

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.466.22

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦИНА
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
 И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Э. А. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 1973

Изучена кинетика окисления глицината серебра персульфатом в бескислородной среде, в интервале температур 15—40°. Установлено, что реакция — радикально-цепная и суммарно второго порядка. Параллельно с цепным протекает также нецепное окисление аминокетата, приводя к тем же продуктам — формальдегиду и углекислому газу. Методом ингибирования илиноксильным стабильным радикалом определены константы элементарных актов инициирования, роста и обрыва цепи. Предложен вероятный механизм реакции.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В [1] установлено, что в присутствии ионов Ag^+ реакция $(NH_2CH_2COO^- + S_2O_8^{2-})$ протекает с измеримой скоростью; кинетически активной является группировка $NH_2\overset{|}{C}COO^-$.

В данной работе изучена кинетика реакции $S_2O_8^{2-} + NH_2CH_2COOAg$ в воде.

Результаты и их обсуждение

Применялись 5-кратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат и аминокислотная кислота марки «х. ч.». За скоростью реакции следили по уменьшению концентрации персульфата (йодометрически). Опыты проводились в атмосфере гелия особой чистоты при 30° и начальных концентрациях реагентов (моль/л): $[K_2S_2O_8]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ [глицин] $_0 = [KOH]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$. Только в бескислородной среде получались воспроизводимые данные. Кислород значительно замедляет реакцию, стирол и акрилонитрил в системе персульфат+хелат полимеризуются. Эти факты говорят о радикально-цепном характере изучаемой нами реакции, что подтверждается также полным ингибированием реакции стабильным свободным радикалом—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилом. Стехиометрия реакции—2P:I комплекс.

Из рис. 1 видно, что $W = \frac{dx}{dt} \sim [X][P]$, где X — текущая концентрация хелата, а P — персульфата. С учетом стехиометрии реакции

$$w = \frac{dx}{dt} = K_{эф} [X - x] [P - 2x].$$

Несмотря на то, что многие перекись-аминные системы являются источниками свободных радикалов, в литературе мало данных об элементарных актах этих реакций и их константах.

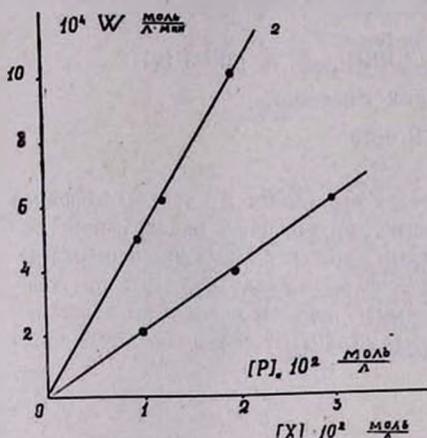


Рис. 1. Зависимость начальных скоростей реакции от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминокетата серебра; 2 — персульфата калия.

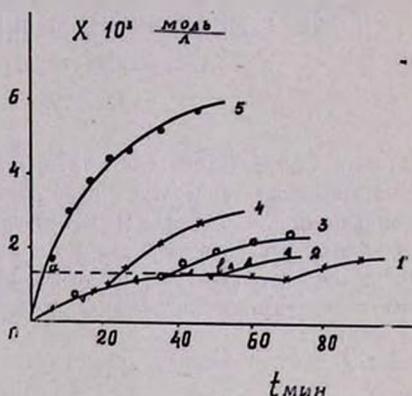


Рис. 2. Кинетические кривые расходования персульфата калия ($[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$, $[\text{глицин}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 30^\circ$) в присутствии ингибитора в концентрациях (моль/л): 1 — $[\text{RNO}\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$; 2 — $[\text{RNO}\cdot]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $[\text{RNO}\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $[\text{RNO}\cdot]_0 = 0,5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $[\text{RNO}\cdot]_0 = 0$.

В данном сообщении делается попытка по методу Плюснина и Чиркова [2] определить константы элементарных актов инициирования ($K_{ин}$), роста (K_p) и обрыва ($K_{обр}$) цепей этой реакции. Скорость инициирования определялась методом ингибирования по формуле

$$w_{ин} = f \frac{[\ln h]_0}{\tau},$$

где $f = 1$ для $\text{RNO}\cdot$; $[\ln h]_0$ — начальная концентрация ингибитора $[\text{RNO}\cdot]$; τ — индукционный период*.

Экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению $\frac{[\ln h]_0}{\tau} = \text{const}$ (рис. 2 и 3).

* Время, за которое реакция протекает со скоростью неингибированной реакции.

Из рис. 4 следует, что

$$w_{ин} = K_{ин} [\text{комплекс}]_0 [P]_0,$$

откуда

$$K_{ин} = \frac{w_{ин}}{[\text{комплекс}]_0 [P]_0}. \quad (1)$$

Температурная зависимость скорости иницирования изучалась в интервале 15—30°. Данные приведены в таблице.

