

УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. С. КАРТАШЕВА, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА РАСПАДА ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА В БЕНЗОЛЕ

Многие важные для практики химические процессы (например, окисление, полимеризация) протекают по свободнорадикальному, в частности цепному, механизму. Поэтому изучение механизма стимулирования (инициирования) таких процессов составляет одну из главных задач экспериментальной химической кинетики. Перекисные органические соединения являются едва ли не самыми распространенными инициаторами свободнорадикальных процессов. В связи с этим представляется существенным рассмотреть в современном кинетическом аспекте особенности перекисного

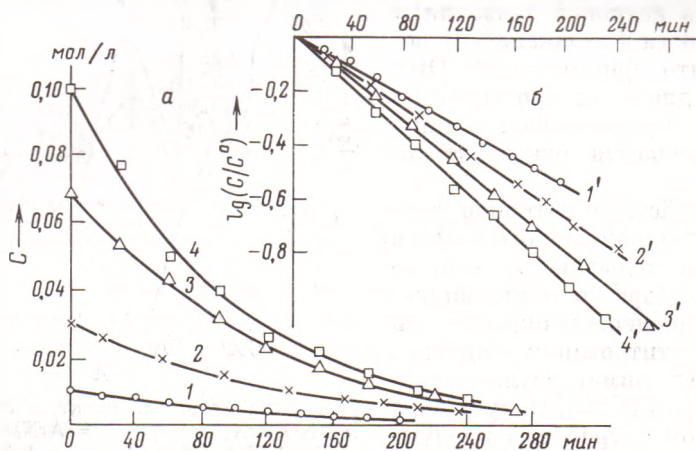
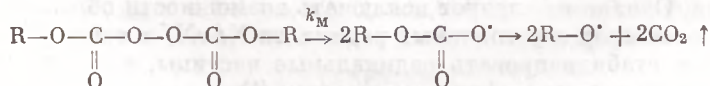


Рис. 1. Кинетические кривые распада ПК в бензоле (а) и полулогарифмические анаморфозы (б), 55°

инициирования, которые обнаруживаются при детальном изучении механизма их действия.

Перэфиры угольной кислоты — пероксидикарбонаты относятся к числу высокоактивных перекисных соединений, легко распадающихся на радикалы:



Первоначально перкарбонаты исследовались с точки зрения возможности получения при их распаде активных алкоксирадикалов (¹⁻³). Однако в ряде случаев, например при полимеризации виниловых мономеров, было установлено, что реакцию инициируют карбоксирадикалы $\text{ROC(O)O}^{\cdot}$, а участие $\text{RO}^{\cdot}$ -радикалов незначительно (⁴).

Скорость образования свободных радикалов при распаде инициатора I равна $w_i = \beta k_M [I]$, где β — число радикалов, выходящих в объем растворителя в расчете на одну распавшуюся молекулу вещества (эффективность инициирования), k_M — константа скорости распада. Следовательно, величины k_M и β являются основными характеристиками инициатора.

Величина k_m для дициклогексилпероксидикарбоната (ПК) ранее была измерена в среде различных углеводородов (¹, ⁵, ⁶); что касается величины β , то для нее получены противоречивые данные (⁵, ⁷). При распаде ПК, наряду с разрывом перекисной связи, в некоторых растворителях был обнаружен также индуцированный распад этого соединения (³, ⁶). Исследованию различных направлений распада ПК и определению кинетических характеристик мономолекулярного и цепного процесса, а также изменениям их с температурой и посвящена настоящая работа.

Термическое разложение ПК в бензоле в отсутствие кислорода изу-

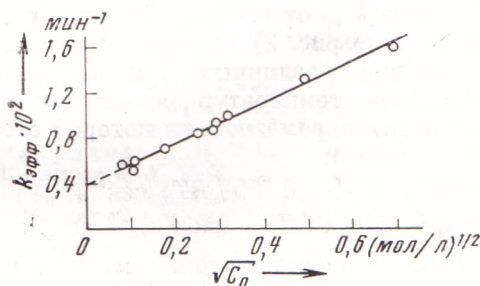


Рис. 2

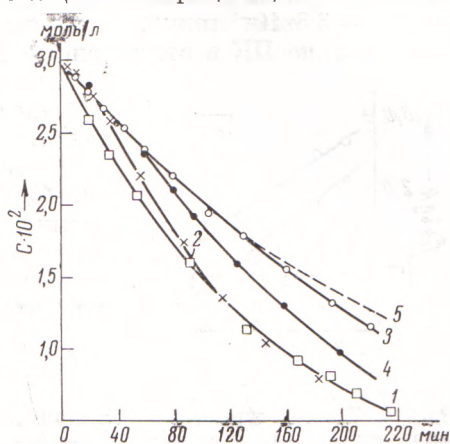


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $k_{эфф}$ от начальной концентрации ПК, 55°

