

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.554+661.8...545

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ  
 С БЕНЗИЛАМИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. I

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН, О. А. ЧАЛТЫКЯН и А. М. КАЙФАДЖЯН

Установлено, что кислород сильно влияет на кинетику реакции персульфата калия с бензиламином в водных растворах. Скорость реакции в инертной атмосфере описывается уравнением:

$$W = k(P - x)^{3/2}(A - 2,25x).$$

Серная кислота сильно тормозит реакцию, а гидроокись калия практически не оказывает влияния на скорость реакции. Основными продуктами реакции являются ионы  $SO_4^{2-}$  и амид салициловой кислоты. Это показывает, что в процесс окисления вовлекаются атомы водорода  $\alpha$ -метиленового углерода и орто-положения бензольного кольца.

Эффективная энергия активации указанной реакции 12,36 ккал/моль.

Изучая химизм реакции перекиси бензоила с бензиламином, де Паолини изолировал и идентифицировал амид бензойной кислоты. Он предположил несимметричный распад ПБ. По Гамбаряну, Чалтыкяну и Бабаян в присутствии бензиламина ПБ распадается симметрично с образованием производного гидроксиламина. Эти авторы предполагают, что амид бензойной кислоты является продуктом аминлиза производного гидроксиламина. Изучение кинетики этой реакции в бензоле [1] показало, что она носит автокаталитический характер и, в отличие от других реакций ПБ с аминами, установлен катализ кислотами [2]. Интересно было выяснить: имеется ли кислотный катализ при реакции бензиламина с персульфатом калия в водных растворах.

Экспериментальная часть

Применялся персульфат пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята. Бензиламин трижды перегонялся при остаточном давлении 2—3 мм рт. ст. в атмосфере чистого азота. Реакционная среда— бидистиллят. Температура термостата оставалась постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ C$ . За ходом реакции следили йодометрически, определяя в пробах оставшееся количество персульфата, и ацидиметрически— бензиламина.

Рисунок 1 показывает, что на воздухе кроме персульфата йодометрически определяется также продукт реакции, выделяющий йод из йодида. Во избежание искажения процесса дальнейшие опыты проводились в атмосфере чистого азота или гелия.

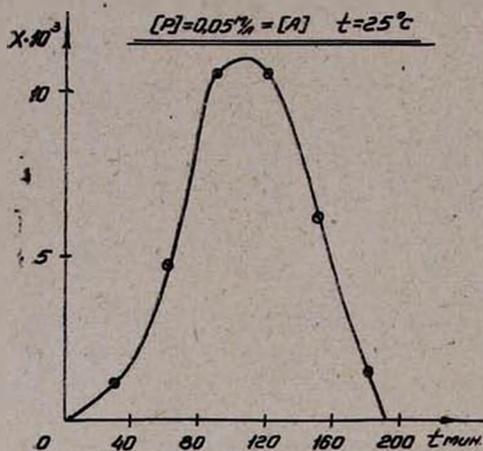


Рис. 1.

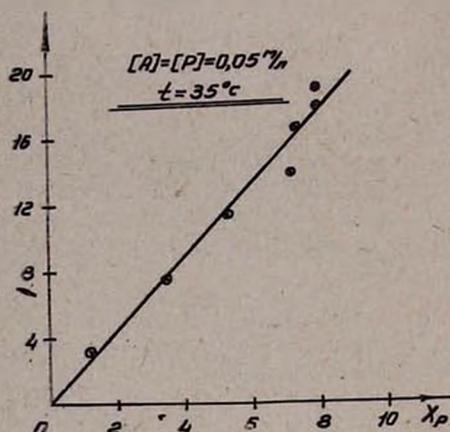


Рис. 2.

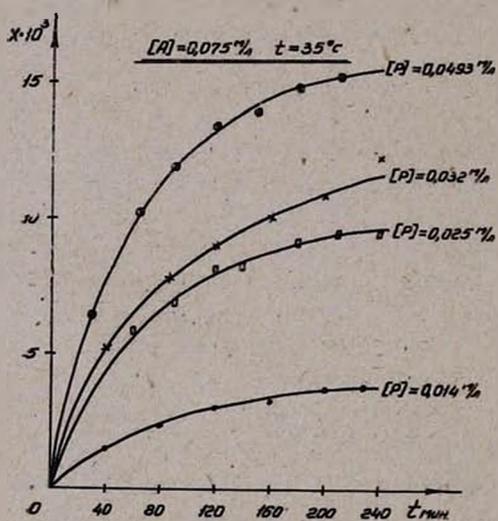


Рис. 3.

