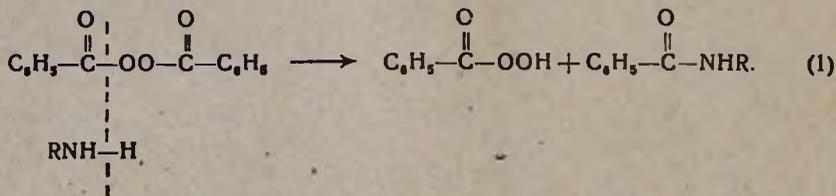


Кинетика реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах

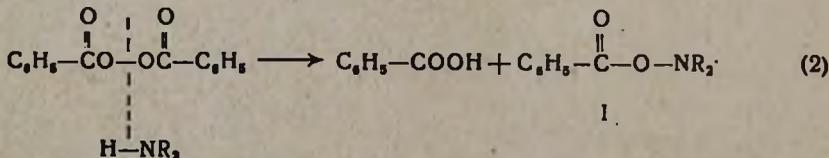
Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что при йодометрическом определении скорости реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензоле имеется начальный замедленный период расходования перекисей. Скорость расходования перекиси после замедленного периода описывается общим уравнением второго порядка. Бензойная кислота при концентрациях $>1 \cdot 10^{-3}$ м/л влияет на скорость расходования перекиси, а пиридин не влияет. Предполагается, что в присутствии бензиламина перекись бензоила в большей степени распадается несимметрично с образованием пербензойной кислоты.

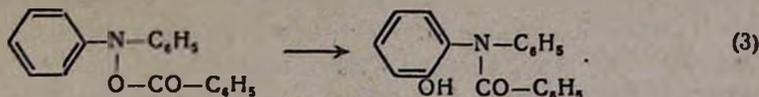
Известно, что в присутствии фенилгидразина [1], аммиака в ацетоновом растворе [2], гидроксиланамина, гидразина и бензиламина [3, 4] перекись бензоила (ПБ) распадается с образованием соответствующего амида бензойной кислоты. Предполагался несимметричный распад перекиси бензоила по перекисной связи в присутствии вышеуказанных азотсодержащих соединений.



Гамбарян [5], изучая химизм реакции перекись бензоила—дифениламин, изолировал и идентифицировал бензойную кислоту и N-бензоил-о-оксидифениламин как стабильные конечные продукты реакции. Он предполагал симметричный распад ПБ:



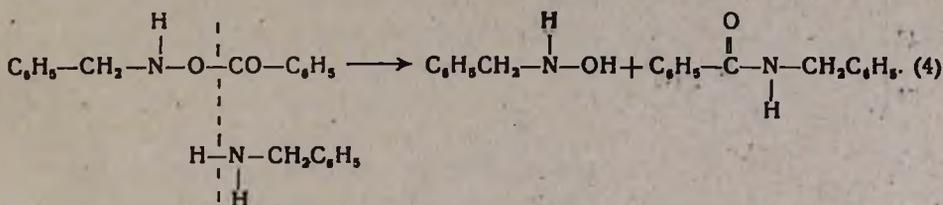
Образование N-бензоил-о-оксидифениламина он объяснял изомеризацией I-го



Гамбаряном установлено также [6], что конечными продуктами реакций ПБ с диизобутил- и диэтиламинами, а также с пиперидином являются бензойная кислота (вернее, соль бензойной кислоты с соответствующим амином) и соответствующие производные гидроксил-амина. Он представлял химизм этих реакций по механизму (2) (т. е. симметричный распад ПБ).

Могло возникнуть сомнение, что ПБ в присутствии вторичных аминов в действительности распадается симметрично, а в присутствии соединений, содержащих группу $-\text{NH}_2$, распад не симметричен. Для этой цели Гамбаряном, Чалтыкяном и Бабаян [7] изучен химизм реакции ПБ + бензиламин. Ими найдены следующие продукты: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{OCOC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(20%). Авторы работы [7] предполагают реакцию (2), а образование бензилбензамида объясняют аминоллизом N-бензил-о-бензоилгидроксил-амина



Гамбаряном и сотрудниками не объяснена причина малого выхода производного гидроксил-амина, а сторонниками несимметричного распада ПБ не доказано наличие пербензойной кислоты. Решению этого спорного вопроса могло бы способствовать изучение кинетики ПБ + бензиламин.

Экспериментальная часть

Для кинетических работ применялись чистые реагенты. Чистота ПБ 99,6% по йодометрическому анализу. Бензиламин марки „ч“ перегонялся три раза под остаточным давлением 3–4 мм рт. ст. в атмосфере азота, содержащего $5 \cdot 10^{-3}$ % кислорода. Чистота по данным элементарного анализа на С, Н и N 99,8%. Перед каждым опытом применялся свежеперегнанный бензиламин.

Определением скорости расходования перекиси в присутствии бензиламина в атмосфере воздуха и чистого азота установлено отсутствие влияния кислорода. Стирол и винилацетат также не влияют на скорость расходования перекиси в бензоле. Эти два мономера не полимеризуются в присутствии системы ПБ + бензиламин.

Определение порядка скорости расходования перекиси по перекиси и по бензиламину. Опыты проводились при 20°C, при большом избытке бензиламина (А) против ПБ. В таблице 1 приведен расход раствора тиосульфата во времени.

Таблица 1

Условия опыта: $(\text{ПБ})_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/л, $(\text{А})_0 = 0,20$ м/л

Время в минутах	0	5	10	20	30	40	50
V_t (объем израсходованного раствора тиосульфата в мл)	2,90	2,35	1,80	1,05	0,65	0,30	0,17

На основании данных таблицы 1 построен график в координатах $\lg W_t - 1 + \lg V_t$ (см. рис. 1), где W_t — текущая скорость расхода и V_t — текущий расход раствора тиосульфата. Из этого графика видно, что тангенс угла наклона прямой равен $0,90 \cong 1$. Кроме того, время половины расхода раствора тиосульфата постоянно и равно 11 минутам. Из этих данных следует, что порядок скорости расхода перекиси (при большом избытке амина) равен единице до глубины реакции в $\sim 90\%$.

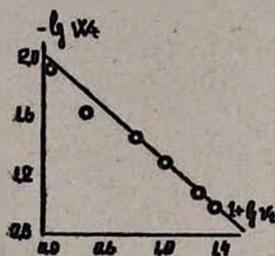


Рис. 1.

На рисунке 2а приведены кинетические кривые расхода перекиси при различных начальных концентрациях бензиламина $(\text{А})_0$.

Из рисунка 2а видно, что кинетические кривые имеют период индукции и что с уменьшением $(\text{А})_0$ период индукции возрастает, а скорость расхода перекиси падает пропорционально концентрации бензиламина (см. также рисунок 2б, построенный на основании кинетических данных в координатах уравнения первого порядка относительно расхода перекиси). Из рисунка 3 видно, что порядок расхода перекиси по амину также первый.

Из приведенных данных следует, что скорость расходования перекиси при реакции ПБ-бензиламин при большом избытке последнего после периода индукции описывается уравнением:

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(\text{А})_0(P-x) = k'(P-x), \quad (5)$$

где $k' = k(\text{А})_0 \text{ мин}^{-1}$, а $k_{20^\circ} = 0,276 \frac{\text{литр}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$.

Влияние бензойной кислоты на скорость расходования перекиси. Возникает вопрос: чем вызван индукционный период расхода перекиси? Если предположить, что под действием бензиламина ПБ преимущественно распадается несимметрично, вследствие чего должна образоваться пербензойная кислота (ПБК), то мы действительно

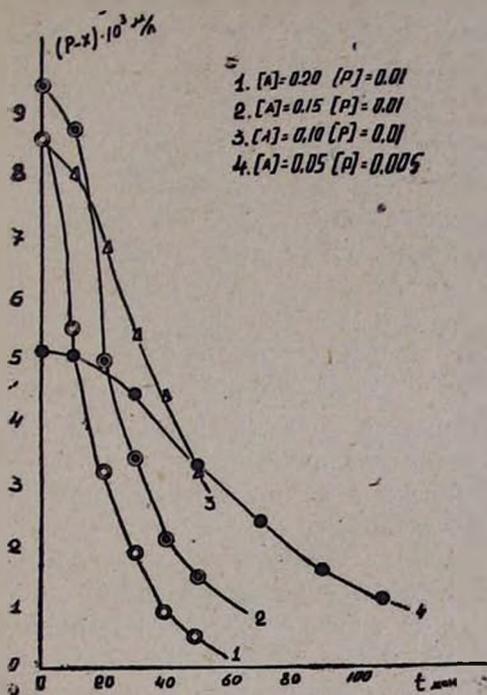


Рис. 2а.

