

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

## Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение V. Кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтиламинами

Нами было показано, что кинетика реакции вторичных алифатических аминов с персульфатом калия в водных растворах и с перекисью бензоила в органических растворителях во многом сходна [1—3]:

а) скорость описывается уравнением второго порядка, причем 1-й порядок по отдельным компонентам;

б) с окислителем вступает в реакцию только лишь свободная молекула амина;

в) амины, являющиеся более сильными основаниями, в основном быстрее окисляются;

г) с повышением основности среды реакция амин—перекись значительно ускоряется;

д) с одним молекул перекиси вступают в реакцию два моля амина.

Было установлено также [4], что третичный амин—триэтанолламин окисляется персульфатом не только быстрее, но изменяется и механизм реакции; скорость реакции персульфат—диэтиламин удовлетворяет обычному уравнению второго порядка [2], а персульфат—триэтанолламин носит самоускоряющийся характер [4].

Механизм реакции перекиси бензоила с триэтиламиноном впервые был исследован Гамбаряном и Казаряном [5]. Ими установлено, что это—сложная реакция, в результате которой, наряду с другими веществами, образуется также диэтиламин.

Работами Хорнера и Шерфа [6] показано, что в хлороформе при 20°C триметил- и триэтиламины легко вступают в реакцию с перекисью бензоила (период полураспада перекиси бензоила в присутствии триметиламина меньше 10 мин., а в присутствии триэтиламина меньше 60 мин.).

Кинетика реакции перекиси бензоила с триэтиламиноном более детально исследована Уоллингом и Индиктором [7]. Ими установлено, что эта реакция сложного характера, а в среде пиридина (щелочь) реакция протекает с образованием диэтилвиниламина.

Интересно было проследить за поведением третичных алифатических аминов с персульфатом калия в водных растворах и выяснить, существует ли и в данном случае сходство с кинетикой реакции с перекисью бензоила в органических растворителях.

### Экспериментальная часть

**Очистка препаратов.** Персульфат калия дважды перекристаллизован из бидистиллата. Триэтиламин и диэтиламин перегнаны. Их чистота проверена температурой кипения, показателем преломления и ацидиметрическим определением их основности. Триметиламин и диметиламин получены из солянокислых солей (х.ч.).

**Методика работы.** Растворы амина и персульфата приготовлены на бидистиллате. Перед каждым употреблением определен титр этих растворов.

За ходом реакции следили иодометрически, определяя количество непрореагировавшего персульфата в пробе.

Опыты поставлены при постоянной температуре ( $t^{\circ} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ ). Начальные концентрации реагентов в большинстве опытов—0,025 моль/л.

**Скорость реакции персульфата калия с триметиламино** измерена при температурах 2, 12 и 20°C (при более высоких температурах реакция протекает очень быстро). Кинетические данные приведены на рисунке 1, где  $x$  — количество вошедшего в реакцию персульфата в моль/л, а  $t$  — время в минутах.

Дифференциальные кривые, приведенные на рисунке 2, показы-

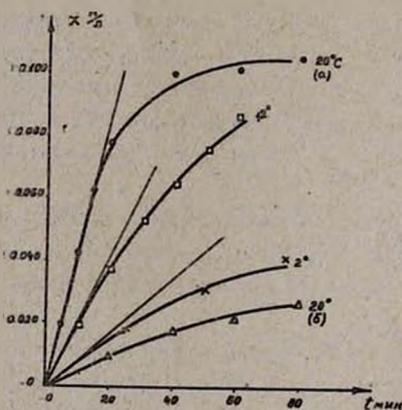


Рис. 1.

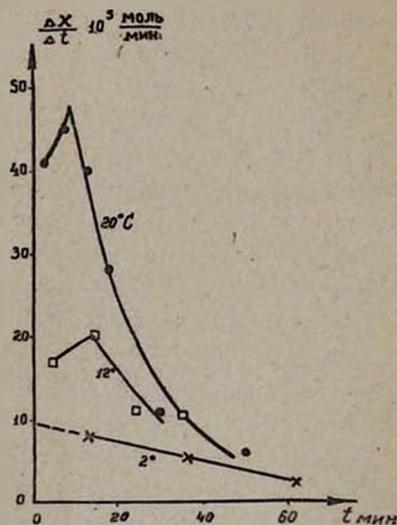


Рис. 2.

вают самоускоряющийся характер реакции с 20° до 12°. Несмотря на то, что при 2° не наблюдается самоускорения, порядок этой реакции сложен (скорость не описывается обычными уравнениями первого и второго порядков). Энергия активации этой реакции оценена путем подстановки в уравнение Аррениуса вместо константы скорости тангенса угла наклона начального участка кривой  $x - t$ .

