

Химия

УДК 541.127 + 678.744.422

Э. Р. САРУХАНЫАН

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА
В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА В
ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Показано, что макрокинетический закон скорости разложения пероксида бензоила в присутствии диэтиламиноэтанола в диметилформамиде не меняется и остается первым по компонентам. Очевидно уменьшение скорости с уменьшением протоноакцепторных свойств растворителя.

Показано также, что в ряду бензол-винилацетат-диметилформамид соблюдается закон линейности свободной энергии, т. е. линейность зависимости $\Delta H_0^\ddagger - \Delta S_0^\ddagger$.

Литературные данные, относящиеся к разложению пероксида бензоила (ПБ) в присутствии различных аминоспиртов в органических растворителях, показывают, что эти реакции, изученные различными методами (ХЛ, полимеризация виниловых мономеров и т. д.) [1], имеют в основном радикальный, но не цепной характер. Скорости реакции в бензоле, определенные в анаэробных и аэробных средах, практически не отличаются и описываются уравнением

$$W = k_{\phi} [R_2N(CH_2)_nOH]_0 [ПБ]_0 \quad [2]. \quad (1)$$

Увеличение числа спиртовых групп, замена метильных групп на этильные в органических растворителях приводят к заметному уменьшению скорости разложения ПБ из-за увеличения эффективной энергии активации, хотя увеличивается предэкспонент [2, 3]. Предполагается, что это связано с возможностью образования внутримолекулярных водородных связей между электронной парой атома амина и группой ОН.

Исследование кинетики разложения ПБ в присутствии аминов в различных органических средах [4, 5] показало, что имеется корреляция между потенциалом ионизации аминов и логарифмом константы скорости их окисления. Установлено также, что с увеличением протоноакцепторных свойств растворителя скорость реакции увеличивается.

Из вышесказанного следует, что скорость и направление этих реакций можно варьировать, меняя характер растворителя. Это может привести к изменению прочности водородных связей, устойчивости активированного комплекса, образованного между аминоспиртом и ПБ, а также его разложению.

Целью настоящей работы является изучение влияния растворителя, точнее различных протонодонорных систем (УК-бензол; винилацетат (ВА)—бензол; диметилформамид (ДМФА); ДМФА—УК) на скорость разложения ПБ в присутствии одного из ранее изученных аминоспиртов—диэтиламиноэтанола (ДЭАЭол).

Жидкие реагенты марки (х. ч.) дополнительно очищены и перегнаны в токе гелия. Чистота ПБ проверена йодометрически (99,8%).

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ДЭАЭом—ПБ

Т°К	Бензол				ВА				ДМФА			
	$k \pm 0,05$ МОЛЬ·Л. ⁻¹ МИН. ⁻¹	$-\Delta S_0^\ddagger$ ЭН. ЕД.	ΔH_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ	ΔF_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ	$k \pm 0,08$ МОЛЬ·Л. ⁻¹ МИН. ⁻¹	$-\Delta S_0^\ddagger$ ЭН. ЕД.	ΔH_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ	ΔF_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ	$k \pm 0,1$ МОЛЬ·Л. ⁻¹ МИН. ⁻¹	$-\Delta S_0^\ddagger$ ЭН. ЕД.	ΔH_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ	ΔF_0^\ddagger ККАЛ МОЛЬ
293	0,078	25,6	13,6	21,1	0,058	27,6	13,2	21,3	0,3	36,8	9,6	20,3
298	0,115	25,7	13,6	21,3	0,085	27,6	13,2	21,5	0,44	36,7	9,5	20,5
303	0,157	25,75	13,5	21,3	0,115	27,7	13,2	21,6	0,63	36,7	9,8	20,6
308	0,24	25,7	13,6	21,5	0,173	27,7	13,2	21,7	0,84	36,8	9,5	20,8

Для определения убыли ПБ использовали метод йодометрического титрования.

Точность определения убыли ПБ, а также точность рассчитанных кинетических параметров зависят от природы растворителя (табл. 1).

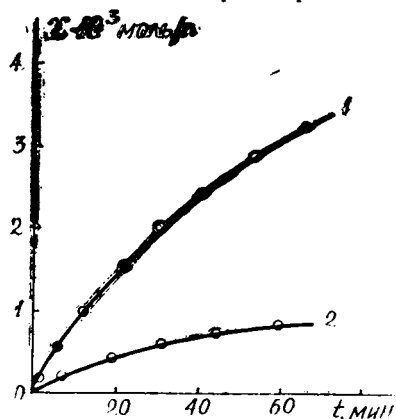


Рис. 1. Кинетические кривые реакции окисления ДЭАЭол пероксидом бензонла в ДМФА при 20°С,

$$[\text{ДЭАЭол}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \text{ и } [\text{ПБ}]_0 = \\ = -1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