Рис. 3. Кинетические кривые распада ПК ($3 \cdot 10^{-2}$ мол/л) в бензоле в отсутствие (1) и при добавках ингибиторов (мол/л) — ионола: 2 — $2 \cdot 10^{-3}$ и 3 — 10^{-2} , и ФН: 4 — 10^{-2} ; 5 — расчетная кривая мономолекулярного распада при $k_m = 3,8 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹

чалось при концентрациях $3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$ мол/л и температурах 35—60°. Опыты проводились в запаянных ампулах. Для удаления кислорода была использована общепринятая методика многократного замораживания и вакуумирования. Концентрация ПК определялась иодометрическим методом. ПК очищался четырехкратной перекристаллизацией из ацетона в смесь метанол — вода (5:1). Бензол х.ч. перегонялся над металлическим натрием. Использувавшиеся в работе ингибиторы 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол) и 2-фенилиндандион-1,3 (⁸) очищались соответственно возгонкой в вакууме и перекристаллизацией из бензола.

На рис. 1 а приведены кинетические кривые распада ПК при различных начальных концентрациях и их полулогарифмические анаморфозы (рис. 1 б). Характерная для реакций первого порядка линейная зависимость в координатах $\lg C/C_0, t$ наблюдается вплоть до глубоких стадий превращения. Однако, в отличие от истинных мономолекулярных реакций, константа скорости растет с увеличением начальной концентрации. На рис. 2 приведена зависимость константы скорости $k_{эфф}$ от начальной концентрации пероксидикарбоната C_0 , из которой следует, что $k_{эфф}$ может быть представлена следующим выражением:

$$k_{эфф} = k_m + a\sqrt{C_0}, \quad (1)$$

где k_m — константа скорости мономолекулярного распада, a — кинетический параметр, характеризующий скорость цепного процесса.

Эффект увеличения константы скорости с ростом начальной концентрации при распаде различных перекисных соединений наблюдался также в работах (⁹⁻¹¹), являясь следствием индуцированного цепного распада, происходящего при участии свободных радикалов.

Доказательством существования цепных стадий при термическом разложении ПК в бензоле является уменьшение суммарной скорости при до-

бавках ингибиторов — ионола и 2-фенилиндандиона-1,3 (ФН). На рис. 3 представлены кинетические кривые уменьшения концентрации ПК в отсутствие ингибиторов (1) и при добавках ионов (2 и 3) и ФН (4). Видно, что начальная скорость реакции при всех концентрациях ингибиторов одинакова. В течение некоторого промежутка времени от начала процесса разложение ПК происходит в соответствии с кинетической кривой 5. Эта кинетическая кривая рассчитана по уравнению $C = C_0 \exp(-k_m/t)$ при значении $k_m = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, полученном из данных рис. 2, и отражает расходование ПК в отсутствие индуцированного распада. Таким образом,

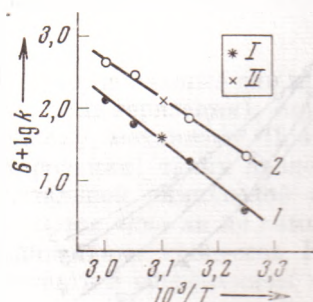


Рис. 4. Температурная зависимость кинетических параметров k_m (1) и a (2); I и II — данные (4)

разложение ПК происходит в соответствии с кинетической кривой 5. Эта кинетическая кривая рассчитана по уравнению $C = C_0 \exp(-k_m/t)$ при значении $k_m = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, полученном из данных рис. 2, и отражает расходование ПК в отсутствие индуцированного распада. Таким образом,

разложение ПК включает в своем механизме наличие отчетливо выраженного цепного направления.

