

## Влияние некоторых кислот на кинетику реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах

Н. М. Бейлерян, Ф. О. Каралетян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что в присутствии кислот, катализирующих реакцию перекиси бензоила — бензиламин, скорость реакции описывается уравнением

$$W = K(P)(A)(HA)^n,$$

где  $n \approx 0,5$ . Кислоты с константой диссоциации порядка  $10^{-5}$  ликвидируют начальный, замедленный период реакции. Найдена прямолинейная зависимость между обратными величинами эффективной константы скорости расхода, перекиси и концентрации взятой кислоты. В присутствии кислот-катализаторов снижается эффективная энергия активации.

Нами установлено (1), что при реакции перекиси бензоила (P) с бензиламином (A) в бензоле расходование перекиси протекает с начальным замедленным периодом, и кислоты с константой диссоциации ( $K_a$ ) порядка  $10^{-5}$  проявляют ускоряющее действие. Интересно было выяснить механизм действия кислот на указанную реакцию. С этой целью исследовано влияние уксусной, бензойной, фенилуксусной, тиоуксусной, триметилуксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислот на кинетику реакции. Последние две кислоты отличаются от остальных тем, что они сильнее них.

### Экспериментальная часть

Скорость расходования перекиси бензоила определялась иодометрически. Опыты ставились при постоянной температуре с точностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

### Определение порядка реакции перекись бензоила + бензиламин в присутствии уксусной кислоты (УК)

Опыты ставились при  $20^\circ\text{C}$  и с начальными концентрациями реагентов:  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.,  $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.,  $(УК)_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Как следует из рисунка 1, скорость реакции описывается уравнением:

$\frac{dx}{dt} = K \cdot [A]_0^n \cdot [P] = K' (P)$ , где  $K' = K (A)_0^n$ , так как  $(A)_0 \gg (P)_0$ .

Рисунок 2 в координатах  $K'$  (мин<sup>-1</sup>) и  $(A)_0$  [моль/л] указывает на то, что  $n = 1$ , т. е. порядок реакции по бензиламину также первый.

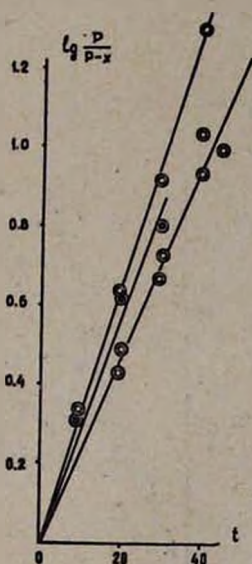


Рис. 1. Влияние концентрации бензиламина (A) на скорость распада перекиси бензоила.

○ —  $(A)_0 = 8 \cdot 10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>;  
 ◐ —  $(A)_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>;  
 ● —  $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>.

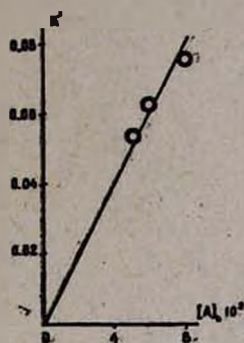


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости  $K'$  мин<sup>-1</sup> от начальной концентрации бензиламина  $(A)_0$  (моль · л<sup>-1</sup>).

Интересно отметить, что реакция в присутствии УК протекает без начального медленного периода.

### Влияние температуры на скорость расходования перекиси бензоила под действием бензиламина в отсутствии и в присутствии уксусной кислоты

Опыты ставились при различных температурах. Полученные данные приведены на рисунке 3.

Из рисунка 3 следует, что в отсутствии уксусной кислоты до 35°C начальный медленный период не снимается. Рисунок 4 показывает, что в присутствии уксусной кислоты не только ликвидируется начальный медленный период, но не меняется и порядок реакции по перекиси бензоила. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса.

