ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXII 1956 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и Д. М. Гайбакян

Кинетика реакций перекисей с аминами

IV. О порядке реакций алифатических вторичных аминов с перекисью бензоила

(Представлено А. Л. Миджояном 25. V. 1955)

В наших предыдущих работах этой серии было показано ([1, 2, 3]), что взаимодействие вторичных аминов с перекисью бензоила в эфирном растворе протекает по второму порядку и имеет низкую энергию активации. Те же реакции в ацетоновом и бензольном растворах отклонялись от второго порядка. На основании этих данных одним из нас было сделано предположение, что реакции вторичных аминов с перекисью бензоила в растворах носят радикально-цепной характер. Если такое предположение правильно, то второй порядок реакции не обязателен во всех средах и во всех интервалах концентраций реагирующих компонентов; кажущийся порядок реакций при цепных процессах зависит от механизма обрыва цепей. На механизм обрыва цепей влияет природа растворителей, так как последние могут либо передать, либо обрывать цепи в зависимости от природы взаимодействия молекул растворителя с промежуточно-образованными свободными радикалами.

При реакциях перекисей со вторичными аминами, сродство растворителя к протону, образовавшемуся в результате реакции (бензойной) кислоты, также может влиять на порядок реакции: растворители основного типа (например эфиры) будут конкурировать с амином в связывании протона кислоты, между тем как в растворителях апротического и амфипротического типа единственным акцептором протона остается амин, благодаря чему активная, для реакции с перекисью, концентрация амина снижается быстрее во времени ([3]).

Для дифференциации двоякого влияния растворителей на порядок реакции перекиси с амином необходимо было исследовать кинетику упомянутой реакции в двух растворителях одинакового типа и в одном и том же растворителе в широком интервале концентраций.

В настоящей статье изложены результаты исследования кинетики взаимодействия перекиси бензоила с диэтиламином в другом растворителе основного типа — диоксане — и реакции перекиси бензоила с н-дибутиламином в эфирном растворе в различных интервалах концентраций.

Экспериментальная часть. Способ очистки и контроля препаратов, а также метод отбора проб и измерения скорости реакции описаны в наших предыдущих работах. Здесь стоит остановиться только на способе очистки диоксана. Так как в химически чистом диоксане при хранении образуются перекиси, то для освобождения от последних диоксан обрабатывали безводным железным купоросом и перегоняли над той же солью. Для кинетических измерений применяли свежеперегнанный диоксан, специально проверенный на отсутствие в нем перекисей. Диоксан оказался очень удобным растворителем, так как в его растворе можно было следить за ходом реакции по убыли концентрации как перекиси, так и амина. Концентрацию перекиси определяли иодометрически по Гелиссену и Германсу, а амина — ацидиметрически в присутствии индикатора метилового красного. За ходом реакции перекиси бензоила с н-дибутиламином в эфирном растворе следили по убыли концентрации амина.

