

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

Влияние кислот на скорость реакции перекись бензоила—бензиламин

(Представлено 5/XI 1965)

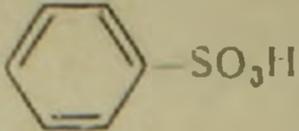
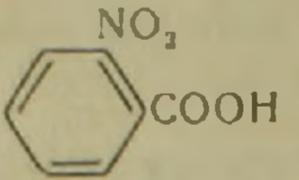
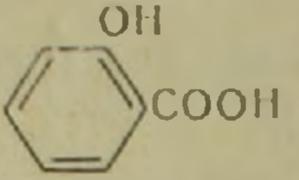
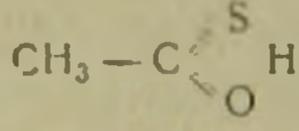
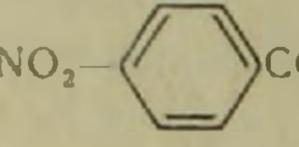
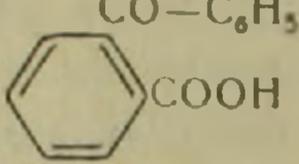
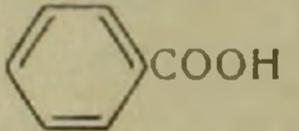
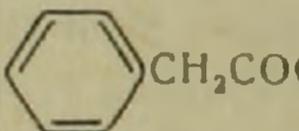
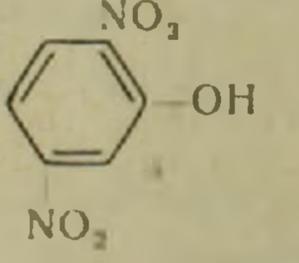
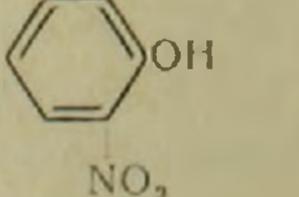
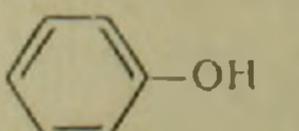
Ранними работами было установлено (¹⁻⁴), что в присутствии оснований скорость реакций перекиси бензоила с алифатическими аминами и аминоспиртами в органических растворителях и персульфата калия с теми же аминами в водных растворах увеличивается. Кислоты, наоборот, замедляют указанные реакции. Влияние оснований объяснялось тем, что они катализируют распад комплекса амин—перекись, образовавшегося в первичном акте реакции. Замедляющее действие кислот обусловлено тем, что они, образуя соль с аминами, лишают последних возможности координироваться с молекулой перекиси по месту перекисной связи.

Однако при исследовании кинетики реакции перекиси бензоила с бензиламинами было установлено (⁵), что эти реакции имеют самоускоряющийся характер и бензойная кислота не только ликвидирует индукционный период указанных реакций, но и увеличивает их скорость. Следовательно, эту реакцию можно считать автокаталитической.

Интересно было выяснить: специфическое ли влияние бензойной кислоты, или другие кислоты также могут катализировать реакции перекиси бензоила с бензиламинами. С этой целью нами исследовано влияние ряда протонодонорных веществ на скорость реакции перекиси бензоила с бензиламином.

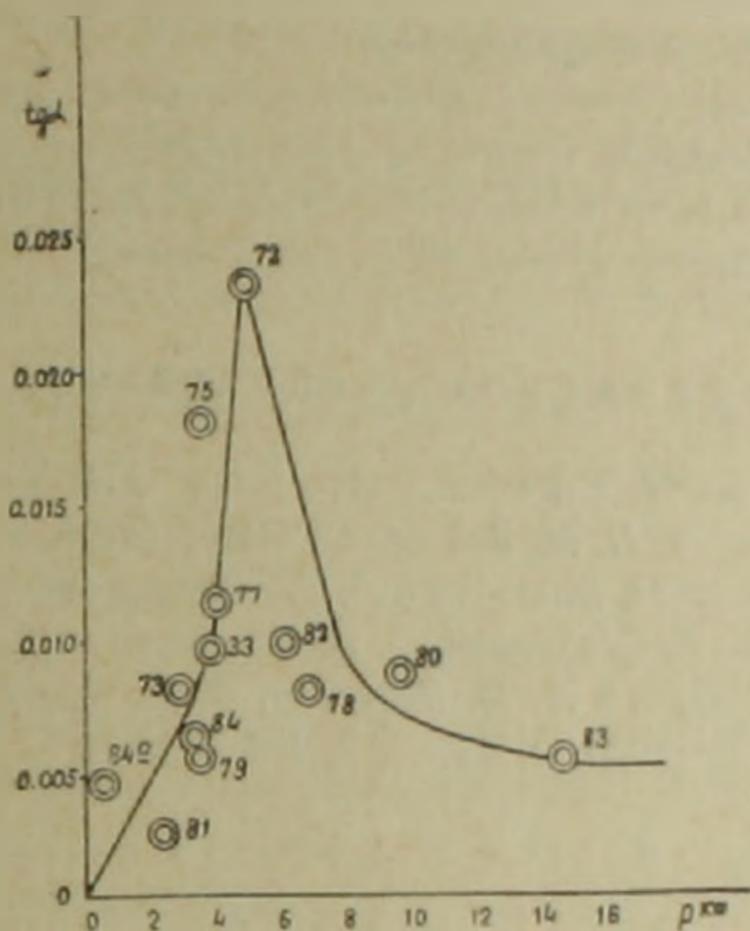
Реагенты очищались по имеющимся в литературе прописям. Бензиламин перегонялся в токе инертного газа перед каждым опытом. Концентрации реагентов: $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л., $[Бензиламин]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л., $[кислота] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Опыты ставились при температуре $20 \pm 0,05^\circ C$. За скоростью реакции следили, определяя в пробах количество непрореагировавшей перекиси иодометрически (⁶). Брался большой избыток амина для того, чтобы перевести реакцию в псевдопервый порядок по перекиси.

Полученные данные приведены в табл. I и на фиг. 1, где на оси абсцисс отложены значения отрицательных логарифмов констант диссоциации кислот, а на оси ординат $\lg x$ пропорциональные скоростям реакции перекись бензоила-бензиламин в присутствии кислот:

№	№ опыта	Наименование кислоты	Формулы кислот	pKa	$\text{tg } \alpha \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	Индукционный период в мин.
1	43	Без добавления кислоты	—	—	0,74	27
2	84a	Бензосульфокислота		0,70	0,35	25
3	81	О-Нитробензойная кислота		2,20	0,20	40
4	73	О-Оксибензойная кислота		2,98	0,74	27
5	75	Тиоуксусная кислота		3,33	2,00	0
6	84	п-Нитробензойная кислота		3,40	0,50	20
7	79	о-Бензоил бензойная кислота		3,43	0,48	27
8	33	Бензойная кислота		4,22	0,91	0
9	77	Фенилуксусная кислота		4,28	1,10	0
10	72	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	2,50	0
11	82	γ-Динитрофенол (2.5)		5,80	0,91	45
12	78	о-Нитрофенол		7,17	0,71	20
13	80	Фенол		9,89	0,74	27
14	83	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15	0,50	20

$$\lg \alpha = \frac{\lg \frac{x}{p-x}}{t} = \frac{k}{2.3} [A]_0 [\text{кислота}]^n.$$

Как следует из данных табл. 1 и фиг. 1, каталитической активностью обладают только те кислоты, константы диссоциации которых порядка 10^{-5} . Сильные кислоты, например бензосульфокислота, замедляют реакцию, но слабые кислоты (фенол, о-нитрофенол) почти не влияют на ско-



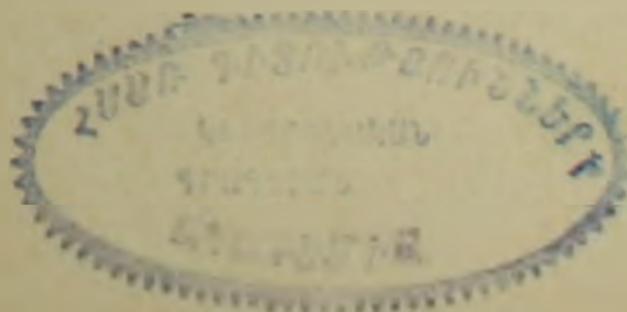
Фиг. 1. Зависимость константы скорости реакции перекись бензоила—бензиламин от силы различных кислот.

рость реакции. Интересно также отметить, что соединения, содержащие группу NO_2 в орто положении значительно удлиняют период индукции. Это явление трудно приписать ингибированию радикальных реакций нитросоединениями, так как кислород, а также винилацетат и стирол не влияют на скорость реакции перекиси бензоила с бензиламином (5).

Выводы. 1. Установлено, что скорость реакции перекиси бензоила с бензиламином увеличивается в присутствии кислот с константой диссоциации порядка 10^{-5} .

2. В присутствии ароматических нитросоединений период индукции указанной реакции увеличивается.

Ереванский Государственный
университет



**Թրուների ազդեցությունը բենզոլի սլեբոֆսիդ—բենզիլամին
ոեակցիայի արագության վրա**

Մեր նախկին աշխատանքներում ցույց է տրված, որ թթուները դանդաղեցնում են պերօքսիդ-
ամիններ ոեակցիաների արագությունը ինչպես օրգանական այնպես էլ ջրային լուծույթներում:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ բենզոլային լուծույթում բենզոլիպերօքսիդ-
բենզիլամին ոեակցիայի արագության վրա կատալիտիկ ազդեցություն ունեն միայն այն թթուները,
որոնց դիսոցման հաստատունները 10^{-5} կարգի մեծություններ են (բենզոական թթու, էացե-
տաթթու, ֆենիլբացաթթու, թիոբացաթթու):

Հիշյալներից ավելի ուժեղ թթուները՝ ընդհակառակը, դանդաղեցնում են ոեակցիան: Պրե-
տոն տալու նվազ ընդունակությամբ օժտված նյութերը համարյա չեն ազդում ոեակցիայի ար-
ագության վրա: Հաստատված է, որ արոմատիկ նիտրոմիացությունները մեծացնում են բենզոլի-
պերօքսիդ-բենզիլամին ոեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակաշրջանը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- 1 Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, «Известия АН АрмССР», т. 11, № 3, 153 (1958). 2 Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, «Известия АН АрмССР», т. 14, № 1, 7 (1961). 3 Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и Э. Р. Саруханян, «Известия АН АрмССР», т. 17, № 1, 21 (1964). 4 Б. М. Согомоян, Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, т. 34, № 5, 201 (1962). 5 Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян и Օ. Ա. Чалтыкян, «Армянский химический журнал», т. 19, № 2, 128 (1966).