

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян и О. А. Чалтыкян, чл.-корр. АН Армянской ССР

Кинетика реакции перекиси бензоила с дибензиламином
 в бензольных растворах

(Представлено 27/IV 1966)

Нами было указано (^{1,2}), что в отличие от реакций перекиси бензоила (ПБ) с другими аминами и аминоспиртами, кислоты с константами диссоциации порядка 10^{-5} увеличивают скорость расходования иодометрически определяемой перекиси в присутствии бензиламина. В случае реакций алифатических аминов с ПБ нами установлен следующий ряд скорости реакций ПБ с $RNH_2 < cR_2NH < cR_3N$. Поскольку кинетическое поведение реакции бензиламина с ПБ резко отличается от тако-го с алифатическими аминами, то интересно было изучать также отно-шение ди- и трибензиламинов к ПБ.

Методика работы описана нами ранее (¹).

Дибензиламин марки «Kahlbaum» перегонялся в токе чистого азота под давлением 3—4 мм ртутного столба.

Приведенные на фиг. 1 данные показывают, что кислород не влияет также на скорость реакции ПБ+дибензиламин.

I. *Определение порядка реакции по отдельным компонентам.* На фиг. 2, в координатах $\lg \frac{P}{P-x}/t$ показано, что при $(DA)_0 \gg (P)_0$ скорость расходования перекиси протекает с некоторым „периодом индукции“ после чего она первого порядка по перекиси.

Тангенсы угла наклона прямых пропорциональны концентрации ди-бензиламина. Следовательно, скорость расходования перекиси после пе-риода индукции описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k (DA) (P).$$

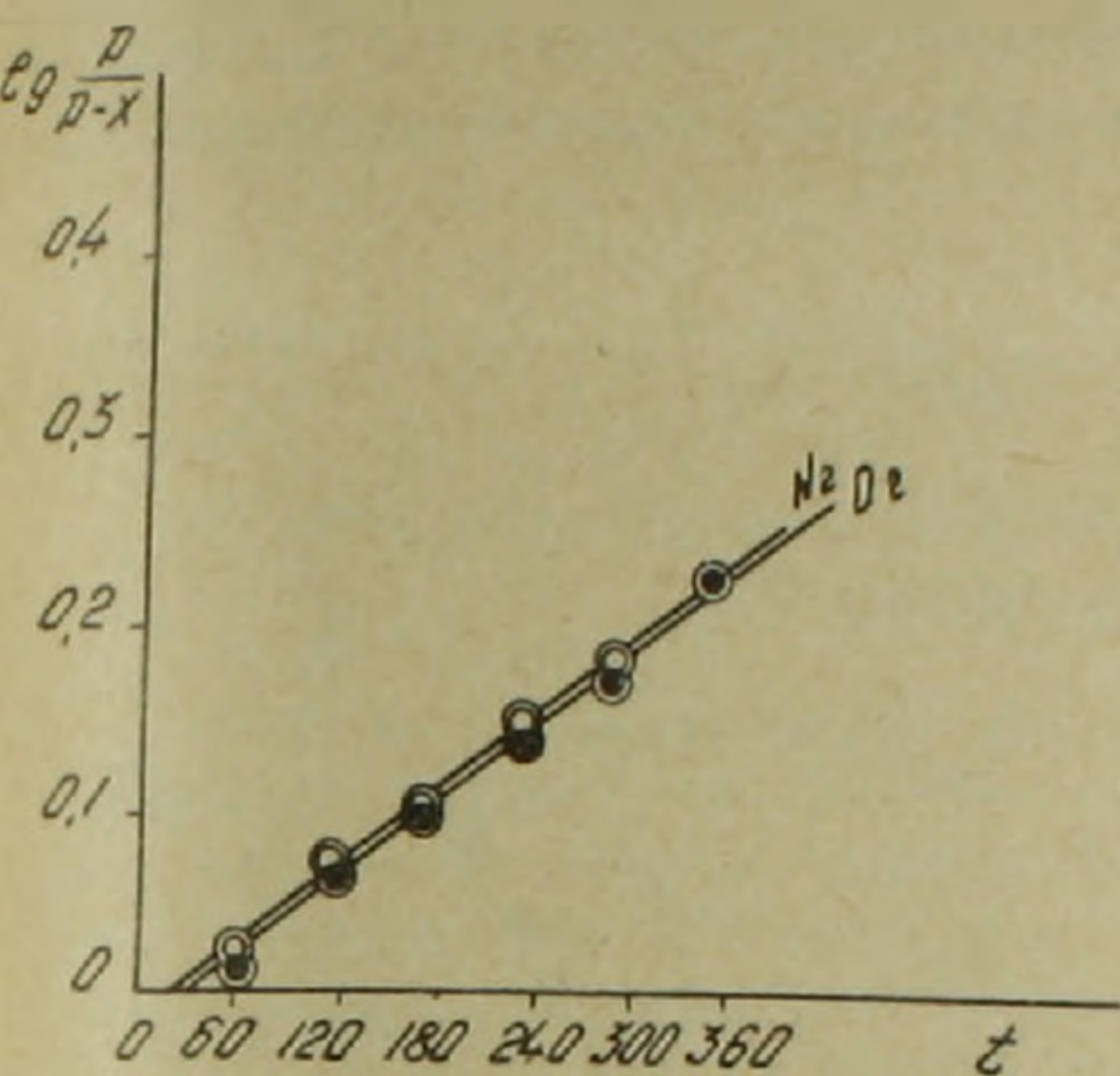
II. *Влияние уксусной кислоты на скорость реакции ПБ+дибензил-амин.* Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Условия опыта: $(ПБ)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/л, $(ДА)_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ м/л и $t = 40^\circ \text{C}$.

