

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

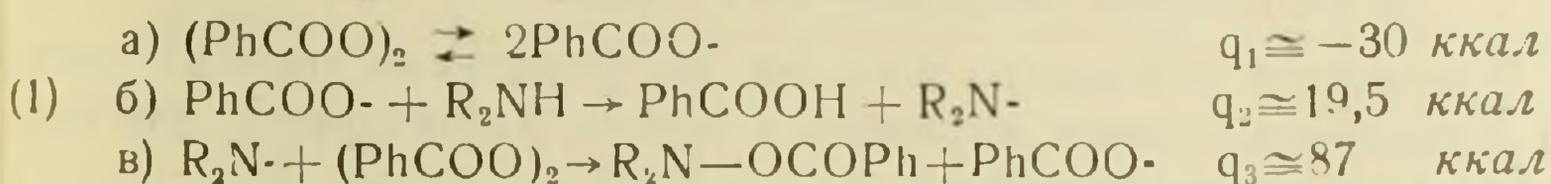
О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян

Кинетика реакций перекисей с аминами

III. Возникновение свободного радикала дифенилазота при взаимодействии дифениламина с перекисью бензоила

(Представлено Г. Х. Бунятяном 18 X 1952)

Найденная нами низкая энергия активации ⁽¹⁾ (10,4 ккал) реакции диэтилового амина с перекисью бензоила возможна либо в том случае, если одна из реагирующих молекул образует с молекулами растворителя кинетически весьма активный комплекс, либо же в том случае, если в промежуточных процессах участвуют свободные радикалы. В последнем случае промежуточные элементарные процессы выражались бы следующей схемой:



(тепловые эффекты элементарных процессов рассчитаны из значений энергии соответствующих связей ⁽²⁾). Схема (1), соответствуя суммарному уравнению С. П. Гамбаряна, объясняет также кажущиеся отклонения, наблюдаемые последним ⁽³⁾ в случае дифениламина и одним из нас ⁽⁴⁾ — в случае дибензиламина.

Справедливость схемы (1), в частности стадии (б), легко можно проверить, изучая реакцию дифениламина с перекисью бензоила, т. к. в этом случае свободный радикал $\text{R}_2\text{N}\cdot$ (дифенилазот) и методы его идентификации хорошо известны ⁽⁵⁾.

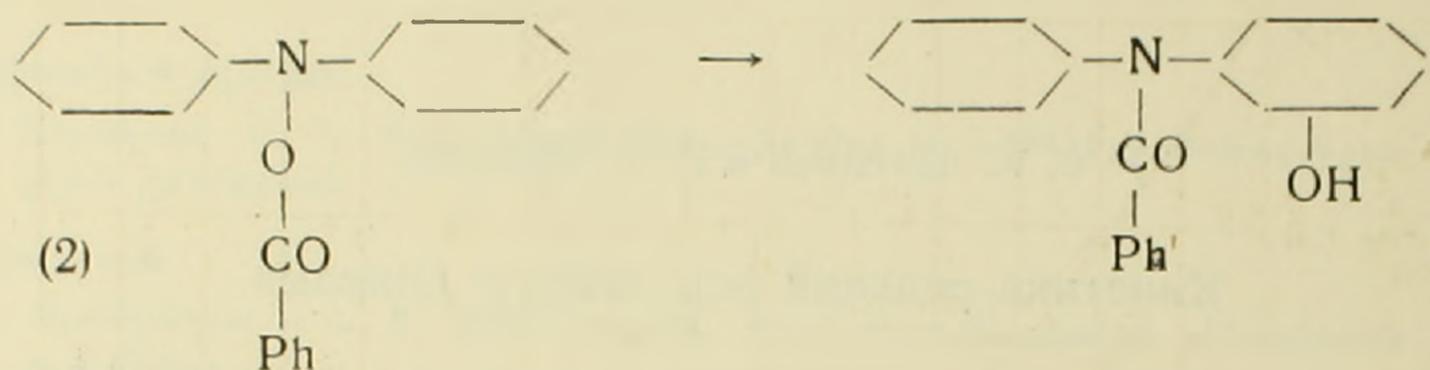
Настоящая статья посвящена изложению результатов предварительного исследования кинетики реакции дифениламина с перекисью бензоила.

