

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян и Э. Р. Саруханян

Исследование кинетики реакций персульфат—амины в водных растворах

Сообщение XII. Изучение кинетики окисления коламина и пиридина персульфатом калия в присутствии ионов серебра

Ранее нами было установлено [1,2], что реакции аминов, легко взаимодействующих с персульфатом калия при комнатной температуре в отсутствии сильных щелочей и других катализаторов, заметно ускоряются в присутствии малых количеств (10^{-4} г-ион/л и меньше) ионов переменной валентности (Ag^+ , Cu^{+2}). При этом оказалось, что в случае большинства изученных нами аминов при таких малых концентрациях иона-катализатора одновременно протекают две параллельные реакции—некатализируемая и катализируемая. Удельная скорость катализируемой реакции почти на два порядка больше некатализируемой. Однако, поскольку концентрация ионов-катализаторов была намного меньше концентрации реагентов (амин и персульфат), то скорости обеих реакций были соизмеримы. Повышать концентрацию иона-катализатора нельзя было, так как при концентрациях последнего выше 10^{-4} г-ион/л могла иметь место также прямая реакция между персульфат-ионом и свободным ионом-катализатором, искажающая кинетическую картину изучаемых нами реакций.

При наличии двух параллельных реакций скорость реакции, катализируемой ионом переменной валентности, определялась нами косвенным путем—из разности экспериментально определенных скоростей суммарной и некатализируемой

$$W_{\text{кат.}} = W_{\text{сумм.}} - W_{\text{некат.}} \quad (1)$$

В случае алифатических аминов порядок катализируемой реакции оказался опять первым как по амину, так и по персульфату и иону-катализатору, т. е. присутствие последнего, ускоряя реакцию, не меняет ее порядка по компонентам [1].

В случае аминок спиртов [2] картина несколько осложняется. Реакция триэтиламина с персульфатом, как некатализируемая, так и катализируемая ионами серебра, самоускоряющаяся. Ион серебра ускоряет обе области некатализируемой реакции, не изменяя характера кинетической кривой.

Некатализируемая реакция диэтаноламина с персульфатом протекает без самоускорения. Ион серебра при концентрациях

$< 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л ускоряет эту реакцию, не изменяя ее порядка. При $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л вид кинетической кривой меняется: реакция становится самоускоряющейся. Самоускорение, очевидно, связано с вовлечением в реакцию окисления окси-групп, облегчающимся в присутствии ионов серебра при концентрации последних не ниже $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Нами было констатировано также, что вообще для реакций персульфат—амины ион серебра является более сильным катализатором, чем ион Cu^{+2} . Но главное отличие в поведении этих двух ионов заключается в том, что концентрационная зависимость каталитической активности иона Ag^+ значительно круче, чем иона Cu^{+2} . Это особенно резко сказывается в случае реакции моноэтаноламина с персульфатом, которая при концентрациях реагентов $(2-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л до 40° практически не протекает [3].

В присутствии ионов серебра при концентрации последних $< 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л и при 20° эта реакция протекает с незначительной скоростью. При той же температуре, но при $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л реакция протекает с достаточно большой, легко измеримой скоростью (при $[Ag^+] = 10^{-5}$ реакция совсем не протекает, поэтому трудно исследовать влияние промежуточных $[Ag^+]$).

Для выявления механизма каталитического действия серебра на реакции персульфат—аминоспирты весьма удобна для исследования именно реакция коламина—персульфат, так как в этом случае $W_{некат.} = 0$ вплоть до 40° и возможно прямое определение скорости катализированной реакции.

Такая же возможность имеется и в случае пиридина. Поэтому в настоящей работе, наряду с каталитической реакцией коламин—персульфат, исследована также реакция персульфата с пиридином—амином, не имеющим окси-группы.

Экспериментальная часть

За ходом реакции, как и ранее, следили с помощью йодометрического определения изменения концентрации персульфата во времени. Все растворы были приготовлены на бидистиллате.