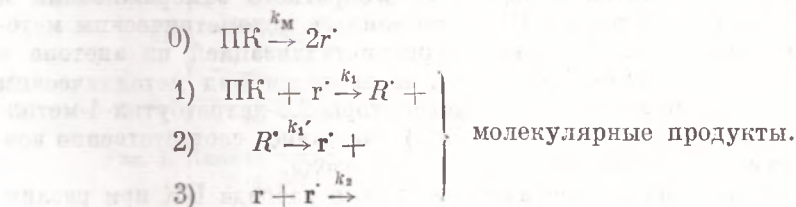
По изменению $k_{эфф}$ от начальной концентрации C_0 (аналогично рис. 2) были получены величины k_m и a при различных температурах. На рис. 4 приведена температурная зависимость этих кинетических параметров, из которой следует, что k_m и a равны:

$$k_m = 10^{14,94} \exp(-28700/RT) \text{ сек}^{-1},$$

$$a = 10^{13,17} \exp(-25100/RT) (\text{мол/л})^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Значение предэкспоненциального множителя для мономолекулярного распада ПК, равное $k_0 = 10^{14,94}$, по порядку величины соответствует величинам k_0 для термического разложения различных перекисей и азосоединений в жидкой фазе (12). Полученное значение энергии активации мономолекулярного процесса $E_m = 28,7 \text{ ккал/моль}$ близко к значению E_m для распада ПК в окисляющемся этилбензоле (5).

Своеобразная зависимость величины $k_{эфф}$ от концентрации распадающегося пинциатора может быть получена, если рассмотреть следующий механизм разложения, включающий гомолиз перекисной связи (реакция 0) и реакции свободных радикалов, образующихся в этом процессе.



Уравнение для скорости расходования ПК, полученное в предположении о квазистационарности по концентрации радикалов $\text{r} \cdot$ и при $[\text{r} \cdot] \gg [\text{R} \cdot]$, имеет следующий вид;

$$-\frac{dC}{dt} = k_m C + k_1 \sqrt{\beta k_m / k_2} \cdot C^{3/2} = k_{эфф} C, \quad (2)$$

где $k_{эфф} = k_m + k_{ц} \sqrt{C}$, $k_{ц} = k_1 \sqrt{\beta k_m / k_2}$, $k_{ц}$ — кинетический параметр, определяющий скорость цепного направления распада.

Однако эта схема позволяет описать кинетику процесса только в начальной стадии (вплоть до $1/3$ глубины превращения). Необходимо уточнить этот механизм, с тем чтобы описать основную отличительную особенность, заключающуюся в соблюдении первого порядка по концентрации ПК вплоть до глубоких степеней превращения. Возможно, на глубоких стадиях реакцию ускоряют образующиеся продукты. Действительно, добавки продуктов — циклогексанона и циклогексанола — в количествах, соизмеримых с образующимися к концу реакции, приводят к ускорению процесса разложения ПК. Аналогичное действие циклогексанона на распад гидроперекиси

си трет-бутила наблюдалось ранее ⁽¹³⁾. Следовательно, схема распада ПК должна быть дополнена элементарными стадиями, отражающими участие продуктов реакции.

Таким образом, термическое разложение дициклогексилпероксидикарбоната в среде ароматического растворителя, не содержащего реакционно-способных C—H-связей, представляет собой процесс, включающий мономолекулярный гомолиз перекисной связи и цепное взаимодействие перекиси с образующимися свободными радикалами, осложненное влиянием конечных продуктов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, ЖОХ, № 30, 2387 (1960). ² Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. А. Додонов, Журн. Всесоюз. хим. общ., 11, 202 (1966). ³ Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Г. Г. Петухов, ДАН, 136, 628 (1961). ⁴ Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Д. М. Яновский, ДАН, 161, 614 (1965). ⁵ З. И. Кулички, Л. М. Терман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 253. ⁶ D. E. Van Sickle, J. Org. Chem., 34, 3446 (1969). ⁷ Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2037. ⁸ В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Журн. орг. хим., 3, 734 (1967). ⁹ E. R. Bell, J. H. Raley et al., Disc. Farad. Soc., № 10, 242 (1951). ¹⁰ K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686 (1946). ¹¹ S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 67, 17 (1945). ¹² Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971. ¹³ Е. Т. Денисов, ДАН, 146, 394 (1962).