Так как дифениламин обладает чрезвычайно слабыми щелочными свойствами ($K_{15} = 7,6 \cdot 10^{-14}$) и следить за ходом реакции титрованием амина кислотой в данном случае невозможно, то мы изучали скорость этой реакции, определяя концентрацию перекиси бензоила нодометрически.

Наши определения показали, во-первых, что как в эфирном,



так и в ацетоновом и бензольном растворах реакция дифениламина с перекисью бензоила протекает не по простому бимолекулярному закону: расход перекиси бензоила значительно больше, чем это следует из бимолекулярной схемы С. П. Гамбаряна, принимавшего (3), что изолированный им N-бензоил-о-окси-дифениламин является продуктом внутримолекулярной перегруппировки первично образовавшегося O-бензоил-N-N-дифенилгидроксиламина:



Данные наших опытов изображены на рис. 1.

Кривая I показывает теоретический ход концентрации перекиси во времени, в предположении, что реакция бимолекулярна, а кривая II показывает истинный ход концентрации перекиси во времени на основании опытных данных.

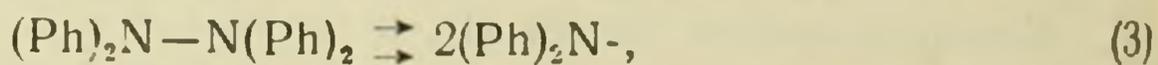
Анализ показал, что после завершения реакции в растворах с избытком перекиси, на один моль прореагировавшего дифениламина вошло в реакцию перекиси бензоила:

в эфирном растворе — 1,69 молей.

в ацетоновом растворе — 1,66 молей.

В процессе реакции во всех 3-х растворителях окраска раствора постепенно темнела, переходя в бурую, характерную для соединений хиноидного строения¹.

Нашей второй задачей было качественное экспериментальное доказательство возникновения свободного радикала дифенилазота в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила в соответствии со схемой (1б). Известно (7), что тетрафенилгидразин расщепляется на свободные радикалы дифенилазота:



и что радикалы эти при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образуют окрашенную в фиолетовый цвет соль дифенилдифенохинондиамония $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5] \text{SO}_4\text{H}$. Мы убедились в этом, проводя опыт с синтезированным нами тетрафенилгидразином в ацетоновом растворе: действительно, в присутствии серной кислоты появлялось характерное зелено-фиолетовое окрашивание.

Те же опыты мы провели: (а) с дифениламином в ацетоновом

¹ С. П. Гамбарян предполагал образование N-бензоил-р-окси-дифениламина, который он в чистом виде не изолировал.

(и бензольном) растворе, (б) с перекисью бензоила в ацетоновом (и бензольном) растворе. В обоих случаях, как и следовало ожидать, серная кислота не вызывала окрашивания раствора, но стоило приливать раствор (а), содержащий серную кислоту к раствору (б),