Оцененное этим путем значение энергии активации в среднем составляет 14,4 ккал/моль в интервале температур 2—20°.

На рисунке 1 [кривые (а) и (б)] сопоставлены кинетические кривые реакции персульфат—триметиламин и персульфат—диметиламин при одинаковых условиях. Ясно видно, что триметиламин реагирует с персульфатом значительно быстрее, чем диметиламин.

Скорость реакции персульфата калия с триэтиламиноом измерена при температурах от 20-до 35°. Кинетические кривые приведены на рисунке 3.

Эмпирически было найдено, что скорость реакции удовлетворяет уравнению:

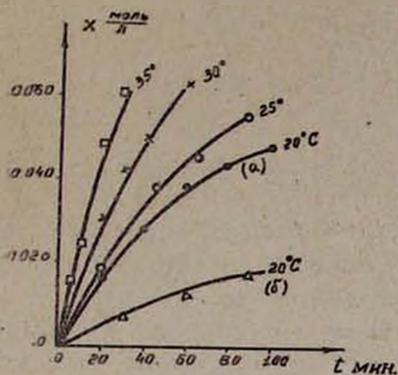


Рис. 3.

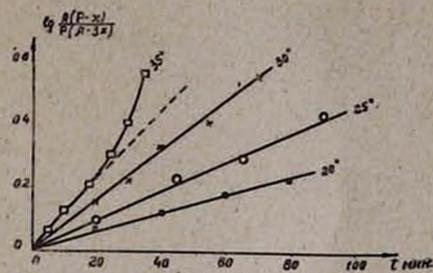


Рис. 4.

$$k = \frac{2,303}{(A - 3P)t} \lg \frac{A(P - x)}{P(A - 3x)} \quad (\text{см. рис. 4}) \quad (1)$$

являющемуся интегралом дифференциального уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 3x) \quad (2)$$

где  $P$  — начальная концентрация персульфата в моль/л,

$A$  — „ „ амина в моль/л,

$x$  — вошедшее в реакцию количество персульфата в моль/л.

Из (2) вытекает, что а) реакция второго порядка, б) с одним молем персульфата реагируют три моля амина (в случае диэтиламина с одним молем персульфата вступают в реакцию два моля амина [1]).

Для уточнения порядка реакции были поставлены опыты при разных начальных концентрациях реагентов (см. рис. 5).

Определенный по методу Вант-Гоффа порядок реакции — первый как по персульфату, так и по амину.

При исходной концентрации  $A = 3P$  уравнение (2) переходит в

$$\frac{dx}{dt} = 3k(P - x)^2, \quad (2a)$$

в интегрированной форме в

$$\frac{x}{P - x} = 3kP \cdot t \quad (2б)$$

График в координатах  $\frac{x}{P-x}$  — время действительно имеет прямолинейный вид, что видно из рисунка 6.

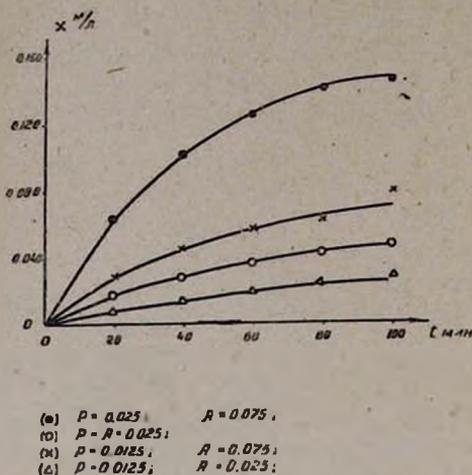


Рис. 5.

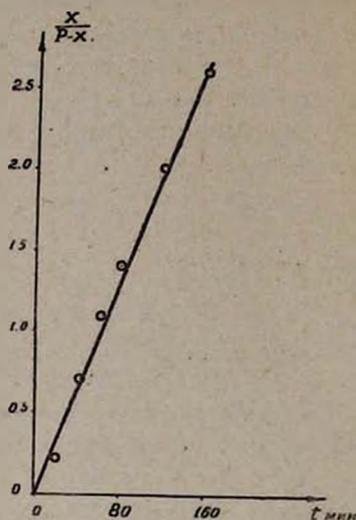


Рис. 6.

Из приведенных фактов следует, что в наиболее медленной стадии с одним моле персульфата реагирует один моль амина, а остальные два моля амина вступают в реакцию очень быстро, не влияя на кинетику последней.