1. ○ — на воздухе, ● — в инертной среде:

$$2. [\text{УК}]_0 = 5 \cdot 10^{-1} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

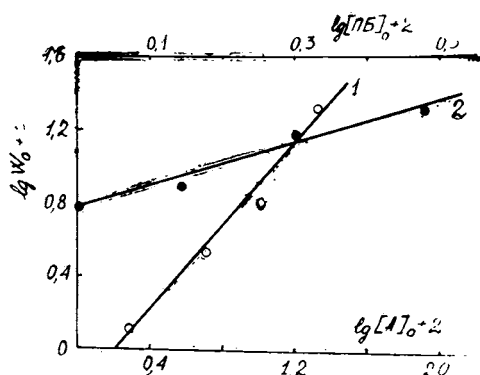


Рис. 2. Зависимость $\lg W_0$ от $\lg [\text{ДЭАЭол}]_0$ (1) и $\lg [\text{ПБ}]_0$ (2) в ВА при 20°С:

1. $[\text{ПБ}]_0 = 0,01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = \text{const}(\text{tga} = 1,1)$;
2. $[\text{ДЭАЭол}]_0 = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = \text{const}(\text{tga} = 1,16)$.

На рис. 1 (1) изображены кинетические кривые расхода ПБ на воздухе и в анаэробных условиях в ДМФА. Аналогичные данные получены при проведении реакции в ВА. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (1) (см. рис. 2, 3). Сравнение констант скоростей (k), энергий активации, предэкспоненциальных множителей, энтальпий и энтропий активации (ΔH_0^\ddagger и ΔS_0^\ddagger) показывает:

$$k_{\text{ВА}} < k_{\text{бензол}} < k_{\text{ДМФА}}, \\ \Delta H_0^\ddagger_{\text{ДМФА}} < \Delta H_0^\ddagger_{\text{ВА}} < \Delta H_0^\ddagger_{\text{бензол}}, \\ \Delta S_0^\ddagger_{\text{ДМФА}} < \Delta S_0^\ddagger_{\text{ВА}} < \Delta S_0^\ddagger_{\text{бензол}}.$$

Неизменность кинетического уравнения скорости при переходе от

ВА к ДМФА позволяет предположить, что эти растворители влияют лишь на скорость протекающего в них процесса окисления ДЭАЭол, не изменяя его механизма. Как и при взаимодействии других аминов [4, 5], в этом случае также с увеличением основности растворителя скорость реакции увеличивается. Однако ДМФА своим влиянием не отличается от других растворителей (бензол, пиридин, ВА и т. д.), как это имеет место в случае триэаноламина, диэтиламина.

Аналогичная закономерность наблюдается для этой реакции при 20°C в бинарной смеси бензол-ВА, что указывает на применимость закона аддитивного действия растворителя (см. табл. 2):

$$k_{эф} = k_3 C_3^2 + k_{ВАСВА}, \quad (2)$$

Зависимость константы скорости реакции ДЭАЭол-ПБ от состава бинарной смеси

ВА-бензол при 20°C, $[ДЭАЭол]_0 = 0,1 \frac{\text{моль}^2}{\text{л}}$ и $[ПБ]_0 = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

$\frac{[ВА]_0}{\text{л}}$ <i>моль</i>	$\frac{[Бензол]_0}{\text{л}}$ <i>моль</i>	$k_{эф} \pm 0,01$, <i>моль⁻¹ л. мин.⁻¹</i>
0	11,3	0,07
1,07	10,2	0,064
2,6	8,4	0,059
4,0	7,3	0,056
10,8	0	0,058

где $k_3 C_3^2$, $k_{ВАСВА}$ — эффективные константы скорости в бензоле и ВА соответственно. Очевидно также, что с уменьшением протонакцепторных свойств (добавлением уксусной кислоты (УК) к бензолу и ДМФА) уменьшается скорость реакции (см. табл. 3, рис. 1 (2)). Следует отметить, что во всех случаях строго сохраняется уравнение (1), т. е. добавки кислоты влияют не на механизм реакции амин-пероксидбензоила, а только на величину скорости. Можно полагать, УК двояко влияет на скорость реакции: за счет разрушения полимеров (в частности, димеров) аминспирта и образования соединений (аминспирт)·(УК)_n, которые не окисляются перекисями.