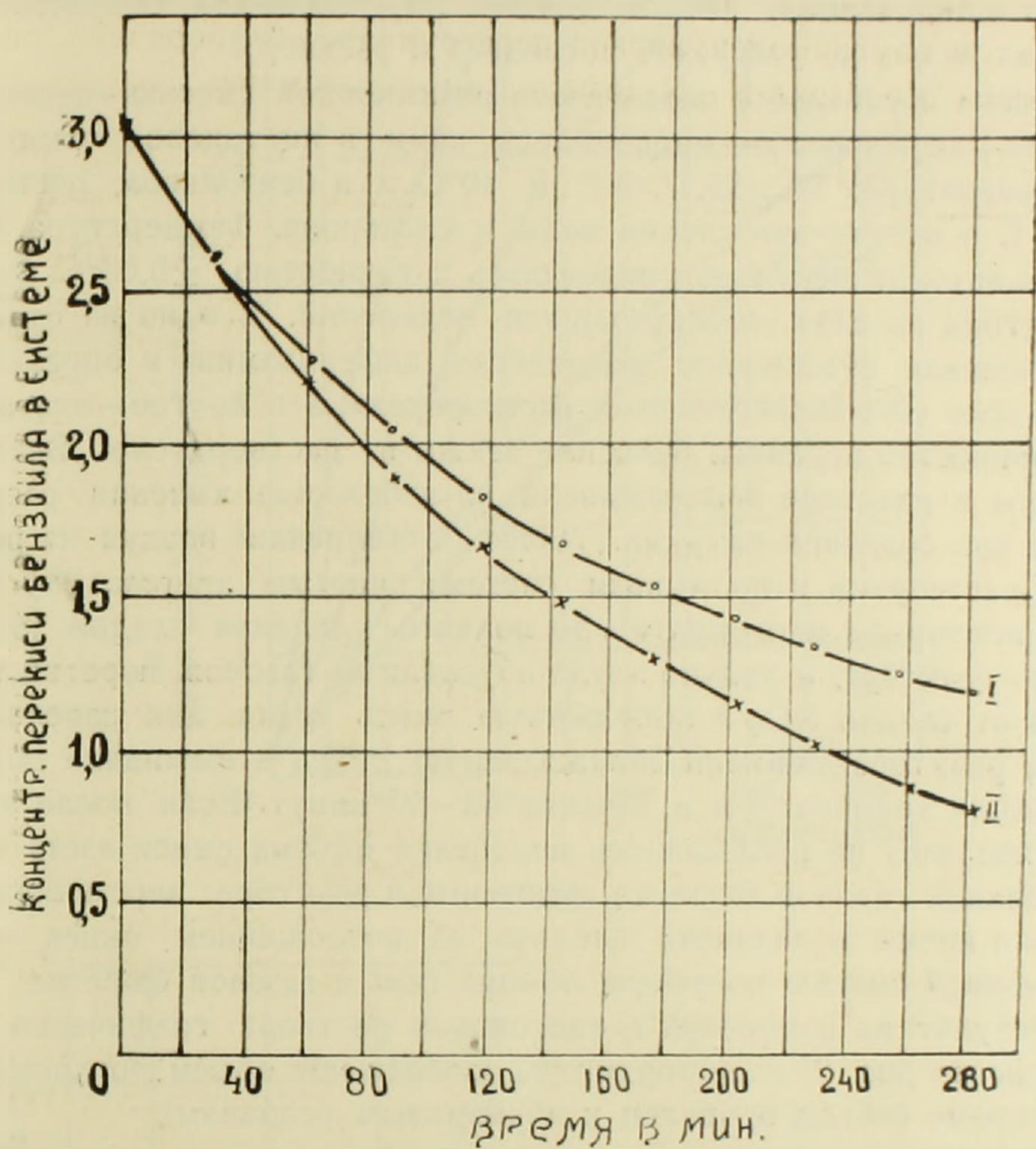


Рис. 1.

как сейчас же появлялась характеризующая свободный радикал $(Ph)_2N$ — зелено-фиолетовая окраска, которая со временем сгущалась. Таким образом нами качественно доказано возникновение свободного радикала $(Ph)_2N$ — в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила.

Нашей третьей задачей было количественное экспериментальное доказательство возникновения $(Ph)_2N$ — в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила. Известно (7), что свободный радикал $(Ph)_2N$ — легко вступает в реакцию с квазирадикалом-окисью азота, образуя дифенилнитрозамин:



Если справедлива схема (1) элементарных процессов изучаемой нами реакции, то а) окись азота должна поглощаться нашей реакционной

смесью, б) скорость поглощения окиси азота должна возрастать при увеличении концентрации как амина, так и перекиси в растворе и в) скорость поглощения окиси азота должна возрастать экспоненциально с повышением температуры (т. к. медленный химический процесс возникновения $(Ph)_2N$ - должен обуславливать скорость поглощения NO , а не диффузия последней в раствор).