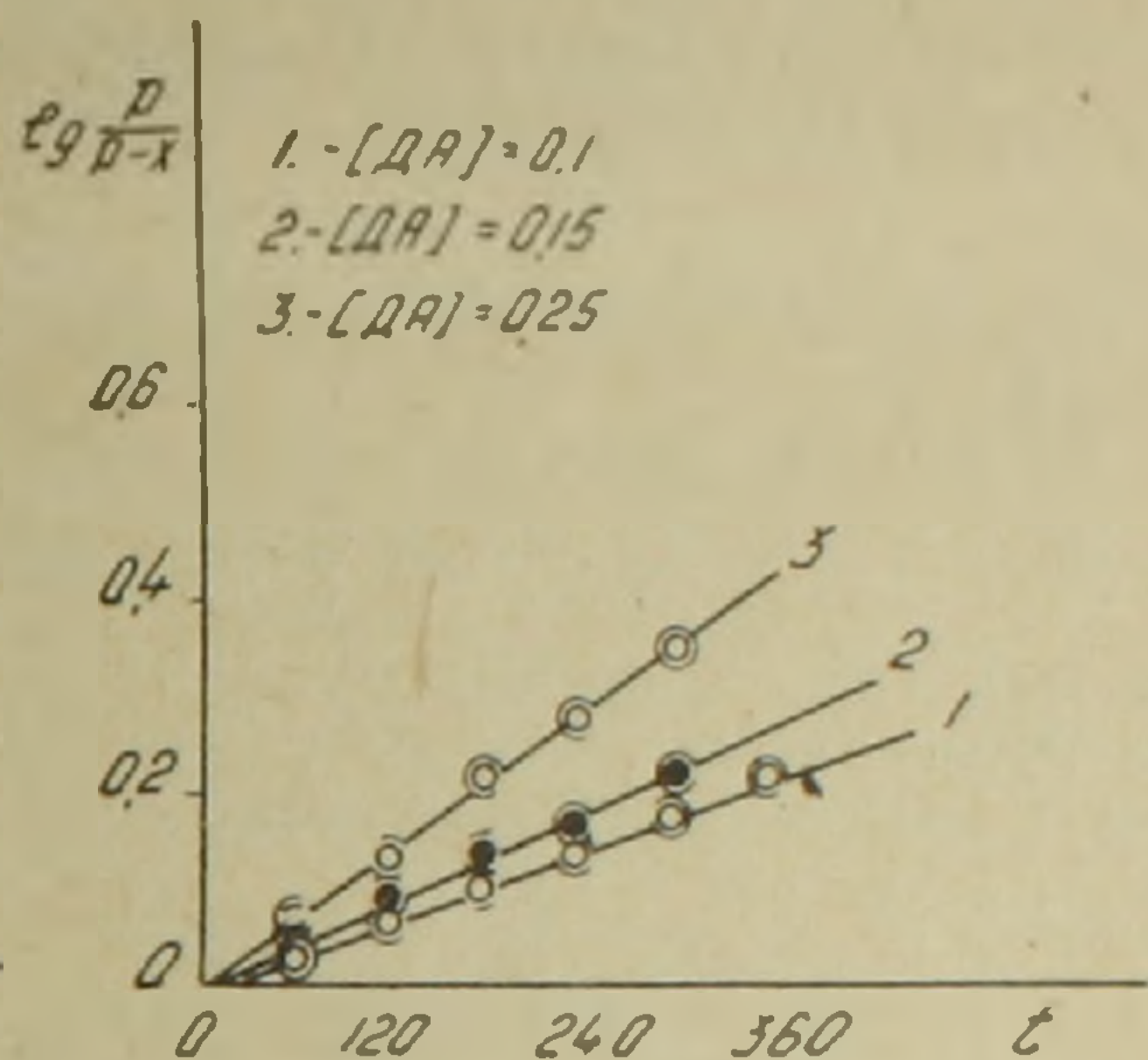
При помощи этих данных легко вычислить порядок реакции расхождения перекиси по уксусной кислоте. Он оказался равным $\approx 0,4$.