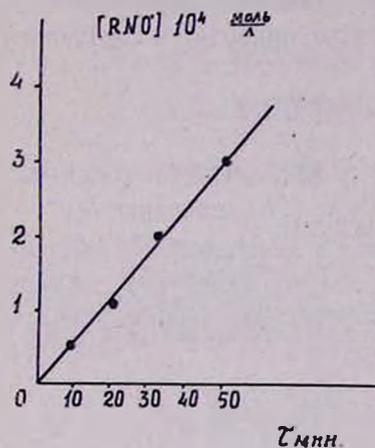


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора.

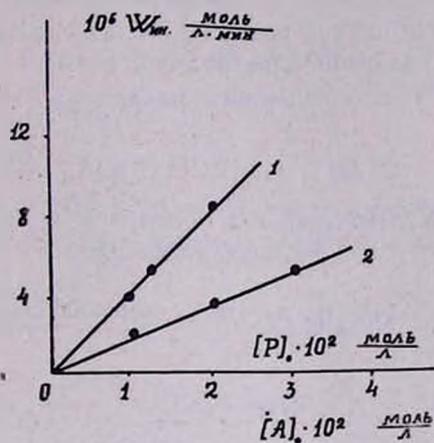


Рис. 4. Зависимость скорости иницирования от начальной концентрации: 1 — персульфата калия; 2 — глицина.

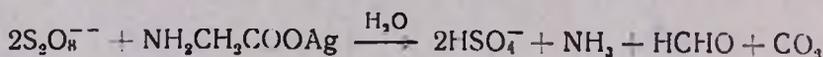
При 30° $\bar{\nu} = \frac{w_{реакции}}{w_{ин}} = 150$, где $\bar{\nu}$ — средняя длина цепи (учтена лишь доля цепной реакции).

Из уравнения (2) следует, что цепи иницируются в результате реакции иона $S_2O_8^{2-}$ с незаряженной молекулой комплекса. В таком случае нельзя было ожидать солевого эффекта. С этой целью нами изучено влияние K_2SO_4 на скорость иницирования упомянутой реакции. И действительно, при увеличении ионной силы ($3 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$, $12 \cdot 10^{-3}$) раствора константа скорости иницирования остается постоянной в полном согласии с теорией [3].

Из рис. 2 видно, что в присутствии RNO^{\cdot} на кинетических кривых появляются две области с разными скоростями реакции. Скорость реакции изменяется после полного расходования ингибитора. Первая область кривой, где в присутствии RNO^{\cdot} персульфат расходуется с измеримой скоростью, по нашему мнению, описывает нецепной, а вторая область — цепной ход реакции. Исходя из выказанного, интересно было выяснить механизм образования одного из продуктов реакции — формальдегида. Формальдегид количественно определялся полярографически.

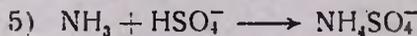
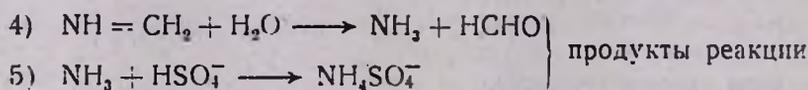
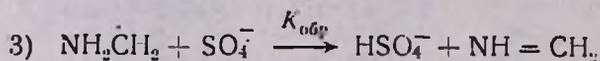
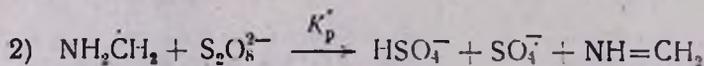
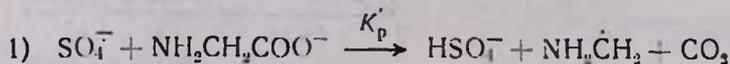
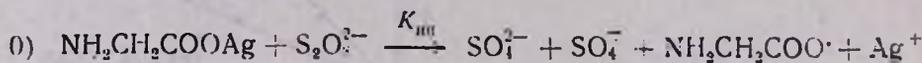
Опыты ставились в присутствии и в отсутствие ингибитора. Как видно из рис. 2, точкам «а» и «в» соответствует одинаковая глубина превращения персульфата. Пробы из реакционного раствора брались на 5-ой минуте реакции при $[RNO\cdot]_0 = 0$ и на 50-ой минуте при $[RNO\cdot]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и определялось количество образовавшегося формальдегида. Оказалось, что количество образовавшегося формальдегида не зависит от механизма окисления глицина, т. к. в точке «в» имеется только нецепной процесс, а в точке «а» представлены оба механизма, причем преобладает цепной. Ниже 30° упомянутая реакция протекает по цепному механизму. Это, по-видимому, обусловлено низким значением энергии активации цепной реакции. Экспериментальные данные приводят к следующей вероятной кинетической схеме:

для нецепного механизма



(Углекислый газ определен хроматографически);

для цепного механизма



} продукты реакции

Из приведенной схемы следует, что

$$K_{эф} = \sqrt{K'_p \cdot K_p} \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обр}}}$$

