

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С БЕНЗИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977

Установлено, что начальная скорость реакции перекись бензоила—бензиламин с увеличением доли гексана в смеси гексан-бензол линейно растет, а индукционный период сокращается. При мольной доле гексана $N_{\text{гек}} \approx 0,22$ реакция протекает почти без периода индукции.

При замене гексана нитробензолом меняется вид зависимости. Кривые, изображающие зависимость $\tau_{\text{инд}}$ и W_0 от состава смеси, проходят через минимум, причем положение точки минимума совпадает с минимумом кривой, представляющей зависимость точки кипения от состава смеси ($N_{\text{нстр}} = 0,9$).

Рис. 1, табл. 2, библиографический список 7.

В работах [1—3] показано, что окисление бензиламина (БА) перекисью бензоила (ПБ) в бензоле протекает с самоускорением, вызванным автокатализом конечным продуктом реакции—бензойной кислотой (БК).

Установлено также [4, 5], что реакция начинается с непосредственного взаимодействия ПБ с бензиламином и продолжается между ПБ и аддуктом бензиламина с бензойной кислотой [(аддукт)₁] до соотношения [БК]/[БА] ≥ 2 . В дальнейшем ПБ распадается под воздействием аддукта БА с БК состава 1:2 [(аддукт)₂].

Кроме того, оказалось, что основным продуктом реакции ПБ с (аддукт)₁ состава 1БК:1БА является $C_6H_5CH_2N(H)OH$, а с (аддукт)₂ состава 2БК:1БА— $C_6H_5CH_2N(H)OC(O)C_6H_5$. Общим для этих реакций является их нерадикальный характер. Таким образом, имеются три пути окисления БА перекисью бензоила.

Интересно было исследовать возможность регулирования направления реакции путем изменения среды.

Для этой цели нами изучалась реакция ПБ с БА в смесях бензол-гексан и бензол-нитробензол. Бензол брался как основной растворитель, т. к. в нем проводились кинетические исследования. Гексан обладает почти такой же диэлектрической проницаемостью как бензол, однако в отличие от него он практически не способен образовывать π -H-комплексы. Нитробензол же обладает значительно большей диэлектрической проницаемостью (ϵ), чем бензол, но у него в большей степени выражены кислотные свойства.

За реакцией количественно следили по скорости начальной стадии. Опыты ставились при 20° и начальных концентрациях реагентов: $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ и $[БА]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

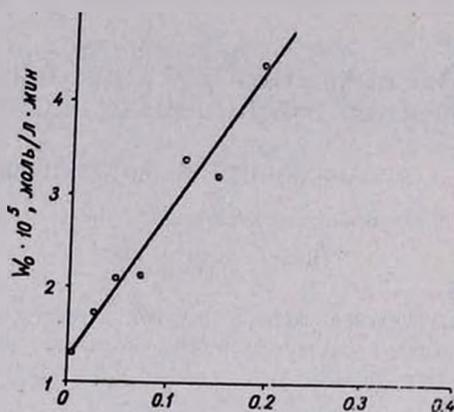
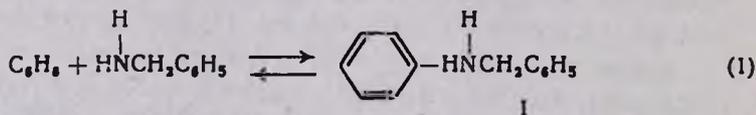


Рис. 1. Зависимость начальной скорости от мольной доли гексана (N) для реакции БА + ПБ в бинарных смесях гексан-бензол.

В использованных смесях изученная нами реакция протекает с периодом индукции, после завершения которого она идет по закону первого порядка. Из рисунка следует, что с увеличением доли гексана в смеси гексан-бензол начальная скорость реакции линейно растет и индукционный период сокращается. При мольной доле гексана $\geq 0,22$ реакция протекает почти без периода индукции. Влияние гексана можно объяснить увеличением скорости реакции ПБ+БА или ПБ+(аддукт)₁. Однако не исключена возможность взаимодействия между бензолом и бензиламином в результате образования π -H-комплекса.



Если полагать, что комплекс I менее активен по отношению к ПБ, чем БА, то по мере увеличения концентрации гексана (т. е. с разбавлением бензола) равновесие (1) должно сдвинуться в сторону увеличения концентрации свободного бензиламина.

С целью проверки этого предположения методом ПМР нами изучены системы гексан—бензол, бензол—бензиламин и гексан—бензол—бензиламин. Предварительные исследования показали*, что в чистом БА имеются связи $-NH \cdots N-$. Добавлением бензола разрушаются

межмолекулярные $\begin{array}{c} H \\ | \\ -N \cdots H-N- \end{array}$ связи, однако образуются новые π -H-

* Полученные методом ПМР данные будут изложены в отдельном сообщении.

связи между ароматическим ядром бензола и водородом аминной группы БА.

