

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Г. ХАЧАТРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

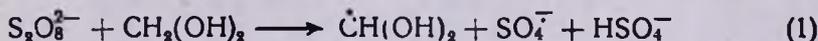
Поступило 15 IV 1974

Изучен механизм окисления альдегидов персульфатом калия в водных растворах. Методом ингибирования установлено, что иницирование цепей начинается гомолизом иона персульфата. Средняя длина цепи для реакции персульфат-ацетальдегид порядка 350 при 40°. Альдегиды являются промежуточными продуктами при окислении первичных спиртов персульфатом калия.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Согласно большинству литературных данных, альдегиды не окисляются персульфатом калия.

В работах [1—4] по окислению спиртов персульфатом карбоновые кислоты не обнаружены. Эдвардсом и сотр. [5,6] обнаружены лишь их следы. О возможности взаимодействия альдегидов и кетонов с персульфатом указано только в [7,8]. Кульбе и Сриваства [7] изучено окисление алифатических альдегидов персульфатом, катализируемое ионами Ag^+ на воздухе. Субараман и Сантапа [8] считают, что приведенный в [7] механизм недостаточно ясен. Они исследовали также окисление муравьиного и уксусного альдегидов персульфатом при температурах выше 50° и предложили радикально-цепной механизм, в котором в качестве первичного акта предполагается бимолекулярная реакция между ионом персульфата и молекулой альдегида



Согласно [6], бимолекулярный механизм первичного акта невероятен.

Таким образом, в литературе отсутствует ясность по вопросу окисления альдегидов персульфатом.

Цель настоящей работы—выяснение возможности окисления альдегидов персульфатом ниже 50° и установление его механизма.

Ранее [9, 10] было показано, что спирты окисляются персульфатом по радикально-цепному механизму с длинными кинетическими цепями уже при комнатных температурах. Было доказано, что цепь иницируется гомолизом иона персульфата, и спирт не принимает участия в этом акте. Установлено также самоингибирование при окислении первичных спиртов. Прямыми опытами было показано, что оно вызвано продуктами реакций—альдегидами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в атмосфере чистого гелия в отсутствие кислорода. Методика эксперимента описана в [9]. Одновременно определялись скорости расходования персульфата (йодометрически) и образования альдегида (полярографически). Для реакции персульфат-этанол установлено, что скорость накопления альдегида по ходу процесса все больше и больше отстает от скорости расходования персульфата (рис. 1,

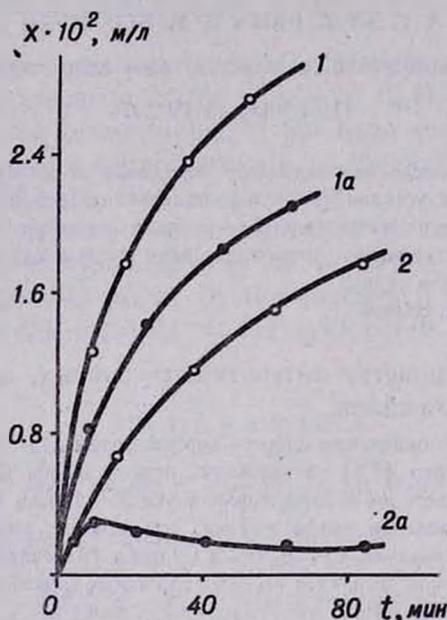


Рис. 1. Кинетические кривые: \circ — расходования персульфата и \bullet — накопления ацетальдегида в реакции $P + \text{этанол}$ при условиях: 1 — $[P] = 0,04$, $[\text{Э}] = 0,2$ м/л, 2 — $[P] = 0,02$ м/л, $[\text{Э}] = 0,02$ м/л, $t = 40^\circ\text{C}$.

кр. 1 и 1a). Оказалось, что разность в скоростях расходования персульфата и образования альдегида зависит от отношения начальных концентраций персульфата (P) и этанола (Э). Она увеличивается с увеличением $[P]_0/[ROH]_0$. При $[P]_0/[\text{Э}]_0 = 1$ кинетическая кривая образования ацетальдегида (рис. 1, кр. 2a) уже проходит через максимум. Эти факты дают основание полагать, что продукт реакции $P + \text{Э}$ — ацетальдегид, наряду с образованием также расходует, взаимодействуя с персульфатом. В действительности, в присутствии альдегида в водном растворе персульфат заметно разлагается уже при 40° (табл. 1).

Таблица 1

$[P]_0 = 0,04$ м/л. $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 0,04$ м/л. $t = 40^\circ$					
Время, мин	5	20	60	120	160
$x \cdot 10^2$, м/л	0,24	0,57	1,18	1,85	2,23

Кроме того, в продуктах реакции $P \rightarrow$ ацетальдегид хроматографически определена уксусная кислота.

При реакциях $P \rightarrow$ альдегид, как и в случае реакций персульфата со спиртами, начальная скорость реакции, начиная с некоторой концентрации альдегида, не зависит от последней. В случае ацетальдегида эта «предельная» концентрация равна 0,04 моль/л. Порядок по персульфату в этих условиях оказался равным 3/2. Если реакции $P \rightarrow$ первичные спирты протекают с самоторможением из-за образовавшихся альдегидов, то реакции $P \rightarrow$ альдегид должны протекать «нормально», т. к. продукты окисления альдегидов—карбоновые кислоты, не реагируют с персульфатом и не передают цепи. Это подтверждается тем, что карбоновые кислоты не оказывают влияния на скорость реакции персульфат+альдегид. Таким образом, кинетический закон

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{эфф} [P]_0^{3/2} \quad (2)$$

должен сохраняться до глубоких превращений исходных веществ в продукты. Действительно, анаморфоза кинетических данных табл. 1 в координатах $1/\sqrt{P_0-x}$ и t (рис. 2) свидетельствует об этом.

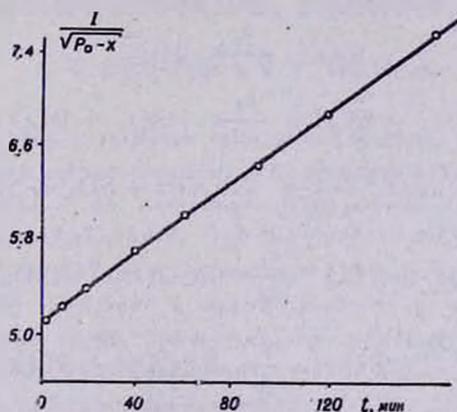


Рис. 2. Анаморфоза кинетических данных табл. 1 в координатах $1/\sqrt{P}-x$ и t (время).

Ингибирующее влияние кислорода и иминоксильного стабильного радикала (RNO) свидетельствует о том, что в присутствии альдегидов персульфат расходуется по радикально-цепному механизму.

С целью установления механизма первичного акта изучен механизм элементарного акта иницирования цепи методом ингибирования. Кинетические кривые реакции $P \rightarrow$ альдегид в присутствии ингибитора (RNO) имеют четко выраженные индукционные периоды. Сравнение значений констант иницирования реакций $P \rightarrow$ спирт и $P \rightarrow$ альдегид (А) (табл. 2) свидетельствует об идентичности механизмов иницирования цепи этих двух реакций.

Таблица 2

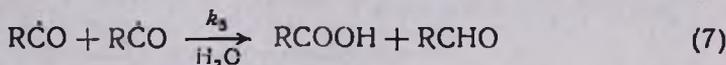
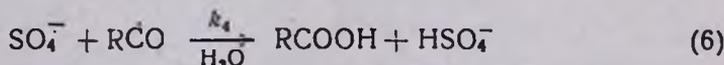
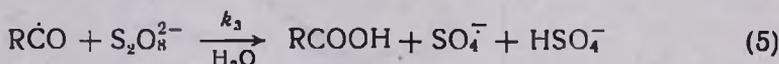
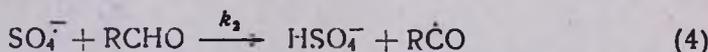
 $[P]_0 = 0,04 \text{ м/л. } [Э]_0 = [A]_0 = 0,2 \text{ м/л, } t = 40^\circ$

Реакция	$(Inh)^* \cdot 10^3, \text{ м/л}$	$\tau, \text{ мин}$	$W_{ин} \cdot 10^7, \text{ м/л} \cdot \text{мин}$	$k_{ин} \cdot 10^3, \text{ мин}$
P + этанол	2	16	12,5	3,1
	5	43	11,6	2,9
P + ацетальдегид	2	16	12,5	3,1
	3	24	12,5	3,1

* $[Inh]_0$ — начальная концентрация ингибитора, τ — индукционный период, $W_{ин}$ и $k_{ин}$ — скорость и константа скорости иницирования.