Опыты поглощения окиси азота реакционной смесью—перекись бензоила + дифениламин проводились нами в ацетоновом растворе при температурах 20° , $25,1^\circ$, 30° и $40^\circ C$ и в бензольном растворе при $20^\circ C$ в отсутствии следов воды и кислорода. Температура термостата автоматически регулировалась с точностью $\pm 0,03^\circ C$. Реактор состоял из двух сообщающихся отделений. В одно из отделений помещали отвешенное количество дифениламина в определенном объеме свежеперегнанного растворителя, а в другое—отвешенное количество перекиси бензоила также в растворителе. Вначале растворы в реакторе замораживали во избежание кипения растворителя при создании вакуума. Далее, откачивали воздух из реактора с растворами и промывали систему чистым азотом. Эту операцию повторяли многократно до полного удаления следов кислорода из реактора, и только тогда впускали из газовой бюретки промытую от следов NO_2 и высушенную окись азота для заполнения объема реактора, снимали охлаждающую смесь и выжидали до выравнивания температуры в течение 40—50 минут. Если после этого в течение часа не наблюдалось изменения объема окиси азота в измерительной газовой бюретке, растворы в реакторе перемешивали, засекали время и начинали следить за поглощением окиси азота реакционной смесью по убыли объема газа в газовой бюретке.

Результаты измерений в ацетоновом растворе графически изображены на рис. 2, где координаты изображают объем поглощенной NO и время (объем приведен к нормальным условиям).

Как видно из графика, при всех четырех температурах реакционная смесь в ацетоне поглощает окись азота. С повышением температуры скорость поглощения возрастает экспоненциально (рис. 3). Необходимо отметить, что в отдельности ни ацетон, ни ацетоновый раствор перекиси, ни ацетоновый раствор дифениламина не поглощают окиси азота (не считая незначительного растворения).

Таблица 1 и рис. 4 иллюстрируют зависимость скорости поглощения NO от степени разведения ацетонового раствора перекиси и дифениламина при $30^\circ C$.

Зависимость скорости поглощения окиси азота от концентраций перекиси и дифениламина в бензольном растворе при $20^\circ C$ иллюстрируют рис. 5 и таблица 2.

Хотя условия опыта на данном этапе не дают достаточно воспроизводимых результатов для вывода строго количественной зависимости скорости поглощения от концентраций амина и перекиси,

