

تأثير الضغط العالي على تفاعل تفكك ثنائي (ثالثي بوتيل) البيروكسيد في محاليل مختلفة

الدكتور عماد حويجة *

الدكتور أحمد حنونة *

(تاريخ الإيداع 15 / 9 / 2009. قُبِلَ للنشر في 16/12/2009)

□ ملخص □

درس تأثير الضغط حتى 14000 atm على تفاعل تفكك ثنائي (ثالثي بوتيل) البيروكسيد عند ضغوط مختلفة وعند درجة الحرارة 403K في 2- ايزوبروبوكسي رباعي هيدرا بيران (I) وكذلك في مزيج من (I) 30% و 70% بنزن . من خلال هذه الدراسة ودراسات مرجعية وجد بأن قيمة المفعول الحجمي النشط عند الضغط الجوي النظامي (ΔV_0^*) وكذلك التغير في المفعول الحجمي النشط عند ضغوط مختلفة ΔV^* مع زيادة الضغط يتعلقان بطبيعة المحلول . تم تحليل العينات باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC.

الكلمات المفتاحية: ضغط عالي- بيروكسيدات - الكوكسي تيترا هيدرابيران .

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

High Pressure Effect on Dissociation Di(Tert-Butyl) Peroxide in The Different Solvent

Dr. Imad Hawijeh*

Dr. Ahmad Hanounch*

(Received 15 / 9 / 2009. Accepted 16/12/2009)

□ ABSTRACT □

Studded pressure effect to 14000 at on the homogeneous dissociation for di(tert- butyl) peroxide DTBP at 403K and different pressure in 2-isopropoxytetrahydropyran(I) and mixture from 30%(I) and 70% benzene in. Found that (ΔV_0^*) and change (ΔV^*) with increase pressure connect by properties of different solvent.

Keywords: high pressure, Peroxide, Alkoxytetrahydrapyran

*Associate Professor at the Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia-Syria.

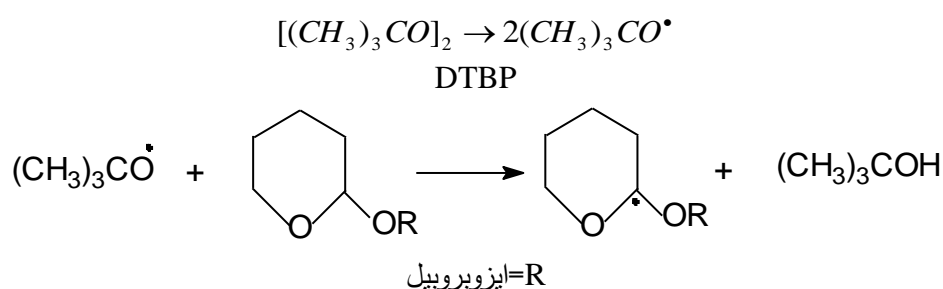
مقدمة:

تؤدي زيادة الضغط في الحالة السائلة بشكل عام (باستثناء بعض الحالات) إلى تأثير متباطئ على تفاعل تفكك المركبات العضوية وتشكيل الجذور الحرة. تحدد قيمة هذا الأثر بالمقارنة مع نظرية الحالة الانتقالية، بتغير الحجم خلال تشكيل المعقد النشط (ΔV^*)، والذي في دراستنا هذه يأخذ قيمة موجبة بسبب زيادة الحجم نتيجة تمدد الارتباط المنشطر في المعقد النشط.

عندما وضع لي- نوبل Le Noble جزئ البيروكسيد DTBP في اسطوانة الضغط مقترحاً زيادة في طول الارتباط $O-O$ خلال تشكل المعقد النشط حوالي 25% حدد قيمة (ΔV_0^*) وكانت $\Delta V_0^* = 6 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. وجدت قيم قريبة من هذه القيمة $\Delta V_0^* = 4 - 5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ عند دراسة تفكك بيروكسيدات عضوية أخرى ومركبات ازيدية وأن (ΔV^*) تحدد بمقدار زيادة الارتباط المنشطر خلال تشكيل المعقد النشط، لكن هناك العديد من الحالات التي تزيد فيها قيمة (ΔV^*) عن $5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. في هذه الحالات ومن أجل تفسير النتائج يتطلب تصور حول المفعول الخلوي وحتى بمساعدة هذه التصورات لم يتسن لنا بصورة واضحة شرح وبشكل ملائم النتائج التجريبية.

