

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185.1+661.312

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ  
 НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА  
 С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. П. АШТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1977

Изучена кинетика реакции дифениламина (А) с персульфатом калия (Р) в водно-этанольных растворах анионактивного эмульгатора—пентадецилсульфоната натрия (Е-30).

Показано, что в присутствии мицелл Е-30 уменьшается скорость и изменяется стехиометрия реакции. Предполагается, что эти изменения обусловлены различным сродством к слою эмульгатора—окислителя—Р и восстановителя А или I продукта его окисления—тетрафенилгидразина (ТФГ), что приводит к делокализации одного из реагентов в зоне реакции.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

В настоящее время много работ посвящается изучению влияния мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на кинетику различных реакций. Это обусловлено тем, что в мицеллярных системах создаются возможности для регулирования скоростей и направлений химических реакций, а также для изучения их механизма [1, 2]. Изучение закономерностей мицеллярного катализа важно и потому, что некоторые стороны этого явления обнаруживают сходные черты с механизмом действия ферментов [3, 4].

Установление механизма влияния мицелл на реакцию, очевидно, даст возможность определить характер взаимодействия мицелл с реагентами, в частности установить место их локализации.

Ранее было показано [5—8], что в водно-этанольных растворах скорости расхода Р и накопления окрашенного продукта реакции—тетрафенилбензидин виолета (В), выражаются уравнениями второго порядка. При этом на 1 моль Р расходуется 1/2 моля А и образуется 1/4 моля В. Был предложен также механизм образования В через стадию образования ТФГ. В данной работе изучено влияние мицелл Е-30 на указанную реакцию.

Реакцию между дифениламино́м (маслорастворимый) и персульфатом калия (водорастворимый) проводили при  $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$  в водно-

этанольных растворах анионноактивного эмульгатора Е-30 (алкилсульфоната натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ). За скоростью реакции следили по расходу Р, определяемого йодометрически, и по образованию окрашенного продукта реакции В, определяемого колориметрически при  $\lambda$  453  $\mu m$  на приборе ФЭКН-57.

Из рис. 1 видно, что суммарная скорость расхода Р в водно-этанольных растворах А в присутствии Е-30 уменьшается.

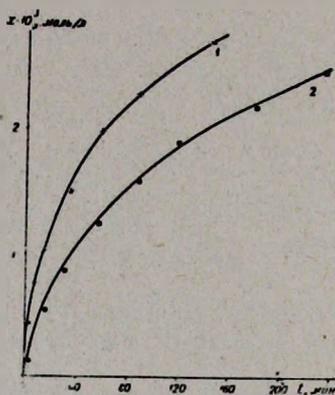


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата ( $[A]=[P]=0,005$  М/л) в отсутствие (кр. 1) и в присутствии ПАВ (кр. 2, ПАВ=1,65%).

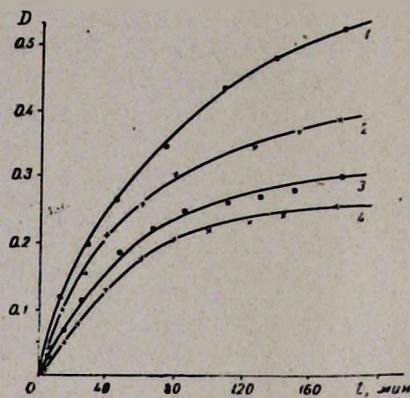


Рис. 2. Кинетические кривые накопления окрашенного продукта реакции  $A+P$  ( $[A]=[P]=0,005$  М/л) в присутствии различных концентраций ПАВ (%): 1 —  $[E-30]=0$ , 2 —  $[E-30]=1,65$ , 3 —  $[E-30]=3$ , 4 —  $[E-30]=5$ .

На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления продукта реакции в присутствии различных концентраций Е-30. Как видим, с увеличением концентрации Е-30 скорость процесса уменьшается.

Концентрационная зависимость реакции  $A+P$  в водно-этанольных растворах поверхностно-активного вещества А и Р изучалась при изменении  $[A]_0$  и  $[P]_0$  от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $15 \cdot 10^{-3}$  М/л при  $[PAV]=1,65\% = \text{const}$ . Исходя из значений нулевых скоростей реакции было установлено, что порядок реакции и по А, и по Р первый (рис. 3).