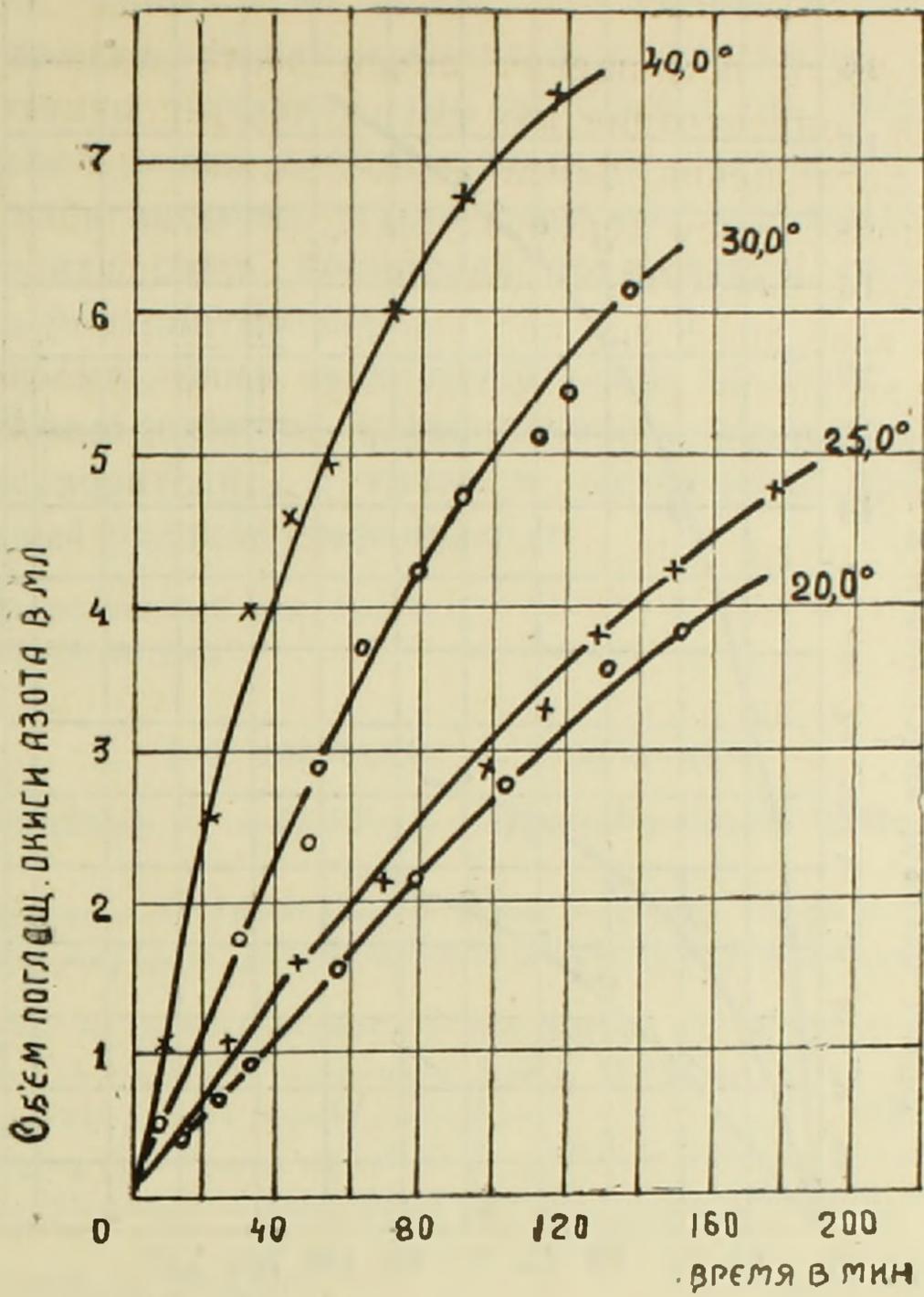


Рис. 2.

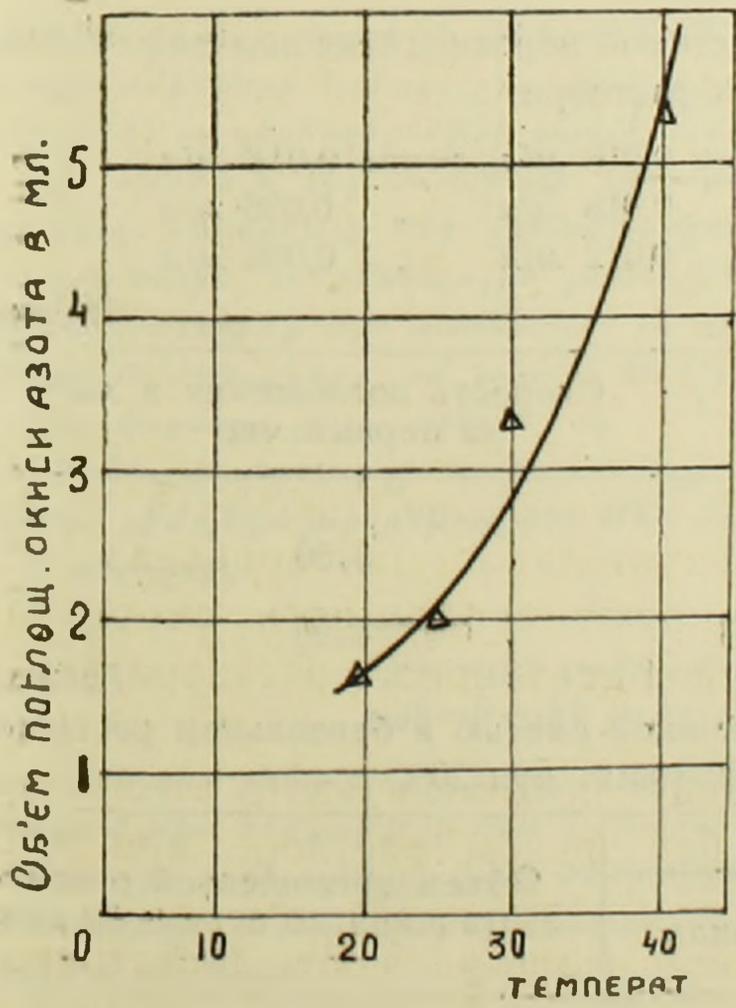


Рис. 3.