في [1-3] هناك معطيات حول تأثير الضغط على تركيب نواتج التحولات الجذرية السلسلية ل-2 الكوكسي رباعي هيدرا بيران، حيث يعتبر كمبادر الجذر ثلاثي بوتوكسي والذي يتشكل خلال تفكك ثنائي (ثلاثي بوتيل) بيروكسيد. تبين بأن تركيب النواتج يتغير مع زيادة الضغط وخاصة عند استخدام 2- ميتوكسي- رباعي هيدرو بيران. هذه النتائج التي تعتبر مهمة من أجل تطوير نظرية تأثير الضغط على العمليات الكيميائية تحتاج إلى الكثير من البراهين التجريبية الدقيقة.

يتضمن هذا العمل نتائج استخدام تأثير الضغط على تفاعل تفكك ثنائي- (ثلاثي بوتيل) بيروكسيد في (M) و (I) وكذلك في مزيج من (I) والبنزن.

**أهمية البحث وأهدافه:**

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير الضغط حتى 14000 atm على سرعة تفاعل تفكك ثنائي (ثلاثي بوتيل) البيروكسيد في محلول 2- إيزوبروبوكسي رباعي هيدرا بيران (I) وكذلك في مزيج من (I) و 30% و 70% بنزن وتكمن أهميته في إمكانية تطبيق هذه التقنية على تفاعلات تفكك أخرى مشابهة.

طرائق البحث ومواده:

استخدم في هذا العمل جهاز كروموتوغرافيا غازية من نوع Varian موديل 3800 وجهاز للضغط العالي من نوع اسطوانة بورشن.

تم الحصول على المواد الأولية 2- ايزوبروبوكسي رباعي هيدرابيران من 3,2- ثنائي هيدرابيران والكحول الأيزوبروبيلي . قبل استخدام المواد الأولية تم تجفيفها ونظيرها وبنفس الطريقة تم تجفيف ونظير البنزن، وكذلك تم تنقية البيروكسيد قبل إجراء التجربة وفقاً للطرائق المتبعة في [4]

تم التأكد من نقاوة المواد المستخدمة بواسطة الكروموتوغرافيا الغازية. جرت التجارب تحت ضغوط حتى 14000atm، ودرجة حرارة 403 K باستخدام جهاز الضغط العالي من نوع اسطوانة بورشن [5,6]. وضع في أمبولة من التفلون سعة 1,5ml -1 مزيج التفاعل وقيس الضغط بواسطة مقياس للضغط موصول بجهاز الضغط. في جميع التجارب، تم في البداية رفع الضغط حتى 100 – 200atm ومن ثم تم رفع درجة الحرارة داخل الأسطوانة التي تحوي أمبولة التفاعل إلى الدرجة 130 مئوية وذلك خلال زمن 40 دقيقة، بعد ذلك رفع الضغط إلى القيمة المطلوبة خلال زمن 1,5 دقيقة. اعتبرت لحظة الوصول إلى الضغط المطلوب هي بداية حساب زمن التفاعل. تم تحليل مزيج التفاعل على جهاز الكروموتوغرافيا الغازية من نوع LXM – 80 مزود بكاشف لهب - أيوني، طول العمود 3m والقطر الداخلي له 3mm، الطور الصلب Opezon-L، والغاز الحامل هو الآزوت وسرعة التدفق 10 لتر/الساعة. تزداد درجة الحرارة بمقدار درجتين في الدقيقة، والمادة العيارية المستخدمة هي بنزوات الميثيل. تم تحديد درجة تحول البيروكسيد بواسطة كمية الكحول (كحول ثالثي البوتيل) الناتج عن التفاعل.

النتائج والمناقشة:

وفقاً لنظرية الحالة الانتقالية:

$$K = \chi \frac{kT}{h} . e^{-\Delta G / RT} \quad (1)$$

حيث K- ثابت سرعة التفاعل

k و h- ثوابت بولتزمان وبلانك على التوالي، T- درجة الحرارة المطلقة، R ثابت الغازات العامة، $-\Delta G$ التغير في طاقة جيبس. وذلك خلال تشكل المعقد النشط، χ - معامل الحركة الذي يصف احتمال نقل المعقد النشط إلى نواتج التفاعل.

