при

- а. $m = n = 1$; б. $m = 2, n = 1$; в. $m = 1, n = 2$;
г. $m = 2, n = 2$; д. $m = 3, n = 1$; е. $m = 3, n = 2$.

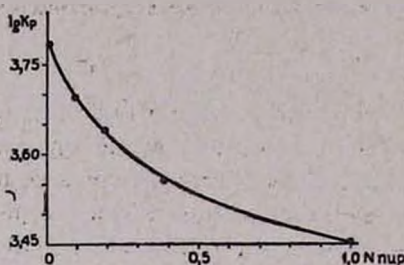


Рис. 1. Применимость уравнения (1) к акту роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

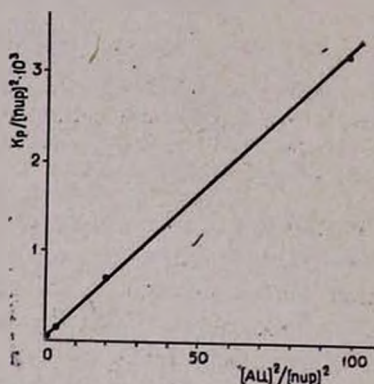


Рис. 2. Порядок по соразтворителям в акте роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

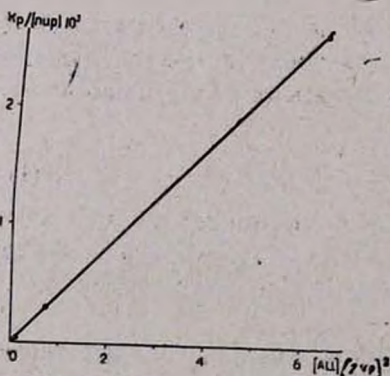


Рис. 3. Порядок по соразтворителям в акте роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

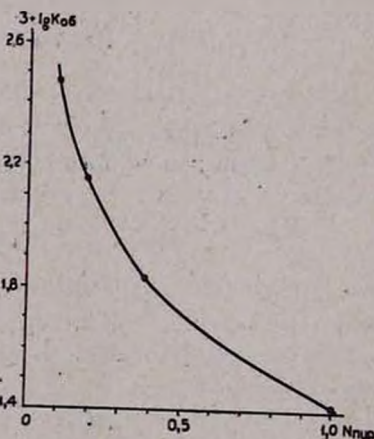


Рис. 4. Применимость уравнения (1) к акту обрыва цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

Нами приведены рис. 2 и 3, подтверждающие пункты *г* и *д*. Экспериментальные данные удовлетворяют и всем остальным пунктам. Это значит, что в элементарном акте роста цепи, если он протекает в жидкой фазе, возможно участие не двух (или трех), как это обычно принято считать, если речь идет об элементарном акте в классическом понимании этого термина, а более частиц—в случае, если радикал-носитель цепи сольватирован. Сольватационный эффект должен сказаться и на стадии обрыва. Следовательно, нельзя ожидать соблюдения уравнения (1) и в применении к акту обрыва. Оно, действительно, не соблюдается (рис. 4).

Итак, можно утверждать, что изменение эффективной скорости радикально-цепной реакции между ПБ и ТЭА с изменением растворителя обусловлено участием последнего во всех стадиях сложного цепного процесса.

ԼՈՒՄԻՆԻՍԵՆՏ ԴԵՐԸ ԱՑԵՏՈՆ-ՊԻՐԻԴԻՆԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈԻԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻՆԱԿ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՄՈՆՍՏՐԱՑԻՆ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Որոշված են շղթաների զարգացման և հատման արագության հաստատունները ացետոն-պիրիդին տարբեր բաղադրության խառնուրդներում ($t=35^\circ$)։ Ցույց է տրված, որ փորձնական տվյալները զարգացման և հատման փուլերի վերաբերյալ չեն բավարարում գրականության մեջ հայտնի

$$\lg K_{AB} = N \lg K_A + (1 - N) \lg K_B$$

հավասարմանը, որը հաշվի չի առնում ռեագենտի և լուծիչի մասնիկների միջև առհասարակ փոխազդեցության ուժերը։

Հաշվի առնելով շղթաները կրող և հատող ամինապիրտային ռադիկալների լուծիչով սովորապես ձևավորվող հնարավորությունը, դուրս են բերված այդ փուլերի արագությունը նկարագրող հավասարումները։

Պարզված է, որ լուծիչը մասնակցում է շղթաների զարգացման և հատման փուլերում։

THE ROLE OF THE SOLVENT IN TRIETHANOLAMINE—BENZOYL PEROXIDE REACTION IN ACETONE—PYRIDINE BINARY MIXTURES

B. M. SOGOMONIAN and N. M. BEYLERIAN

The specific rate constants of the chain propagation and termination reactions have been determined in acetone—pyridine binary mixtures at 35° .

Corresponding equations have been deduced rendering possible to determine the rate constants mentioned above, taking into account the

possibility of solvation of the aminoalcohol free radicals propagated in the oxidation reaction of triethanolamine with benzoyl peroxide, with the solvent. It has been shown that the solvent also participates in the chain propagation and termination processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Е. М. Луледжян, Арм. хим. ж., 29, 566 (1976).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 33, 880 (1980).
3. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. и эксп. химия, 2, 277 (1966).
4. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. «Химия», Л., 1967.