

Э. Р. САРУХАНЫАН

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАНИЛИНА С
ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ
БЕНЗОЛ-ПИРИДИН МЕТОДОМ ЭПР

Показано, что при температурах 15° и 20°C макрокинетический закон скорости разложения пероксида бензоила в присутствии диметиланилина в бинарной смеси бензол-пиридин с изменением состава смеси и температур не меняется и порядок реакции по компонентам остается равным единице.

В работе [1] показано, что скорость инициирования реакции диметиланилин (А)—пероксид бензоила (ПБ) в бензоле описывается следующим уравнением:

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} \{ [A][\text{ПБ}] \}^{\alpha}, \quad (1)$$

значение α зависит от температуры. При температурах от 0° до 30°C α равняется единице. При $t > 30^\circ\text{C}$ $\alpha < 1$. Этот результат получен косвенно—из зависимости P_n^{-1} от $[\text{ПБ}]_0^{1/2}$ при полимеризации стирола, где P_n —средняя длина полимерных цепей [1].

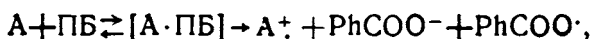
В работе [2] изучено влияние растворителя на кинетику реакции А с ПБ. При этом предположено, что порядок по компонентам инициатора равен единице и не зависит ни от характера, ни от состава растворителя в температурном интервале 15°—20°C.

Цель настоящей работы—изучение этой реакции методом ЭПР для подтверждения правомерности расчетов, сделанных в работе [2] при использовании уравнения (1).

Опыты произведены в анаэробных условиях при температурах 15° и 20°C, в смеси бензол—пиридин (0,3—0,7 мольной доли по пиридину) ($[A]_0 = (2-4) \cdot 10^{-1}$ М и $[\text{ПБ}]_0 = (2-4) \cdot 10^{-3}$ М).

В реакционную смесь извне вводился иминоксильный стабильный радикал (RNO), т. к. количество радикалов, образовавшихся при взаимодействии А—ПБ очень мало ($[\text{RNO}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ М = const) и за скоростью реакции следили, измеряя убыль высоты второй линии триплета RNO (h) во времени.

Уменьшение высоты сигнала означало, во-первых, что реакция А—ПБ в смешанных растворителях радикально-цепная, во-вторых, что радикал, образованный во время реакции, имеет неспаренный электрон у атома углерода:



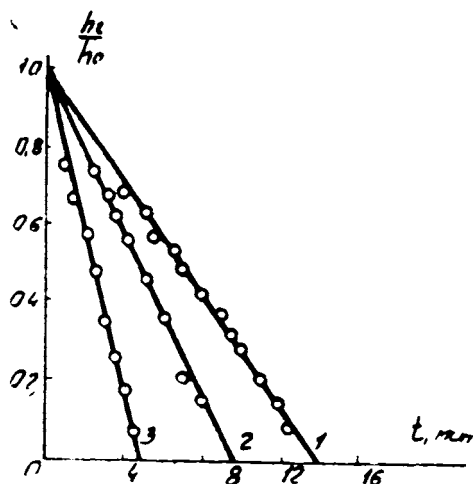
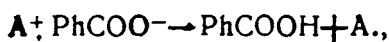


Рис. 1. Зависимость отношения $\frac{h_t}{h_0}$ от времени при 20°C и

$$[A]_0 = 3 \cdot 10^{-1} M; [\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M:$$

1. $N_{\text{пир}} = 0,22$; 2. $N_{\text{пир}} = 0,53$; 3. $N_{\text{пир}} = 0,87$.

Согласно, написанной схеме, скорость расхода RNO равна скорости генерации аминных радикалов, т. е. скорости иницирования цепей.

Скорость иницирования рассчитывалась по уравнению

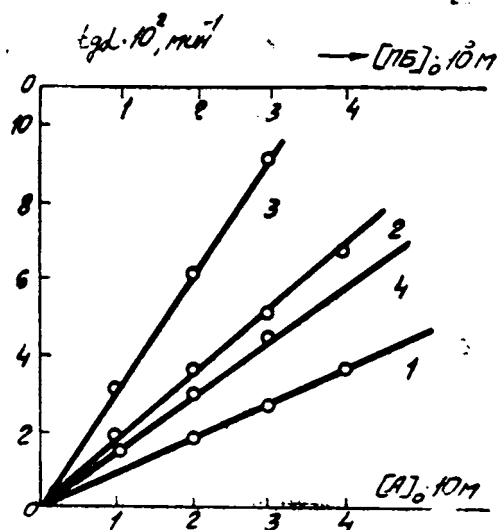


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования $\left(tga = \frac{W_{\text{ин}}}{[R]_0} \right)$