Для исследования стехиометрии реакции был поставлен специальный опыт с избытком амина. По истечении пяти дней в системе персульфата не оказалось, а ацидиметрическое определение амина показало, что кажущийся расход

амин составляет два моля на один моль персульфата. Это расхождение объясняется тем, что против вошедших в реакцию 3 молей триэтиламина (с 1 моле персульфата) возник один моль вещества, обладающий основными свойствами (диэтилвинилзмин) и титруемой кислотой.

Таблица 1

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^5$	$K_{\text{д. м.}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$-\lg K$
20	293,2	341,0	0,140	0,854
25	298,2	335,3	0,221	0,656
30	303,2	329,8	0,345	0,462
35	308,2	324,4	0,537	0,270

Таким образом, по кинетическим данным (см. рис. 6), на моль персульфата расходуются три моля амина, а по ацидиметрическим данным — 2 моля. Из этого следует, что в результате реакции амина с персульфатом образуется вещество основного характера. Последний также мог бы окисляться персульфатом. Как видно из рисунка 5, только начиная с  $35^{\circ}$  такое окисление, по-видимому, имеет место (отклонение от второго порядка).

Надо отметить, что после завершения реакции среда приобретает

довольно сильную кислую реакцию, так как образовавшиеся кислые серноокислые соли аминов, естественно, сообщают среде кислую реакцию.

На основе данных, приведенных в таблице 1, вычислена энергия активации реакции персульфат—триэтиламин (см. рис. 7 и табл. 1).

Константа скорости этой реакции выражается уравнением:

$$K = 1.10^{11} \cdot \exp(-16000/RT) \quad (3)$$

Из рисунка 3 [кривые (а) и (б)] видно, что триэтиламин реагирует с персульфатом значительно быстрее, чем диэтиламин (аналогично случаям триметил- и диметиламинов).

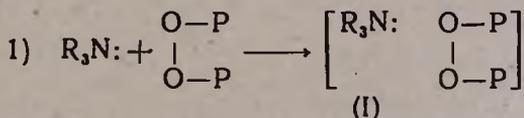
В кислой среде взятые амины практически не реагируют с персульфатом.

### Обсуждение результатов

Как видно из рисунков 1 и 3, в водных растворах третичные амины окисляются персульфатом быстрее, чем вторичные, несмотря на то, что у первых нег атома водорода у азота. С увеличением числа атомов водорода у азота наблюдается замедление реакции. Такая же закономерность наблюдается и у аминоспиртов [4].

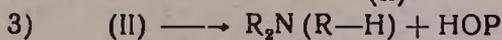
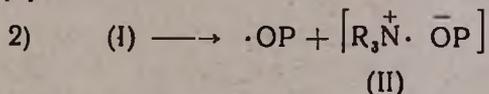
Тот факт, что в кислой среде амины вообще не окисляются персульфатом, дает право предполагать, что при их реакции первичным актом является комплексообразование между амином и перекисью, причем устанавливается связь между атомом азота амина и перекисным кислородом.

Механизм первичного акта перекись-аминных реакций до сих пор является предметом полемики. Все участники полемики согласны с тем, что первичным актом является комплексообразование между амином и перекисью:



Основное расхождение — в объяснении механизма распада (I).

По Хорнеру [8]—



Этой же схемой Хорнер, в основном, пытается объяснить механизм реакций перекисей бензоила и ацетила с первичными, вторичными и третичными аминами. Но трудно согласиться с этим, так как, по данным Хорнера [8], Имото [9] и Грабака [10], система перекись бензоила—диметиламин поглощает кислород и инициирует полимериза-

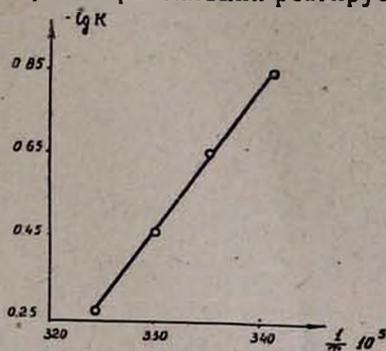


Рис. 7.





один моль нового амина. Этот последний должен обладать основными свойствами (см. выше) и должен быть менее способным вступать в реакцию с персульфатом благодаря наличию  $\pi$ -связи в молекуле. Выше  $35^\circ$  отклонение от второго порядка можно объяснить тем, что наряду с триэтиламиноном начинается окисление также и диэтилвиниламина. Это доказывается еще тем, что, по данным Хилтнера [15], вследствие окисления триэтиламина персульфатом аммония при  $40^\circ$  наряду с другими продуктами реакции образуется также ацетальдегид.

В случае триметиламина распад соединения (IV) по механизму (8') осложняется благодаря отсутствию второго отщепляемого протона. По-видимому, этим и объясняется более сложный, самоускоряющийся характер реакции.