Изучено влияние температуры (от 15 до 45°) на скорость расхода Р и образование В. Полученные кинетические кривые спрямляются в координатах реакции II порядка при стехиометрическом коэффициенте  $1A:1P$ .

Рассчитаны значения эффективных констант скоростей реакции при различных температурах, удовлетворяющие уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации реакции  $A+P$  в водно-этанольных мицеллярных растворах Е-30, как и в безмицеллярных, равна 12,5 ккал/моль.

Изучено также влияние добавок щелочи и кислоты на скорость расхода Р в присутствии ПАВ.

Как видно из рис. 4, добавки КОН увеличивают скорость расхода Р в водно-этанольных растворах А, содержащих и не содержащих мицеллы ПАВ. Однако в мицеллярных растворах увеличение скорости Р меньше. Добавки  $H_2SO_4$  при концентрации 0,1 М/л в мицеллярных системах несколько замедляют, а в безмицеллярных не влияют на скорость расхода Р. Ускоряющее действие добавок щелочи на реакцию А+Р можно объяснить [9] увеличением скорости лимитирующей стадии—депротонизации образующегося катион-радикала  $A^+$ . Отсутствие влияния кислоты объясняется тем, что дифениламин как слабое основание ( $pK_B = 13,15$ ) не способен к солеобразованию, в результате чего концентрация свободного амина остается неизменной. Некоторое уменьшение скорости расхода Р в мицеллярных растворах Е-30 в присутствии как добавок щелочи, так и добавок кислоты (по сравнению с безмицеллярными системами), очевидно, обусловлено тем, что и щелочи, и кислоты действуют как электролиты, изменяя структуру мицелл.

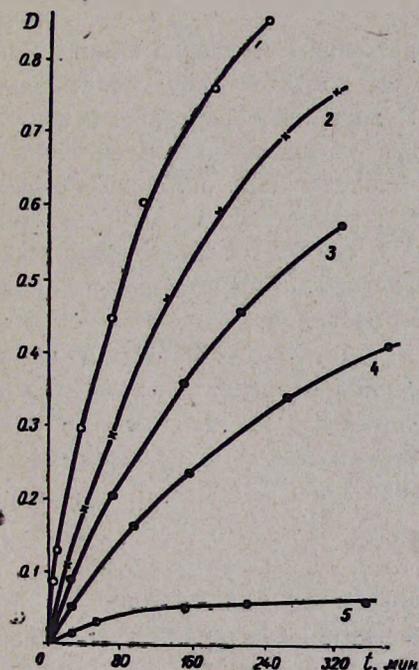


Рис. 3. Зависимость кинетики реакции от  $[A]_0$ ,  $[P]=0,05$  М/л,  $[ПАВ]=1,65\%$ . Концентрация А (М/л): 1—0,015, 2—0,010, 3—0,0075, 4—0,005, 5—0,001.

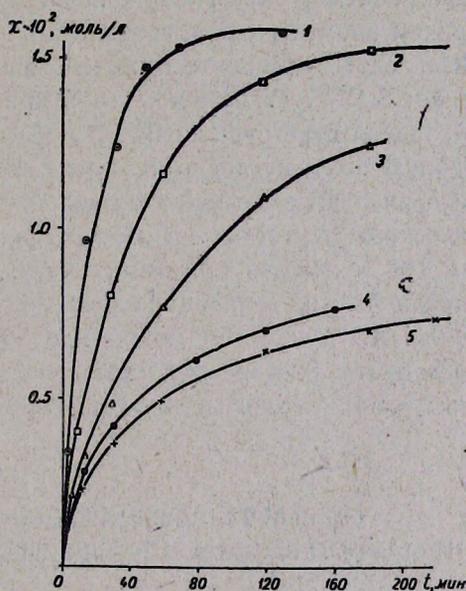


Рис. 4. Влияние pH реакционной среды на кинетику расхода персульфата  $[A]=[P]=0,005$  М/л. 1— $[KOH]=0,28$  М/л,  $[ПАВ]=0$ , 2— $[KOH]=0,28$  М/л,  $[ПАВ]=1,65\%$ ; 3— $[KOH]=0,07$  М/л,  $[ПАВ]=1,65\%$ ; 4— $[KOH]=[H_2SO_4]=[ПАВ]=0$ , 5— $[H_2SO_4]=0,1$  М/л,  $[ПАВ]=1,65\%$ .

