

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ $\beta$ -ПИПЕРИДИЛЭТАНОЛА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. П. МЕЛИКСЕТАН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1970

Изучена кинетика реакции персульфата калия с  $\beta$ -пиперидилэтанолом в присутствии кислорода и при барботаже воздуха в интервале температур 20—40°.

Установлено, что в обоих случаях порядок по отдельным компонентам равен единице. Из экспериментальных данных вычислена эффективная энергия активации, которая в инертной среде равна 15000 кал/моль, а при барботаже воздуха 17200 кал/моль. Кислород и стабильный свободный радикал Розанцева ингибируют реакцию. Это указывает на радикально-цепной механизм реакции.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 3.

Гомолиз персульфата калия при комнатной температуре протекает очень медленно. Однако его можно ускорить действием подходящих восстановителей, в частности третичных аминов.

Нами ранее было установлено [1—3], что третичные аминоспирты состава  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ NCH_2CH_2OH \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ , где  $R = CH_3, C_2H_5, NOC_2H_4$ , вызывают ради-

кально-цепной распад персульфата в водных средах. С целью подбора других восстановителей было интересно изучить влияние  $\beta$ -пиперидилэтанол ( $\beta$ -ПЭ) на кинетику распада персульфата. Сходство этого амина с упомянутыми выше заключается в том, что это аминоспирт с третичной аминогруппой, но, в отличие от них, он содержит гетероцикл, что могло оказать влияние как на электронную плотность у азота амина, так и на пространственное поведение самого амина.

### Экспериментальная часть

Применялся перосульфат калия, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята.  $\beta$ -Пиперидилэтанол дважды перегонялся при остаточном давлении 14 мм рт. ст. в атмосфере гелия особой чистоты ( $t_{кип} = 86—86,5^\circ$ ) и получался хроматографически чистым. Реакционная среда — бидистиллированная вода. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . За скоростью реакции следили по убыли концентрации персульфата калия в пробах, йодометрически. При проведении опытов в инертной атмосфере применялся азот, содержащий

не больше 0,005% кислорода. На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции, проведенной на воздухе при 25° и при начальных концентрациях  $[P]_0 = 0,005$  моль/л = const., а  $[A]_0$  варьировалась от 0,0125 до 0,1 моль/л. Из рисунка следует, что вид кинетических кривых во многом зависит от начальных концентраций реагентов. При  $[A]_0 = 0,0125 - 0,025$  моль/л кинетические кривые имеют нормальный вид, однако, когда концентрация амина достигает  $> 0,05$  моль/л, реакция протекает с «самоускорением». Кривая *a* на рисунке 1 делится по своему ходу на четыре области: сравнительно медленная *oa*, самоускоряющаяся *ab*, ниспадающая *bc*, показывающая, что образуется и накапливается промежуточный окислитель, и вновь восходящая *cd*, что показывает распад этого промежуточного окислителя.

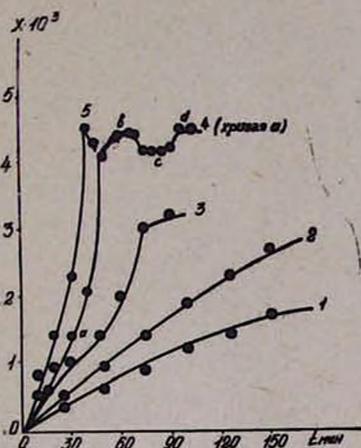


Рис. 1. Кинетические кривые в присутствии воздуха. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л = const,  $t = 25^\circ$ ;  $(A)_0 = 1 - 0,0125$ ; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,075; 5 — 0,1 моль/л.

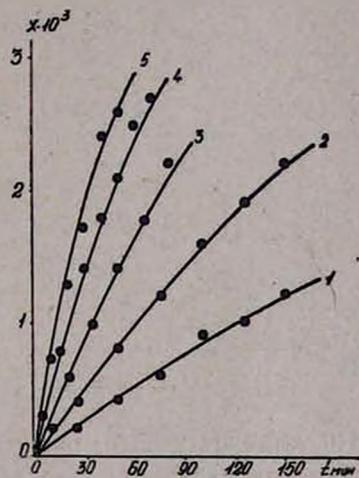


Рис. 2. Кинетические кривые при барботаже воздухом. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л = const,  $t = 25^\circ$ ;  $(A)_0 = 1 - 0,0125$ ; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,075; 5 — 0,1 моль/л.

Ввиду сложности кинетической картины реакции нами рассмотрены эти области в отдельности. Опыты показали, что сложность хода реакции обусловлена действием кислорода, растворенного в реакционной смеси. Чтобы обеспечить постоянный доступ кислорода в реакционную смесь, опыты проводились с барботажем воздуха.

Кинетические кривые, приведенные на рисунке 2, указывают на то, что при постоянном доступе воздуха распад персульфата в присутствии β-ПЭ протекает без «самоускорения». Из обработки данных, приведенных на рисунках 2 и 3, следует, что порядок реакции как по персульфату, так и по амину равен единице.

