

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+547.233

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ N-МЕТИЛМОРФОЛИНА  
 С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. А. ЧАЛТЫҚЯН, Р. П. МЕЛИКСЕТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XII 1968

Установлено, что окисление N-метилморфолина персульфатом в водных растворах—реакция первого порядка по отдельным компонентам с эффективной энергией активации, равной 15,4 ккал/моль. Показано, что щелочь не влияет на скорость реакции, а кислород и стабильный свободный радикал Розанцева значительно замедляют ее.

Рис. 4, библиографические ссылки 2.

Изучение в нашей лаборатории кинетики реакций симметричных перекисей с различными аминами показало, что в случае сильноосновных аминов имеет место соотношение Хамметта [1, 2]:

$$\lg k = a + b \lg k_b, \quad (a)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $k_b$  — константа основности соответствующего амина; „ $a$ “ и „ $b$ “ постоянные. Реакции слабоосновных аминов с теми же перекисями сильно отклоняются от соотношения (а), что указывает на иной механизм последних реакций. На основании этих данных было заключено, что сильноосновные амины расщепляют симметричные перекиси преимущественно гетеролитически, а слабоосновные амины—преимущественно гомолитически с образованием свободных радикалов. Отсюда следует, что амин—перекисные реакции (как и многие другие) протекают неполностью по одному из механизмов. Изменяя структуру амина или вводя его в комплекс с ионом переменной валентности, можно изменять статистические веса того или иного механизма.

Изменение структуры амина может привести к изменению его основности. Спрашивается, зависит ли статистический вес данного механизма расщепления симметричной перекиси только от основности амина или, кроме последней, и структурные особенности амина влияют на механизм расщепления симметричных перекисей?

Чтобы получить ответ на этот вопрос, надо было сравнить кинетику реакции персульфата калия с аминами, близкими друг другу по основности, но сильно отличающимися по структуре. Например, сравнить поведение этиламина ( $K_b = 5,6 \cdot 10^{-4}$ ), диэтиламина ( $K_b = 1 \cdot 10^{-3}$ ), пиперидина ( $K_b = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ), морфолина ( $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ ) [2]. Изучение и сравнение их поведения по отношению к расщеплению персульфата

калия в водных растворах показало, что первые три амина подчиняются соотношению (а), в то время как морфолин отклоняется. Это указывает на то, что этиламин, диэтиламин, пиперидин и другие алифатические амины расщепляют персульфат преимущественно по гетеролитическому механизму, а морфолин, по крайней мере в значительной степени, по гомолитическому механизму. Реакция персульфата калия с морфолином не чувствительна к кислороду и эта система не вызывает заметную полимеризацию виниловых мономеров. Это говорит о том, что реакция персульфата калия с морфолином, хотя и в значительной степени радикальная, но не цепная.

Надо было ожидать, что при дальнейшем снижении основности морфолина, путем замены водородного атома у азота метильной группой, N-метилморфолин ( $K_b = 4 \cdot 10^{-7}$ ) должен реагировать не только по радикальному, но и по радикально-цепному механизму. Для проверки этого предположения и предпринято настоящее исследование кинетики реакции N-метилморфолина с персульфатом калия в водном растворе.

### Описание опытов и полученные результаты

За скоростью реакции следили по убыли концентрации персульфата во времени йодометрически. Персульфат калия пятикратно перекристаллизован из бидистиллята, а N-метилморфолин перегнан при атмосферном давлении в токе азота.

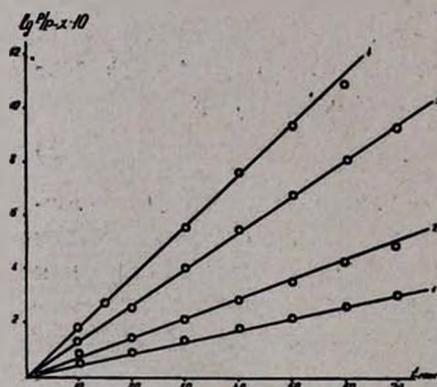


Рис. 1. Влияние начальной концентрации N-метилморфолина.  $(P)_0 = 0,005$  моль/л,  $t = 20^\circ$   $(MM)_0 = 1)$  0,025 моль/л; 2) 0,05 моль/л; 3) 0,075 моль/л; 4) 0,1 моль/л.

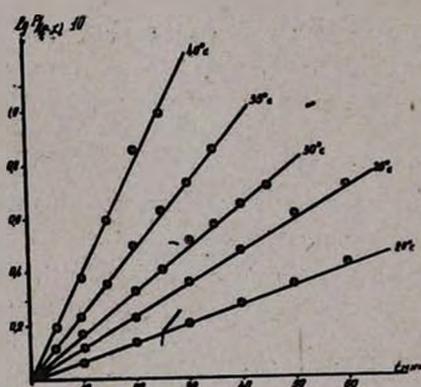


Рис. 2. Влияние температуры на скорость реакций. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л и  $(MM)_0 = 0,05$  моль/л.

*Влияние начальных концентраций персульфата и N-метилморфолина на скорость расхода персульфата.* Опыты проводились при большом избытке N-метилморфолина (ММ), по сравнению с количеством персульфата. Варьировалась начальная концентрация амина в пределах от 0,025 до 0,1 моль/л при  $(P)_0 = 0,025$  моль/л.

Обработка экспериментальных данных приводит к первому порядку скорости реакции по  $(MM)_0$  (см. рис. 1). Изучалось также влияние начальной концентрации персульфата на скорость реакции; она оказалась также первого порядка по персульфату.

Установлено, что с одним молем персульфата вступают в реакцию два моля ММ. Следовательно:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 2x). \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале температур 20—40° при исходных концентрациях реагентов  $(MM)_0 = 0,05$  и  $(P)_0 = 0,005$  моль/л.

Зависимость функции  $\lg P/P - x$  от времени при различных температурах приведена на рисунке 2. Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса, а эффективная энергия активации равна 15,4 ккал/моль и

$$k = 4,6 \cdot 10^9 \exp(-15400/RT) \text{ л моль}^{-1} \text{ мин.}^{-1}$$

Влияние основности среды на скорость реакции изучалось добавлением различных количеств LiOH в реакционную смесь. Из рисунка 3 следует, что в интервале концентраций от 0,02 до 0,08 моль/л LiOH не влияет на скорость изученной реакции.

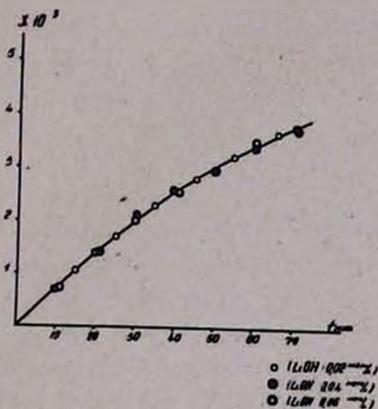


Рис. 3. Влияние щелочи на скорость реакции.  $(P)_0 = 0,005$  моль/л и  $(MM)_0 = 0,05$  моль/л,  $(LiOH) = 0,02$  моль/л и выше,  $t = 20^\circ$ .

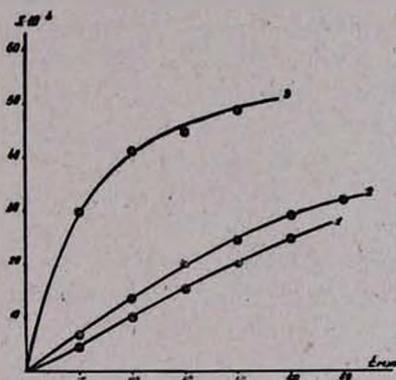


Рис. 4. Влияние азотоксида (R) и кислорода на кинетику расхода персульфата в присутствии N-метилморфолина. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л,  $(MM)_0 = 0,05$  моль/л.  $(R) = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $t = 20^\circ$ . Кривые: (1) в присутствии  $(R)$ , (2) опыт проводился на воздухе, (3) опыт проводился в атмосфере азота.

На рисунке 4 приведены кинетические кривые реакции персульфата с N-метилморфолином на воздухе (кривая 2) и в инертной атмосфере (кривая 3). Из сравнения этих кривых можно сделать вывод, что скорость реакции в инертной атмосфере более чем в два раза больше скорости реакции в воздухе.

Изучалось также влияние на скорость этой реакции *стабильного свободного азотоксильного радикала Розанцева* ( $R^{\cdot}$ ), как ингибитора радикально-цепных реакций. Полученные данные показывают, что скорость реакции персульфат + N-метилморфолин уменьшается в присутствии ингибитора (см. кр. I, рис. 4).

Из вышеизложенного видно, что механизм распада персульфата в водных растворах под действием N-метилморфолина имеет некоторое сходство с действием морфолина. В обоих случаях скорость реакции описывается уравнением (1) и LiOH не влияет на нее. Однако имеется также различие: реакция персульфат + морфолин нецепная, а реакция персульфат + N-метилморфолин радикально-цепная.

## ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՒՄ N-ՄԵԹԻԼՄՈՐՖՈԼԻՆ + ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ուսումնասիրված էր ջրային լուծույթում մորֆոլինի ներկայությամբ պերսուլֆատի քայքայման կինետիկան: Պարզված էր, որ մորֆոլին + պերսուլֆատ ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W = K_{\text{էֆ}}(A)(P) \quad (1)$$

Ներկա աշխատանքում բերված տվյալները հանգեցնում են այն եզրակացության, որ մորֆոլինի մոլեկուլում ազոտի մոտ գտնվող ջրածինը  $\text{CH}_3$ -խմբով փոխարինելով կտրուկ փոխվում է պերսուլֆատի քայքայման մեխանիզմը. N-մեթիլմորֆոլինի ներկայությամբ պերսուլֆատի քայքայման արագությունը թեև արտահայտվում է

$$\frac{dx}{dt} = K(P - x)(A - 2x)$$

հավասարումով, բայց և այնպես թթվածինը և Ռոզանցեի կայուն ազատ ազոտօքսիլ ռադիկալը զգալիորեն դանդաղեցնում են ռեակցիան: Օդում ընթացող ռեակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան 16,4 կկալ/մոլ է: Ցույց է տրված, որ ինչպես P + մորֆոլին, այնպես էլ P + N-մեթիլմորֆոլին ռեակցիայի վրա LiOH-ը չի ազդում:

Եզրակացված է, որ ամինի հիմնայությունը նվազեցնելու ճանապարհով հնարավոր է փոփոխել ազոտ պարունակող միացության պերօքսիդի տրոհման մեխանիզմի վրա ունեցած ազդեցությունը:

## Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Ն. Մ. Բեյլերյան, Автореферат канд. диссерт., Ереван, 1962.

2. Ն. Մ. Բեյլերյան, Օ. Ա. Չալտյախ, Գ. Ա. Եսայան, ДАН АрмССР, 44, № 4, 174 (1967).