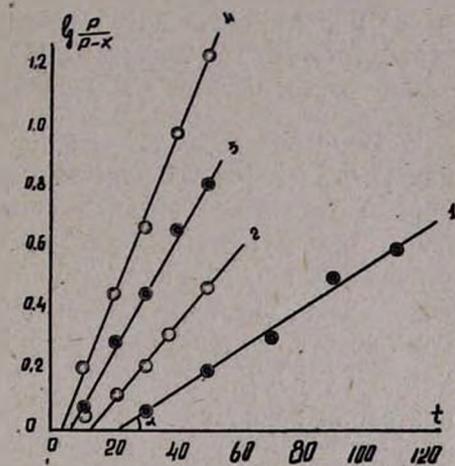


Рис. 2б

1. $[A] = 0.05$ $[P] = 0.005$
2. $[A] = 0.1$ $[P] = 0.01$
3. $[A] = 0.15$ $[P] = 0.01$
4. $[A] = 0.20$ $[P] = 0.01$

Рис. 2в.

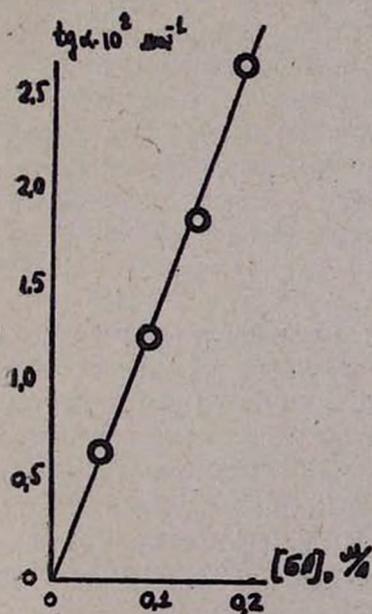


Рис. 3.

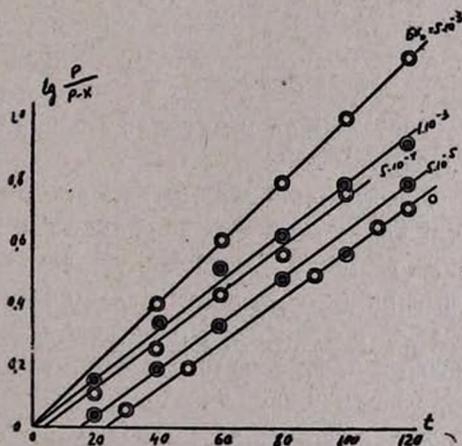


Рис. 4.

должны были наблюдать отсутствие расхода перекиси (йодометрически определяется сумма перекисей):

$$-\frac{d(\text{тиосульфат})}{dt} = -\frac{d(\text{ПБ})}{dt} + \frac{d(\text{ПБК})}{dt} \quad (6)$$

Один из продуктов реакции ускоряет либо несимметричный распад ПБ, либо распад пербензойной кислоты или обе реакции. В последнем случае прибавление к реакционной смеси раствора, содержащего смесь конечных, стабильных продуктов реакции должно было уменьшить период индукции, что, действительно, нами было наблюде-
но. Ввиду того, что одним из продуктов реакции является бензойная кислота, в первую очередь было проверено влияние бензойной кислоты (БК). Как видно из рисунка 4, с увеличением начальной концентрации БК период индукции уменьшается, и при $(\text{БК})_0 > 1 \cdot 10^{-3}$ м/л

несколько увеличивается также и скорость расхода йодметрически определенной перекиси.

Влияние пиридина на скорость расходования перекиси. Нашими предыдущими работами [8] было установлено, что при реакциях ПБ с другими аминами, вызывающими симметричный распад ПБ, кислоты замедляют, а пиридин (основание), не вступая в реакцию с перекисью, ускоряет указанные реакции. Поскольку при реакции бензиламина с ПБ поведение кислоты (БК) оказалось иным, то необходимо было проверить также и поведение пиридина при реакции ПБ + бензиламин. Из рисунка 5 видно, что наличие в реакционном растворе пиридина несколько укорачивает период индукции, не влияя на скорость расходования перекиси.

Наблюдаемое нами влияние пиридина можно было бы трактовать следующим образом: поскольку пиридин уменьшает период индукции, то можно было бы допустить, что увеличивается вероятность симметричного распада ПБ. Однако, в этом случае мы должны были наблюдать заметное увеличение скорости распада перекиси [8]. Но этого не наблюдается; пиридин либо вообще не вызывает симметричный распад перекиси, либо его влияние незначительно. Возможно также, что пиридин ускоряет распад образовавшейся пербензойной кислоты.