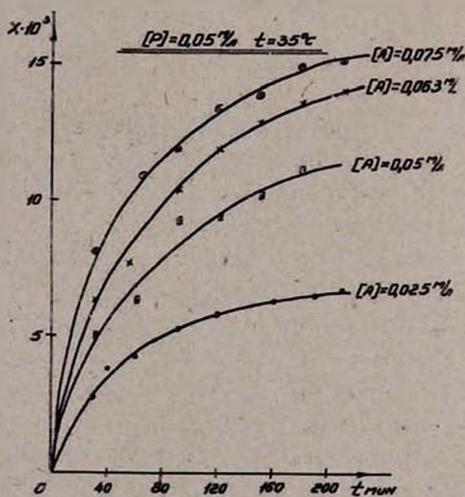


Рис. 4.

Рисунок 2 в координатах  $X_A$  и  $X_P$  ( $X_A$  — количество вошедшего в реакцию бензиламина, а  $X_P$  — количество вошедшего в реакцию персульфата в тот же момент времени) показывает, что с одним молем персульфата вступают в реакцию 2,25 молей бензиламина.

Кинетические кривые, приведенные на рисунках 3 и 4, показывают влияние начальных концентраций реагентов на скорость распада персульфата. Из этих кинетических данных следует, что скорость реакции описывается эмпирическим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)^{1/2}(A-2,25x). \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале 25–40°. Бралась стехиометрическая смесь:  $(P)_0 = 0,032$  моль/л и  $(A)_0 = 0,072$  моль/л. Ординаты рисунка 5 являются интегралом уравнения (1) при  $A_0 = 2,25(P)_0$ .

Полученные данные приведены в нижеследующей таблице:

$t, \text{C}$	25	30	35	40
$K \text{ M}^{-1/2} \text{ мин}^{-1}$	0,120	0,170	0,246	0,326

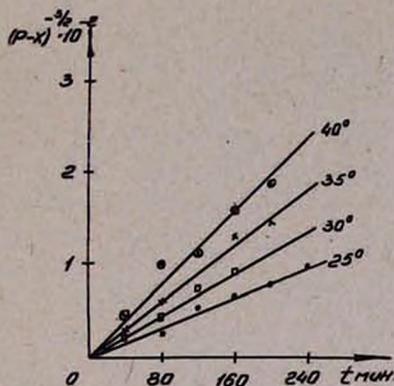


Рис. 5.

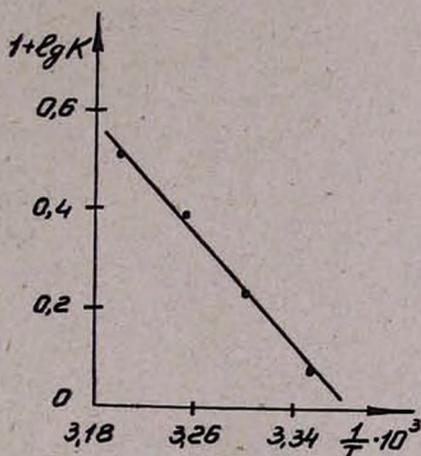


Рис. 6.

Эффективная энергия активации, рассчитанная из рисунка 6, равна 12,95 ккал/моль, а зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$$k = 3,59 \cdot 10^8 \exp(-12950/RT) \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Изучалось также влияние серной кислоты и гидроокиси калия. Как следует из рисунка 7, при концентрации серной кислоты, равной начальной концентрации бензиламина, реакция сильно тормозится, а щелочь в концентрации, равной концентрации амина, практически не действует на скорость реакции. При трехкратном избытке уксусной кислоты (по отношению к амину) реакция не протекает.

Сделана попытка установить природу конечных продуктов реакции. Бралась стехиометрическая смесь (с незначительным избытком бензиламина). После практически полного израсходования персульфата полученный раствор неоднократно встряхивался с эфиром. В водном слое определялось образовавшееся количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждением в виде  $\text{BaSO}_4$ . Оказалось, что персульфат полностью превратился в  $\text{SO}_4^-$ . Из эфирного слоя получилось кристаллическое веще

ство. После двукратной перекристаллизации определен элементарный состав полученного твердого продукта. Найдено: С 62,62%, N 10,15%, H 5,1%, что соответствует эмпирической формуле:  $C_7H_7NO_2$ ; т. пл. 136°.