Температурная зависимость реакции в отсутствии уксусной кислоты выражается уравнениями:

$$K = 3,7 \cdot 10^8 \exp \left( -\frac{12210}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1},$$

а в присутствии уксусной кислоты

$$K = 7 \cdot 10^8 \exp \left( -\frac{9100}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}.$$

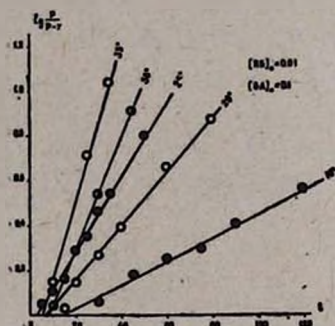


Рис. 3. Влияние температуры на скорость реакции перекись бензоила — бензиламин в отсутствии уксусной кислоты в условиях:

$$(P)_0 = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и}$$

$$(A)_0 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

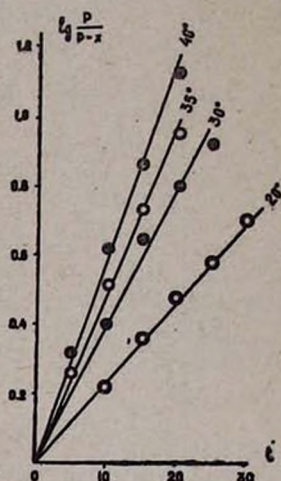


Рис. 4. Влияние температуры на скорость реакции перекись бензоила — бензиламин в присутствии уксусной кислоты в условиях:

$$(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ и}$$

$$(УК)_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

### Сравнение действия некоторых кислот на кинетику реакции перекись бензоила + бензиламин

Опыты ставились при  $35^\circ\text{C}$  и при начальных концентрациях реагентов:  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $(A)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что ускоряющее влияние взятых нами кислот выражается рядом: тиоуксусная > триметилюксусная > уксусная > фенилюксусная > бензойная.

Данные таблицы 1 удовлетворяют эмпирическому уравнению:

$$\frac{1}{K_{\text{эф.}}} = a + \frac{b}{(\text{НА})}, \quad (1)$$

где  $K_{\text{эф}}$  эффективная константа скорости, определенная по данным иодометрического анализа, выраженная в  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , „ $a$ “ — отрезок на ординате, полученный экстраполяцией прямой, „ $b$ “ — тангенс угла наклона прямых  $1/K_{\text{эф}}$  —  $1/(\text{НА})$  и  $(\text{НА})$  концентрация взятой кислоты в  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Таблица 1

| $K_a \times 10^{-5}$ | Кислоты<br>(НА)           | $C_{\text{НА}} \cdot 10^3$ моль/л           |      |        |      |      |      |      | Порядок<br>реакции по<br>кислоте |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------------------|------|--------|------|------|------|------|----------------------------------|
|                      |                           | 1                                           | 1,7  | 3      | 5    | 10   | 15   | 20   |                                  |
|                      |                           | Эффективная константа скорости в л/моль·мин |      |        |      |      |      |      |                                  |
| 1,75                 | Уксусная                  | —                                           | 0,91 | 1,20   | 1,58 | 2,14 | —    | —    | 0,50                             |
| 6,30                 | Бензойная                 | —                                           | —    | 0,83   | 0,95 | 1,20 | —    | 1,56 | 0,33                             |
| 4,88                 | Фенилуksусная             | —                                           | —    | 1,08   | 1,38 | 1,68 | 1,75 | 2,21 | 0,4                              |
| 47,0                 | Тиоуксусная               | 1,61                                        | 1,84 | 2,5    | 2,86 | —    | —    | —    | 0,33                             |
| 140                  | Хлоруксусная              | —                                           | —    | 0,50** | —    | —    | —    | —    |                                  |
| 13000                | Трихлоруксусная           | —                                           | —    | 0,46** | —    | —    | —    | —    |                                  |
| 0,89                 | Триметилуksусная          | 1,21                                        | 1,38 | 2,00   |      |      |      |      | 0,41                             |
|                      | в отсутствии кис-<br>лоты |                                             |      |        | 0,89 |      |      |      |                                  |

\* Порядок реакции по кислотам определен на основании данных таблицы 1.

\*\* В случае монохлор- и трихлоруксусной кислот распад перекиси бензоила протекает с начальным медленным периодом.

Значения как  $a$ , так и  $b$  зависят от природы взятой кислоты (см. рис. 5).