Таблица 3
Влияние УК на скорость реакции ДЭАЭол-ПБ в бензоле и ДМФА при 20°C и $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$\frac{[УК]_0}{\text{л}}$ <i>моль</i>	$(k_{эф} \pm 0,01) \text{ моль}^{-1} \text{ л. мин.}^{-1}$		
	Бензол		ДМФА
	$\frac{[А]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{\text{л}}$	$\frac{[А]_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль}}{\text{л}}$	$\frac{[А]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{\text{л}}$
0	0,07	0,07	0,34
1·10 ⁻⁴	0,069	0,067	0,35
5·10 ⁻⁴	0,067	—	—
1·10 ⁻³	0,053	—	0,34
5·10 ⁻³	0,0097	0,067	0,34
1·10 ⁻²	0,007	0,07	—
5·10 ⁻²	—	—	0,33
5·10 ⁻¹	—	0,057	0,076

Результаты первого действия приведут к увеличению, а второго — к уменьшению скорости. Поэтому только при $[УК]_0 > [ДЭАЭол]_0$ проявляется замедляющее действие кислоты.

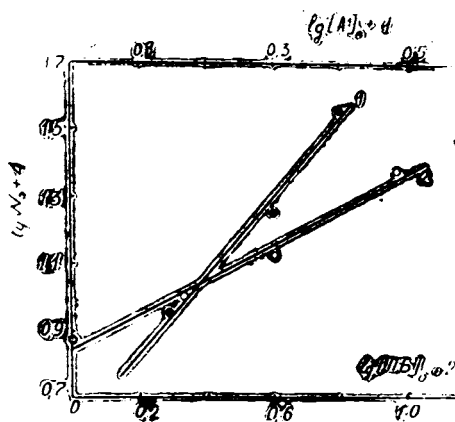


Рис. 3. Зависимость $\lg W_0$ от $\lg [\text{ПБ}]_0$ (1) и $\lg [\text{ДЭАЭол}]_0$ (2) в ДМФА при 20°C:

$$1. [\text{ДЭАЭол}]_0 = 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \text{const} (\text{tg} \alpha = 1,1);$$

$$2. \text{ПБ} = 2.10 \cdot 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \text{const} (\text{tg} \alpha = 1,04).$$

Об однородности влияния растворителя, т. е. о наличии одного и того же механизма взаимодействия между ДЭАЭол и ПБ в этих растворителях свидетельствует также соблюдение закона линейности свободной энергии, т. е. прямолинейность зависимости $\Delta H_0^\ddagger - \Delta S_0^\ddagger$. По тангенсу угла наклона этой зависимости определена изокинетическая температура ($T_{из}$), равная 380°K, что выше температуры эксперимента. А в работе [6] показано, что для ионных реакций $T_{из}$ оказывается ниже температуры опыта.

Очевидно, знак и мера отклонения $T_{из}$ от средней температуры опыта могут быть использованы для ориентировочной оценки наличия того или иного механизма.

Кафедра физической и
коллоидной химии

Поступила 13.01.1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С. А. Изучение кинетики окисления аминов перекисью бензола в бензоде методом хемилюминесценции.—Автореферат дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. Ер. Изд-во ЕГУ, 1972, с. 81.
2. Чалтыкян О. А., Саруханян Э. Р. и Бейлерян Н. М. Влияние строения диалкиламинспиртов на скорость их реакций с перекисью бензоила в органических растворителях.—ДАН Арм. ССР, 1967, т. XIV, с. 5.
3. Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. и Чалтыкян О. А. Исследование влияния строения аминов на кинетику реакций перекиси бензоила с аминспиртами.—ДАН Арм. ССР, 1964, т. XXXVIII, с. 5.
4. Бейлерян Н. М. Система амин-перекись как источ. своб. радикалов и своеобраз. ионн. рад. полимеризации.—Автореферат дисс. на соиск. уч. степени доктора хим. наук. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1973, с. 141.
5. Согомонян Б. Н. О роли раств. в реакции перекиси бензоила с триэтаноламином.—Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977.
6. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. Применение изокинетического соотношения для изучения механизма реакции перекиси бензоила с диэтиламинном.—Кинетика и катализ, 1974, т. XV, вып. 4, с. 862.

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

ԼՈՒՄԻՉԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԱՆՈՒԻ
ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ դիէթիլամինաէթանոլի ներկայությամբ բենզոիլպերօքսիդի քայքայման ռեակցիայի մակրոկինետիկ օրենքը դիմեթիլֆորմամիդում չի փոխվում՝

$$W = k[\text{ԴԷԱԷ-ոլ}] [\text{ՊԲ}];$$

Ակնհայտ է լուծիչի պրոտոնոակցեպտորային հատկության մեծացման հետ ռեակցիայի արագության փոքրացումը:

Ցույց է տրված նաև, որ բենզոլ-ՎԱ-ԴՄՖԱ շարքում գործում է ազատ էներգիայի գծային օրենքը, այսինքն՝ ΔH^\ddagger -ը ΔS^\ddagger -ից կախված է գծայինորեն: