

УДК 661.729

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА
С АМИНАМИ**

M. F. Margaritova, K. A. Rusakova

Изучению взаимодействия между перекисями и аминами, а также полимеризации в присутствии этих систем посвящены работы Гамбаряна, Чалтыряна, Багдасарьяна, Хорнера, Имото, Грабака и др. Показано, что эти системы достаточно эффективны в углеводородных средах при низких температурах.

Большинство исследователей считает, что при взаимодействии перекиси с амином образуется молекулярный электронодонорно-акцепторный комплекс, при распаде которого продуцируются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию.

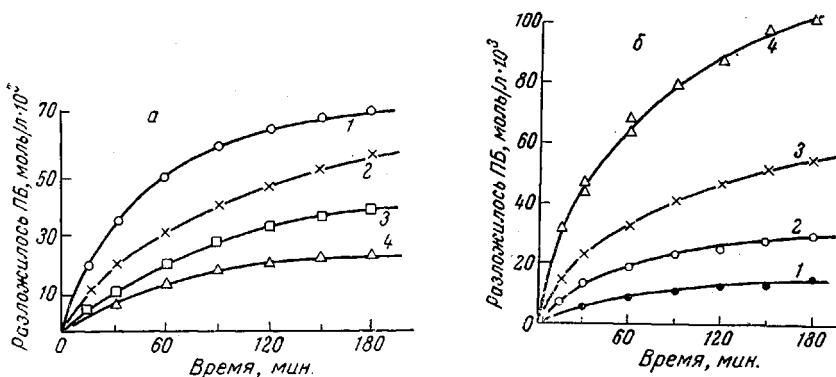


Рис. 1. Распад ПБ в присутствии DMA в эмульсии при 20°:

a — [ПБ] = 0,0745 моль/л органической фазы; [DMA] (моль/л органической фазы): 1 — 0,15; 2 — 0,0745; 3 — 0,037; 4 — 0,018; б — [DMA] = 0,0745 моль/л органической фазы; ПБ (моль/л органической фазы): 1 — 0,018; 2 — 0,037; 3 — 0,0745; 4 — 0,149

Так, Хорнер предположил [1], что в случае системы перекись бензоила (ПБ) — ароматический амин реакция протекает с передачей одного из электронов неподеленной пары азота перекиси бензоила. Образующийся при этом комплекс распадается с образованием катион-радикала амина, бензоатного иона и бензоатного радикала. Основным продуктом реакции является бензойная кислота.

Прямыми подтверждением принципиальной схемы взаимодействия ПБ с диметиланилином (DMA) явилась работа [2], где с помощью ИК-спектроскопии и электронных спектров поглощения доказано образование ион-радикала DMA и бензойной кислоты.

Кинетика взаимодействия ПБ с DMA и анилином (АН) была изучена в работах [3—6]. Реакция ПБ с триэтиламином (ТЭА) ранее исследовалась только в растворах в метилметакрилате и стироле [7].

В настоящей работе были изучены реакции ПБ с DMA в эмульсии в бензоле, ПБ с ТЭА и ПБ с АН в растворе и эмульсии.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ПБ очищали осаждением из хлороформенного раствора метанолом и сушили в вакууме. DMA и ТЭА очищали от первичных и вторичных аминов, как описано в работах [7, 8]. АН дважды перегоняли в токе азота в вакууме. Бензол применяли криоскопический.

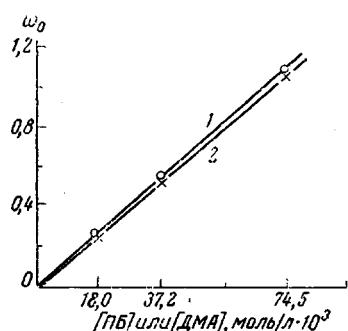


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции ПБ с DMA в эмульсии от концентрации одного из компонентов:

1 — [DMA] = const; 2 — [ПБ] = const

а также при разных температурах (в интервале 5—40°). Определяли порядки реакции по отдельным компонентам инициирующей системы (по начальным скоростям) и энергию активации реакции в растворе и эмульсии. Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2 (для системы ПБ — DMA), рис. 3 и 4 (для системы ПБ — ТЭА), рис. 5, 6 и 7 (для системы ПБ — АН) и в таблице.

