

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+547.466.22

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА И ЭМУЛЬГАТОРА НА
 КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦИНА
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ Ag^+

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 X 1974

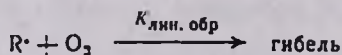
Изучена кинетика окисления глицина персульфатом калия в водных растворах на воздухе. Макрокинетика этой реакции как на воздухе, так и в бескислородной среде описывается одним и тем же уравнением

$$W = K_{эф} [P]_0 [Хелат]_0 \quad (1)$$

причем

$$K_{эф(He)} > K_{эф(возд.)}$$

Рассчитано значение константы элементарного акта



где $R \cdot$ — радикал аминокислоты, $K_{лин. обр.}$ — величина порядка $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

Показано, что мицеллы алкилсульфоната натрия не влияют на уравнение скорости упомянутой реакции, однако их наличие оказывает значительное влияние на эффективную энергию активации и предэкспонент.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Представляло интерес изучить влияние кислорода воздуха и анионоактивного эмульгатора на скорость окисления глицина персульфатом калия в присутствии Ag^+ .

Изучение влияния кислорода воздуха на кинетику процесса

Ранее нами была изучена кинетика этой реакции в водных растворах в инертной среде в присутствии и в отсутствие стабильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила и показано, что реакция эта радикально-цепная [1].

В данном сообщении излагаются кинетические данные, позволяющие рассчитать $K_{эф(возд.)}$ и $K_{лин. обр.}$ ($K_{лин. обр.}$ — константа линейного обрыва цепи на молекулу кислорода).

Экспериментальные данные (рис.) показали, что скорость реакции на воздухе выражается уравнением (1).

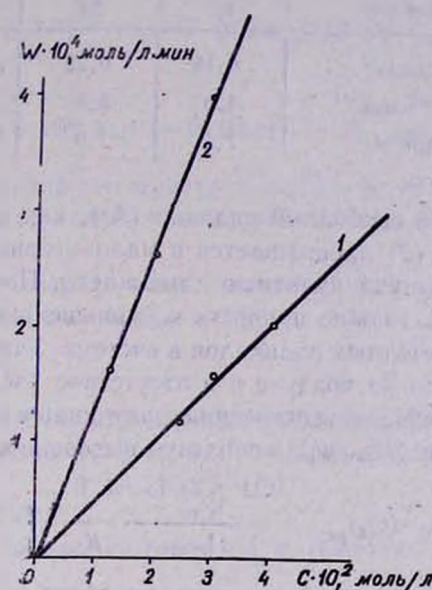


Рис. Зависимость начальных скоростей реакции от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминокислоты серебра, 2 — персульфата калия.

В табл. 1 приведены значения $K_{эф}$ (возд.) при различных температурах.

Таблица 1

Значения эффективной константы окисления глицина персульфатом калия на воздухе* и в атмосфере гелия

С р е д а		$t, ^\circ\text{C}$			
		25	30	35	40
$K_{эф}, \text{M}^{-1} \text{мин}^{-1}$	на воздухе	0,09	0,42	0,8	1,6
	в атмосфере гелия	0,7	1,6	3,7	4,8

* На воздухе воспроизводимые данные получаются при постоянной продувке кислорода в реакционную смесь.

В табл. 2 приведены значения скорости акта инициирования ($W_{ин}$), константы скорости инициирования ($K_{ин}$) и стационарной концентрации аминокислотных радикалов ($[A^\cdot]_{ст.}$) при 15, 20 и 25°C.

Из табл. 1 видно, что в присутствии кислорода уменьшается скорость распада персульфата, но реакция не ингибируется. Это, очевидно, обусловлено появлением нового акта обрыва цепи.

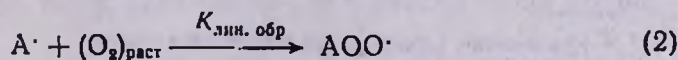


Таблица 2

Кинетические параметры	t, °C		
	15	20	25
$W_{\text{ин}} \cdot 10 \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,15	0,22	0,3
$K_{\text{ин}} \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	4,0	5,8	8,0
$[A^\cdot]_{\text{ст}}(\text{He}) \cdot 10^6 \text{ М}$	7,5	7,0	6,0