يبني الاستخدام التقليدي للمعادلة (1) من أجل التفاعلات في الحالة السائلة على اعتبار أن $\chi = 1$ ولا يتعلق بالحالة الترموديناميكية للجملة المتفاعلة، أي على سبيل المثال لا يتعلق بالضغط. في هذه الحالة لوغاريتم تفاضل

المعادلة (1) بالنسبة للضغط p مع الأخذ بعين الاعتبار أن $\frac{d\Delta G^*}{dp} = \Delta V^*$ يؤدي إلى العلاقة (2):

$$\frac{d \ln K}{dp} = - \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (2)$$

حيث $\Delta V^* -$ تغير الحجم عند تشكل المعقد النشط. إذا كانت $\Delta V^* > 0$ فإن زيادة الضغط يؤدي إلى انخفاض في سرعة التفاعل وإذا كانت $\Delta V^* < 0$ فإن سرعة التفاعل تزداد مع زيادة الضغط. من المعادلة (2) يمكن إيجاد قيمة ΔV^* من خلال معرفة تفاضل العلاقة التجريبية $\ln K$ أو $\lg K$ بالنسبة للضغط.

يتضمن الجدول (1) قيم تجريبية وسطية لـ K_d وعلى الرسم (1) وضعت قيم ΔV^* مقابل الضغط. كما هو واضح من هذا الجدول هناك انخفاض في قيم ثابت السرعة مع زيادة الضغط حيث تنخفض قيمة ثابت سرعة التفاعل من 38.1 تحت ضغط 10atm لتصل إلى القيمة 5.3 تحت ضغط 14000 atm وذلك للمحلول M أما في حالة المحلول I فإن الانخفاض يكون أكبر وذلك من 69.4 إلى القيمة 14.9 ، ومن جهة أخرى يتضح لنا أن سرعة التفاعل تتعلق بشكل جوهري بطبيعة المحلول، وذلك من خلال مقارنة قيم ثابت سرعة التفاعل في المحاليل المختلفة لكل من M& I و I+Benzene .

الجدول (1) يبين القيم التجريبية لثابت سرعة تفكك $S^{-1}, K_d \cdot 10^6$ البيروكسيد

$[DTBP]_0 = 0,29M.in(I), 0,26.M.in(I).and. 0,36.M.in.(I)30\% + benzen70\%$,

$T = 403K$

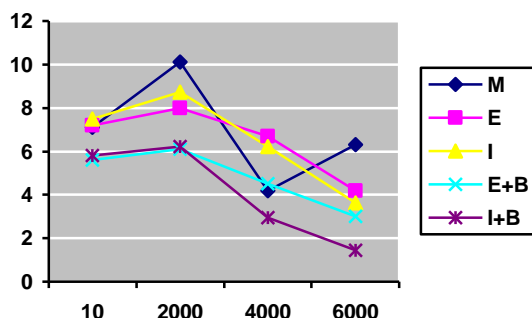
الضغط atm	المحلول		
	M	I	I+Benzen
10	38.1	69.4	48.98
200	33.1	62.4	49.95
1000	24.7	44.5	41.79
2500	19.4	38.5	37.7
3000	15.4		24.8
5000	11.1	26.2	19.8
7500	8.6	20.6	16.1
10000	6.7	22.4	16.7
14000	5.3	14.9	-

الجدول (2) يبين قيم لـ تغير المفعول الحجمي النشط $\Delta V^*, CM^3 / mol$ لبعض الأعمال المرجعية [7] والعمل المدروس:

المحلول	الضغط atm			
	10	2000	4000	6000
M	7.1	10.1	9.2	6.3
E	7.2	8.0	6.7	4.2
I	7.5	8.79	6.22	3.65
E+B	5.6	6.1	4.5	3
I+B	5.8	6.22	2.95	1.45

حيث M ميتوكسي ، E ايتوكسي، I ايزوبروبوكسي رباعي هيدرا بيران ، B بنزن، E+B مزيج من ايتوكسي والبنزن بنسبة 30% ايتوكسي و 70% بنزن، I+B مزيج من ايزوبروبوكسي 30% والبنزن 70%. كما هو واضح من الرسم (1) يلاحظ بشكل عام ارتفاع في قيمة ΔV^* عند ارتفاع الضغط من 10atm وحتى الـ 2000atm ثم تعود لتتخفض من جديد وذلك لجميع المحاليل وفي بعض الدراسات تصل إلى الصفر عند

ضغط 10000atm . بهذه الصورة نلاحظ أن تفكك البيروكسيد في المحاليل وعند مجال للضغط يقع بين الضغط الجوي النظامي وحتى 2000atm يؤدي إلى حصولنا على قيمة عظمى لـ ΔV^* وتبلغ



الشكل (1) يبين علاقة المفعول الحجمي للنشاط لتفاعل تفكك البيروكسيد DTBP مع الضغط، 403 K

1- في المحلول (M) و 2- في المحلول E و 3- في المحلول I و 4- المزيج (30% E + 70% benzene)، و 5- في المحلول (I+B) .