Результаты и их обсуждение

Реакции ПБ с аминами проводили при постоянной концентрации одного из компонентов и меняющейся концентрации другого,

также при разных температурах (в интервале 5—40°). Определяли по-

рядки реакции по отдельным компонентам инициирующей системы (по

Взаимодействие ПБ и гидроперекисей с аминами

Система	Порядок реакции		E, ккал/моль	Потенциал ионизации, эв
	по ПБ	по амину		
В растворе в бензole				
ПБ — DMA	—	—	11,2 [3]	7,14 [10]; 7,3 [11]
ПБ — ТЭА	1	1	11,35	7,5 [12]
ПБ — АН	1	1	13,8	7,7 [10,12]; 7,95 [11]
ГПК — DMA	—	—	15,4	
ГПТБ — DMA	—	—	17,7	
В эмульсии вода — бензол				
ПБ — DMA	1	1	10,8	
ПБ — ТЭА	—	—	11,3	
ПБ — АН	1	1	14,4	

Как видно из таблицы и рис. 2, 4 и 7, для всех исследованных систем порядок реакции по каждому из компонентов системы оказался равным единице, т. е. имеет место бимолекулярное взаимодействие. Доказательством этого могут служить также данные, опубликованные в работе [13], где было показано, что при взаимодействии третичных аминов с ангидридами кислот между ними образуется комплекс, имеющий состав 1 : 1. Тогда уравнение для скорости взаимодействия ПБ с аминами можно представить следующим образом: $w = k[\text{ПБ}][\text{амин}]$.

Следует обратить внимание на то, что реакция ПБ с третичными аминами (DMA, ТЭА) как в растворе в бензole, так и в бензольных эмуль-

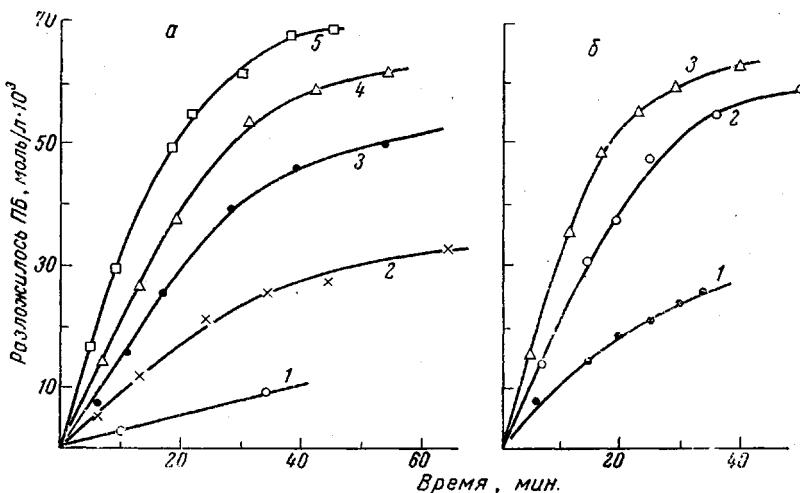


Рис. 3. Распад ПБ в присутствии ТЭА в растворе в бензole (спектрально) при 31°:
 a — [ПБ] = 0,0745 моль/л; [ТЭА] (моль/л): 1 — 0,018; 2 — 0,037; 3 — 0,56; 4 — 0,745; 5 — 0,149;
 b — [ТЭА] = 0,0745 моль/л; [ПБ] (моль/л): 1 — 0,0372; 2 — 0,0745; 3 — 0,10

сиях протекает с одной и той же энергией активации. Величины энергии активации распада ПБ в присутствии первичного амина (анилина) в растворе в бензоле и в эмульсии в бензоле также практически не отличаются и равны соответственно 13,8 и 15 ккал/моль.

Интересно отметить, что скорости взаимодействия ПБ с ДМА и ПБ с ТЭА равны друг другу. Этот факт наблюдается как для растворов (рис. 8), так и для эмульсий (рис. 9). Реакция ПБ с АН протекает со значительно меньшей скоростью.

Сопоставляя данные, полученные при изучении взаимодействия ПБ с аминами, с потенциалами ионизации исследованных аминов, можно сделать вывод, что именно потенциал ионизации амина является фактором, определяющим возможность протекания этой реакции. ДМА и ТЭА, мало отличающиеся по величине потенциала ионизации, вызывают распад ПБ с одинаковой скоростью; при этом величины энергии активации этих реакций одинаковы. В присутствии АН, потенциал ионизации которого выше, чем у третичных аминов (около 8 эв), ПБ распадается с меньшей скоростью. Энергия активации этого процесса на 3—4 ккал/моль выше.