Следовательно, первичным актом реакции P+альдегид является гомолиз иона персульфата без участия в нем молекулы альдегида. Из данных скоростей роста и иницирования цепи рассчитана средняя длина кинетической цепи реакции P+ацетальдегид. Она оказалась равной ~ 350 при 40° . Эта величина в несколько раз меньше длины цепи реакции P+этанол.

Таким образом, для окисления альдегидов персульфатом калия в водных растворах можно предложить следующую кинетическую схему:



Основываясь на том, что кислород ингибирует эту реакцию, а мин-окисильные свободные радикалы избирательно атакуют свободную валентность у атома углерода [11], можно утверждать, что образуется именно радикал $R\dot{C}O$.

Из этой схемы для скорости расходования персульфата при «больших» концентрациях альдегида и $v \gg 1$ следует уравнение

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} [P]_0^{1/2} \quad (8)$$

при $W_7 \gg W_6$. Уравнение (8) идентично с (2), в котором

$$k_{3\phi\phi} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}}$$

Из вышесказанного можно прийти к следующим заключениям.

1. В отсутствие кислорода продуктами окисления первичных спиртов персульфатом являются альдегиды, которые при наличии в системе избытка персульфата окисляются до соответствующих карбоновых кислот. При наличии большего избытка спирта в реакционной среде альдегиды практически не окисляются. Авторами работ [1—6] не установлено окисление альдегидов потому, что ими взят десяти- и даже стократный избыток спирта.

2. Отсутствие данных о возможности окисления альдегидов персульфатом при низких температурах в указанных работах объясняется еще и тем, что реакционные растворы плохо очищены от растворенного кислорода.

3. Предположение Субарамана и Сантапа о бимолекулярном механизме первичного акта (1) реакции $P + \text{алдегид}$ неверно. Эта реакция начинается гомолизом иона персульфата даже при температурах значительно ниже 50° .

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՏԱՏՈՎ ԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Գրականության մեջ գոյություն ունի այն կարծիքը, թե ալդեհիդները չեն օքսիդանում կալիումի պերսուլֆատով: Մեր կողմից ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիաներն ընթանում են ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով արդեն սենյակային շերմաստիճաններում: Օդի թթվածինն ունի արգելակող ազդեցություն: Ինհիբիցման մեթոդով հաստատված է, որ շղթաները հարուցվում են պերսուլֆատ իոնի հոմոլիզով և ալդեհիդի մոլեկուլը մասնակցություն չունի դրանում: Շղթայի միջին երկարությունը պերսուլֆատ-քացախալդեհիդ ռեակցիայի համար 40°C -ում հավասար է ~ 350 : Ալդեհիդները հանդիսանում են առաջնային ալկոհոլների պերսուլֆատով օքսիդացման միջանկյալ արգասիքներ:

ON THE MECHANISM OF OXIDATION OF ALDEHYDES BY POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. G. KHACHATRIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation mechanism of aldehydes by potassium persulfate in aqueous solutions has been studied. At room temperature the reaction proceeds by chain-radical mechanism. It has been established that chains are initiated by homolysis of persulfate ion and the aldehyde molecule takes no part in it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1419 (1949).
2. *I. Kollhoff, E. Meehan, E. Carr, J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1439 (1953).
3. *B. Stehlik, F. Fiala, Chemicke zvesti*, 2, 97 (1966).
4. *F. Greenspan, H. Woodborn, J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6345 (1954).
5. *J. Edwards, A. Gallopo, J. Mc. Isaac, J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3891 (1966).
6. *J. Mc. Isaac, J. Edwards, J. Org. Chem.*, 34, 2565 (1969).
7. *K. Khulbe, S. Srivastava, Proc. Nat. Acad. Sci., India*, 20, 117 (1961).
8. *L. Subbaraman, M. Santapri, Z. phys. Chem.*, 48, 172 (1966).
9. *А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж.*, 23, 485 (1970).
10. *О. А. Чалтыкян, А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, Кип. и кат.*, 12, 1049 (1971).
11. *М. С. Хлопьянкина, А. Л. Буначенко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кип. и кат.*, 6, 349 (1965)