Изучение влияния исходных концентраций реагентов на кинетику реакции коламин—персульфат калия— Ag^+

Во всех опытах концентрация ионов серебра $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л $= const.$ и температура 20° .

а. *Влияние исходной концентрации коламина.* Исходная концентрация персульфата $[P]_0 = const. = 0,025$ моль/л, варьировалась исходная концентрация коламина $[A]_0$ от $0,6 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кинетические кривые в координатах количество прореагировавшего персульфата (x)—время (t) приведены на рисунке 1.

б. Влияние исходной концентрации персульфата. Исходная концентрация коламина $[A]_0 = \text{const.} = 0,025$ моль/л, варьировалась исходная концентрация персульфата $[P]_0$ от $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Соответствующие кинетические кривые в тех же координатах приведены на рисунке 2.

Из рисунков 1 и 2 видно, что каталитическое окисление коламина персульфатом в присутствии иона Ag^+ при 20° протекает с

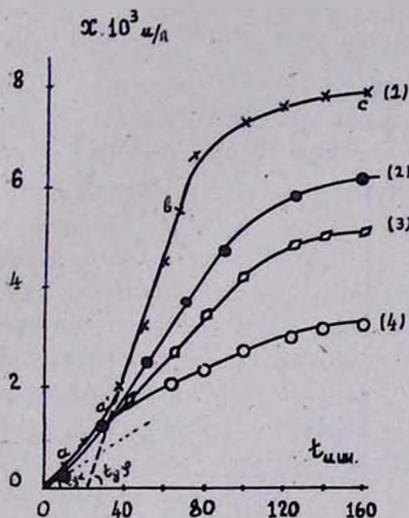


Рис. 1. $[A] = 0,050$ моль/л, (1) 0,025, (3) 0,0125, (4) 0,00625.

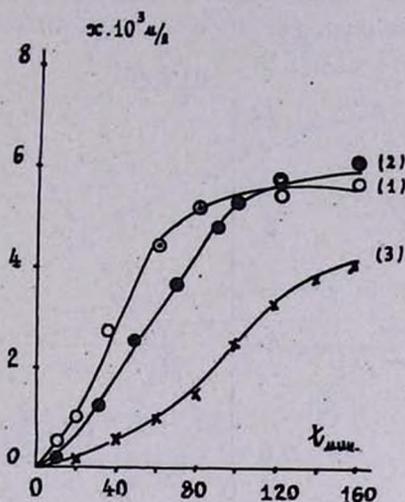


Рис. 2. (1) $[P] = 0,05$ моль/л, (2) 0,025, (3) 0,0125.

самоускорением. Кинетические кривые состоят из трех участков: начального (медленного) (участок oa на кривых), участка самоускорения (ав) и, наконец, участка замедления в результате израсходования реагентов (следует отметить, что в продуктах реакции обнаружено соединение с альдегидной группой [2]). Для выявления влияния исходных концентраций реагентов на каждый из первых двух участков кинетических кривых сравнивали между собою тангенсы углов наклона участков oa ($\text{tg}\alpha$), а также ав ($\text{tg}\varphi$). Из сравнения $\text{tg}\alpha$ для различных $[A]_0$ между собою и различных $[P]_0$ между собою следует, что изменения как $[A]_0$, так и $[P]_0$ приводят к изменению скорости реакции в начальном периоде (W_1). Так как длительность этого периода недостаточно велика, то невозможно было установить строго количественную зависимость W_1 от $[A]_0$ (как следует из рисунка 4, скорость реакции в начальном периоде приблизительно прямо пропорциональна концентрации персульфата (рис. 4). Сравнение $\text{tg}\varphi$ для различных $[A]_0$ приведено на рисунке 3, а для различных $[P]_0$ — на рисунке 5.

Из рисунка 3 следует, что $\text{tg}\varphi \sim [A]_0$, а из рисунка 5 следует, что $\text{tg}\varphi \sim [P]_0^{1/2}$, т. е. скорость реакции во втором, самоускоряющемся периоде

$$W = k_2' [A] \cdot \sqrt{[P]} \quad (2)$$

где

$$k_2' = ([Ag^+]).$$

Изучение кинетики каталитической реакции пиридин—персульфат калия—ион серебра

Вплоть до 40 пиридин не вступает в реакцию с персульфатом в водных растворах. Он не окисляется также перекисью бензонла в ор-

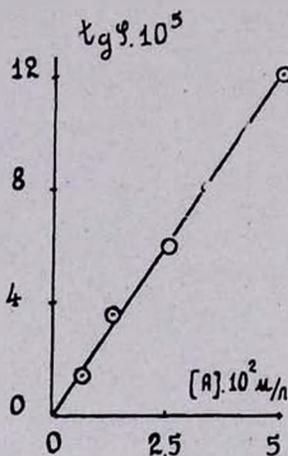


Рис. 3.

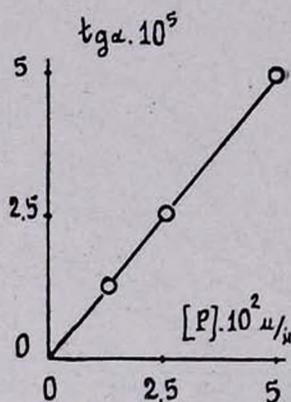


Рис. 4.

ганических растворителях [4]. В присутствии ионов Cu^{+2} реакция пиридин—персульфат начинает протекать с измеримой скоростью при температурах $\geq 40^\circ$. Каталитическое окисление пиридина персульфатом

довольно быстро протекает также и при 20° , но в присутствии ионов Ag^+ . В этом случае реакция протекает без самоускорения (см. рис. 6).

На рисунке 7 приведены графики в координатах x/P — x —время для различных температур.

Из рисунка 7 следует, что скорость реакции пиридин—персульфат— Ag^+ описывается обычным для алифатических аминов уравнением

$$W = k' [A] \cdot [P] \quad (3)$$

$$k' = \varphi([Ag^+])$$

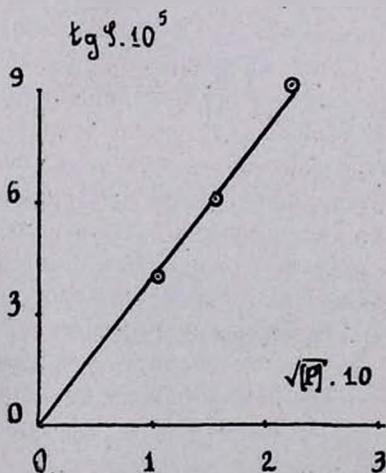


Рис. 5.

На рисунке 8 приведен график зависимости скорости этой реакции от температуры в координатах $-\lg k$ — $1/T$.

Из рисунка 8 видно, что константа скорости этой реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Константа скорости

$$k = 3,10^9 \cdot \exp(-14200/RT) \text{ л} \cdot \text{мол.}^{-1} \text{ мин.}^{-1} \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Первым делом надо обратить внимание на то, что в отсутствие катализаторов коламин, подобно другим первичным аминам [5], с трудом вступает в реакцию с персульфатом калия вследствие экранирования атома азота водородными атомами. Если коламин, несмотря на наличие окисляемой окси-группы в молекуле, также с трудом окисляется персульфатом, то надо полагать, что окислитель атакует сначала атом азота. Без затрагивания атома азота молекулы аминспирта окисление окси-групп, очевидно,

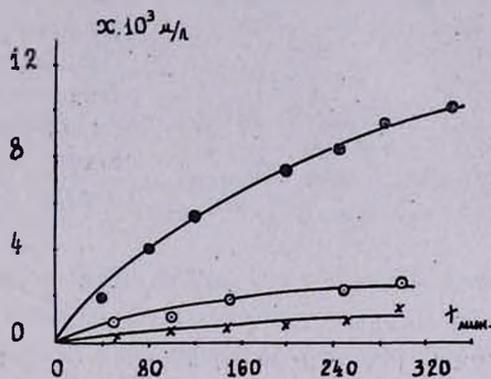


Рис. 6. (●) P+пиридин+Ag⁺ при 20°C, (○) P+пиридин+Cu⁺² при 40°, (×) P+Ag при 40°.

не имеет места. Многие ионы переменной валентности, в частности ионы Ag⁺, Cu⁺, Cu⁺², Co⁺² и другие, легко образуют комплексы с аминами (и аминспиртами) [6,7]. При концентрациях Ag⁺ порядка 10⁻⁴ г-ион/л и амина—порядка 10⁻² моль/л ион серебра (или другого металла) практически полностью находится в виде комплекса.

В этих условиях вероятность прямой реакции свободного Ag⁺ с персульфатом чрезвычайно мала по сравнению с реакцией серебряноаминного комплексного иона с персульфат-ионом. Из результатов наших предыдущих исследований нами было заключено, что с персульфат-ионом вступает в первичную реакцию моноаминовый комплексный ион серебра (или другого металла), образуя тройной комплекс (A·Ag·S₂O₈⁻²).

В случае коламина образование кинетически активного двой-

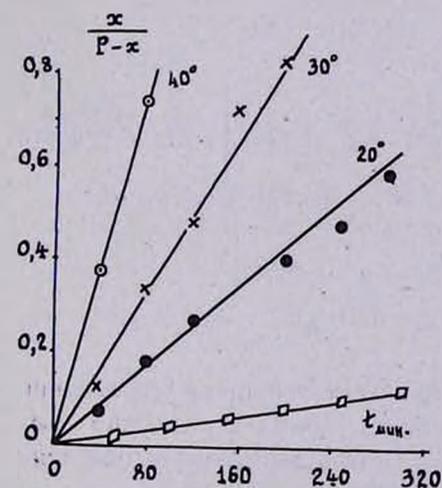


Рис. 7. (□) катализатор Cu⁺² и t=40°.

ного комплекса A·S₂O₈⁻² весьма затруднено вследствие экранирования неподеленной пары электронов атома азота двумя водородными атомами. В случае пиридина образование аналогичного комплекса также затруднено вследствие значительного уменьшения плотности электронного

облака у атома азота под влиянием двойных связей в гетероцикле пиридина (слабая основность $K_{\text{осн.}} \approx 10^{-3}$).

Ион переменной валентности, присоединяясь к молекуле амина, облегчает образование кинетически активного комплекса.

В тройном комплексе ($A \cdot Ag^+ \cdot S_2O_8^{2-}$) имеет место переход одного электрона от восстановителя (амина) к окислителю (персульфату) через ион-катализатор.

Если стадия образования кинетически активного моноаминного тройного комплекса является лимитирующей общую скорость стадий, то скорость реакции будет описываться уравнением

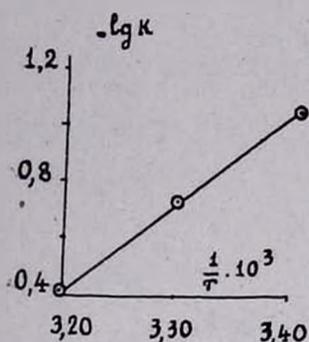
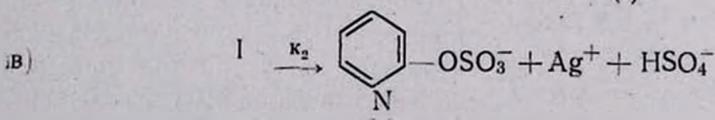
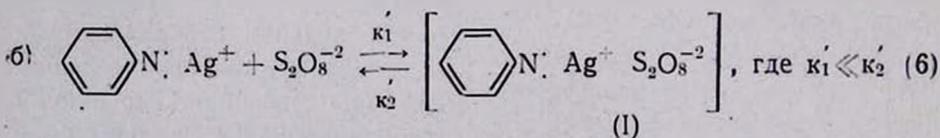
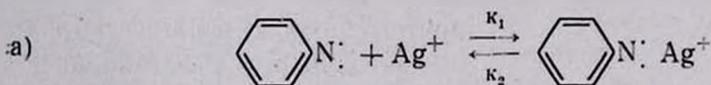


Рис. 8.

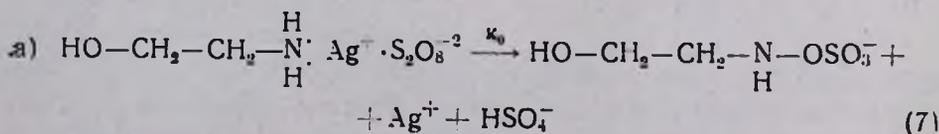
$$W = k \cdot [Ag^+] \cdot [A] \cdot [P] \quad (5)$$

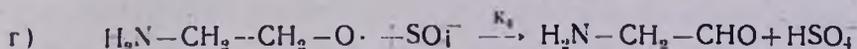
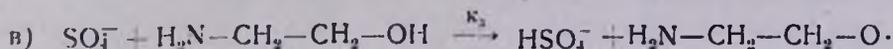
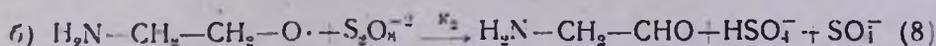
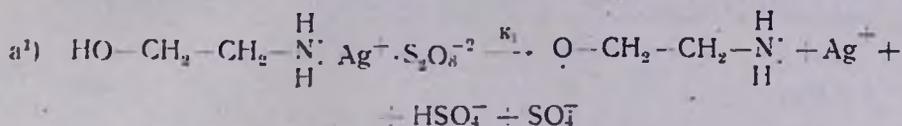
что действительно наблюдается в реакциях персульфат—алифатические амины— Ag^+ (или Cu^{+2}). Скорость реакции пиридин—персульфат— Ag^+ также первого порядка относительно амина и персульфата, т. е. описывается, по-видимому, уравнением (5), где $k' = k \cdot [Ag^+]$. Энергия активации этой реакции 14,2 ккал/моль, между тем как энергия активации прямой реакции $Ag^+ + S_2O_8^{2-}$ равна 14,9 ккал/моль [8], т. е. с участием амина реакция протекает легче, чем в его отсутствие.

Каталитическую реакцию пиридина с персульфатом можно было бы представить следующей схемой:



В случае коламина, благодаря наличию окси-группы в β -положении, непосредственное ее окисление в тройном комплексе должно быть затруднено. В этом случае переход одного электрона и окисление коламина можно было бы представить схемой:



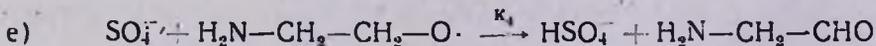
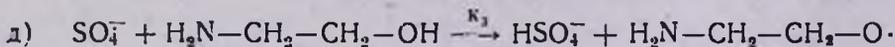
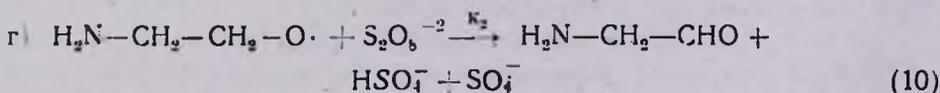
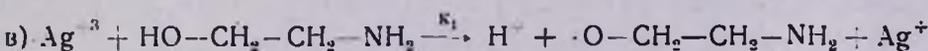
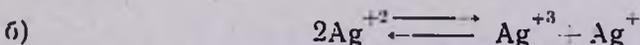
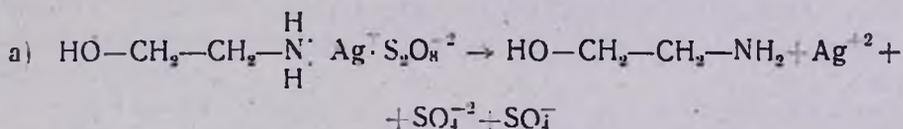


Применение к этой схеме метода квази-стационарных концентраций Боленштейна—Семенова приводит к уравнению скорости реакции

$$W = \left(\frac{\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_3}{\text{K}_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{P}] \cdot [\text{Ag}^+]^{1/2} \quad (9)$$

что не совпадает с экспериментально найденным нами уравнением для области самоускорения.

Можно представить реакцию коламин—персульфат—Ag⁺ также и следующей схемой:



(не исключается также образование радикала H₂N—CH₂—CH—OH).

Если допустить, что началом стационарности является достижение концентрации Ag⁺³ значения, определяемого равновесием (10 б), то схема (10) приводит к уравнению скорости

$$W = \left(\frac{\text{K}_1 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{K}_3}{2\text{K}_4} [\text{Ag}^+] \right)^{2/3} \cdot [\text{A}] \cdot \sqrt{[\text{P}]} \quad (11)$$

$$\text{или } W = k' \cdot [A] \cdot \sqrt{[P]} \quad (12)$$

$$\text{где } k' = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2k_4} \cdot [Ag^+] \right)^{1/2} \quad (13)$$

Уравнение (12) вполне соответствует экспериментально найденному нами уравнению (2) для участка самоускорения.

Из этого анализа можно заключить, что быстрое окисление окси-группы коламина и вследствие этого самоускорение реакции осуществляется сильным окислителем—трехвалентным ионом серебра, возникающим в результате десмутации ионов Ag^{+2} [9].

Такое заключение делает понятным также весьма крутую концентрационную зависимость каталитической активности иона серебра в отличие от таковой иона Cu^{+2} .

В ы в о д ы

1. В отсутствие ионов переменной валентности и сильных щелочей реакции коламин—персульфат и пиридин—персульфат не протекают вплоть до 40°, то есть для этих реакций $W_{некат.} = 0$.

2. Катализируемая ионами серебра реакция коламина с персульфатом имеет самоускоряющийся характер.

3. Скорость реакции в области самоускорения описывается уравнением

$$W = k' \cdot [A] \cdot \sqrt{[P]}$$

4. Показано, что такое уравнение может быть выведено при допущении окисления окси-группы амина трехвалентным ионом Ag^{+3} . Последний образуется путем десмутации ионов Ag^{+2} , образующихся окислением иона Ag^+ в аминном комплексе.

5. Катализируемая ионами серебра реакция пиридина не самоускоряется. Константа скорости этой реакции описывается уравнением

$$k = 3 \cdot 10^9 \exp(-14200/RT)$$

6. При окислении как аминов, так и в особенности аминспиртов персульфатом каталитическая активность ионов серебра больше, чем ионов Cu^{+2} .

7. Концентрационная зависимость каталитической активности Ag^+ также больше, чем ионов Cu^{+2} .

Հ. Հ. Չալիթկյան. Ն. Ս. Բելլեյան. Ս. Ս. Չոբանյան և Է. Ռ. Սալուխանյան

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅՅՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏ - ԱՄԻՆՆԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հաղորդում XIII: Արձաթի իոնի ներկայությամբ պերսուլֆատի հետ կոլամինի և պիրիդինի ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ա. մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց էր տրված, որ սենյակի ջերմաստիճանում ամին-պերսուլֆատ ռեակցիաները զգալիորեն արագանում են փոփոխական վալենտականության մի քանի իոնների, հատկապես Ag^- -ի և Cu^{+2} -ի փոքր քանակների ներկայությամբ (10^{-4} գ-իոն/լ և ավելի փոքր):

Փորձնական արդյունքները ցույց են տվել, որ պերսուլֆատի և միֆունկցիոնալ ամինների միջև ընթացող Ag^+ իոնով կատալիզված ռեակցիաները բավարարում են 2-րդ կարգի սովորական հավասարմանը: Ամինասպիրտների դեպքում այս սրինաչափությունը նույնպես չի փոխվում, բայց կրթ $[Ag^+] > 1 \cdot 10^{-4}$ գ-իոն/լ, ապա անկախ ամինասպիրտի բնույթից, ռեակցիայի մեխանիզմը ենթարկվում է կտրուկ փոփոխության. ռեակցիան դառնում է ինքնարագացող: Ինքնարագացման բնույթը պարզելու համար նպատակահարմար դատելու ուսումնասիրել կոլամինի և պիրիդինի պերսուլֆատով և Ag^+ իոնով կատալիզված օքսիդացման արագությունը, քանի որ հիշյալ ամինները կատալիզատորի բացակայությամբ մինչև 40° չեն փոխազդում պերսուլֆատի հետ և, հետևաբար, այս դեպքի համար $W_{400} = 0$: Այս հանդամանքը նպաստավոր է հատկապես այն տեսակետից, որ ինքնարագացման տիրույթը չի աղավաղվի պերսուլֆատի և ամինի միջև ընթացող անմիջական ռեակցիայի արագությունը:

Մեր ուսացած արդյունքներից կարելի է հանգել հետևյալ եզրակացություններին.

1) Ag^+ իոնով կատալիզված պերսուլֆատ-ամին ռեակցիան ինքնարագացող է, իսկ նույն պայմաններում պիրիդինի օքսիդացման արագությունը բնութագրվում է 2-րդ կարգի հավասարումով:

2) Պիրիդինի դեպքում ռեակցիայի արագության հաստատունը արտահայտվում է

$$k = 3 \cdot 10^8 \exp(-14200/RT)$$

հավասարումով:

3) Պերսուլֆատ-կոլամին- Ag^+ ռեակցիայի դեպքում ինքնարագացման տիրույթի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W = k' \cdot [A] \cdot \sqrt{|P|}$$

4) հետազոտման կինետիկական մեթոդը թույլ է տալիս ենթադրելու, որ ամինասպիրտների կատալիսիկ օքսիդացման ինքնարագացող բնույթը ռեակցիայի ընթացքում դոլացած Ag^{+2} -ի ղեկավարող առաջացած Ag^{+3} -ի և ամինասպիրտների միջև ընթացող անմիջական փոխազդեցության արդյունքն է: Ենթադրվում է, որ հիշյալ ռեակցիան ունի ռադիկալային-զղթայական բնույթ:

5) Անկախ ամինի բնույթից, շրային լուծույթներում պերսուլֆատով ամինների օքսիդացման ունակցիայի վրա Ag^+ իոնի կատալիտիկ ազդեցությունն ավելի մեծ է, քան Cu^{+2} -ինը, ըստ որում Ag^+ -ի կատալիտիկ ակտիվության կախումը կոնցենտրացիայից ավելի կտրուկ է արտահայտվում, քան Cu^{+2} -ինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 197 (1961).
2. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 209 (1961).
3. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АН АрмССР, 31, 73 (1960).
4. L. Horner, E. Schwenk, Lieb. Ann. 588, 691 (1950).
5. Օ. Ա. Չալտյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 31, 5, 275 (1960).
6. J. Bjerrum, Chem. Rev. 46, 381 (1950).
7. B. Kirson, Bull. Soc. Chim. France 1956, 1793.
8. D. Yost, J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926).
9. B. Gordon, A. Wehl, J. Am. Chem. Soc. 80, 273 (1958).