При обозначении $\sqrt{K'_p \cdot K_p} = K_p$ получаем

$$K_{эф} = K_p \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обр}}} \quad (2)$$

Для определения K_p метод Плюснина и Чиркова дает возможность вычислить стационарную концентрацию радикалов ($[R]_{ст.}$). Зная величину последней, можно рассчитать K'_p :

$$K'_p = \frac{w_p}{[R]_{ст.} [P]_0} \quad (3)$$

Этот метод применен к реакции $S_2O_8^{2-}$ с гетероциклическими аминокспиртами и аминоксифирами [4]. Из приведенной схемы следует, что

$$K_p^* [SO_4^-]_{ст.} \cdot [A]_0 = K_p [A^*]_{ст.} \cdot [P]_0 \quad \text{и} \quad K_p = \sqrt{K_p^* \cdot K_p}$$

При помощи наших и литературных данных можно оценить K_p^* и K_p . По литературным данным, при флеш-фотолизе персульфата стационарная концентрация радикалов $SO_4^- \cong 10^{-5}$ моль/л [5], а в случае спонтанного распада — $[SO_4^-] \cong 10^{-8}$ моль/л [6]. Можно полагать, что в присутствии аминов $[SO_4^-]_{ст.} \cong 10^{-6}$ моль/л. Отсюда,

$$K_p^* \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-2} \cong 10^3 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}, \quad K_p^* \cong 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

$$K_p = \sqrt{10^4 \cdot 10^3} \cong 3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

Таким образом, $K_p^* < K_p < K_p$.

По значениям $K_{ин}$ и K_p по (2) рассчитаны $K_{обр}$. Опыты ставились при 15—25°, поскольку в указанном интервале реакция протекает по цепному механизму.

Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

Кинетические параметры	T, °K		
	288	293	298
$W_{ин} \cdot 10^5 \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,15	0,22	0,3
$K_{ин} \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	4,0	5,8	8,0
$[R]_{ст.} \cdot 10^5 \text{ М}$	0,75	0,7	0,6
$K_p^* \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,0	1,6	2,7
$K_{обр} \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	5,3	8,2	11,6
$K_{эф} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,27	0,42	0,7

Порядок полученных значений стационарной концентрации свободных аминных радикалов соответствует значениям, приведенным для ряда жидкофазных реакций ($S_2O_8^{2-} + \text{амины}$) [4].

На основании данных таблицы определена температурная зависимость констант ($\text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$):

$$K_{ин} = 1,5 \cdot 10^9 \exp(-15500/RT)$$

$$K_p^* = 6,3 \cdot 10^{15} \exp(-17000/RT)$$

$$K_{обр} = 5,7 \cdot 10^{21} \exp(-6500/RT)$$

$$K_{эф} = 4 \cdot 10^{15} \exp(-21500/RT)$$

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏՈՎ ԳԼԻՑԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ
ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Է. Հ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պերաուլֆատով արծաթի գլիցինատի օքսիդացման կինետիկան թթվածնազուրկ պայմաններում 15—40° ջերմաստիճանային միջակայքում: Պարզված է, որ այդ ռեակցիան երկրորդ կարգի է և ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով: Բացահայտված է, որ արծաթի ամինոացետատի շղթայական մեխանիզմով օքսիդացմանը զուգընթաց տեղի ունի նաև ոչ շղթայական պրոցես: Երկու մեխանիզմներն էլ հանդեսում են միևնույն վերջանյութերի՝ մրջնալիզինի և ածխաթթու դազի:

Ինհիբիտորային մեթոդով որոշված է տարրական ակտերի՝ հարուղմալ, դարգացման և հատման արագության հաստատունները: Որոշված են վերջիններիս ջերմաստիճանային կախվածությունները:

KINETICS OF GLYCINE OXIDATION BY POTASSIUM
PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS AND RATE
CONSTANTS OF THE ELEMENTARY STEPS

J. H. CHSHMARITIAN, N. M. BEYLERIAN and E. H. MKRTCHIAN

The silver glycinate oxidation by potassium persulfate has been studied in oxygen-free medium, in an aqueous solution and in the temperature range of 15—40°C. It was established that the reaction has mainly a radical-chain character.

The non-radical path of the reaction is expressed fewly. The result of both mechanisms is the same: formation of formaldehyde and carbon dioxide.

The rate constants of elementary reactions of chain initiation, propagation and termination were determined using iminoxy! stable free radicals as scavenger.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 55, 103 (1972).
2. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. и эксп. химия, 2, № 6, 777 (1966), А. Н. Плюснин, Авт. канд. дисс. М., 1967.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс хим. кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 126.
4. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм ССР, 53, 32 (1971).
5. E. Heckel, A. Helgelein, G. Beck Berichte der Bunsen Gesel. phys. chem., 70, № 2, 149 (1966).
6. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 71, 4077 (1949).