

УДК 547.772.2+543.4+544.4  
ББК Г2+Г542

**В. И. Летунов**

*кандидат химических наук, профессор, Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н. Г. Чернышевского (Чита, Россия),  
e-mail: Letunovvi@gmail.com.*

**А. А. Кулакова**

*аспирант, Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н. Г. Чернышевского (Чита, Россия),  
e-mail: kulakowa86@mail.ru*

### Изучение кинетики реакции бензилиденанилина с антипирином

Изучена кинетика взаимодействия бензилиденанилина с антипирином. По полученным данным построены кинетические кривые. Кинетические кривые имеют 2 участка: криволинейный и прямолинейный. Криволинейному участку соответствует общий порядок реакции, равный 5: первый по бензилиденанилину, антипирину и растворителю (спирту), второй по кислоте, используемой в качестве катализатора. На прямолинейном участке порядок реакции нулевой. На основании этого сделано предположение: реакция протекает в 2 стадии. На первой стадии протонированное шиффово основание, взаимодействуя с нуклеофилом (спиртом, антипирином) переходит в активное состояние и за счёт водородных связей образует промежуточный комплекс с протонированным антипирином. Участие антипирина в переводе протонированного шиффово основания в активированное состояние подтверждается тем, что при избытке антипирина или при введении ДМСО или ДМФА криволинейный участок исчезает. Комплекс мономолекулярно превращается в продукт реакции – фенилфениламино – 4 – антипириметан. Предложена схема взаимодействия.

**Ключевые слова:** кинетика, порядок реакции, промежуточный комплекс, водородные связи.

**V. I. Letunov**

*Candidate of Chemistry, professor, Zabaikalsky State Humanitarian Pedagogical University named after N. G. Chernyshevsky (Chita, Russia),  
e-mail: Letunovvi@gmail.com*

**A. A. Kulakova**

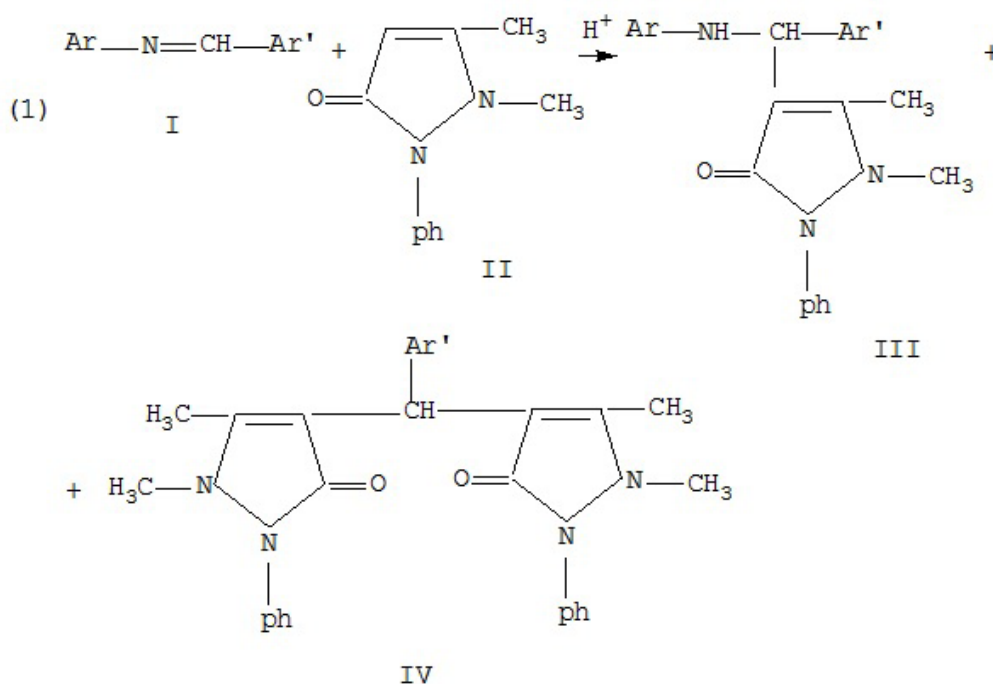
*graduate student, Zabaikalsky State Humanitarian Pedagogical University named after N. G. Chernyshevsky (Chita, Russia),  
e-mail: kulakowa86@mail.ru*