Замедляющее реакцию  $A+P$  действие дифильных мицелл Е-30, очевидно, можно объяснить различным местом локализации реагентов, сильно отличающихся своей полярностью. Персульфат-ион как электролит будет распределяться между слоем Штерна и водно-этанольной фазой. Маслорастворимый А, очевидно, будет локализован преимущественно в гидрофобном участке мицелл ПАВ. Уменьшение скорости реакции  $A+P$  может быть обусловлено также локализацией в гидрофобном участке мицелл, куда доступ Р маловероятен, не только А, но и ТФГ.

В пользу предположения о различных зонах локализации Р и А (или ТФГ) говорит также изменение стехиометрического коэффициента реакции: в безмицеллярных системах на 1 моль А расходуется 2 моля Р, а в присутствии мицелл на 1А расходуется 1Р. Конечный продукт реакции—В, может быть образован при стехиометрическом коэффициенте  $1P:1/2A:1/4B$ . Уменьшение израсходованного количества Р, приходящегося на 1 моль А, еще раз указывает на то, что часть А (или ТФГ) не реагирует с Р за счет уменьшения концентрации восстановителя в зоне реакции.

Этот факт интересен по двум соображениям. Согласно нашим ранним работам, окисление А персульфатом протекает последовательно, причем промежуточное соединение ТФГ сначала подвергается бензидиновой перегруппировке и образовавшийся бензидин окисляется вторым ионом  $S_2O_8^{--}$ . Возможно, что в присутствии мицелл замедляется бензидиновая перегруппировка. Но возможен также переход ТФГ в гидрофобную зону, не доступную иону  $S_2O_8^{--}$ . В обоих случаях надо ожидать уменьшение суммарной скорости расхода персульфата из-за практического отсутствия взаимодействия Р+бензидин.

На основании стехиометрических и кинетических данных (эффективная энергия активации изучаемой реакции не зависит от наличия мицелл ПАВ в системе) можно предположить, что зоной преимущественного протекания реакции окисления дифениламина персульфатом является гомогенная водно-этанольная зона.

### ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ—ՎԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Ա. Պ. ԱՇՏՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (P) և դիֆենիլամինի (A) ռեակցիայի կինետիկան նատրիումի պենտադեցիլատսուլֆոնատի (ՄԱՆ) միջավայր լուծույթում 35°C:*

*Ցույց է տրված, որ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի աճի հետ ռեակցիայի արագությունը, որն արտահայտվում է  $W = k(A - x)(P - x)$  հավասարումով, փոքրանում է: Վերջինս բացատրվում է ռեազենտների լոկալիզացիայով դիֆիլ միցելի տարբեր մասերում:*

Ռեակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան հավասար է 12,5 կկալ/-մոլ:

Թթուների և հիմքերի ալելիցուկները ՄԱՆ-ի ներկայությամբ նվազեցնում են ռեակցիայի արագությունը:

Ենթադրվում է, որ ռեակցիան հիմնականում ընթանում է շրա-էթանոլային հոմոգեն ֆազում և մասամբ Շտեռնի շերտում:

## THE INFLUENCE OF SODIUM PENTADECYLSULPHONATE ON THE REACTION KINETICS BETWEEN DIPHENYLAMINE AND POTASSIUM PERSULPHATE

M. G. GUEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN and A. P. ASHTIAN

The reaction between potassium persulphate and diphenylamine has been studied in the presence of sodium pentadecylsulphonate micelles. A decrease in the reaction rate in the presence of the latter has been observed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Accts Chem. Res.*, **2**, 329 (1969).
2. E. Y. Fendler, J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **8**, 271 (1970).
3. H. Morawetz, *Adv. Cat.*, **20**, 341 (1969).
4. K. Martinek, A. K. Jatsimirsky, A. P. Osipov, J. V. Berestn, *Tetrah.*, **29**, 963 (1973).
5. M. G. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 978 (1970).
6. M. G. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Сукиасян, *Арм. хим. ж.*, **23**, 669 (1970).
7. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, *ДАН Арм. ССР*, **48**, 49 (1969).
8. M. G. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Казарян, *Арм. хим. ж.*, **24**, 18 (1971).
9. M. G. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, *Уч. зап. ЕГУ*, **3**, 129 (1969).