от концентрации инициаторов при 15°C и $N_{\text{пир}} = 0,22$:

1. $[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; 2. $[\text{ПБ}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} M$; 3. $[\text{ПБ}]_0 = 3 \cdot 10^{-3} M$;

4. $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-1} M$.

$$W_{\text{ин}} = [\text{RNO}]_0 \frac{d \frac{h_t}{h_0}}{dt} [3], \quad (2)$$

где $[\text{RNO}]_0$ — исходная концентрация стабильного радикала, а производная $\frac{d \frac{h_t}{h_0}}{dt}$ — тангенс наклона $\frac{h_t}{h_0} - t$. В отличие от работы [2], где $W_{\text{ин}}$ определялась из зависимости $h_t - t$, в настоящей работе учитывается не абсолютное значение высоты сигнала, а относительная величина $\frac{h_t}{h_0}$, что более корректно.

Кривые (рис. 1) показывают, что имеем нулевой порядок по RNO и, следовательно, этот способ можно использовать для определения скорости иницирования. Из рис. 1 видно, что с увеличением доли пиридина в смеси скорость реакции иницирования растет. С изменением состава смеси растворителей (рис. 2, 3) порядок по амину и пероксиду остается равным единице.

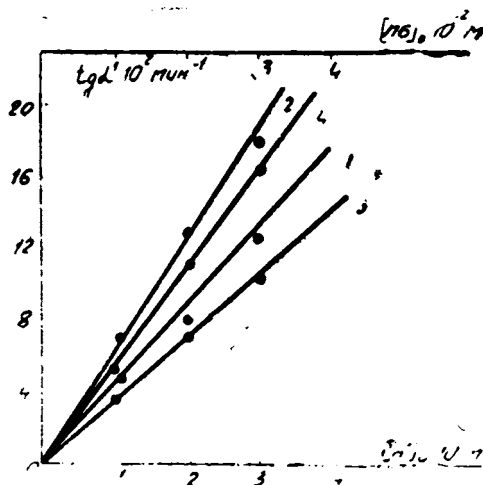


Рис. 3 Зависимость скорости иницирования от концентрации инициаторов при 20°C:

$[\text{ПБ}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 1. $N_{\text{пир}} = 0,34$; 2. $N_{\text{пир}} = 0,53$;
 $[\text{A}]_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{M}$; 3. $N_{\text{пир}} = 0,34$; 4. $N_{\text{пир}} = 0,53$.

Из изложенного выше следует, что макрокинетический закон скорости иницирования цепей при разложении ПБ в присутствии А в бинарной смеси бензол—пиридин с изменением состава смеси и температуры не изменяется и выражается уравнением

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}}(\text{A})(\text{ПБ}). \quad (3)$$

Следовательно, расчеты $W_{\text{ин}}$, сделанные в [2] с предположением о первом порядке по ПБ и А ($\alpha = 1$), вполне правомочны.

Данное сообщение продолжает цикл работ по влиянию растворителя на скорость иницирования в реакциях окисления аминов пероксидом бензоила [4] и подтверждает сделанный ранее вывод о том, что

с увеличением протоноакцепторного свойства растворителя (основности) $W_{ин}$ возрастает, макрокинетический закон при 15° и 20°C одинаков и не меняется от состава бинарной смеси.

Кафедра физической химии

Поступило 21.12.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Meltzer Th. H., Tobolsky A. V. Kinet. Styrene. Polymer. by DMA—benzoyl peroxide system.—J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5178.
2. Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. Изучение реак. пероксид бензоила—диметиланилин в бинар. раств. бензол—пиридин и бензол—гексан методом ЭПР.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 648.
3. Согомонян Б. М. О роли раств. в реакции перекиси бензоила с триэтаноломином: Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1977, с. 36.
4. Бейлерян Н. М. Системы амин—перекись как источ. своб. радикалов и своеобраз. инци. рад. полимеризации: Автореферат дисс. на соис. уч. степени доктора хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1973, с. 141.

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒՆԱՆՅԱՆ

ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ—ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՏԻԱՏԻ
ԿՐԵՏԻԿԱՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈԼ—ՊԻՐԻԴԻՆ
ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 15° և 20°C ջերմաստիճաններում դիմեթիլանիլինի ներկայությամբ բենզոիլպերօքսիդի քայքայման ռեակցիայի հարուցման փուլի արագության մակրոկինետիկ օրենքը կախված չէ բենզոլ-պիրիդին բինար խառնուրդի բաղադրությունից և ջերմաստիճանից: Կարգը ըստ կոմպոնենտների առաջինն է: