Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 699—703 (1982 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ПИРИДИН

I. ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА СУММАРНУЮ РЕАКЦИЮ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Э. Р. САРУХАНЯН и Р. Ш. ДАНИЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 I 1981

Показано, что в присутствии пиридина одновременно с радикально-цепным протекает нерадикальное разложение пероксида бензоила, скорость которого намного больше скорости радикальной реакции. Не сохраняется закон аддитивного влияния растворителя. При различных температурах получаются разные зависимости $k_{эфф}$ от концентрации пиридина.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 6.

Разложение пероксида бензоила (ПБ) почти во всех растворителях имеет радикально-цепной характер. При низких концентрациях ПБ скорость реакции не зависит от природы растворителя и совпадает со скоростью нецепного мономолекулярного разложения [1—4]. С увеличением концентрации ПБ скорость увеличивается, порядок по ПБ отличается от единицы в результате индуцированного разложения ПБ под влиянием растворителя [1, 4]. В некоторых растворителях (*н*-бутиловый эфир, этиловый спирт) распад ПБ тормозится продуктами реакции [4]. В [5] указывается, что скорость реакции мало зависит от полярности растворителя.

Нами раннее было изучено влияние стирола и винилацетата на скорость нецепного спонтанного разложения ПБ. Было показано, что в случае неполярных и непротоноакцепторных растворителей скорость генерации радикалов не зависит от природы растворителя, если растворители не отличаются по полярности или протоноакцепторности [6].

В настоящей работе изучено влияние пиридина на скорость разложения ПБ в бензоле.

Экспериментальная часть

Разложение ПБ изучено йодометрически в интервале температур 65—75° в отсутствие кислорода. Состав реагирующих веществ изменялся в пределах: $[\text{пиридин}]_0 = (0 \div 12{,}4)$ М; $[\text{ПБ}]_0 = (0{,}5 \div 2) \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{RNO}\cdot]_0 = (4 \div 8) \cdot 10^{-4}$ М.

Добавление пиридина к реакционной смеси приводит к исчезновению индукционного периода реакции.

С увеличением концентрации пиридина в смеси суммарная скорость процесса увеличивается в 50—100 раз (рис. 1).

Для выяснения характера индукционного периода и влияния на него растворителя нами изучено влияние смеси конечных продуктов реакции и иминоксильного стабильного радикала ($RNO^{\cdot}$) на скорость реакции.

Введение в реакционную смесь в бензоле определенного количества реакционной смеси, выдержанной в течение недели, привело к полной остановке реакции на определенное время, после которого шла реакция почти с первоначальной скоростью, причем с увеличением количества введенной добавки продолжительность индукционного периода увеличивалась. При проведении реакции в пиридине такого эффекта не наблюдается (рис. 2, кр. 1, 2), а при добавлении пиридина к бензолу ($C_{пир} = 2{,}5$ М) эффект уменьшается (рис. 2, кр. 4, 5, 6).

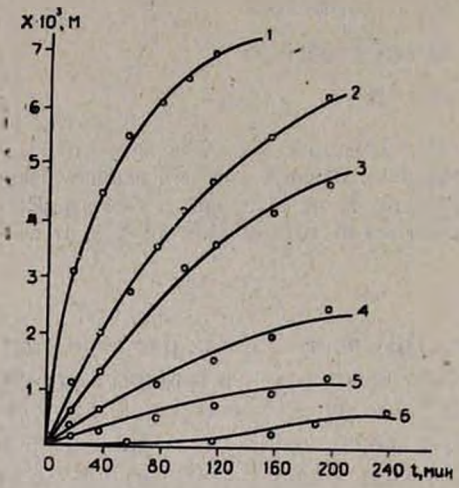

Рис. 1. Кинетические кривые реакции термического разложения ПБ в смеси бензол-пиридин при 70° и концентрации пиридина (М): 1 — 12,4; 2 — 9,3; 3 — 6,2; 4 — 4; 5 — 2,5; 6 — 0. $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ М.

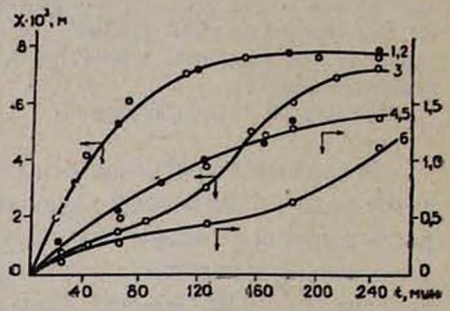

Рис. 2. Кинетические кривые реакции и термического разложения ПБ при 70° и $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ М: в чистом пиридине 1 — без добавки, 2 — в присутствии 0,1 *мл* продукта, 3 — в присутствии $[RNO]_0 = 10^{-3}$ М; при концентрации пиридина 2,5 М, 4 — без добавки, 5 — в присутствии 0,05 *мл* продукта, 6 — в присутствии 0,2 *мл* продукта.