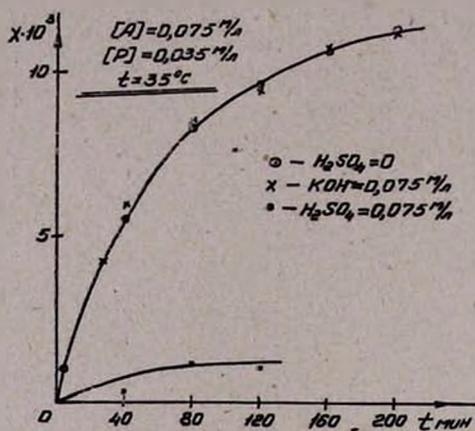


Рис. 7.

Из этих данных можно заключить, что полученный продукт — амид *o*-оксибензойной кислоты, состав которого: С 61,3%, N 10,20%, H 5,1%; т. пл. амида *o*-оксибензойной кислоты 140°.

### Обсуждение результатов

Чувствительность реакции персульфат + бензиламин к кислороду указывает на возможность образования промежуточного радикала, поглощающего кислород. Действительно, предварительные опыты показали, что при реакции персульфат + бензиламин имеет место поглощение кислорода.

Замедляющее действие кислорода, а также дробный порядок по персульфату, дают основу предположить, что окисление бензиламина персульфатом в водных растворах носит радикальный характер.

Из тормозящего действия серной и уксусной кислот следует, что, сопряженная кислота  $C_6H_5CH_2NH_3^+$  не окисляется персульфатом, т. е. в этом случае, в отличие от реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензоле, не имеется кислотный катализ. Этот факт говорит еще о том, что окисление бензиламина персульфатом опять таки начинается образованием комплекса амин—персульфат вследствие взаимодействия азота амина с кислородом перекисной связи.

Интересен тот факт, что основным продуктом окисления бензиламина персульфатом является амид салициловой кислоты.

Это является дополнительным доводом в пользу нашего предположения о том, что при реакциях аминов с перекисями водород  $\alpha$ -углерода играет важную роль [3].

Как в случае реакции персульфат + морфолин, так и в этом случае, щелочь не влияет на скорость реакции. Это влияние нами было объяснено тем, что скорость распада персульфата определяется скоростью образования комплекса амин—персульфат [4].

Ереванский государственный университет,  
кафедра физической химии

Поступило 28 IV 1967

## ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՍՈՒԼՖԱՏ-ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Լ Ա. Մ. ԿԱՅՆԱԶՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջներում ցույց էր տրված, որ բենզոլում բենզոլիլի պերօքսիդ—բենզիլամինի ռեակցիան ինքնակատալիտիկ բնույթ ունի և ի տարբերություն բազմաթիվ այլ ամինների, բենզիլամինի դեպքում դիտվել էր թթվային կատալիզ:

Սույն աշխատանքի նպատակն է եղել պարզել այն հարցը, թե բենզոլիլպերօքսիդը պերսուլֆատով փոխարինելու դեպքում ջրային լուծույթում բենզիլամինի օքսիդացման ժամանակ կդիտվի՞ արդյոք թթվային կատալիզ: Փորձերը ցույց տվեցին, որ պերսուլֆատ — բենզիլամին ռեակցիայի կինետիկան բոլորովին տարբերվում է բենզոլիլ պերօքսիդ—բենզիլամին ռեակցիայի կինետիկայից: Ռեակցիան ինքնակատալիտիկ չէ և ծծմբական ու քացախական թթուները դանդաղեցնում են հիշյալ ռեակցիան: Ռեակցիան թթվածնի ներկայությամբ կատարելիս դիտվել է նոր օքսիդիչի առաջացում: Ընթացվում է, որ հիշյալ ռեակցիայի ընթացքում առաջանում են թթվածին կլանելու ընդունակ ազատ ռադիկալներ:

### 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).
2. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 828 (1966).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, 13, 315 (1960).
4. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. А. Есаян, ДАН АрмССР, 44, № 4, 174 (1967).