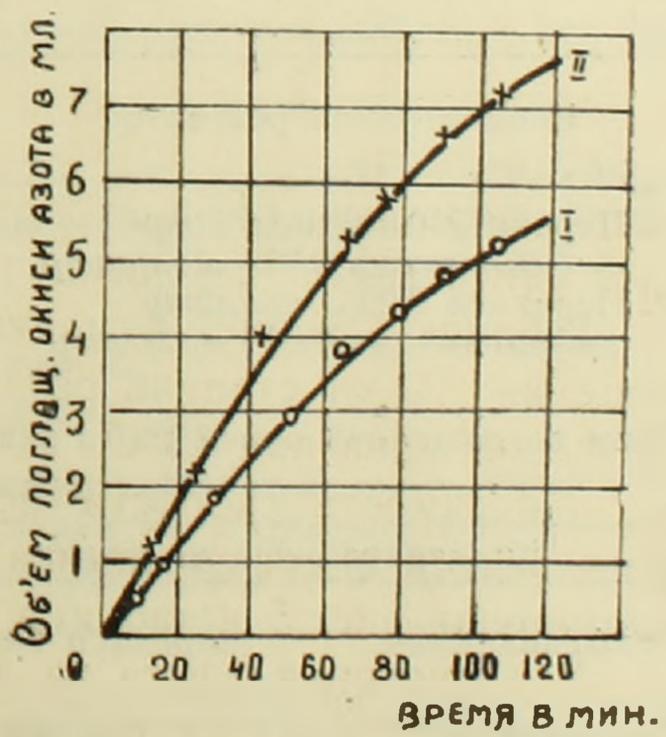


Рис. 4.