Влияние величины потенциала ионизации на скорость взаимодействия перекиси с аминами подтверждается также следующим. Пиридин, потенциал ионизации которого равен 9,8 (9,3) эв, а также хинолин и изохинолин не взаимодействуют с ПБ [1], а тетраметил-*n*-фенилендиамин с потенциалом ионизации 6,5 эв, как известно, взаимодействует с ней уже при 0°.

Равные значения скоростей взаимодействия ДМА и ТЭА с ПБ, а также одинаковые величины энергии активации этой реакции для третичных, ароматического и алифатического аминов однозначно свидетельствует о том, что основность амина не оказывает какого-либо влияния на кинетику реакции.

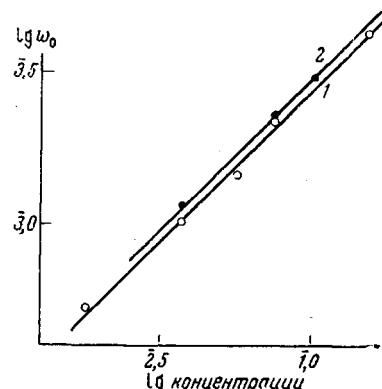


Рис. 4. Определение порядка реакции
 распада ПБ в присутствии ТЭА:
 1 — [ПБ] = 0,0745 моль/л; [ТЭА] — переменная величина; 2 — [ТЭА] = 0,0745 моль/л; [ПБ] — переменная величина

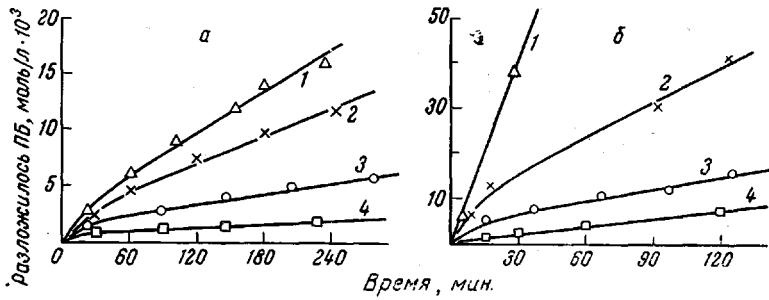


Рис. 5. Распад ПБ в присутствии АН в растворе в бензоле при 25°:
 a — [ПБ] = 0,037 моль/л; [АН] (моль/л): 1 — 0,111; 2 — 0,074; 3 — 0,037; 4 — 0,010;
 b — [АН] = 0,074 моль/л; [ПБ] (моль/л): 1 — 0,222; 2 — 0,148; 3 — 0,074;
 4 — 0,037

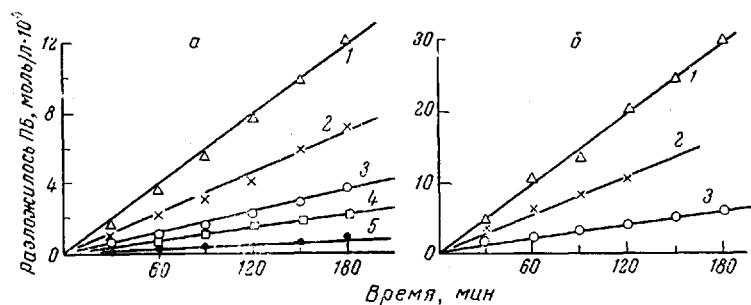


Рис. 6. Распад ПБ в присутствии АН в эмульсии в бензоле при 25°:
 a — [ПБ] = 0,037 моль/л органической фазы; [АН] (моль/л органической фазы):
1 — 0,148; 2 — 0,074; 3 — 0,037; 4 — 0,020; 5 — 0,010; b — [АН] = 0,74 моль/л
органической фазы; [ПБ] (моль/л органической фазы): 1 — 0,148; 2 — 0,074;
3 — 0,037

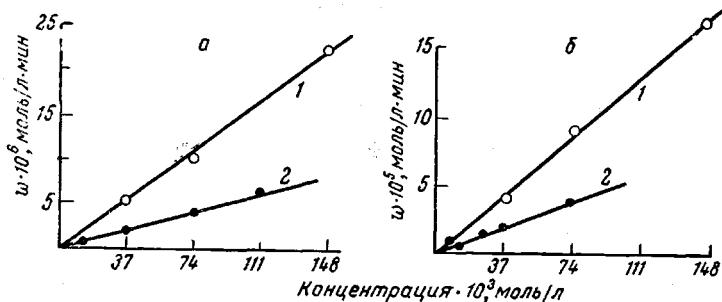


Рис. 7. Определение порядка реакции распада ПБ в присутствии АН
в бензоле (a) и в эмульсии (b):
1 — [АН] = 0,074 моль/л; [ПБ] — переменная величина; 2 — [ПБ] = 0,037 моль/л;
[АН] — переменная величина

