

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕИЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IX 1968

Иодометрически и колориметрически изучены кинетика и механизм реакции дифениламина с персульфатом калия в водноэтанольных растворах. Скорость реакции выражается уравнением $W = k(A)(P)$; на нее не влияют кислород воздуха и добавки виниловых мономеров.

Зависимость константы скорости реакции по расходу персульфата от температуры описывается уравнением

$$k = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Показано, что дифениламин окисляется в дифенилбензидин и дифенилбензидин-виолет через промежуточное образование тетрафенилгидразина.

Проведением реакции в среде NO показано, что реакция протекает через стадию образования дифенилазотных радикалов.

На основании экспериментальных данных предполагается, что изучаемая реакция последовательная, радикальная, но не цепная, скорость которой определяется стадией радикалообразования.

Рис. 2, библиографические ссылки 18.

Исследование кинетики окисления дифениламина перекисью бензоила в органических средах, проведенное различными авторами [1—5], показало, что реакция имеет свободно-радикальный характер и главным конечным продуктом ее является N-бензоил-о-оксидифениламин.

В литературе есть данные препаративного характера относительно окисления дифениламина персульфатом калия в водной среде в присутствии серной кислоты [6], берущейся для растворения амина, а также в щелочной среде [7] в водноацетоновых растворах. В первом случае продуктом реакции является хингидросульфат дифениламина, который избытком персульфата или хромовой, а также серной кислотами окисляется в хиноидную соль. В щелочной среде продуктом окисления дифениламина является сернокислый эфир, при действии соляной кислоты гидролизующийся в 2-оксидифениламин. Система, состоящая из персульфата калия и дифениламина, в случае радикального течения процесса должна генерировать во времени активные (перекисные) и пассивные (аминные) радикалы. Такая система будет представлять определенный интерес при изучении процессов полимеризации, так как позволит управлять не только актом иницирования, но также актами роста и обрыва цепей.

Изучение кинетики указанной реакции целесообразно было проводить в бинарных водноорганических средах (персульфат не растворим в органических растворителях, а растворимость дифениламина в воде не-

значительна). Применение серной кислоты для растворения амина исключалось, так как в ее присутствии персульфат подвергается гидролизу, меняя механизм окисления [8]; кроме того, свободная молекула амина и соответствующая ему сопряженная кислота по разному относятся к перекисям.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для кинетических измерений применялись перекристаллизованный и сублимированный дифениламин и пятикратно перекристаллизованный персульфат калия (99,9% чистоты по йодометрическому анализу).

За скоростью реакции следили йодометрическим определением количества непрореагировавшего персульфата в пробах после 40-кратного разбавления.

В результате реакции между персульфатом калия (Р) и дифениламином (А) образуется вещество с интенсивной фиолетовой окраской, дающее возможность применения также колориметрического метода определения временного хода реакции (применялся фотоэлектрический микроколориметр ФЭК-М). Опыт проводился следующим образом. Из реакционной смеси, помещенной в термостат, в определенные моменты времени брались пробы, которые после прекратного разбавления подвергались колориметрированию при $\lambda = 415 \text{ м}\mu$.

С увеличением относительного количества этанола в реакционной смеси скорость реакции уменьшается. Чтобы в дальнейшем исключить влияние состава бинарной смеси (и диэлектрической проницаемости) на скорость изучаемой реакции, работали при постоянном составе водно-этанольной смеси (1:1 по объему).

Определение скорости расхода персульфата, а также скорости образования окрашенного продукта реакции при ее проведении на воздухе и в инертной среде показало, что кислород воздуха не влияет на скорость непосредственного взаимодействия между А и Р.

Йодометрически показано, что при длительном стоянии реакционной смеси на 1 моль амина расходуются 2 моля персульфата.

Изучение природы конечных стабильных продуктов реакции показало, что персульфат количественно превращается в ион HSO_4^- . Природа продукта окисления дифениламина установлена методом тонкослойной хроматографии* [10]. Хроматограмма продукта имеет 2 пятна со значениями $R_f = 0,6$ и $0,9$. По литературным данным [10], вещество с $R_f = 0,64$ является симметричным дифенилбензидином. Для установления природы вещества с $R_f = 0,9$ получен дифенилбензидинвиолет [6], значение R_f которого оказалось равным $0,9$. Из хроматографических данных заключаем, что продуктами окисления дифениламина ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005 \text{ моль/л}$) являются дифенилбензидин и дифенилбензидинвиолет.

* За проведение хроматографического анализа продукта реакции выражаем благодарность Д. Г. Сукнасян—Гукасян.

При длительном стоянии реакционной смеси (порядка 1 месяца) из нее выпадает в небольшом количестве черный осадок, не растворимый в обычных растворителях (растворяется только в диметилформамиде). Выпадение осадка наблюдается также в том случае, когда в реакционной смеси имеется десятикратный избыток персульфата по сравнению с амином.

Добавки свежеперегнанного винилацетата и акрилонитрила, вызывая помутнение реакционной смеси, не влияют на скорость расхода персульфата в растворах дифениламина, т. е. эта реакция не является цепной.

Барьируя начальные концентрации персульфата в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 18,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрации амина [в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, колориметрически и йодометрически установлено, что скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(A)(P). \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости реакции по расходу персульфата во времени определялась в интервале температур $17-32^\circ$ при $[A]_0 = [P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 1).

Скорость расхода персульфата (до 35% превращения) описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_y(P-x) \left(A - \frac{x}{2} \right), \quad (2)$$

после интегрирования которого при $[P]_0 = [A]_0$ получается:

$$k_y = \frac{2,3 \cdot 2}{P_0 \cdot t} \lg \frac{2P_0 - x}{2(P_0 - x)} = \frac{2,3 \cdot 2}{P_0} \lg \varphi_y, \quad (3)$$

где

$$\lg \varphi_y = \frac{\lg \frac{2P_0 - x}{2(P_0 - x)}}{t}.$$

Экспериментальные данные в координатах уравнения (3) дают прямые (рис. 1), из тангенса угла наклона которых определены константы скорости реакции по расходу персульфата при различных температурах. Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением:

$$k_y = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ моль} \cdot \text{мин}.$$

Скорость накопления окрашенного продукта реакции описывается уравнением:

$$\frac{d(D_t)}{dt} = k_k(P-x) \left(A - \frac{x}{2} \right). \quad (4)$$

Выражая x через оптическую плотность раствора (D_t) и после интегрирования (4) при $[A]_0 = [P]_0$, получаем:

$$k_k = \frac{2,3}{2 \cdot P_0 \cdot t} \lg \frac{2D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)} = \frac{2,3}{2 \cdot P_0} \operatorname{tg} \varphi_k, \quad (5)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi_k = \frac{\lg \frac{D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)}}{t},$$

где D_t и D_∞ — оптические плотности раствора соответственно в данный момент времени и после завершения реакции. Из уравнений (3) и (5) следует, что отношение констант

$$\frac{k_y}{k_k} = 4 \frac{\operatorname{tg} \varphi_y}{\operatorname{tg} \varphi_k}.$$

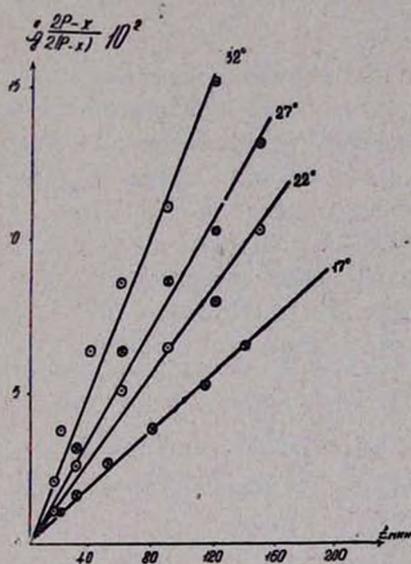


Рис. 1. Определение константы скорости расхода персульфата в водно-этанольных растворах дифениламина при различных температурах ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005$ моль/л, $t = 17, 22, 27$ и 32°).

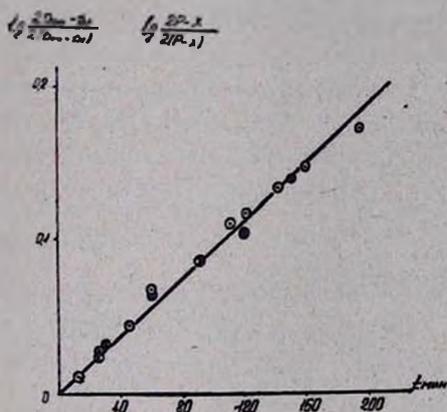


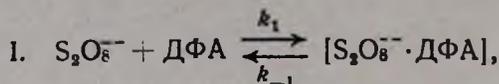
Рис. 2. Определение константы скорости расхода персульфата — \oplus ($t = 22^\circ$) и накопления окрашенного продукта реакции — \ominus ($t = 25^\circ$) в растворах дифениламина ($[A]_0 = [P]_0 = 0,005$ моль/л).

Поскольку значения тангенсов $\operatorname{tg} \varphi_y$ и $\operatorname{tg} \varphi_k$ по всему ходу процесса равны (см. рис. 2), то отношение $\frac{k_y}{k_k}$ должно быть равно 4. Действи-

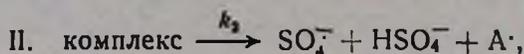
тельно, экспериментально найденное отношение констант по расходу персульфата ($k_y = 0,80$) и по накоплению продукта реакции ($k_k = 0,22$ при 25°) оказывается почти равным 4.

Такое соотношение констант находится в соответствии со стехиометрией реакции $1 P : 0,5 A : 0,25 V$ (V — дифенилбензидинвиолет, 1 моль которого образуется из 2 молей амина).

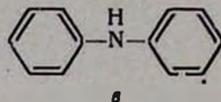
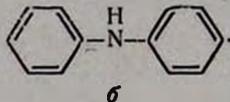
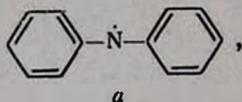
Механизм изучаемой реакции можно представить следующим образом. В первичном акте реакции образуется комплекс персульфат—дифениламин:



который распадается с образованием радикалов SO_4^- и A^{\cdot} , т. е.



где A^{\cdot} , может быть:]



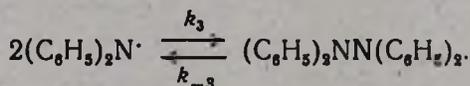
Чтобы выяснить, какой из трех возможных изомерных дифенилазотных радикалов образуется, реакция между Р и А нами проводилась в атмосфере NO . Полярнографически установлено, что при этом количественно образуется N-нитрозодифениламин (т. е. реакция почти целиком протекает через образование дифенилазотных радикалов а [11]).

Спектрофотометрически (на приборе СФ-4а) определена скорость образования N-нитрозодифениламина в реакционной среде, насыщенной NO при различных начальных концентрациях А и Р. Показано, что скорость образования N-нитрозодифениламина выражается уравнением

$$W = k_{\text{NO}} (A) (P),$$

причем константа скорости k_{NO} равна $1+1,1 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ (при 20°).

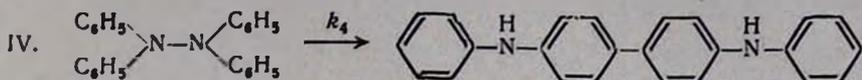
III. Известно [5], что дифенилазотные радикалы находятся в равновесии с тетрафенилгидразином [ТФГ]:



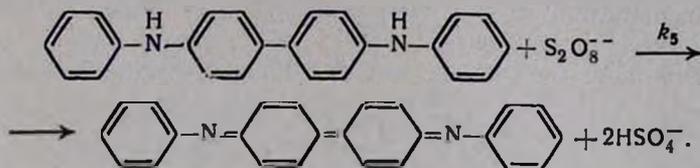
Наличие ТФГ в качестве промежуточного вещества в изучаемой реакции нами доказано оптическими методами: наличием в пробе из реакционной смеси поглощения в УФ области при $\lambda = 360 - 380 \text{ м}\mu$ и наличием полосы поглощения в ИК спектрах при частоте 1250 см^{-1} характерной для ТФГ в смеси с дифениламином [12]. Интенсивность поглощения при соответствующих длинах волн в начале реакции увеличивается, а примерно через 30 минут уменьшается, что указывает на образование и израсходование промежуточного соединения. В продуктах реакции ТФГ не обнаруживается.

По данным Виланда [13], ТФГ в присутствии серной кислоты превращается в дифенилбензидин, который под влиянием окислителей превращается в дифенилбензидинвиолет. Возможность такого превращения ТФГ в наших условиях изучалась следующим образом. Согласно

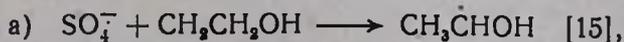
прописи [14] синтезировался ТФГ, воднодиоксидный раствор которого имеет характерное поглощение при $\lambda = 380 \text{ м}\mu$. В присутствии персульфата оптическая плотность раствора быстро понижается (в присутствии и отсутствии кислорода); при этом раствор постепенно приобретает фиолетовую окраску, характерную для реакционной смеси ДФА+Р.



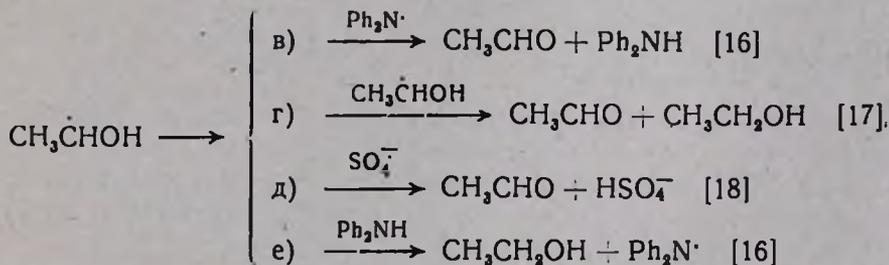
V. Образовавшийся дифенилбензидин дальнейшим окислением персульфатом превращается в дифенилбензидинвиолет [6].



Методом тонкослойной хроматографии показано, что продуктами реакции ТФГ+Р являются дифенилбензидин и дифенилбензидинвиолет. Образовавшиеся в акте II ион-радикалы SO_4^- могут расходоваться на 2 процесса:



Образовавшиеся α -этанольные радикалы в отсутствии кислорода могут подвергаться в реакционной среде следующим превращениям:



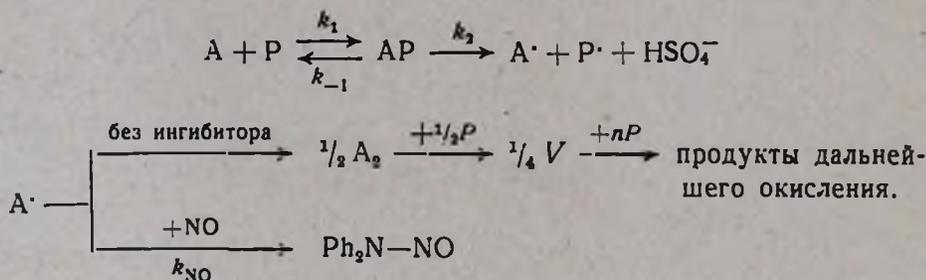
Поскольку непосредственная реакция между Р и А не является цепной, то протекание в реакционной среде взаимодействия между SO_4^- и этанолом не должно сказаться на скорости основной реакции. Если бы акт (б) протекал с ощутимой скоростью, то экспериментально найденное отношение констант по расходу персульфата и образованию продукта реакции не удовлетворяло бы стехиометрии реакции (см. уравнения (3) и (5)). Наличие такого соответствия говорит о том, что доля реакции (б) в общем процессе незначительна.

По той же причине можно утверждать, что протекание реакций (в) и (е) в реакционной среде возможно, но, очевидно, их доля невелика.

Согласно приведенному механизму реакции, персульфат расходуется в двух актах: I и V. Кинетический же закон расхода персульфата простой, причем он совпадает с кинетическим законом образования продукта реакции. Это возможно только в том случае, если скорость одного из двух процессов, протекающих с расходом персульфата и определяемых константами k_{NO} и k_5 , является лимитирующей весь процесс расхода персульфата, определяемого константой k_y .

Отношение экспериментально определенных констант $\frac{k_{NO}}{k_y} = 2$. Константа k_y представляет собой эффективную константу скорости сложной реакции, протекающей через акт I, II и V. Нетрудно убедиться, что соотношение $\frac{k_{NO}}{k_5} = \frac{1,1}{0,55} = 2$ может быть в силе только в том случае, если суммарная скорость процесса определяется скоростью элементарного акта II, т. е. этот акт является наиболее медленным по сравнению с последующими актами, приводящими к образованию дифенилбензидинвиолета.

Таким образом, механизм реакции ДФА+Р в водноэтанольной среде можно представить следующей схемой:



При этом скорость всего процесса определяется скоростью образования и распада амин—перекисного комплекса.

Такое заключение находится в соответствии с данными работы [19] о том, что первый продукт окисления ароматических аминов взаимодействует с перекисями быстрее, чем исходный амин.

ՋՐԱ-ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ
ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ Ե Զ. Զ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո ի մ

Յողաչափական և գոնաչափական եղանակներով ուսումնասիրված է ջրա-սպիրտային միջավայրում դիֆենիլամինի և կալիումի պերսուլֆատի

ոնակցիայի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ խառնուրդում սպիրտի քանակն ավելացնելիս ոնակցիայի արագութունը նվազում է և թթվածինն ու վինիլա-
յին մոնոմերները նրա վրա չեն ազդում:

Ռեակցիայի արագութունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right),$$

որտեղ

$$k = 1,26 \cdot 10^9 \exp(-12500/RT) \text{ 1/մոլ} \cdot \text{րոպե}:$$

Ցույց է տրված, որ պերսուլֆատ իոները քանակապես վերածվում են սուլֆատ իոների, դիֆենիլամինը՝ դիֆենիլթենդիդինվիոլետի: Լուծիչի բաղա-
դրիչներից մեկը՝ էթանոլը թթվածնազուրկ պայմաններում ենթարկվելով օք-
սիդացման, վերածվում է քացախալոհհիդի, իսկ դիֆենիլամինի օքսիդացման
ժամանակ, որպես միջանկյալ նյութ, գոյանում է տետրաֆենիլհիդրազինը:

Նդրակացված է, որ ուսումնասիրվող ոնակցիայի ընթացքում գոյանում
են ազատ ռադիկալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Gambarian, Ber., 42, 4003 (1909).
2. О. Чалтыкян, Е. Атанасян, Г. Мармарян, Н. Бейлерян, ЖФХ, 33, 36 (1959).
3. Е. Атанасян, Г. Мармарян, Науч. тр. ЕГУ 53 105 (19566).
4. X. Багдасарьян, Р. Милютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
5. Р. Милютинская, X. Багдасарьян ЖФХ, 34, 405 (1960).
6. F. Kehrman, St. Micewicz, Ber., 45, 2641 (1912).
7. E. Boyland, P. Sims, J. Chem. Soc., 1958, 4198.
8. J. Kolthoff, J. Miller J. Am. Chem. Soc., 73, 3055 (1951).
9. С. Глестон, К. Лейдлер, Т. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Госино-
издат, Москва, 1948.
10. J. Jan, J. Kolsék, M. Perper, Chem. Z., 81, 353 (1957).
11. Н. Бейлерян, М. Геворкян, О. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 47, 49 (1969).
12. М. Салимов, Вестник МГУ, № 5, 205 (1958).
13. H. Wieland, Ber., 46, 3296 (1913).
14. Л. Гаттерман, X. Виланд, Практические работы по органической химии, Химтехиз-
дат, Москва—Ленинград, 1948.
15. Н. Бейлерян, А. Хачатрян, О. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).
16. В. Харитонов, Е. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2764.
17. P. Bartlett, J. Cotmann, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
18. B. Stehlik, F. Fiala, Chemicka Zvest., 20, 97 (1966).
19. E. Berman, J. Am. Chem. Soc., 89, 2424 (1967).