При проведении реакции с 3-кратным избытком персульфата было установлено, что с одним молем персульфата вступают в реакцию 2 моля β-ПЭ. Следовательно скорость реакции выражается уравнением:

$$W = k(P-x)(A-2x). \quad (2)$$

Температурная зависимость скорости реакции изучалась в интервале 20—40° при условии  $[P]_0 = 0,005$  моль/л и  $[A]_0 = 0,05$  моль/л. Зависимость функции  $\lg P/P-x$  от времени при  $(A)_0 \gg (P)_0$  для различных температур изображена на рисунке 3.



Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{P}{P-x}$  от времени при барботаже воздуха при разных температурах. Условия опытов:  $(P)_0 = 0,005$  моль/л и  $(A)_0 = 0,05$  моль/л.

По тангенсу угла наклона прямых определены константы скорости реакции при разных температурах. Экспериментально найденные значения констант скоростей приведены в таблице 1.

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40
$k \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	9,2	14,8	24,4	38,1	59,8

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

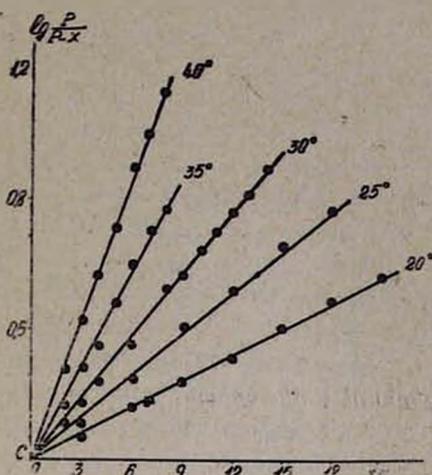
$$k = 6,0 \cdot 10^{11} \exp(-17200/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Реакция была изучена также в отсутствии кислорода. Опыты показывают, что в бескислородной среде реакция не только значительно ускоряется, но и в большом интервале изменения начальных концентраций реагентов нет «самоускорения».

Порядок реакции по персульфату и аммиаку не меняется как для реакции, проведенной с барботажом воздуха, так и для реакции, проведенной в бескислородной среде, причем при  $\sim 100\%$ -ном превращении не наблюдается отклонения от первого порядка по отдель-

ным компонентам. Отсюда можно заключить, что образование промежуточного окислителя происходит за счет поглощенного кислорода воздуха.

Рис. 4. Зависимость  $\lg \frac{P}{P-x}$  от времени в инертной среде при разных температурах. Условия опытов:  $P=0,002$  моль/л и  $(A)_0=0,025$  моль/л.



По кривым рисунка 4 определены константы скорости реакции в отсутствие кислорода, значения которых приведены в таблице 2.

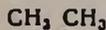
Таблица 2

$t, ^\circ\text{K}$	293	298	303	308	313
$k, \text{л/моль} \cdot \text{мин}$	2,5	3,96	6,0	8,9	13,3

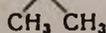
Эти данные также удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$$k = 3,86 \cdot 10^{11} \exp(-15000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Замедляющее действие кислорода указывает на то, что изученная нами реакция радикально-цепная. Для проверки этого заключения нами изучалось влияние стабильного свободного азотокислительного радикала Ро-завцева



как ингибитора радикально-цепных реакций.



Установлено, что в его присутствии на кинетических кривых получается некоторый период индукции, длительность которого зависит от количества добавляемого ингибитора. Этот факт подтверждает радикально-цепной механизм окисления  $\beta$ -пиперидилэтанола персульфатом. По своей кинетической картине реакция эта сходна с реакцией персульфат + триэтаноламин [3].

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ  
 Բ-ՊԻՊԵՐԻԴԻԼԷՔԱՆՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Բ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում կատարված հետազոտություններից պարզված էր, որ երրորդային ամինների ներկայությամբ կալիումի պերսուլֆատի տրոհումն ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով:

Ներկա աշխատանքում որպես երրորդային ամին վերցված է  $\beta$ -պիպերիդիլ-էթանոլը, որը մյուս ամիններին նման երրորդային ամինասպիրտ լինելով հանդերձ, պարունակում է հետերոցիկլ:

Ուսումնասիրություններից պարզված է, որ  $\beta$ թվածինը ոչ միայն դանդաղեցնում է ռեակցիան, այլև բարդացնում է նրա ընթացքը, միջանկյալ առաջացնում է օքսիդիչ: Օդ փչելով և  $\beta$ թվածնազուրկ պայմաններում կատարված հետազոտ փորձերը ցույց տվեցին, որ ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է միևնույն հավասարումով՝

$$W = k(P - x)(A - 2x)$$

Ջերմաստիճանից ռեակցիայի արագության հաստատունի կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումներով՝

օդի փչելու պայմաններում՝

$$k = 6,0 \cdot 10^{11} \exp(-17200/RT) \text{ և } \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

իններս միջավայրում՝

$$k = 4,86 \cdot 10^{11} \exp(-15000/RT) \text{ և } \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

$\beta$ թվածնի, ինչպես նաև Ռոզանցեի կայուն ազատ ազոտօքսիլ ռադիկալի դանդաղեցնող հատկությունը հաստատում է, որ պերսուլֆատով  $\beta$ -պիպերիդիլ-էթանոլի օքսիդացումը ռադիկալա-շղթայական պրոցես է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 225 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, Автореферат канд. дисс., Ереван, 1969.
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН Арм. ССР, 38, 35 (1964).