

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.822.3

ОКИСЛЕНИЕ N-β-МЕТОКСИЭТИЛПИПЕРИДИНА  
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.  
 КОНСТАНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ  
 ЭТОЙ РЕАКЦИИ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. П. МЕЛИКСЕТАН, О. А. ЧАЛТЫҚЯН  
 и Э. А. ОГАНЕСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 II 1971

Изучена кинетика реакции персульфата калия с N-β-метоксиэтилпиперидином в отсутствие кислорода и при барботаже воздуха в интервале температур 20 ÷ 40°. Установлено, что в обоих случаях порядок реакции по отдельным компонентам равен единице. Вычислена эффективная энергия активации, которая в инертной среде равна 11, а при барботаже воздуха—17,2 ккал/моль.

По методу Чиркова и Плюснина определены константы элементарных актов и их температурные зависимости.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 6.

Изучение кинетики окисления персульфатом калия в водных растворах третичных аминов вообще, и третичных аминоспиртов, в частности, показывает [1—3], что эти реакции радикально-цепные. С целью выяснения роли спиртовых групп интересно было изучить влияние аминоэфиров на кинетику распада персульфата.

Ранее исследовалась кинетика восстановления персульфата пиперидилэтанолом [4, 5]. В настоящем сообщении изложены кинетические закономерности окисления N-β-метоксиэтилпиперидина

(NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) персульфатом калия как в аэробных, так и в бескислородных условиях.

Экспериментальная часть

Методика работы подробно описана в [4,5]. Хроматографически чистый аминоэфир перед употреблением перегонялся в атмосфере гелия особой чистоты. Собиралась фракция, кипящая при 69—70°/15 мм. На рисунке 1 приведены кинетические кривые расхода персульфата (P) при доступе воздуха в присутствии аминоэфира (A). Как видим, при  $[P]_0 \geq 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л персульфат расходуется с «самоускорением». Как было установлено нами ранее [4], это осложнение вызвано быстрым из-

расходом растворенного кислорода. Было показано, что скорость диффузии кислорода из воздуха значительно меньше скорости захвата его в растворе аминными свободными радикалами [4,5], что создает условия для протекания реакции как бы в бескислородной среде. Это явление было устранено непрерывным барботажем воздуха в реакционный раствор.

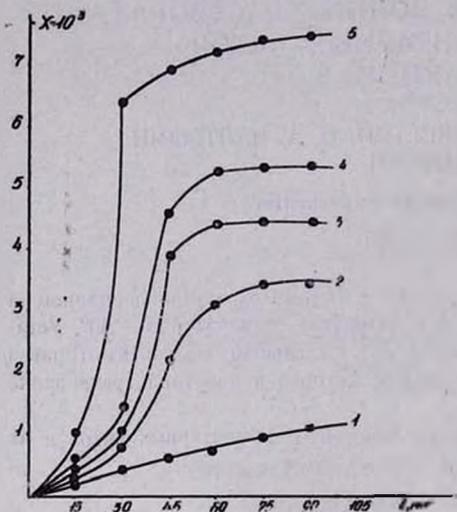


Рис. 1. Влияние начальной концентрации персульфата на скорость его расходования при доступе воздуха в присутствии аминоэфира.  $[A]_0 = 0,05$  моль/л = const. Условия опытов:  $[AЭ]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 25^\circ$ .  $[P]_0 = 1 - 2 \cdot 10^{-3}$ ; 2 -  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 -  $6 \cdot 10^{-3}$ ; 5 -  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

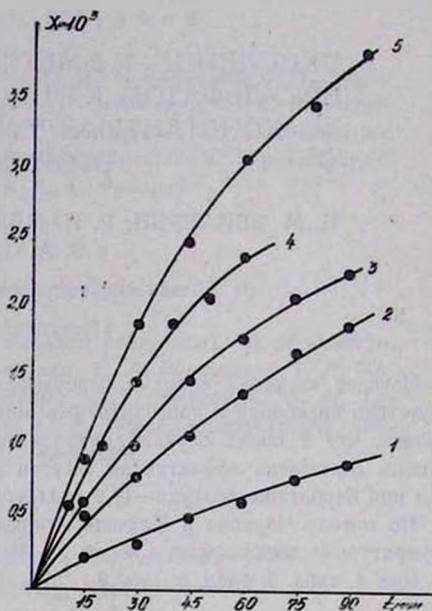


Рис. 2. Влияние начальной концентрации персульфата на скорость его расходования при барботаже воздуха в присутствии аминоэфира. Условия опытов:  $[AЭ]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 25^\circ$ .  $[P]_0 = 1 - 2 \cdot 10^{-3}$ ; 2 -  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 -  $6 \cdot 10^{-3}$ ; 5 -  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из рисунка 2 следует, что, независимо от значений начальных концентраций реагентов «самоускорения» не наблюдается.

Макрокинетический закон скорости расходования персульфата при барботаже воздуха выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k'_{\text{сф}} (P - x) (A - 2x), \quad (1)$$

где

$$k'_{\text{сф}} = 2,4 \cdot 10^9 \exp(-RT/13700) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

Зависимость  $k'_{\text{сф}}$  от температуры определена по данным таблицы 1.

Кинетика этой реакции изучалась также в инертной среде (в атмосфере азота). Оказалось, что в отсутствие кислорода кинетический

закон скорости не меняется, но скорость увеличивается. Значения констант скорости при различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 1

Условия опыта ( $P$ )<sub>0</sub> = 0,006,  
( $A$ )<sub>0</sub> = 0,05 моль/л

$T^\circ, K$	293	298	303	308	313
$k'_{эф}$	0,15	0,21	0,32	0,39	0,59

Таблица 2

Зависимость  $k_{эф}$  от температуры  
Условия опыта:  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  и  
 $[A]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л = const

$T^\circ, K$	293	298	303	308	313
$k_{эф}, M^{-1} \cdot мин^{-1}$	1,88	2,57	3,60	4,60	6,90

Зависимость  $k_{эф}$  от температуры выражается уравнением:

$$k_{эф} = 3,0 \cdot 10^6 \exp(-1100/RT) M^{-1} мин^{-1} \quad (3)$$

Сравнивая данные таблиц 1 и 2, нетрудно убедиться, что кислород значительно уменьшает скорость расходования персульфата. Это указывает на радикально-цепной характер изучаемой реакции, что подтверждается также полным ингибированием реакции стабильным свободным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксила (RNO<sup>•</sup>).

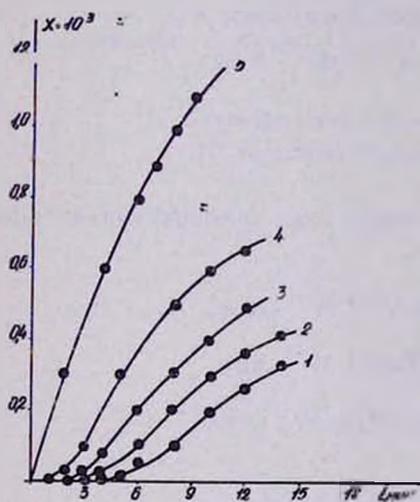


Рис. 3. Влияние азотокислого радикала на кинетику расхода персульфата в присутствии N-β-метоксиэтилпиперидина. Условия опытов:  $[P]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[AЭ]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $t = 30^\circ$ ,  $[R]_0 = 1 - 8 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $6 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 5 — 0.

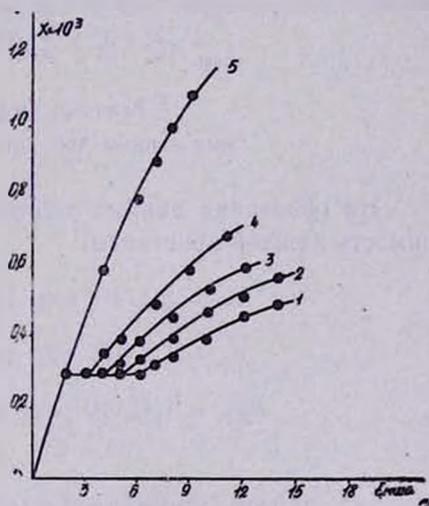


Рис. 4. Влияние азотокислого радикала на ход реакции персульфат + N-β-метоксиэтилпиперидина. Условия опытов:  $[P]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[AЭ]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 30^\circ$ ,  $[R]_0 = 1 - 8 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $6 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 5 — 0.

На рисунке 3 приведены кинетические кривые, полученные при различных начальных концентрациях RNO<sup>•</sup>. Из рисунка следует, что в присутствии RNO<sup>•</sup> в реакционной среде до некоторого времени

персульфат не расходуется и что длительность индукционного периода растет с концентрацией ингибитора,  $[RNO\cdot]_0$ . Рисунок 4 показывает, что  $RNO\cdot$  ингибирует также уже протекающую реакцию. И в этом случае продолжительность остановки реакции пропорциональна количеству добавленного по ходу процесса ингибитора.

В работе [5] нами была показана применимость метода Чиркова и Плюснина [6] для определения констант элементарных актов реакций амин—персульфат. Упомянутый метод применялся и в случае рассматриваемой реакции. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3  
Значения кинетических параметров реакции  
персульфат — N-β-метоксиэтилпиперидин  
при различных температурах

$t, ^\circ C$	25	30	35
$W_{ин} \cdot 10^5 \text{ M мин}^{-1}$	1,67	2,00	2,60
$k_{ин}, \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,19	0,28	0,37
$(R)_{ст.} \cdot 10^5 \text{ M}$	1,50	1,80	2,40*
$k_p \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	0,50	0,60	0,73
$k_{обр.} \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	7,30	7,50	8,00

\* Величина  $(R)_{ст.}$  соответствует литературным данным для других реакций окисления [7].

На основании данных таблицы 3 определена температурная зависимость каждой константы:

$$k_{ин} = 8,1 \cdot 10^5 \exp(-9000/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$k_p = 1,2 \cdot 10^9 \exp(-7400/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$k_{обр.} = 1,45 \cdot 10^7 \exp(-1800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ N-β- ՄԵԹՕԷՍԻԷԹԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆԻ  
ՕՔՍԻԴԱՑԻՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ  
ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԵԼԻԿՏԵՅԱՆ, Շ. Շ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և է. Ա. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ջրային լուծույթում N-β-մեթօքսիէթիլպիպերիդինի ներկայութեամբ պերսուլֆատի քայքայման կինետիկան օդի բացակայութեան և օդի բարրութի պայմաններում, 20—40°-ի ջերմաստիճանային տիրույ-

թում: Պարզված է, որ երկու դեպքումն էլ ռեակցիայի կարգը ըստ առանձին բաղադրամասերի հավասար է մեկի: Հաշված է ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան. ինկրտ միջավայրում այն հավասար է 11 կկալ/մոլ, իսկ օդի բարբոտումի դեպքում՝ 17,2 կկալ/մոլ:

Ինչպես թթվածնի, այնպես էլ ազատ ամինօքսիլ կայուն ռադիկալի ներկայությամբ ռեակցիայի դանդաղանալը ցույց է տալիս, որ ռեակցիան ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով: Հաշվը առնելով այս, Զիրկովի և Պլյուսնինի առաջարկած մեթոդով որոշված են տարրական ակտերի հաստատունները և նրանց կախումը ջերմաստիճանից:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 29, № 1, 35 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касалян, Уч. записки ЕрГУ, № 1, 44 (1968).
3. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
4. Р. П. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
5. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян ДАН АрмССР (в печати).
6. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, № 6, 777 (1966); А. Н. Плюснин, Автореферат канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1967.
7. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Корпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», Москва 1966, стр. 62.