### The Study of the Kinetics of the Reaction between Benzilidenanilin and Antipyrine

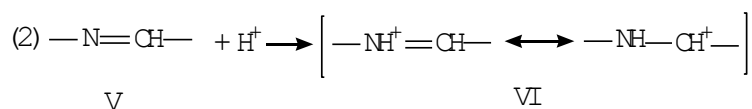
The study describes the kinetics of the interaction between benzilidenanilin and antipyrine. The kinetic curves are based on the analysis of the data obtained. The kinetic curves have 2 sections: curvilinear and rectilinear. The curvilinear section corresponds to the overall reaction order equal to 5: the first – regarding benzilidenanilin, antipyrine and the solvent (alcohol), the second – regarding the acid used as a catalyst. The reaction order is zero in the rectilinear section. This fact suggests that the reaction proceeds in two stages. In the first stage, protonated Schiff base, interacting with the nucleophile (alcohol, antipyrine) is transformed into an active state and by hydrogen bonds forms an intermediate complex with the protonated antipyrine. The participation of antipyrine in the transformation of protonated Schiff base into the activated state is verified by the fact that an excess of antipyrine or the introduction of DMSO or DMF leads to the curvilinear section disappearance. The complex is monomolecularly transformed into a reaction product – phenylphenylamino – 4 – antipirilmethane. The study offers a scheme of interaction.

**Keywords:** kinetics, reaction order, intermediate complex, hydrogen bonds.

В работах [1] и [2] было показано, что шиффовы основания с антипирином при 60 °С образуют арилариламино – 4 – антипирилметаны (III), обладающие рядом полезных свойств, и побочные продукты (IV), которые не образуются, если реакцию проводить при комнатной температуре. В данной работе изучена кинетика образования соединений(III). При комнатной температуре реакция протекает медленно, поэтому исследования проводили при 60 °С, считая образование (III) основным взаимодействием.



В соответствии с приведённой схемой, данное взаимодействие следует рассматривать как реакцию аминоалкилирования антипирина солями шиффовых оснований поскольку известно, что антипирин склонен к реакциям электрофильного замещения в положение 4 [3], а шиффово основание в кислой среде после протонирования становится активным электрофильным реагентом [4] (схема 2).



В настоящей работе была исследована кинетика данного взаимодействия на примере реакции бензилиденанилина с антипирином. В реакции образуется производное антипирина с такими же свойствами комплексонов, как и соединения (III) [5]. Это было нами использовано для нахождения концентрации образующегося продукта взаимодействия бензилиденанилина с антипирином и определения порядка реакции по основным исходным компонентам (шиффову основанию, антипирину и кислоте). Для этого использовали то, что продукт реакции (фенилфениламино – 4 – антипирилметан) в кислой среде и в присутствии роданид-ионов образует красный комплекс с ионами Fe<sup>+3</sup>, хорошо экстрагирующийся хлороформом. Окраска экстракта подчиняется закону Бугера-Бера (рис. 1). Реакция проводилась в среде этанола при 60°С, температура задавалась термостатом. В этих условиях реакция осложняется образованием диантипирилметанов (IV, схема 1), (в нашем случае фенилдиантипирилметана),

которые также образуют с катионами  $Fe^{+3}$  комплексы красного цвета, но для этого требуется значительно большая кислотность среды, что нами использовалось для отделения фенилфениламино-4-антипирилметана от фенилдиантипирилметана.

Для реакции шиффово основание брали в концентрациях  $8-8,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, концентрацию антипирина варьировали в широких пределах. Кислотность среды варьировалась в пределах  $0,001-0,2$  н. При определении порядка реакции по отдельным компонентам использовался следующий порядок операций: навеску бензилиденанилина растворяли в 14мл  $0,1$ н раствора  $HCl$  в спирте,  $0,8$ г антипирина растворяли в 10мл такого же спиртового раствора, оба раствора помещали в термостат с температурой  $60^{\circ}C$ , через несколько минут оба раствора сливали вместе, одновременно включая секундомер. Через определённые промежутки времени отбирали по  $0,1$ мл реакционной смеси и переносили в пробирки, где находились 5мл раствора роданида калия и хлорного железа с концентрацией  $0,1$ н по каждому компоненту и серной кислоты, создающей кислотность  $0,1$ н по  $HCl$ . При этом образовывались окрашенные комплексы железа с антипирином и продуктами реакции. Комплекс продукта реакции с катионом железа экстрагировали хлороформом. Поскольку интенсивность окраски комплекса подчиняется закону Бугера-Бера, при построении кинетических кривых концентрация может быть заменена на оптическую плотность. По оптическим плотностям экстрактов строили кинетические кривые (рис. 2, 3).

По кинетическим кривым определяли порядок реакции ( $n$ ) по отдельным компонентам, используя формулу (3) [5]. Здесь  $t_n^{(1)}$ ,  $t_n^{(2)}$  – время, за которое происходит изменение оптической плотности на одинаковую величину при концентрациях данного компонента  $[A_0]_1$  и  $[A_0]_2$ .

$$(3) \quad n = 1 + \frac{\lg \frac{t_n^{(1)}}{t_n^{(2)}}}{\lg \frac{[A_0]_1}{[A_0]_2}}$$

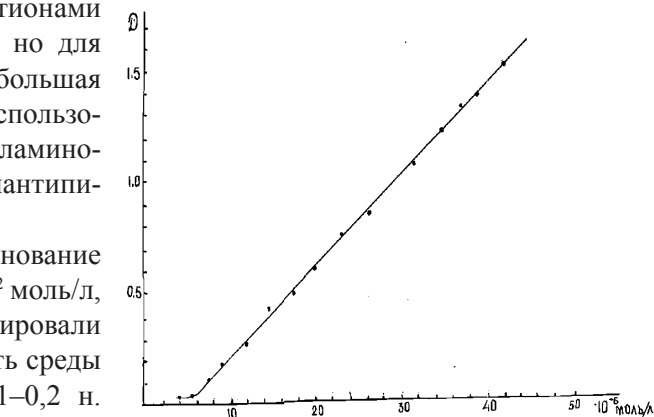


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов комплекса фенилфениламино-4-антипирилметана с  $Fe^{+3}$

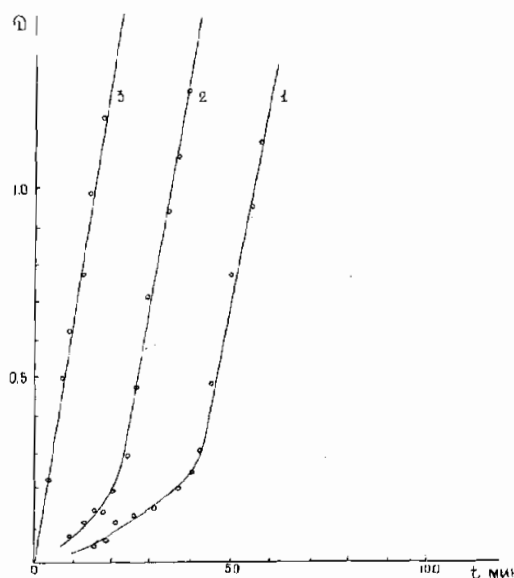


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия бензилиденанилина с антипирином при разной концентрации антипирина: 1 –  $8,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 –  $17,74 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 –  $88,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Как видно из кинетических кривых, они имеют 2 участка: криволинейный и прямолинейный. Найденный порядок реакции по отдельным компонентам на криволинейном участке для разных компонентов различен: для шиффова основания – 1, для антипирина – 2, для кислоты, как считалось ранее, выполняющей роль катализатора – 2. Последнее свидетельствует, что она

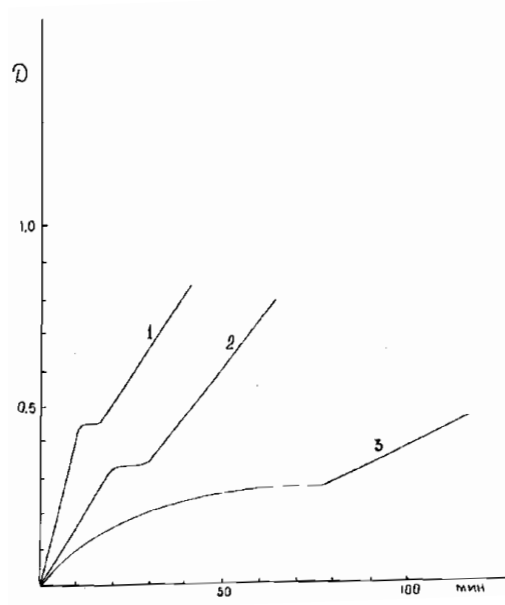
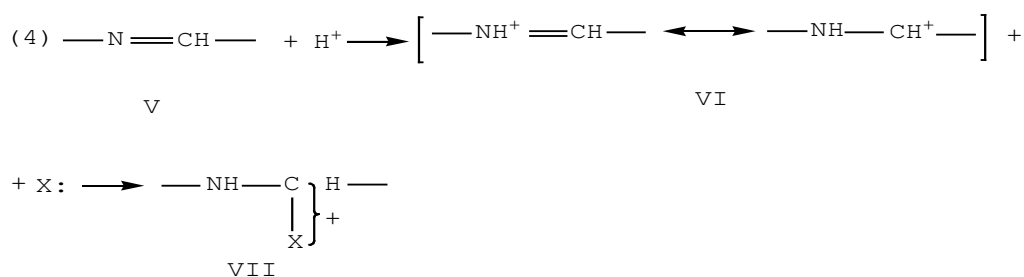


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия бензилиденанилина с антипирином при разных соотношениях кислоты (а) и бензилидена (б): 1 – (а) –  $2 \cdot 10^{-2}$  н; (б) –  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 – (а) –  $2 \cdot 10^{-2}$  н; (б) –  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 – (а) –  $1 \cdot 10^{-2}$  н; (б) –  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л

шиффова основания и антипирина (второй порядок по кислоте), который мономолекулярно превращается в продукт реакции. Не совсем понятен был второй порядок на криволинейном участке по антипирину. Но эксперимент показал, что он исчезает также и в том случае, если в реакцию вводить ДМСО или ДМФА, которые не являются, как таковые, участниками реакции, но с учётом их природы и природы протонированного шиффова основания, могут облегчать образование активной формы (VIII) последнего за счёт донорно-акцепторного взаимодействия. Таким образом, становится понятным и второй порядок по антипирину на криволинейном участке кинетических кривых.



Реакция проводилась в спиртовой среде и образование комплекса (VII) происходит с участием спирта, но спирт более склонен к образованию водородных связей, чем донорно-акцепторных комплексов [6] и образование комплексов (VII) происходит медленно, тогда как такие легко образующие донорно-акцепторные комплексы, как ДМФА, ДМСО, антипирин при их достаточно высокой концентрации образуют их достаточно быстро и криволинейный участок на кинетических кривых исчезает.

Найденный порядок реакции по всем компонентам позволяет предположить, что промежуточный комплекс должен образовываться из 5 частиц: молекулы шиффова основания, антипирина, двух катионов водорода и молекулы электронодонора X: . Основным взаимодействием при его образовании должна быть водородная связь. В этом комплексе

выполняет роль не катализатора, а является активным участником процесса. Вероятнее всего катионы водорода присоединяются как к шиффову основанию, так и антипирину, переводя их в активное состояние. Во взаимодействие вступают именно протонированные шиффово основание и антипирин.

Изменение концентраций участков процесса на характер криволинейного участка влияет по-разному: при одинаковых концентрациях шиффога основания уменьшение концентрации кислоты увеличивает криволинейный участок, а увеличение – сокращает (рис. 2). Увеличение концентрации антипирина сокращает криволинейный участок вплоть до полного исчезновения (рис. 3). На прямолинейный участок изменение концентраций компонентов реакции влияние не оказывает (порядок реакции нулевой). Это может означать то, что реакция начинается с образования промежуточного комплекса, вероятнее всего из протонированных