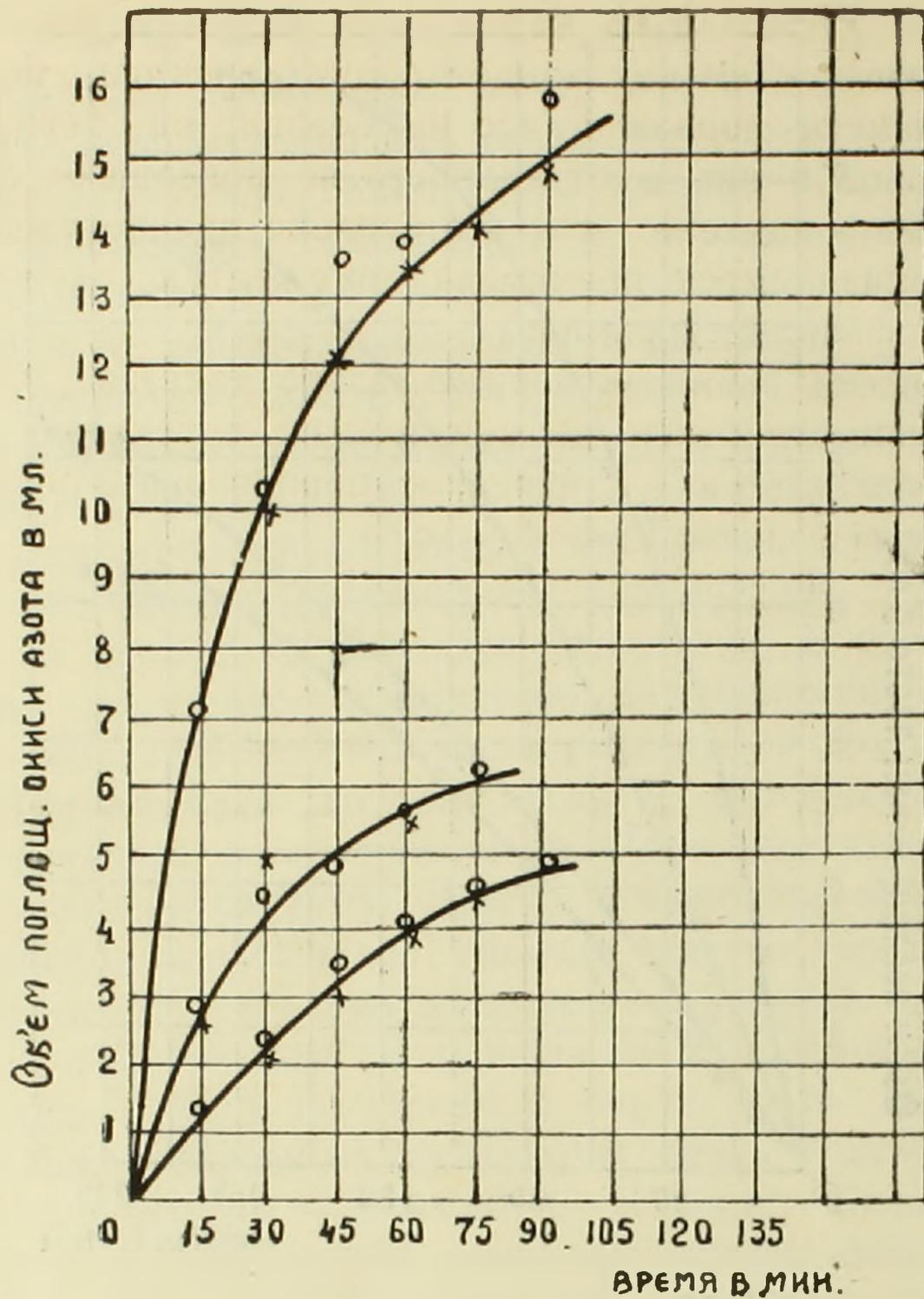


Рис. 5.

Скорость поглощения NO реакционной системой перекиси бензоила-дифениламина в бензольном растворе.

1.	Начальные концентрации:	перекиси 0,018 м/л,	аминa 0,018 м/л
2.	"	" 0,018 м/л	" 0,036 м/л
3.	"	" 0,072 м/л	" 0,036 м/л

Таблица 1

Концентрации реагентов	Скорость поглощения в мл за первый час
1. Перекиси 0,018 мол/литр дифениламина 0,036 мол/литр	3,50
2. Перекиси 0,025 мол/литр дифениламина 0,050 мол/литр	4,96

Таблица 2

Объем поглощенной окиси азота реакционной смесью в бензольном растворе в течение первых 90 минут при 20°C

Концентрации в мол/литр		Объем поглощенной окиси азота в мол. за первые 90 мин.
дифениламина	перекиси бензоила	
0,018	0,018	1,88
0,036	0,018	6,56
0,018	0,036	6,46
0,036	0,072	16,34

однако из этих данных ясно видно, что скорость поглощения NO возрастает с повышением как концентрации перекиси, так и амина.

Особые опыты показали, что ни бензол, ни бензольные растворы перекиси и амина в отдельности не поглощают окиси азота. Как при опытах в ацетоне, так и в бензоле при поглощении окиси азота реакционная смесь принимала яркожелтую окраску, характерную для дифенилнитрозамина.

Таким образом, нами экспериментально доказано, что действительно, при взаимодействии дифениламина с перекисью бензоила в различных растворителях, в качестве первичного продукта образуется свободный радикал дифенилазот.

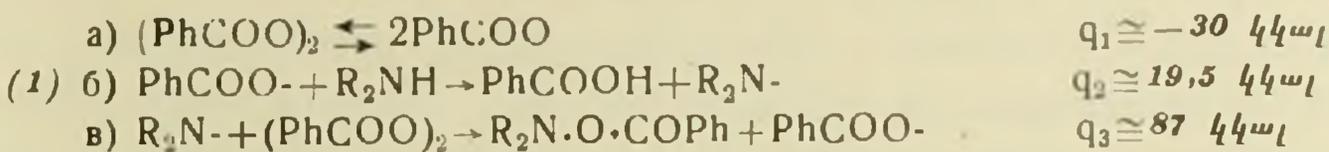
Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Է. Ն. ԱՅԱՆԱՍՅԱՆ

Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան

Հաղորդում 3. Դիֆենիլազոտ ազատ ռադիկալի առաջացումը դիֆենիլամինի ու բենզոիլպերօքսիդի ռեակցիայի ընթացքում

Դիֆենիլամինի ու բենզոիլպերօքսիդի ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի ցածր (10,4 կկալ) լինելը (1) կարելի է բացատրել երկու ենթադրությամբ. կամ ռեակցիոյ մոլեկուլներից մեկը կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքս է առաջացնում լուծիչի հետ, կամ այդ ռեակցիայի միջանկյալ էլեմենտար սրոցեսներն ընթանում են ազատ ռադիկալների մասնակցությամբ: Վերջին դեպքում ռեակցիայի սխեման կլինի հետևյալը.



այս սխեման համապատասխան լինելով Ս. Պ. Ղամբարյանի գումարային հավասարմանը՝ ակֆատիկ ամինների համար, ընդունակ է բացատրելու նաև դիտված շեղումները դիֆենիլամինի (3) ու դիբենզոլամինի դեպքերում:

Այս սխեմայի (б) ստադիայի արդարացիությունը մեր կողմից փորձնականորեն ապացուցվեց, ռեակցիայի մեջ դնելով դիֆենիլամինը բենզոիլպերօքսիդի հետ եթերային, ացետոնային ու բենզոլային լուծույթներում մինչև 40° ջերմաստիճանում: Դիֆենիլամինն ընտրեցինք այն պատճառով, որ դիֆենիլազոտ ազատ ռադիկալը և նրա իդենտիֆիկացման մեթոդները լավ հայտնի են (5):

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ

ա) բենզոիլպերօքսիդի ծախսը ավելի մեծ է, քան այդ համապատասխանում է ռեակցիայի բիմոլեկուլար ընթացքին: Մեկ մոլ ռեակցիայի մեջ մտած ամինի հետ փոխազդել է պերօքսիդ

եթերային լուծույթում 1,69 մոլ
ացետոնային լուծույթում 1,66 մոլ,

բ) մինչդեռ բենզոիլպերօքսիդի և դիֆենիլամինի ացետոնային լուծույթներն առանձին վերցրած խիտ ձմրաթթվի հետ գունավոր ռեակցիա չեն տալիս, այդ երկու լուծույթները իրար վրա ավելացնելիս խիտ ձմրաթթվի ներկայությամբ առաջանում է $(Ph)_2N$ -ազատ ռադիկալի համար բնորոշ, կապտականաչ գունավորում, որը քանի գնում ավելի ինտենսիվ է դառնում:

գ) Դիֆենիլամին-բենզոիլպերօքսիդ խառնուրդը ացետոնային ու բենզոլային լուծույթներում կլանում է ազոտի օքսիդ և լուծույթը գունավորվում է, դիֆենիլնիտրոզա-

մինին բնորոշ, ղեղին ղույնով: Աղտոի օքսիդի կլանման արագությունն աճում է թև
աւինի և թև պերօքսիդի կոնցենտրացիայի աճման հետ:

դ) Աղտոի օքսիդի կլանման արագության և ջերմաստիճանի միջև էքսպոնենցիալ
կախում գոյություն ունի:

Բերված բոլոր փաստերը ցույց են տալիս, որ իրոք ղիֆենիլամին-բենզոիլպեր-
օքսիդ ռեակցիայի առաջնային էլեմենտար ակտի արդյունքը ղիֆենիլազոտ ազատ ռա-
դիկալն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и А. С. Сарксян, ДАН Арм. ССР, т. XV
№ 1, 23 (1952). ² Ландольт, Phys. Chem. Tab. Eg. II в. 1614; Eg III с 2871. ³ С. П.
Гамбарян, Вег. 42, 4003, 1909. ⁴ О. А. Чалтыкян, Изв. Гос. у-та Арм. ССР, № 5,
253 (1930). ⁵ Г. Виланд, А. 381, 211, 1911. ⁶ Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практич.
работы по орг. химии, Госхимиздат, 1948, стр. 397.