### Обсуждение результатов

Как следует из данных таблицы 1, скорость реакции перекись бензоила + бензиламин в бензоле, определенная по убыли концентрации  $(P)$  во времени, увеличивается в присутствии кислот с константой диссоциации порядка  $10^{-5}$ . В присутствии хлоруксусной и трихлоруксусной кислот ( $K_{\text{тук.}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$  и  $K_{\text{хук.}} = 1,3 \cdot 10^{-1}$ ) упомянутая реакция не только замедляется, но и протекает с начальным медленным периодом (рис. 6):

Ускоряющее действие уксусной кислоты начинается с концентрации  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а бензойной кислоты с концентрации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$  при  $35^\circ\text{C}$ . По этой причине не наблюдается каталитического эффекта бензойной кислоты (БК) за счет ее образования в ходе реакции при  $(P)_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Как следует из приведенных экспериментальных данных, скорость реакции в присутствии кислот выражается эмпирическим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}} \cdot (P) \cdot (A)_0, \quad (2)$$

где  $K_{эф.}$  является функцией от концентрации взятых кислот. Из уравнения (1) получаем:

$$K_{эф.} = \frac{(HA)}{b + a \cdot (HA)} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, во-первых, что порядок реакции по кислоте ( $p$ ) должен быть в интервале  $0 < p < 1$ . Во-вторых, с увеличе-

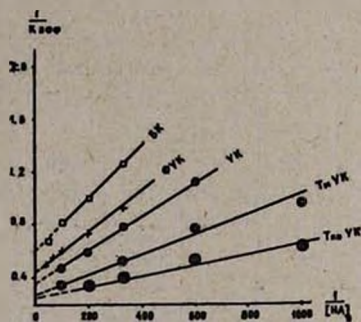


Рис. 5. Зависимость обратных величин эффективной константы скорости от концентрации взятой кислоты-катализатора. (БК) — Бензойная кислота. (ФУК) — Фенилуксусная кислота. (УК) — Уксусная кислота. (ТМУК) — Триметилуксусная кислота, (ТИОУК) — Тиюксусная кислота.

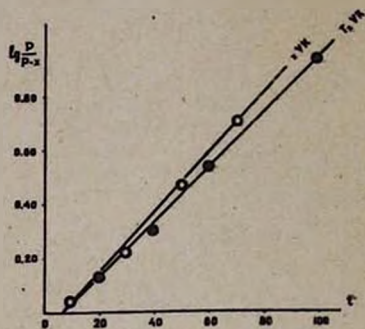


Рис. 6. Влияние хлоруксусной (ХУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот на скорость реакции перекиси бензоила—бензиламин.

нием концентрации кислоты обратная величина эффективной константы скорости стремится к постоянному значению. Следовательно, в отличие от других аминов, соль бензиламина способна вступать в реакцию с перекисью бензоила. Из данных таблицы 1 и рисунка 5 вытекает, что в действительности порядок реакции по различным кислотам  $\sim 0,5$ . Предварительные опыты показали, что соли бензиламина (бензоат и ацетат бензиламмония) реагируют с перекисью бензоила с измеримой скоростью.

В присутствии кислоты значительно уменьшается эффективная энергия активации. Значение предэкспонента также уменьшается. Увеличение скорости реакции за счет уменьшения эффективной энергии активации больше, чем уменьшение скорости за счет уменьшения предэкспонента.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԲԵՆԶՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԲԵՆԶԻԼԱՄՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՂԵՐՅԱՆ, Ֆ. Հ. ԿՈՐԱՊԵՅՅԱՆ և Հ. Հ. ՋԱԼԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր հետազոտություններից հետևում է, որ բենզոլային լուծույթներում բենզոլի պերօքսիդ—բենզոլիլամին ռեակցիան կատալիզվում է բենզոլում լուծվող թթուներով, որոնց թթվային գիսոցման հաստատունը  $10^{-5}$  կարգի մեծություն է: Թթուների ազդեցությունն սկսվում է մի կոնցենտրացիայից, որի արժեքը կախված է վերցրած թթվի բնույթից: Պետք է նշել նաև, որ կատալիտիկ ազդեցությամբ օժտված թթուների ներկայությամբ հիշյալ ռեակցիան ընթանում է առանց նախնական դանդաղ տիրույթի, ըստ որում ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է  $W = K_{ef} \cdot [P] \cdot [A]$  հավասարույթով, որտեղ  $\frac{1}{K_{ef}} = a + b/[HA]$ :

Պարզվել է նույնպես, որ կատալիզող թթվի ներկայությամբ զգալիորեն նվազում է ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, թեև միաժամանակ փոքրանում է նախաէքսպոնենտը: Այնուամենայնիվ ռեակցիան ավելի է արագանում ի հաշիվ ակտիվացման էներգիայի նվազման, քան դանդաղում՝ նախաէքսպոնենտի փոքրացման հետևանքով:

# Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128 (1966).