III. Влияние температуры на скорость реакции ПБ + дибензиламин

а) В отсутствии уксусной кислоты. Опыты проводились в интервале тем-



Фиг. 1. Скорость реакции перекиси бензоила с дибензиламином в азоте и в воздухе.



Фиг. 2. Скорость реакции при различных концентрациях амина, когда
1 — (ДА) = 0,1; 2 — (ДА) = 0,15;
3 — (ДА) = 0,25 $\frac{\text{моль}}{\text{литр}}$.

Таблица 1

Время в минут.	$\lg \frac{P}{P-x}$		
0	0	0	0
60	0,115	0,139	0,147
120	0,211	0,248	0,320
180	0,272	0,343	0,455
240	0,306	0,440	0,542
270	0,452	0,487	0,630
(УК) в м/л	0,01	0,02	0,04

ператур от 20°С — 40°С. Экспериментальные данные приведены на фиг. 3 в координатах $\lg \frac{P}{P-x}$ —

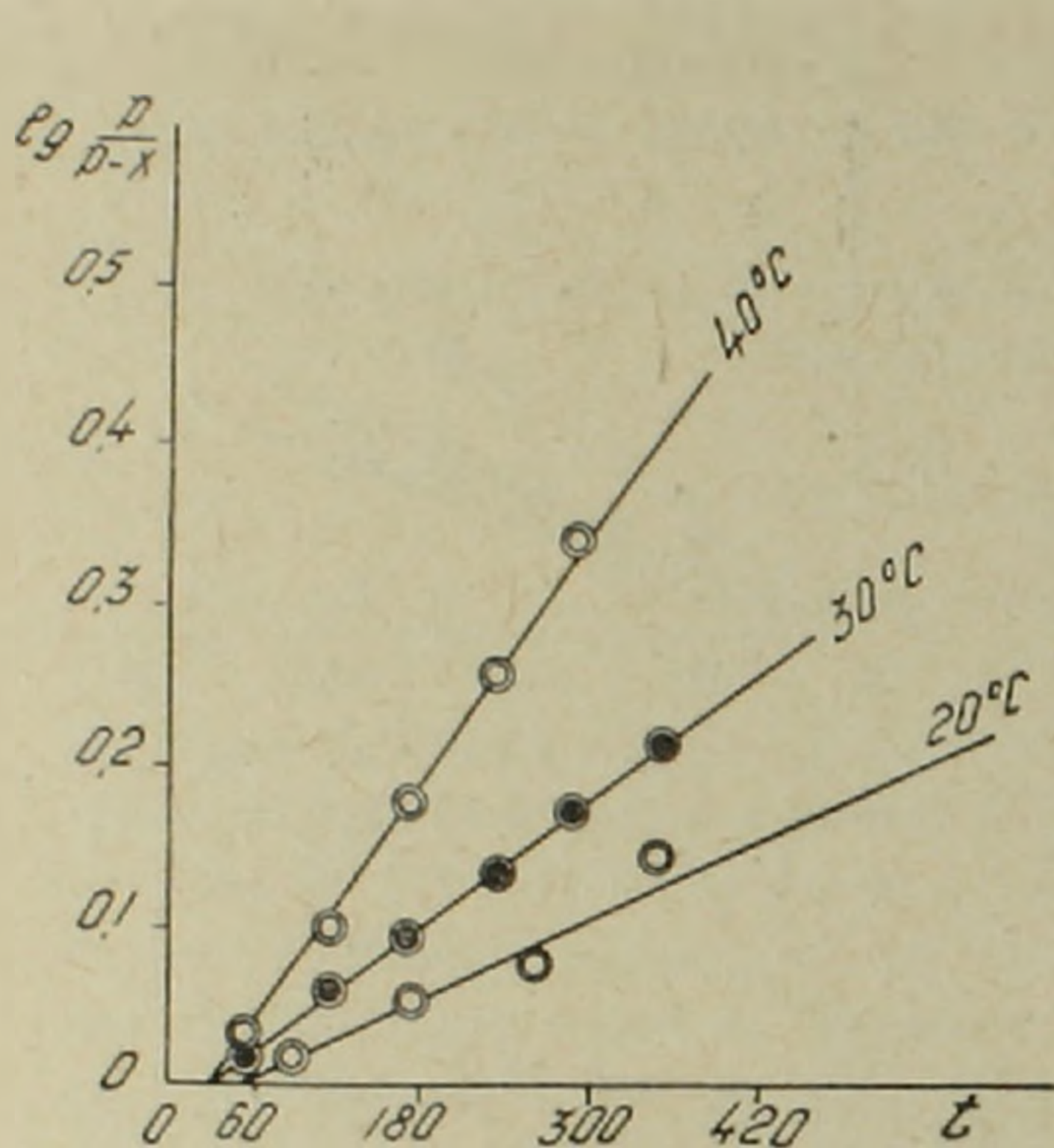
t . Константы скорости расхода перекиси после замедленного периода при различных температурах удовлетворяют уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации $10,8 \pm 1$ ккал/моль

б) В присутствии уксусной кислоты. На основании фиг. 4 нами оценена эффективная энергия активации реакции ПБ + дибензиламин в присутствии уксусной кислоты; она оказалась равной $9,0 \pm 1$ ккал/моль.