Особо следует рассмотреть взаимодействие аминов и гидроперекисей, термический распад которых, по сравнению с перекисями, протекает при температурах выше 100°. В данной работе исследовался распад гидроперекиси кумола (ГПК) и гидроперекиси третичного бутила (ГПТБ) под влиянием ДМА. Как выяснилось в настоящей работе, амин способствует

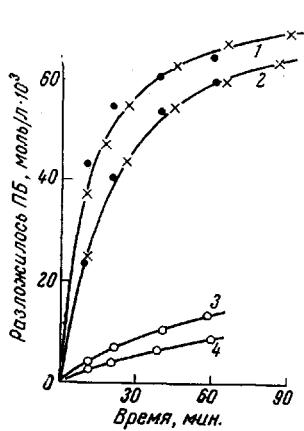


Рис. 8. Распад ПБ в растворе в бензоле в присутствии различных аминов. [ПБ] = [амин] = 0,0745 моль/л
1, 2 — ПБ — ДМА (×); ПБ — ТЭА (○);
3, 4 — ПБ — АН; 1, 3 — 35; 2, 4 — 25°

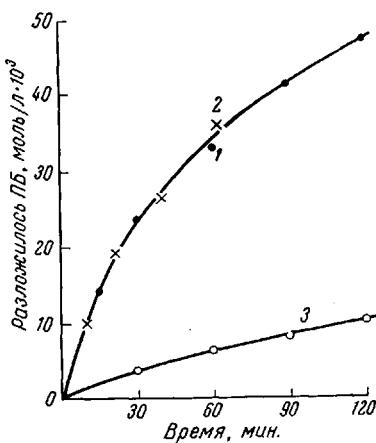


Рис. 9. Распад ПБ в эмульсиях в присутствии различных аминов при 20°. [ПБ] = [амин] = 0,0745 моль/л органической фазы: 1 — ПБ — ДМА; 2 — ПБ — ТЭА; 3 — ПБ — АН

некоторому понижению температуры распада гидроперекисей. Величины энергии активации взаимодействия гидроперекисей с ДМА, приведенные в таблице, значительно ниже энергии активации их термического распада. Это свидетельствует об участии амина в реакции с гидроперекисями.

Выводы

1. Исследована кинетика взаимодействия перекиси бензоила с диметиламилином, триэтиламином и анилином в растворах и эмульсиях в бензоле. Во всех случаях порядок реакции по каждому из компонентов равен единице, независимо от того, проводилась ли реакция в растворе или в эмульсиях.

2. Вычислены величины энергии активации взаимодействия перекиси бензоила с вышеуказанными аминами. На величину энергии активации не оказывают влияния условия проведения реакции (в растворе или в эмульсиях).

3. Фактором, определяющим скорость взаимодействия, является величина потенциала ионизации амина. Основность амина не оказывает влияния на кинетику процесса.

4. Показано наличие взаимодействия между гидроперекисями и аминами.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- L. Horner, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.
- С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Ф. Маргаритова, Докл. АН СССР, 157, 636, 1964.
- Ф. Грабак, Диссертация, 1955.
- M. Imoto, S. Shoe, J. Polymer Sci., 15, 485, 1955.
- K. F. O'Driskoll, E. N. Richezza, J. Polymer Sci., 46, 211, 1960.

6. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **34**, 405, 1960.
 7. И. Ю. Мусабекова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., **3**, 530, 1961.
 8. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 531.
 9. К. А. Русакова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., **B9**, 515, 1967.
 10. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, **115**, 744, 1957.
 11. G. Briegleb, J. Czekalla, Z. Electrochem., **63**, 6, 1959.
 12. Современные проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1967, стр. 25.
 13. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова и др., Докл. АН СССР, **181**, 134, 1968.
-

REACTION OF BENZOYL PEROXIDE WITH AMINES

M. F. Margaritova, K. A. Rusakova

Summary

Kinetics of reaction of benzoyl peroxide with dimethylaniline, triethylamine, aniline in benzene and in benzene emulsions have been studied. The reaction is bimolecular the activation energy is not effected with the reaction conditions (in solution or in emulsion). Ionization potential of the amine is proposed to be the rate determining factor. The amine basidity does not influence the kinetics.