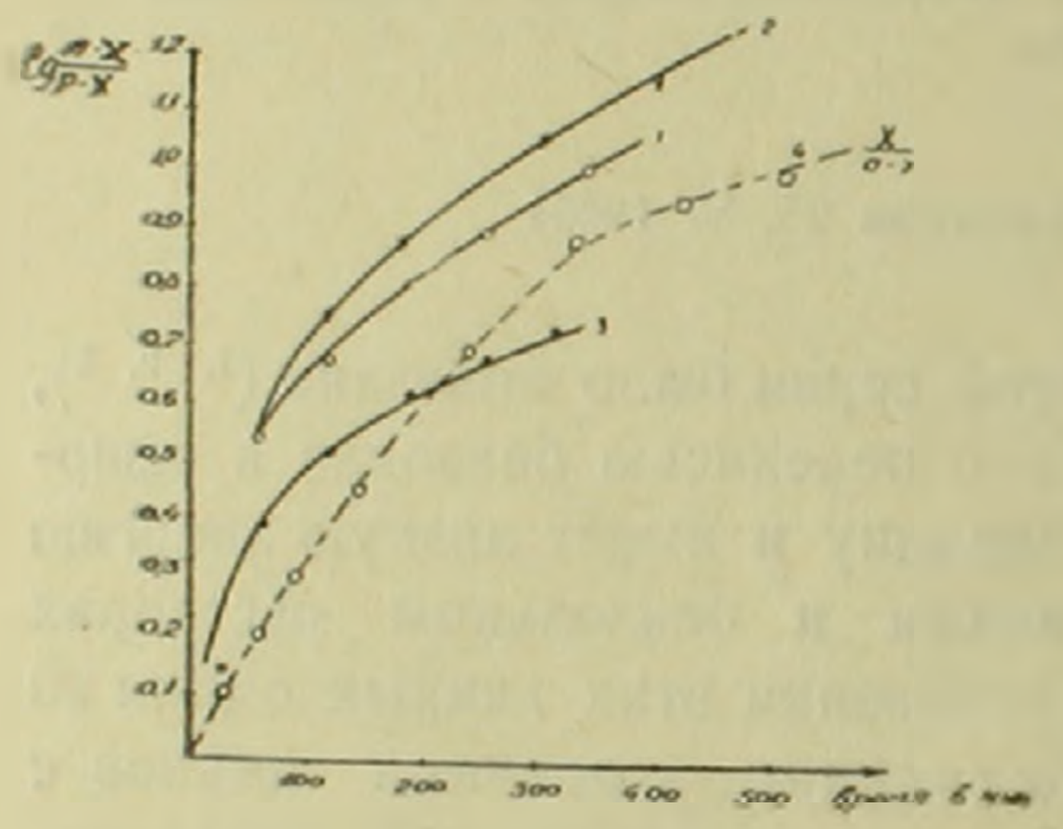

Рис. 1

Скорость реакции диэтиламина с перекисью бензоила в диоксановом растворе *1*— нач. конц-ции перекиси 0,025 моль/л, амина 0,050 моль/л (титровался амин); *2*—те же конц-ции (титровалась перекись); *3*—начальные конц-ции перекиси 0,0125 моль/л, амина 0,025 моль/л. (титровалась перекись); *4*—равные нач. конц-ции перекиси и амина: $A=P=0{,}0125$ моль/л.

Приведенные на рис. 1 кривые *1*, *2* и *3* изображают ход изменения $\lg\frac{A-x}{P-x}$ во времени, где $(A-x)$ и $(P-x)$ текущие концентрац. амина и перекиси соответственно. Кривая *4* изображает ход изменения $\frac{x}{A-x}$ во времени, так как в этом случае взяты равные начальные концентрации амина и перекиси. Отклонение функций $\lg\frac{A-x}{P-x}=f(t)$ и $\frac{x}{A-x}=f(t)$ от прямолинейности указывает на то, что реакция перекиси бензоила с диэтиламином в диоксановом растворе при аналогичных с эфирными растворами концентрациях не подчиняются второму порядку. При разбавлении раствора отклонение от второго порядка сказывается сильнее (кривая *3*, рис. 1).

При таких, сравнительно низких, концентрациях в эфирном растворе реакция н-дибутилового амина, так же как и диэтилового амина с перекисью бензоила протекает по второму порядку в исследованном интервале температур, как видно из рис. 2. Рассчитанная из этих данных энергия активации получилась равной 14,6 ± 0,5 ккал., т. е. значение, очень близкое значению энергии активации реакции дифениламина с перекисью бензоила, определенному Х. С. Багдасаряном и Р. И. Милютинской (12,7 ± 1 ккал.) (4).