Аминоацетатный свободный радикал ($A^\cdot$), как и $\text{SO}_4^{\cdot-}$, являющийся носителем цепи, по (2) превращается в малоактивный $\text{AO}_2^\cdot$, что приводит к значительному укорачиванию длины цепи. Последнее обстоятельство в свою очередь должно привести к уменьшению стационарной концентрации аминоацетатных радикалов в системе. Учитывая, что скорость распада персульфата на воздухе и в отсутствие кислорода выражается одним и тем же уравнением, на основе полученных нами данных можно определить величину $K_{\text{лин. обр.}}$, используя выведенное в [2] уравнение

$$K_{\text{лин. обр.}} \cdot (\text{O}_2)_{\text{раст}} = \frac{W_{\text{ин}}}{[A^\cdot]_{\text{ст}}(\text{He})} \cdot \frac{K_{\text{эф}}(\text{He})}{K_{\text{эф}}(\text{возд}) - K_{\text{ин}}} \quad (3)$$

где $K_{\text{эф}}(\text{возд.})$ — эффективная константа скорости на воздухе, $K_{\text{эф}}(\text{He})$ — эффективная константа скорости в бескислородной среде. $W_{\text{ин}}$ и $K_{\text{ин}}$ нами определены методом ингибирования, а $[A^\cdot]_{\text{ст}}$ — по методу Чиркова и Плюснина [1]. Согласно расчетам, $K_{\text{лин. обр.}} \cdot (\text{O}_2) = 4,2 \text{ мин}^{-1}$. Поскольку концентрация кислорода, растворенного из воздуха в воде $\sim 10^{-4} \text{ моль/л}$ [3], то для константы скорости акта ($A^\cdot + \text{O}_2$) при 25° получим $\sim 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Если учесть, что $K_{(\text{R}^\cdot + \text{O}_2)} = 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ (где $\text{R}^\cdot$ — алкильный радикал) [4], то ясно, что аминокислотные радикалы менее активны, чем алкильные.

Изучение влияния эмульгатора на процесс

Было показано [5], что мицеллы эмульгатора (Е-30) оказывают большое влияние на механизм генерации свободных радикалов при реакции персульфат— $\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Интересно было исследовать влияние мицелл Е-30 на реакцию $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$.

Было установлено [1], что реакция окисления глицина в отсутствие мицелл радикально-цепная и ее скорость выражается уравнением (1).

Во всех опытах растворы содержали 1% эмульгатора (концентрация больше ККМ)*. Экспериментальные данные показали, что мицеллы Е-30 не влияют на уравнение скорости этой реакции.

* Критическая концентрация мицеллообразования.

Температурная зависимость скорости реакции определялась в интервале 25—40°. Оказалось, что в присутствии мицелл эмульгатора

$$K_1 = 3,3 \cdot 10^{20} \exp(-28000/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

а в их отсутствие

$$K_2 = 4 \cdot 10^{23} \exp(-21500/RT) \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$$

В данном интервале температур $K_1 < K_2$, причем замедляющее действие мицелл, очевидно, обусловлено увеличением эффективной энергии активации.

Полученные предварительные данные не позволяют количественно объяснить влияние мицелл на $E_{\text{эф}}$ и $K_{\text{эф}}$.

ԹԹՎԱՄՆԻ ԵՎ ԷՄՈՒԼԿԱՏՈՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԳԼԻՑԻՆԻ ՕԲՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատով ամինաթթվախաթթվի օքսիդացման կինետիկան օդում 25—40° ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի կարգն ըստ առանձին կոմպոնենտների հավասար է մեկի: Հայտնի բանաձևի միջոցով հաշվված է թրթվածնով շղթայի հատման արագության հաստատունը, որը $\sim 10^5$ մ.⁻¹/վրկ կարգի մեծությունն է:

Ուսումնասիրված է նատրիումի մերզուլատի ջրային լուծույթում պերսուլֆատով գլիցինի օքսիդացման կինետիկան ջերմաստիճանի միևնույն միջակայքում: Հաստատված է, որ էմուլգատորի ներկայությամբ չի փոխվում ռեակցիայի արագության օրենքը, բայց մեծանում է ռեակցիայի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 6,5 կկալ/մոլ-ով, իսկ նախացուցչային բազմապատկիչը՝ ~ 5 կարգով:

THE INFLUENCE OF OXYGENE AND EMULSIFIER ON THE KINETICS OF GLYCINE OXIDATION BY PERSULFATE ION IN THE PRESENCE OF Ag⁺

J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the glycine oxydation reaction by potassium persulfate obeys the same kinetic law both in the presence and absence of oxygen. The over all rate is not affected by sodium alkylsulfate. The latter changes only the energy and entropy of activation of the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Э. А. Мкртчян, Арм. хим. ж., 27, 819 (1974).
2. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., ЕГУ, Ереван, 1973.
3. К. Л. Ненецеску, Общая химия, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 153.
4. Н. М. Эмануэль, Вестн. АН СССР, 1964, № 5, 65.
5. Н. М. Бейлерян, Д. Д. Григорян, Высокомол. соедин., 18Б, 540 (1974).