В двухмольном бензольном растворе БА химический сдвиг водородов группы NH_2 составляет 15 *гц*. Кроме того, в присутствии бензола полосы резонансного поглощения протонов групп CH_2 и CH_3 гексана сдвинуты в сторону сильного поля. Из данных табл. 1 следует, что скорость реакции ПБ+аддукт мало зависит от отношения [бензол]/[гексан].

Таблица 1
Кинетические параметры реакции БА с ПБ в смесях бензол-гексан
[ПБ]₀ = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [БА]₀ = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$N_{\text{гексан}}$	$C_{\text{гексан}}$ моль/л	$C_{\text{бензол}}$ моль/л	$K_{20^\circ\text{C}}$ л·мин/моль	τ , мин	$W_0 \cdot 10^3$ моль/л·мин
0	0	11,5	0,4	16	1,2
0,02	0,19	11,0	0,34	13	1,75
0,035	0,38	10,7	0,38	11	1,90
0,07	0,77	10,2	0,37	10	2,35
0,11	1,15	9,6	0,38	7	3,2
0,15	1,53	9,0	0,37	4	3,4
0,19	1,92	8,5	0,42	2	4,4
0,23	2,30	7,9	0,34	0	—
0,27	2,70	7,3	0,37	0	—
0,31	3,10	6,8	0,404	0	—
0,36	3,50	6,2	0,43	0	—

Замена гексана нитробензолом (НБ) позволила бы исследовать влияние ϵ на положение вышеуказанных равновесий. Из зависимости давления насыщенных паров, температуры кипения и изменения энтальпии смешения от мольной доли НБ следует, что смесь C_6H_6 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ относятся к регулярным растворам [6, 7]. Отклонение от закона Рауля наблюдается при $N_{\text{НБ}} = 0,9$.

Интересно отметить, что кривые, изображающие зависимость $\tau_{\text{мин}}$ и W_0 от $N_{\text{смеси}}$, проходят через минимум, причем точке минимума соответствует состав смеси с $N_{\text{НБ}} = 0,9$ (табл. 2).

Сравнение данных, полученных в смесях C_6H_6 -НБ и C_6H_6 -гексан, приводит к тому, что в присутствии гексана W_0 больше и τ меньше. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что гексан, будучи более инертным растворителем, чем НБ, не взаимодействует с бензиламином и не приводит к образованию кинетически пассивного аддукта БА-растворитель.

Таким образом, добавки инертного растворителя способствуют увеличению скорости непосредственной реакции ПБ—БА.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции БА с ПБ в смесях
бензол-нитробензол

$N_{\text{нитробензол}}$	$C_{\text{нитробензол}}$ МОЛЬ/Л	$K_{20^{\circ}\text{C}}$ МОЛЬ/Л·МИН	τ , МИН	$W_0 \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л·МИН
0	0	0,40	16	1,20
0,29	0,485	0,41	17	0,75
0,47	0,98	0,38	21	0,50
0,60	1,45	0,39	24	0,60
0,67	1,95	0,37	22	0,60
0,73	2,45	0,35	20	0,50
0,77	2,95	0,36	16	1,00
0,81	3,40	0,34	14	1,20
0,84	3,90	0,35	12	2,10
0,89	4,90	0,31	5	2,80
0,91	5,85	0,29	9	2,70
0,98	8,80	0,34	22	1,60
1,00	9,75	0,43	30	1,40

ԲԵՆԶՈՒԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈՒԼՊԵՐՕՔՍԻԻ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԲԻՆԱՐ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԿՆԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Պարզված է, որ բենզիլամին-բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի սկզբնական արագությունը (W_0) կախված բենզոլ-հեքսան խառնուրդում հեքսանի մոլային բաժնից ($N_{\text{հեք}}$) գծայնորեն աճում է, իսկ ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը (τ) ընկնում է և հեքսանի $N_{\text{հեք}} = 0,22$ դեպքում ռեակցիան ընթանում է առանց ինդուկցիոն ժամանակամիջոցի: Հեքսանը նիտրոբենզոլով փոխարինելիս փոխվում է կախվածության տեսքը՝ τ -ն և W_0 -ն անցնում են մինիմումով, որոնք համընկնում են եռման ջերմաստիճան—բաղադրության կախվածության մինիմումի հետ ($N_{\text{հեք}} = 0,9$):

THE KINETICS OF THE BENZOYL PEROXIDE—BENZYLAMINE
REACTION IN BINARY SOLVENTS

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the initial rate of the benzoyl peroxide—benzylamine reaction increases linearly with the increase of the hexane molar fraction in hexane—benzene mixtures.

An induction period was observed which decreased when the concentration of hexane in binary mixtures was increased.

The substitution of hexane by nitrobenzene brings to another kind of dependence.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 2 (1968).
2. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 13, 3 (1966).
3. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 19, 11 (1966).
4. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 44 (1968).
5. О. А. Чалтыкян, Ф. О. Карапетян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 30 (1970).
6. Sh. Hashigawa, S. Kashino, Y. Mugin, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 67 (1971).
7. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 181. 185.