تقريباً $10. CM^3 / mol$ ويلاحظ أن التغير في قيمة ΔV^* مع زيادة الضغط p يتعلق بشكل جوهري بطبيعة المحلول ففي حالة ميتوكسي رباعي هيدرابيران يلاحظ أن ΔV^* تأخذ أقل قيمة لها 6.3 عند ضغط 6000atm وفي حالة ايزروبوكسي تأخذ أقل قيمة لها 3.65 وفي حالة مزيج من ايزروبوكسي والبنزن تكون أقل قيمة لها 1.45. إن تفسير هذا الاختلاف في قيم ΔV_0^* وخاصة التغير في ΔV^* مع زيادة الضغط p اعتماداً على أن القيمة الملحوظة لـ ΔV^* تتعلق بتغير الحجم عند تشكيل المعقد النشط غير مؤكدة وغير كافي لذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار التصور حول المفعول الخلوي (البنية الفراغية للخلية) على سرعة تفكك البيروكسيد. لقد توصل إلى نفس النتيجة الباحثون الذين درسوا تفكك البيروكسيد DTBP في ن-الهيبتان [8] عند ضغوط 100,1200,2300atm وعند درجة حرارة 413-473K . وفقاً لهذه المعطيات كانت $\Delta V^* = 10 cm^3 / mol$ وطاقة التنشيط $E = 151,4 KG / mol$ عند جميع الضغوط المدروسة.

الاستنتاجات والتوصيات:

وفقاً لهذه الدراسة يعتقد بأن المعطيات المدروسة تسمح بالقول أنه مع زيادة الضغط تتغير البنية الفراغية للخلية المحيطة بالحالة الانتقالية ودرجة التغير هذه تتعلق بطبيعة المحلول، وهذا التغير يرتبط وقبل كل شيء مع انخفاض حجم الخلية. يؤدي هذا إلى تحديد اهتزاز الارتباط التكافئي O-O وإلى إعادة توزيع طاقة الاهتزاز، على سبيل المثال إلى نماذج مشوهة تؤدي إلى تمدد خفيف في طول الارتباط O-O ، وإعادة توزيع طاقة الاهتزاز هذه يمكن أن تكون مرتبطة مع لزوجة المحلول والتي تزداد بشكل جوهري مع زيادة الضغط.

المراجع:

- 1- ZHULIN, V.M.; HAWIJEH, I.S.; KABOTYANSKAYA, E. B.; KORESKOV, YU.D. *Effect of pressure on the decomposition of 2-Tert- butyl peroxide in solution*,. *Ezv An Ssr* ,.N 8., 1990,.1911-1914.
- 2- ZHULIN, V.M.; HAWIJEH, I.S.; BOCDANOV, F.C.; KORESKOV, YU.D. *Periodic change in reactivity of radical 2-alkoxytetrahydropyrans during homologous series of 2-alkoxytetrahydropyrans in pressures from 1 atm to 1000atm*,. *Ezv, A.N.SSSR*,.N 5., 1991,.1235-1237.
- 3- ZHULIN, V.M.; HAWIJEH, I.S.; KABOTYANSKAYA, E. B.; BOCDANOV, F.C.; KORESKOV, YU.D. *On the pressure effect on free-radical reactions of 2- alkoxytetrahydropyran* *Ezv*,. *A.N.SSSR*, .N 4, 1992,.822-828.
- 4- GORDON, A.; ORORD. *Sputnik chemistry, Moscow, Mer*, 1970,.438,440,443.
- 5- GONCBERAC, M.G. *Chemical balance and speed of reaction at high pressure. M. chemistry, SSSR* , 1966,.427
- 6- WEALE, K. *Chemical reactions at high pressures* ,F..N., Spon, London , 1967,349.
- 7- ZHULIN, V.M.; HAWIJEH, I.S.; KORESKOV, YU.D. *Changes in reactivity of Di - tert- Butylperoxide during its homolysis with an increase in the depth of transformation and pressure*. *Ezv*,. *AN SSSR*,. N 4, 1992,.829-837.
- 8 – BUBACK, M.; FRANK, E.V.; LENDLE, H. *Z. Naturforsch*, B.34a, 1979, 1482.