Из всего вышеизложенного можно заключить следующее. В присутствии бензиламина реакционный центр в молекуле ПБ смещается: последняя распадается преимущественно несимметрично относительно

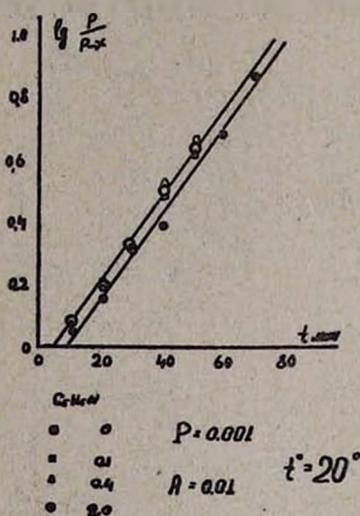


Рис. 5.

перекисной связи. Продукт реакции—бензойная кислота влияет на ход реакции. Нам пока неизвестен механизм действия БК. Она ускоряет или реакцию несимметричного распада БК, или распад образовавшейся пербензойной кислоты, или же обе реакции. Следует, однако, учитывать и то, что БК играет одновременно и отрицательную роль, связывая часть амина в соль.

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1965

ԲԵՆԶՈՒԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան և Հ. Հ. Չալոբկյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Բենզոլիլի պերօքսիդի և բենզիլամինի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմի մասին գրականության մեջ գոյություն ունի հակասական կարծիք: Ըստ մի շարք հետազոտողների, բենզիլամինի ներկայությամբ բենզոլիլի պերօքսիդը ենթարկվում է ոչ սիմետրիկ ճեղքման և որպես վերջնական պրոդուկտ առաջանում է բենզիլբենզամին: Ղամբարյանի կարծիքով բենզիլամինն առաջ է բերում բենզոլիլի պերօքսիդի սիմետրիկ ճեղքում, որի հետևանքով գոյանում է հիդրօքսիլամինի համապատասխան ածանցյալը, իսկ բենզիլբենզամինը գոյանում է առաջինի ամինոլիզի հետևանքով:

Նպատակ ունենալով կողմնորոշվել այս երկընտրանքի մեջ, սկսել ենք սխտեմատիկորեն ուսումնասիրել բենզիլամինների և բենզոլիլի պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիաների կինետիկան:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ բենզոլիլին լուծույթում բենզոլիլի պերօքսիդ—բենզիլամին ռեակցիան ընթանում է ինդուկցիոն պերիոդով: Այս վերջինի ավարտից հետո ռեակցիան ընթանում է գումարալին երկրորդ կարգով. առաջին՝ ըստ առանձին բաղադրիչների:

Այն հանգամանքը, որ այլ ամինների և բենզոլիլի պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիաների արագությունն զգալիորեն մեծանում է պիրիդինի ներկայությամբ, իսկ թթուները դանդաղեցնում են այն, իսկ բենզիլամինի դեպքում՝ ընդհակառակը, պիրիդինը չի ազդում արագության վրա և թթուն մեծացնում է արագությունը, ասում է այն մասին, որ գոյություն ունի սկզբունքային տարբերություն բենզոլիլի պերօքսիդի ու բենզիլամինների և այլ ամինների հետ տեղի ունեցող փոխներգործության մեխանիզմի միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Vanino, E. Thiele, Ber. 29, 1725 (1896).
2. H. Gellissen, P. Hermans, Ber. 59, 3036 (1926).
3. J. de Paolint, Gazz. chim. Ital. 60, 859 (1930); [C. A. 25, 1501 (1931)].

4. *J. de Paolini, Gibat, Gazz. chim. Ital.* 62, 104 (1932); [С. А. 27, 2420 (1933)].
5. *S. Gambarian, Ver.* 42, 4009 (1909).
6. *S. Gambarian, Ver.* 58, 4775 (1925).
7. *С. Гамбарян, О. Чалтыкян, А. Бабаян, Изв. института наук АрмССР* 265 (1931).
8. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян, Э. Саруханян, Изв. АН АрмССР, ХН* 17, 21 (1964); *Б. Согомонян, О. Чалтыкян, Н. Бейлерян, ДАН АрмССР* 34, № 5, 201 (1962).