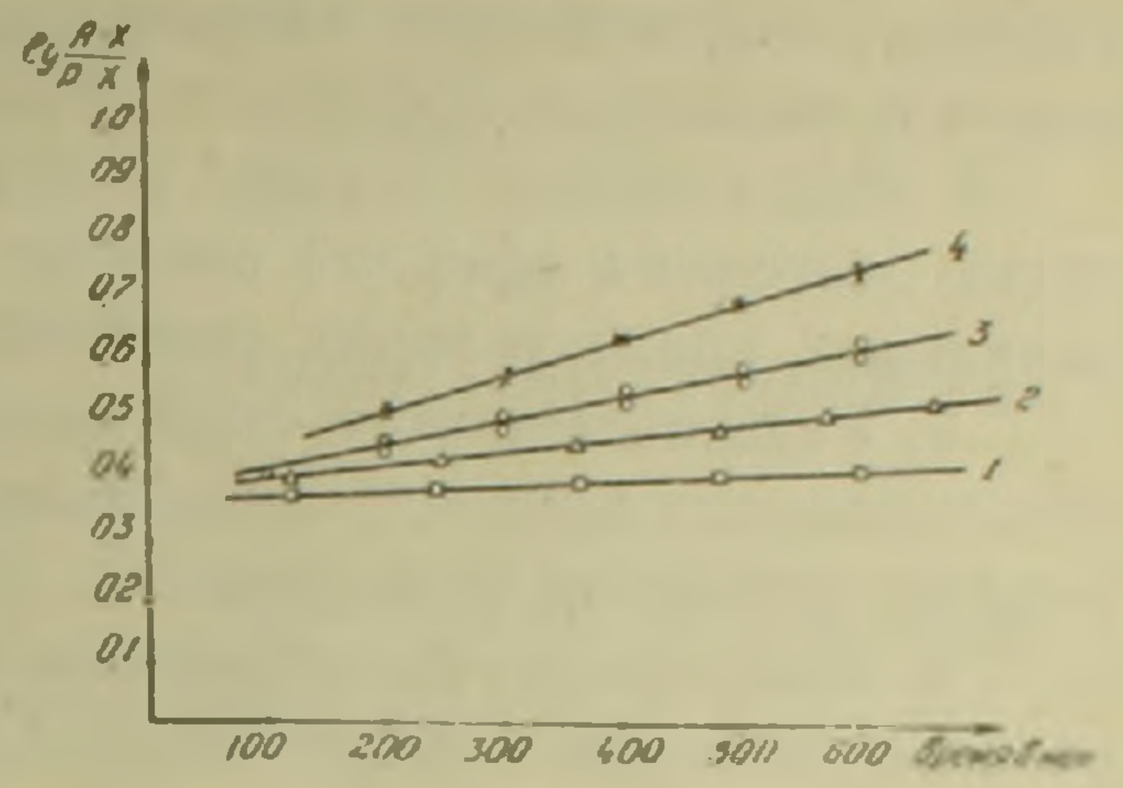

Рис. 2.

Скорость реакции н-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе *1*—при температуре 0°; *2*—при 10°; *3*—при 15°; *4*-при 20° С.

На рис. 3 изображены результаты определения скорости реакции н-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе при начальных концентрациях амина 0,200 моль/*л* и перекиси 0,050 моль/*л* при 20°С (за ходом реакции следили по убыли концентрации амина). В этом случае наблюдается отклонение скорости реакции от второго порядка в сторону ускорения ее во времени.

При очень высоких концентрациях реагентов, а также при соприкосновении реагентов в отсутствии растворителя, реакция протекает весьма бурно и заканчивается в течение нескольких секунд.

