

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение VII. Влияние щелочи на кинетику реакции
персульфат—аминоспирты

В предыдущих работах этой серии было показано, что скорость реакций персульфат—вторичные алифатические амины возрастает при внесении в раствор гидроокиси калия пропорционально концентрации последней [1]. При этом порядок реакции не отклоняется от второго. В случае третичных аминов (триметил- и триэтил-) добавление в раствор гидроокиси калия не только ускоряет реакцию, но и меняет ее порядок; реакции становятся самоускоряющимися [2]. Все амины в кислой среде практически совсем не реагируют с персульфатом.

При исследовании кинетики реакций аминоспиртов с персульфатом калия в отсутствие в растворе сильной щелочи было установлено [3], что моноэтаноламин не реагирует с персульфатом по крайней мере до 40°C (возможно и выше); реакция диэтанолamina с персульфатом второго порядка. С одним моле персульфата реагируют два моля аминоспирта. В продуктах реакции обнаружено соединение с альдегидной группой, далее не окисляющейся. По завершении реакции среда становится кислой. Наконец, энергия активации равна 21 ккал/моль. Реакция триэтанолamina с персульфатом самоускоряющаяся, подобно реакции с другими третичными аминами. В случае аминоспиртов реакция в кислой среде также не протекает.

Из этих фактов было заключено, что первичным актом реакции персульфата как с аминами, так и с аминоспиртами является образование комплекса амин—персульфат путем связывания атома азота амина с атомом перекисного кислорода персульфата. Благодаря этому окисление амина при распаде комплекса может иметь место только через атом азота; самостоятельное и независимое окисление других групп амина (углеводородного радикала, окси-групп) персульфатом не может иметь места.

Если при окислении амина возникает промежуточный продукт, также легко окисляющийся персульфатом, то расход последнего во времени претерпевает самоускорение. Это имеет место, например, при окислении триэтиламина благодаря промежуточному образованию диэтилвиниламина, легко окисляющегося персульфатом в сильно-щелочной среде. Сильная щелочь, повышая окислительный потенциал персульфата, ускоряет не только первичное окисление амина при распаде комплекса амин—перекись, но и окисление промежуточного

соединения. Поэтому в таких случаях добавление сильной щелочи приводит к изменению порядка реакции, т. е. к самоускорению расхода персульфата.

При окислении аминспиртов персульфатом в отсутствие сильной щелочи образуется соединение с альдегидной группой. Можно было ожидать дальнейшего окисления альдегидного соединения персульфатом при добавлении в раствор сильной щелочи, т. е. надо ожидать как общего ускорения реакций, так и самоускорения расхода персульфата при добавлении сильной щелочи в растворы персульфата и аминспиртов. При этом возможно выявить кинетическую картину окисления промежуточного альдегидного соединения персульфатом.

С этой целью и предпринято настоящее исследование влияния сильной щелочи на кинетику реакций аминспиртов с персульфатом калия.

Экспериментальная часть

Методика исследования кинетики реакций амин—персульфат описана в предыдущей статье [4]. За ходом реакции следили иодометрически, определяя оставшееся в пробе количество персульфата.

Влияние сильной щелочи на кинетику реакции персульфат—моноэтаноламин. При начальных концентрациях реагентов $[P]_0 = [A]_0 = 0,050$ моль/л и $[KOH]_0 = 0,625$ моль/л до 35° реакция практически не протекает. Начиная с 35° (и выше) реакция протекает с самоускорением (рис. 1 и 2). Из начальных, прямолинейных участков кривых

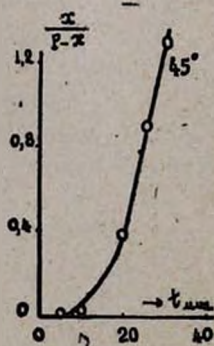


Рис. 1.

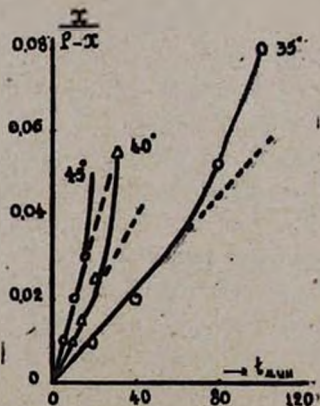
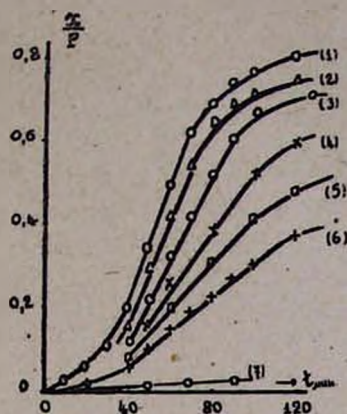


Рис. 2.

вычислена энергия активации медленной стадии, она оказалась равной $23,8$ ккал/моль.

Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат—диэтанол-амин. Кинетические кривые при $[P]_0 = [A]_0 = 0,025$ моль/л, $t = 20^\circ$ и $S_{кон} = 0,76-0,075$ моль/л приведены на рисунке 3.

Эти кривые имеют три участка: а) начальной, медленной стадии реакции, б) участок самоускорения, в) участок замедления. Исследо-



(1) $C_{\text{кон}} = 0,76$ моль/л; (2) 0,50;
(3) 0,38; (4) 0,25; (5) 0,125;
(6) 0,075; (7) 0.

Рис. 3.

вано влияние начальных концентраций реагентов на каждый участок.

Результаты, полученные при анализе начальных, сравнительно медленных участков кривых, приведены в таблицах 1, 2 и 3 (W_0 вычислено из тангенса угла прямых, вышедших из начала координат).

Таблица 1

$[A]_0 = 0,025$; $[KON]_0 = 0,75$ моль/л

$[P]_0$ м/л	0,050	0,025	0,0125
$W_0 \cdot 10^3$ м.л ⁻¹ ·мин ⁻¹	4,4	2,5	1,2

Таблица 2

$[P]_0 = 0,025$; $[KON]_0 = 0,75$ моль/л

$[A]_0$ м/л	0,050	0,025	0,0125
$W_0 \cdot 10^3$	5,0	2,5	1,3

Таблица 3

$[A]_0 = [P]_0 = 0,025$ моль/л

$C_{\text{кон}} \text{ м/л}$	0,76	0,50	0,38	0,25	0,125	0,075
$W_0 \cdot 10^3$	0,50	1,66	1,17	0,83	0,50	0,22

Из этих данных следует, что скорость начальной области реакции описывается уравнением:

$$W_0 = k_0 [P] [A] [KON], \quad (1)$$

$$\text{где } k_0 = k_0' / [KON] + k_0''$$

Для определения зависимости скорости реакции в самоускоряющейся области от концентраций персульфата $[P]$, аминок спирта— $[A]$ и едкого кали $[KON]$ сравнили друг с другом тангенсы углов средних, почти прямолинейных участков кинетических кривых для разных $[P]_0$, $[A]_0$ и $[KON]$ при постоянстве двух величин.

Полученные результаты отображены на рисунках 4, 5 и 6.

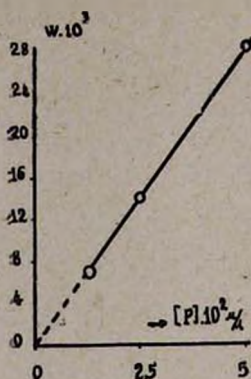


Рис. 4.

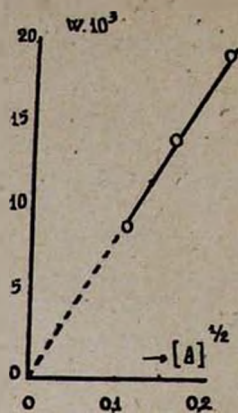


Рис. 5.

Таким образом, в самоускоряющейся области скорость реакции описывается уравнением:

$$W_1 = k_1 [P] \cdot \sqrt{[A] \cdot [KOH]} \quad (2)$$

(аналогичная закономерность получена при ацидиметрическом определении убыли щелочи во времени).

Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат—триэтанолламин. В этом случае также наблюдается ускоряющее действие сильной щелочи (см. рис. 7).

Влияние концентраций отдельных реагентов отображено на рисунках 7, 8 и 9.

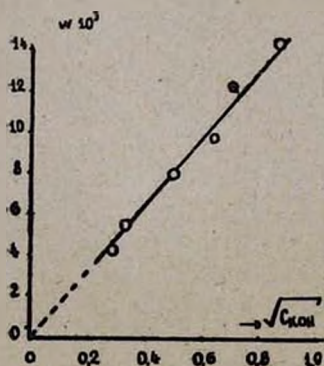


Рис. 6.

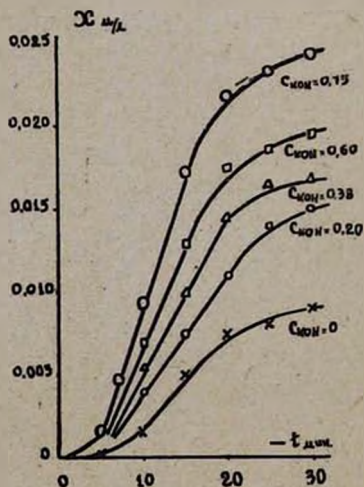


Рис. 7.

Аналогичным анализом показано, что в области самоускорения скорость выражается уравнением:

$$W_2 = W_2^0 + k_2 \cdot [P]^{1/2} \cdot [A] \cdot C_{KOH}^2 \quad (3)$$

а в начальной, медленной стадии опять уравнением (1).

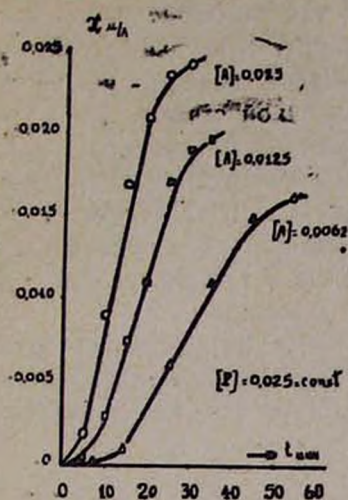


Рис. 8.

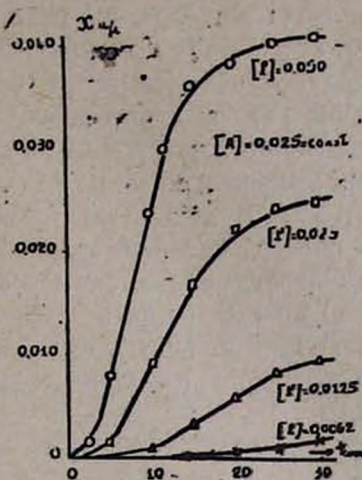


Рис. 9.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных следует, что моноэтаноламин, не окисляющийся персульфатом в отсутствие сильной щелочи, окисляется в присутствии последней начиная с 35° , т. е. сильная щелочь и в этом случае ускоряет реакцию. Энергия активации первой, медленной стадии окисления несколько выше (23,8 ккал/моль), чем таковая при окислении диэтиламина персульфатом в отсутствие КОН (21 ккал/моль). На этом примере также подтверждается общая закономерность—первичные амины реагируют с перекисями труднее, чем вторичные и третичные, по-видимому, вследствие экранирования атома азота водородными атомами.

Кинетическая кривая расхода персульфата для всех трех аминокислот имеет один и тот же вид. Она состоит из трех участков: 1) первого, медленно возрастающего, 2) второго, самоускоряющегося и 3) третьего, замедляющегося в результате расходования исходных веществ.

Скорость расхода персульфата в первой, медленной стадии реакции описывается таким же уравнением (1), каким в случае окисления простых алифатических вторичных аминов. В этой стадии имеет место окисление исходного амина при распаде амин—перекисного комплекса, ускоряемое сильной щелочью пропорционально первой степени концентрации последней. Дальнейшее самоускорение расхода окислителя может иметь место в следующих случаях: 1) если конечные продукты реакции автокаталитически ускоряют процесс окисления, 2) если в результате окисления исходного амина при распаде комплекса возникают промежуточные (валентно-насыщенные или ненасыщенные) продукты, также быстро окисляющиеся персульфатом в присутствии сильной щелочи.

Первое предположение исключается, так как введение некоторого количества раствора, где реакция аминоспирт—персульфат уже завершена, в раствор с исходными компонентами реакции не ускоряет последнюю и не сокращает период медленной стадии. Кроме того, максимальная скорость реакции (точка перегиба кинетической кривой) не соответствует 50%-ному расходу персульфата и не сохраняет постоянства при изменении начальных концентраций реагентов.

Прямым доказательством правильности второго предположения, т. е. образования промежуточного продукта и его дальнейшего окисления персульфатом, служат следующие факты:

а) При недостатке персульфата (против аминоспирта) также и в сильно-щелочной среде образуется соединение, содержащее альдегидную группу (реакции серебряного зеркала и динитрофенилгидразина).

б) При избытке персульфата альдегидная группа не обнаруживается. В сильно-щелочной среде с одним моле диэтиламина реагируют пять молей персульфата, а с одним моле триэтанолamina—восемь молей, т. е. имеет место глубокое окисление аминоспиртов персульфатом.

В то время как в медленной стадии скорость окисления аминоспиртов (и аминов) персульфатом описывается одним и тем же уравнением:

$$W_0 = k_0 [A] [P] [KOH], \quad (1)$$

в самоускоряющейся области для различных аминоспиртов скорость описывается различными уравнениями: для диэтанолamina уравнением

$$W_1 = k_1 [P] \sqrt{[A] \cdot [KOH]} \quad (2)$$

и для триэтанолamina—уравнением

$$W_2 = W_2^0 + k_2 [P]^{1/2} [A] [KOH]^2 \quad (3)$$

Различна также и стехиометрия реакций ди- и триэтанолaminов с персульфатом (см. выше). Это различие в кинетике и стехиометрии обусловлено, очевидно, различным числом окси-групп в молекулах соответствующих аминоспиртов. Следует отметить, что самоускоряющийся расход персульфата имеет место при реакции с триэтанолaminом также и в отсутствие сильной щелочи.

Таким образом, можно считать установленным, что причиной самоускорения реакций аминоспиртов с персульфатом является дальнейшее окисление персульфатом промежуточного продукта окисления аминоспирта—соединения альдегидного типа, ускоряемое сильной щелочью в различной степени для различных аминоспиртов.

Ускоряющее влияние щелочи на окисление альдегидов было наблюдеено также Поэткэ и Андрисом [5]. Они установили, что существует экспоненциальная зависимость между скоростью поглощения

кислорода раствором альдегида и рН среды. На основании их экспериментальных данных можно вывести следующее уравнение скорости этой реакции:

$$W_3 = a + b \sqrt{[\text{OH}^-]} \quad (4)$$

Интересно, что обнаруженное ими влияние сильной щелочи на окисление альдегидов с количественной стороны вполне соответствует нашим наблюдениям.

В ы в о д ы

1. Скорость реакций персульфата с аминспиртами значительно ускоряется в присутствии сильной щелочи. Реакции становятся самоускоряющимися.

2. Скорость начальной, медленной стадии независимо от природы амина описывается общим уравнением

$$W_0 = k_0[A][P] + k_0'[A][P][\text{KOH}]$$

3. Скорость реакции в самоускоряющейся области в случае диэтанолamina выражается уравнением

$$W_1 = k_1[P] \sqrt{[A][\text{KOH}]}$$

а в случае триэтанолamina—уравнением

$$W_2 = W_2^0 + k_2[P]^{3/2}[A][\text{KOH}]^2$$

4. Причиной самоускорения является окисление промежуточного продукта альдегидного типа.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 8 VI 1960

Հ. Հ. Ջալիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՅՆԵՐՈՒՄ

Հաղորդում VII: Հիմքի ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-ամինասպիրտների
ռեակցիաների կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ

1. Կալիումի պերսուլֆատի և ամինասպիրտների միջև ընթացող ռեակցիաների արագությունը զգալիորեն աճում է հիմքի ներկայությամբ: Այս ռեակցիաները ստանում են ինքնարագացող բնույթ:

2. Անկախ վերցրած ամինի բնույթից, սկզբնական, դանդաղ տիրույթի արագությունը նկարագրվում է

$$W_0 = k_0 [A] [P] + k_0' [A] [P] [KOH]$$

հավասարումով:

3. Դիէթանոլամինի դեպքում ինքնարագացող տիրույթի արագությունը նկարագրվում է

$$W_1 = k_1 [P] \sqrt{[A] [KOH]}$$

հավասարումով, իսկ տրիէթանոլամինի դեպքում՝

$$W_1 = W_2^0 + k_2 [P]^{1/2} [A] [KOH]^2 \quad \text{հավասարումով:}$$

4. Ինքնարագացման պատճառը անդհիդրալին խումբ պարունակող միջանկյալ պրոդուկտի օքսիդացումն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Շալտյաքյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
2. Օ. Ա. Շալտյաքյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 369 (1960)..
3. Օ. Ա. Շալտյաքյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 31, 73 (1960).
4. Օ. Ա. Շալտյաքյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 30, 225 (1960).
5. W. Poethke, E. Andriss, Die Pharmazie 5, 61 (1950).