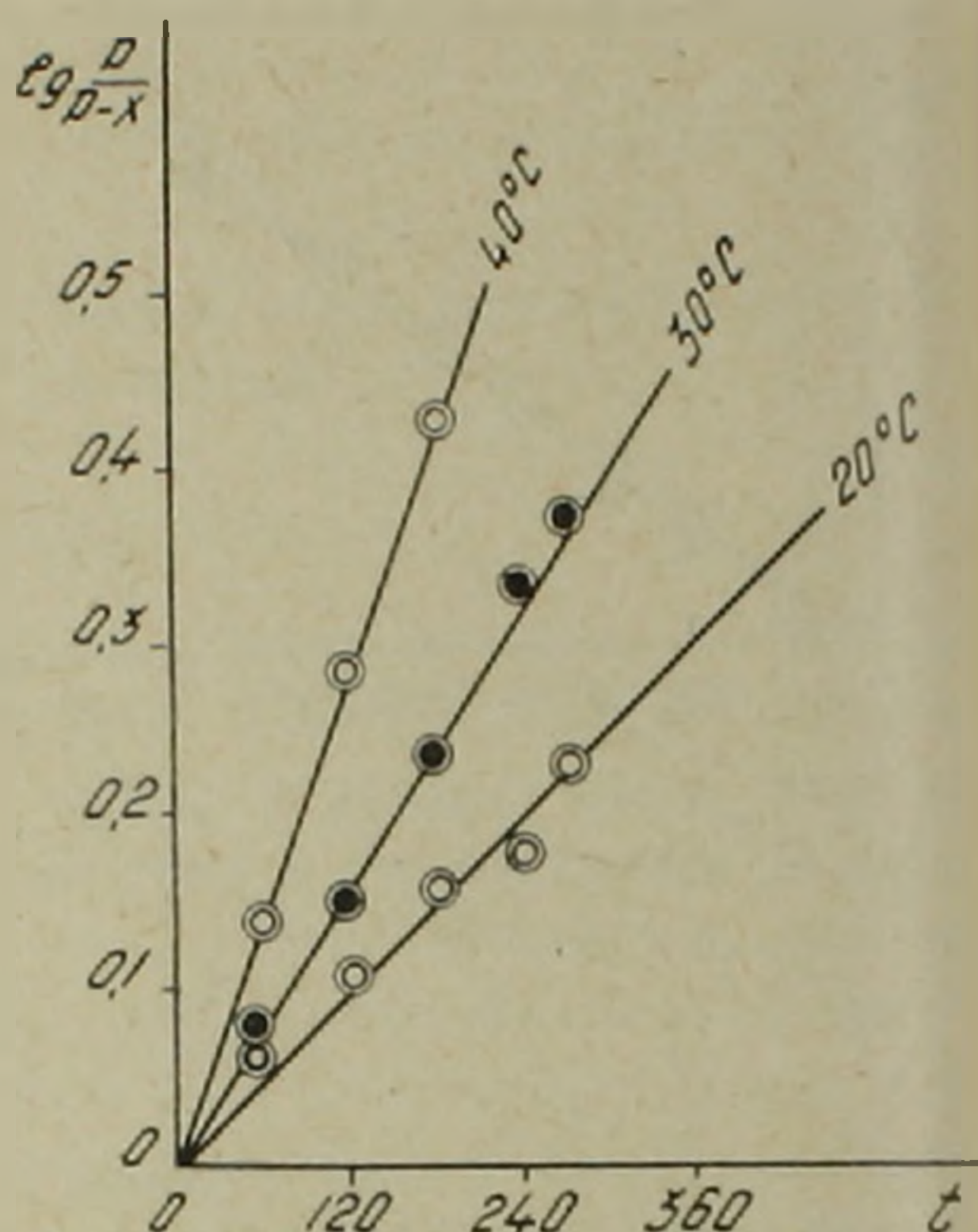
IV. Влияние трибензиламина на скорость расщедования перекиси бензоила. Опыты, поставленные с различными начальными концентрациями реагентов при различных температурах, в присутствии кислот и пиридина приводят к заключению, что до 40°С в присутствии трибензиламина перекись бензоила не распадается. Могло возникнуть сомнение, что при реакции ПБ + трибензиламин образуется пербензойная кислота в эквивалентно распавшейся ПБ количестве и трибензиламин стабилизирует ее.

Ясно, что в таком случае иодометрический анализ не приведет бы к однозначному выводу. Исследуя влияние трибензиламина на скорость

расхода специально синтезированной нами пербензойной кислоты, было установлено, что в присутствии трибензиламина пербензойная кислота очень быстро разлагается. Отсюда можно заключить, что между ПБ и трибензиламином вообще не протекает реакция. Полученные нами данные говорят за то, что в отсутствии уксусной кислоты расход перекиси при реакции перекиси бензоила + дибензиламин протекает с начальным замедленным периодом, после чего скорость расходования перекиси описывается уравнением:



Фиг. 3. Температурная зависимость скорости реакции перекиси бензоила с дибензиламином в отсутствие уксусной кислоты.