Можно предположить, что замедление скорости обусловлено продуктом реакции, образующимся в бензоле и не образующимся в пиридине, т. е. в присутствии пиридина меняется механизм реакции.

Опыты с добавлением ($RNO^{\cdot}$) показали, что в пиридиновой среде при изменении концентрации ($RNO^{\cdot}$) реакция не останавливается полностью, а уменьшается ее скорость, становясь после некоторого времени равной скорости в отсутствие ($RNO^{\cdot}$) (рис. 2, кр. 3).

Из кр. 3 рис. 2 следует, что в присутствии пиридина, кроме радикально-цепной реакции, ингибируемой ($RNO^{\cdot}$), имеется еще второй путь реакции, механизм которой нельзя считать, по крайней мере радикально-цепным, т. е. в присутствии пиридина радикально-цепная реакция становится нерадикальной.

Суммарная скорость реакции до концентрации ПБ, равной $2 \cdot 10^{-2}$ М, при всех температурах и при любом составе среды описывается уравнением

$$W = k\,[\text{ПБ}] \qquad (1)$$

С увеличением концентрации ПБ кинетическое уравнение принимает вид:

$$W = k_1\,[\text{ПБ}] + k_2\,[\text{ПБ}]^{1/2} \qquad \text{(рис. 3)} \quad (2)$$

Поэтому изучение влияния растворителя проведено при концентрации пероксида, равной $1 \cdot 10^{-2}$ М. Как и следовало ожидать, зависимости $\lg \dfrac{[\text{ПБ}]_0}{[\text{ПБ}]_0 - x}$ от времени прямолинейны (рис. 4).

Проверен закон аддитивного влияния растворителя. Считая, что доля скорости, соответствующей реакции в бензоле, в уравнении

$$k_{эфф} = k_б C_б + k_{пир} \cdot C_{пир} \qquad (3)$$

составляет $k_б C_б$ (где $k_б$ и $k_{пир}$ — константы скорости в чистом бензоле и пиридине, соответственно), определяем значения $\Delta k = k_{эфф} - k_б C_б$ для разных концентраций пиридина (табл.). При сохранении закона аддитивности эта разница при разных температурах должна была совпасть со значениями $k_{пир} \cdot C_{пир}$. Однако эти величины не совпадают, и при различных температурах получаются разные зависимости.

При 65°

$$\frac{\Delta k}{C_{пир}} = A + BC^3_{пир} \qquad (4)$$

где $A = 0{,}58 \cdot 10^{-4}$, $B = 2{,}55 \cdot 10^{-7}$;

При 70°

$$\frac{\Delta k}{C_{пир}} = A' + B'C^2_{пир} \qquad (5)$$

где $A' = 1{,}35 \cdot 10^{-4}$, $B' = 7{,}7 \cdot 10^{-6}$;

При 75°

$$\frac{\Delta k}{C_{пир}} = A'' + B''C_{пир} \qquad (6)$$

где $A'' = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$, $B'' = 1{,}18 \cdot 10^{-4}$.

Значения A, B, A', B' и A'', B'' рассчитаны графически. Следовательно, в присутствии пиридина меняется механизм реакции, т. к. во втором члене меняется порядок по пиридину.

В литературе имеются сведения о комплексообразовании между ПБ и пиридином [7, 8]. На основании полученных нами кинетических данных также можно полагать, что пиридин образует с ПБ аддукты различного состава $[\text{ПБ}(\text{Pyr})]_n$, где $1 > n > 5$.

Как и следовало ожидать (4, 5, 6), с увеличением температуры порядок по пиридину уменьшается, т, е. уменьшается устойчивость

аддуктов $[ПБ\cdot(Pyr)]_n$. О сложном характере реакции можно судить и по зависимостям $\lg k_{эфф} - \frac{1}{T}$ и $\lg \Delta k - \frac{1}{T}$. Несмотря на то, что при некоторых концентрациях пиридина они прямолинейны, рассчитанные значения энергии активации больше, чем даже при мономолекулярном спонтанном распаде пероксида. Исключение составляет чистый пиридин, где энергия активации составляет (109,4±4) *кДж/моль*.

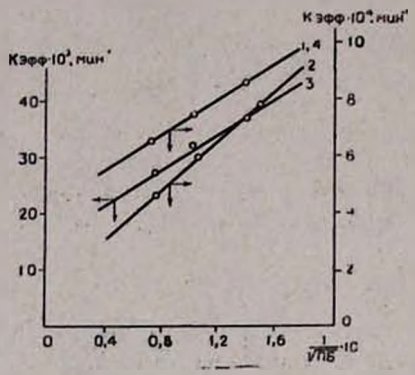

Рис. 3. Зависимость $k_{эфф}$ от концентрации ПБ: при 65° 1 — $C_{пир}$ = =12,4 М, 2 — $C_{пир}$=1,24 М, при 75°, 3 — $C_{пир}$ =12,4 М, 4 — $C_{пир}$=6,2 М.