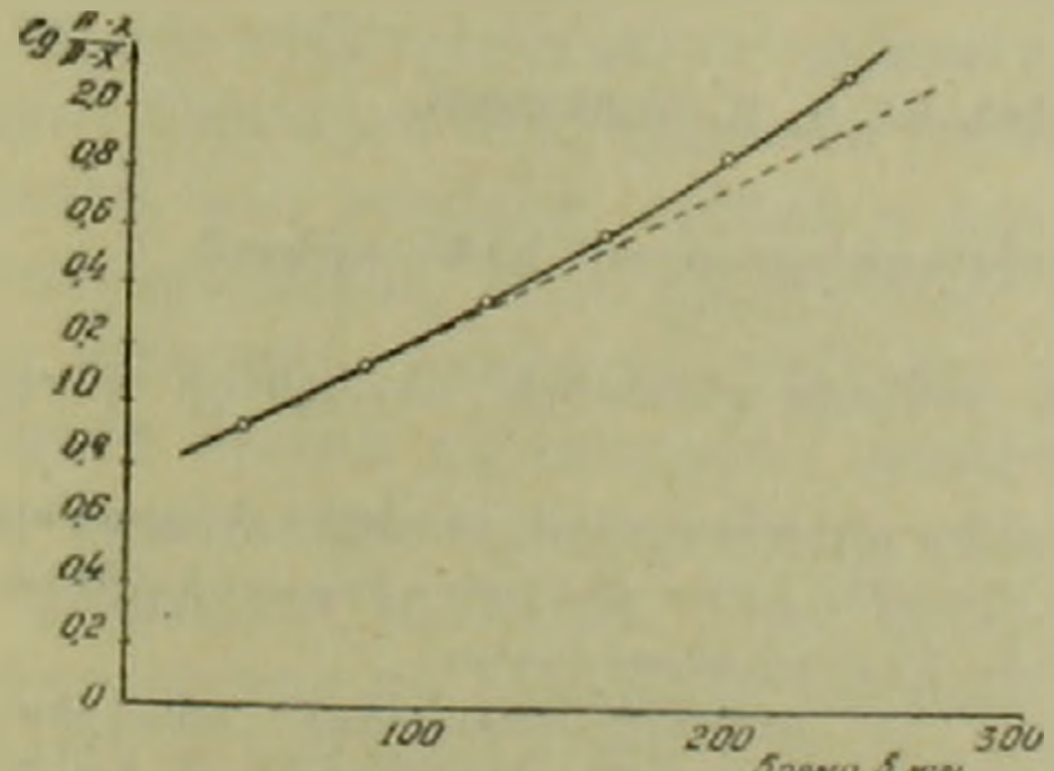

Рис. 3.

Скорость реакции н-дибутилового амина с перекисью бензоила при более высоких концентрациях реагентов.

Данные настоящего и предыдущих исследований приводят нас к заключению, что во всех примененных нами растворителях, при соответствующих концентрациях реагентов, скорость реакции вторичных аминов с перекисью бензоила отклоняется от второго порядка. При очень низких концентрациях реагентов влияние образующейся бензойной кислоты в диэтиловом эфире мало сказывается. В остальных примененных нами растворителях (ацетон, бензол, диоксан) это влияние сильнее сказывается — реакция замедляется со временем. На примере н-дибутилового амина видно, что при высоких концентрациях реагентов самотормозящее действие бензойной кислоты менее заметно (при избытке амина) и более четко выступает цепной характер взаимодействия аминов с перекисью бензоила, реакция протекает с самоускорением.

Выводы 1. Исследована скорость реакции диэтилового амина с перекисью бензоила в разбавленных диоксановых растворах и установлено, что, несмотря на основность диоксана, в последнем реакция амина с перекисью протекает также с самоторможением.

2. Исследована скорость реакции н-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе как при низких, так и при высоких начальных концентрациях реагентов с избытком амина.

3. Установлено отсутствие отклонения от второго порядка при низких начальных концентрациях реагентов. Из наших данных рассчитана энергия активации этой реакции, равная $14,6 \pm 0,5$ ккал.

4. Установлено самоускорение реакции н-дибутилового амина с перекисью бензоила в более концентрированных эфирных растворах.

5. Полученные результаты подтверждают предположение одного из нас о радикально-цепном характере реакции перекисей также и с алифатическими аминами.

6. Для выяснения специфического влияния растворителя на цепную реакцию амина с перекисью необходимо исключить самоторможение продуктом реакции-бензойной кислотой. Для этого надо изучать скорость этих реакций при более высоких концентрациях реагентов с большим избытком амина.

Ереванский Государственный университет им. В. М. Молотова
Кафедра физической химии

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ ԵՎ Դ. Մ. ԳԱՅՖԱԿՅԱՆ

Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկաց

4. Ալիֆատիկ երկրորդային ամինների ու բենզոյիլ-պերօքսիդի ռեակցիայի կարգի մասին

Ուսումնասիրված է դիէթիլամինի ու բենզոյիլ-պերօքսիդի ռեակցիայի արագությունը դիօքսանային նոսր լուծույթներում և նկատվել է, որ չնայած դիօքսանի հիմնային բնույթին, ռեակցիան ընթանում է նույնպես ինքնարգելակմամբ։

Ուսումնասիրված է ն-դիբութիլամինի և բենզոյիլ-պերօքսիդի ռեակցիան եթերային թե նոսր և թե խիտ լուծույթներում (ամինի ավելցուկով)։ Նոսր լուծույթներում ռեակցիայի արագության խախտում երկրորդ կարգից չի դիտվում։ Նույն ռեակցիան եթերային ավելի խիտ լուծույթներում ամինի ավելցուկի ներկայությամբ ընթանում է ինքնաարագացմամբ։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1]. *О. Чалтыкян*, Изв. Гос. Универс. СССР, Армении, 5,253 (1930). [2]. *О. А. Чалтыкян. Е. Н. Атанесян, А. С. Саркисян*, ДАН АрмССР, XV, 1,23 (1952). [3] *О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. С. Саркисян*, ДАН АрмССР, XV. 2,41 (1952). [4] *Х. С. Багдасарян* и *Р. И. Милютинская*, Ж. Ф. Х., 27, 3, 420 (1953).