### Выводы

1. Третичные амины (триметил- и триэтил-) значительно быстрее реагируют с персульфатом, чем соответствующие вторичные амины.

2. Реакция триметиламин—персульфат носит самоускоряющийся характер выше  $2^\circ\text{C}$ . При  $2^\circ$  кинетическая кривая хотя не имеет сигмоидной формы, но реакция сложного порядка.

3. Энергия активации реакции персульфат—триметиламин около  $14,4$  ккал/моль.

4. Кинетическим методом установлено: а) что в случае реакции персульфат—триэтиламин скорость реакции описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 3x),$$

где  $k = 1 \cdot 10^{11} \exp(-16000/RT)$ ;

б) что реакция первого порядка по отдельным компонентам и что в) с одним моле персульфата реагируют три моля триэтиламина.

5. В продуктах реакции имеется вещество, обладающее основными свойствами, трудно вступающее в реакцию с персульфатом до  $35^\circ$ . Это вещество по всем признакам—диэтилвиниламин.

Ереванский государственный университет  
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 26 IV 1960

### Հ. Հ. Շալիբկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան

#### ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Հաղորդում V: Տրիմեթիլ- եվ տրիէթիլամինների եվ կալիումի պերսուլֆատի միջև բերացող սեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո շ մ

Մեր կատարած ուսումնասիրություններով պարզված է, որ ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով երրորդային ամինի՝ տրիէթանոլամինի օքսի-

դաջման կինետիկական վարքագիծը լրիվ տարբերվում է առաջնային և երկրորդային ամինապիրտների՝ կոլամինի և դիէթանոլամինի ցուցաբերած օրինաչափություններից: Պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին ռեակցիան ինքնարագացող ընթացք ունի:

Հորենրի և Նևրֆի հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ քլորոֆորմալին լուծույթում ընդդրիլի պերօքսիդը երրորդային ամինների (տրիմեթիլ-, տրիէթիլ- և տրի-ն-բուտիլամինների) հետ անհամեմատ ավելի արագ է ռեակցիայի մեջ մտնում, քան համապատասխան առաջնային և երկրորդային ամինների հետ:

Այս նկատառումով հետաքրքիր էր պարզել, թե արդյոք ջրային լուծույթներում միֆունկցիոնալ երրորդային ամինների հետ պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկական կտարբերվի՞ առաջնային և երկրորդային ամինների հետ ստացված օրինաչափություններից:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ երրորդային ամին-պերսուլֆատ ռեակցիան զգալիորեն ավելի արագ է ընթանում, քան համապատասխան երկրորդային ամին-պերսուլֆատ ռեակցիան և որ տրիմեթիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիան բարդ կարգի է:

Տրիէթիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի դեպքում ստացված փորձնական տվյալների կինետիկական անալիզի հիման վրա ցույց է տրված, որ ա) արագությունը նկարագրվում է  $W = k(P - x)(A - 3x)$  հավասարումով, որտեղ  $k = 1 \cdot 10^{11} \cdot \exp(16000/RT)$ .

բ) ռեակցիան առաջին կարգի է ըստ առանձին կոմպոնենտների,

գ) մեկ մոլ պերսուլֆատի հետ ռեակցիայի մեջ մտնում է երեք մոլ տրիէթիլամին,

դ) ռեակցիայի ընթացքում գոյանում է մինչև 35°-ում պերսուլֆատի հետ դժվարությամբ ռեակցիայի մեջ մտնող հիմնային բնույթի մի նյութ՝ դիէթիլ-վինիլամին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Труды ЕГУ 60, 143 (1957).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР 30, 4, 225 (1960)
3. О. А. Чалтыкян, А. Н. Атанасян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 11, 260 (1958).
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР 31, 2, 73 (1950).
5. С. П. Гамбарян, Л. Э. Казарян, ЖОХ 19, 222 (1933).
6. L. Horner, K. Scherf, Ann. 573, 35 (1951).
7. Ch. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc. 80, 21, 5814 (1958).
8. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chemie 10, 410 (1949).
9. M. Imoto, S. Choe, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. Ser. C. 4, 115 (1953) [С. А. 48, 3052a (1954)].
10. Ф. Грабак, Кандидатская диссертация, Москва, 1955.
11. S. P. Gambarjan, Ber. 58, 1775 (1925).
12. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer. Sci. 15, 485 (1955).
13. L. Horner, E. Schwenk, Ann. 568, 69 (1950).
14. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
15. Q. Hillner, см. Н. Logemann, W. Becker, Die makr. Chemie 3, 1, 31 (1949).