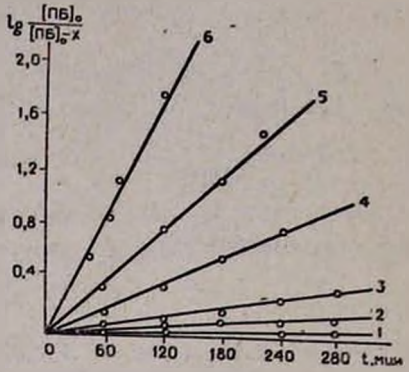

Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{[ПБ]_0}{[ПБ]_0 - X}$ от времени при 70° концентрации пиридина (М): 1 — 0; 2—1,2; 3—3,1; 4 — 6,2; 5 — 9,3; 6 — 12,4.

Можно предположить, что в присутствии пиридина одновременно с радикально-цепным протекает нерадикальное разложение ПБ, скорость которого намного больше скорости радикальной реакции.

Таблица

Кинетические параметры реакции разложения ПБ в смеси бензол-пиридин

$C_{пир}$, М	338°К		343°С		348°К	
	$10^4 \cdot k_{эфф}$, $мин^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k$, $мин^{-1}$	$10^4 \cdot k_{эфф}$, $мин^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k$, $мин^{-1}$	$10^4 \cdot k_{эфф}$, $мин^{-1}$	$10^4 \cdot \Delta k$, $мин^{-1}$
0	1,8	0	4,3	0	20,0	0
1,3	2,5	0,9	6,3	2,0	17,0	2,0
2,5	3,0	1,5	8,6	4,4	23,2	12,4
3,1	3,5	2,1	10,0	6,6	26,5	15,0
4,4	4,5	3,3	13,1	12,1	35,7	28,5
6,2	6,0	5,1	35,6	32,7	60,0	52,7
9,3	25,7	25,2	73,4	73,8	115,0	111,3
12,4	73,8	75	173	175	380	386

При сравнении значений $k_{эфф}$ и Δk видно, что при высоких концентрациях пиридина в смеси подавляется реакция в бензоле (табл), т. к. значения Δk и $k_{эфф}$ совпадают.

Следовательно, с изменением состава и основности растворителя можно менять направление реакции термического разложения перокси-да бензоила.

ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ (ԲՊ) ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼ–ՊԻՐԻԴԻՆ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ

I. ՊԻՐԻԴԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼՈՒՄ ԲՊ ՀԱՅՔԱՅՄԱՆ ԳՈՒՄԱՐԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Շ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Յույց է տրված, որ պիրիդինի ներկայությամբ ԲՊ ջերմային քայքայման ընթացքում ռադիկալային-շղթայական ռեակցիային զուգընթաց տեղի է ունենում ԲՊ-ի ոչ ռադիկալային քայքայում, որի արագությունը շատ մեծ է առաջինից։

Ջի պահպանվում լուծիչի ազդեցության ադիտիվության օրենքը։ Տար-բեր ջերմաստիճաններում պիրիդինի կոնցենտրացիայից կախված $k_{էֆ}$ հա-մար ստացվում են տարբեր առնչություններ՝

$$k_{էֆ} - k_{բնզ}\,C_{բնզ} = AC_{պիր} + BC^{n}_{պիր}$$

որտեղ $1 < n < 5$։

KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF BENZOYL PEROXIDE IN BENZENE-PYRIDINE BINARY MIXTURES

I. THE INFLUENCE OF PYRIDINE ON THE OVERALL RATE OF BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSITION IN BENZENE

E. R. SAROUKHANIAN and R. H. DANIELIAN

It has been shown that the decomposition of benzoyl peroxide in the presence of pyridine occurs simultaneously by radical and nonradical mekhanisms.

It has been found that the nonradical decomposition rate is higher than that of the radical decomposition. The law of additivity of the action of the solvent is not preserved. Different relations for K_{eff} have been obtained at various temperatures depending on pyridine concentration.

$$K_{eff} - K_{benz} \cdot C_{benz} = A \cdot C_{pyr} + BC^{n}_{pyr}$$

where $1 < n < 5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Х. С. Багдасарян, Р. И. Милютинская,* ЖФХ, 27, 420 (1953).
2. *В. А. Шушунов, Н. А. Соколов,* ЖФХ, 32, 1796 (1958).
3. *Б. Н. Моргунов,* ЖОХ, 25, 493 (1955).
4. *P. D. Bnrtllett, R. Nozaki,* J. Am. Chem. Soc., 69, 2299 (1947).
5. *D. J. Brown,* J. Am. Chem. Soc., 70, 1208 (1948).
6. *Э. Р. Саруханян,* Уч. зап. ЕГУ, 2, 85 (1981).
7. *Э. Г. Новицкий, Г. В. Королев,* Пластмассы, 7, 27 (1969).
8. *О. А. Вартапетян, О. А. Чалтыкян, С. А. Хачатрян,* Арм. хим. ж., 25, 735 (1972).