Фиг. 4. Температурная зависимость скорости реакции перекиси бензоила с дибензиламином в присутствии уксусной кислоты.

$$W = k(P)(DA), \text{ где } (DA) = \text{дибензиламин.}$$

В присутствии уксусной кислоты расход перекиси протекает без индукционного периода и скорость расхода зависит от концентрации взятой кислоты. Порядок реакции по кислоте оказался $\approx 0,4$.

При сопоставлении кинетических закономерностей реакции перекиси бензоила с дибензиламином в бензоле с таковыми, установленными нами при изучении реакции ПБ + бензиламин можно прийти к выводу, что действие моно- и дибензиламинов на механизм распада ПБ в бензоле одинаково. По-видимому, и в присутствии дибензиламина ПБ распадается преимущественно несимметрично.

Выводы. 1. Установлено, что в присутствии дибензиламина скорость расхода иодометрически определенной перекиси имеет начальный замедленный период.

2. Кислород не влияет на скорость распада перекиси.

3. Уксусная кислота не только снимает индукционный период, но и увеличивает скорость распада перекиси. В присутствии кислоты снижается эффективная энергия активации.

4. Трибензиламин не реагирует с перекисью бензоила до 40°C. Для скорости бензиламинов с перекисью бензоила установлен ряд:

W монобензиламин $> W$ дибензиламин, а W трибензиламин $= 0$.

Ереванский государственный университет

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ֆ. Օ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Օ. Ա. ԿԱԼԹԻԿՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ԲՈՒԿԵՄԻԱ-ԿԵՄԻԱ

ԲԵՆԶՈԻԼԱԿԻԼՍԵՐՈՒՄԻ ՄԵԼԵՐԵՆԻՍԻՆԻ և ՊԵՐԵՔՍԻԴԱԿԻԼՍԵՐՈՒՄԻ ՄԻՋԵ ՐՆՐԱԳՈՂ ՈՆԱԿԵԴԻԱԿԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մեր հետազոտություններից հետևում է, որ բենզոիլպերօքսիդ (P) + դիբենզիլամին (DA) ունակցիան բենզոիլային լուծույթում, երբ $[DA]_0 \gg [P]_0$ ունի ինդուկցիոն պերիոդ և ինդուկցիոն պերիոդի ավարտից հետո ունակցիան ըստ բենզոիլպերօքսիդի բնթանում է առաջին կարգի հավասարումով:

$$\frac{dx}{dt} = k' (P - x) \quad \text{որտեղ} \quad k' = k (DA),$$

Ինչպես բենզիլ ամինի, այնպես էլ դիբենզիլամինի դեպքում 10–5 կարգի դիսոցման հաստատուն ունեցող բենզոիլում լուծելի թթուները (օրինակ քացախաթթուն) կատալիզում են ունակցիան և ունակցիայի կարգը ըստ քացախաթթվի $= 0,4$ է:

Հաշված է ունակցիայի ակտիվացման էներգիան 20°C–40°C-ի տիրույթում քացախաթթվի քացակայությամբ և ներկայությամբ: Թթվի քացակայությամբ ունակցիայի զնաժառված ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան հավասար է $10,80 \pm 1$ կկալ/մոլ., իսկ քացախաթթվի ներկայությամբ՝ $9,0 \pm 1$ կկալ/մոլ.:

Հաստատված է, որ մինչև 40°C ունակցիաների տարբեր սկզբնական կոնցենտրացիաների դեպքում պիրիդինի, ինչպես նաև թթուների ներկայությամբ բենզոիլպերօքսիդը չի ունակցում տրիբենզիլամինի հետ:

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

1. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм хим. журнал, 1, № 2 (1966). 2. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян и О. А. Чалтыкян, ДАН Арм ССР, т. 12, № 5 (1966).