

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ АМИНОСПИРТОВ НА  
 КИНЕТИКУ ИХ РЕАКЦИИ С ПЕРСУЛЬФАТОМ  
 КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Т. ГУКАСЯН, Р. П. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1978

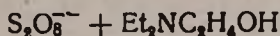
Установлено, что скорость окисления  $Me_2N(CH_2)_n-OH$  персульфатом ( $n=2, 3$  и 5) описывается уравнением

$$W = k_{эфф} [P-x]^2 [A-2x], \quad E_{эфф} = 9,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль.}$$

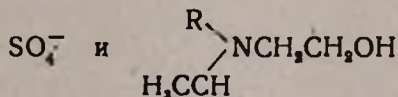
Предэкспонент увеличивается с уменьшением  $n$ . Изучением влияния  $O_2$ , винилацетата и  $RNO\cdot$  доказано, что реакции эти радикально-цепные.

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

В работе [1] было показано, что кислород и винилацетат замедляют, а иминоксильный свободный радикал ингибирует реакцию



Было сделано заключение, что окисление диэтиламиноэтанола персульфатом в водных растворах носит радикально-цепной характер, причем носителями цепи являются радикалы



С целью изучения влияния строения аминоспирта на его реакционную способность в [2] нами была определена скорость расходования персульфата на воздухе под воздействием аминоспиртов общей формулы  $(CH_3)_2N(CH_2)_n-OH$ ,  $n = 2, 3$  и 5.

Оказалось, что величина  $n$  не влияет на  $E_{эфф}$ .

В данном сообщении изложены кинетические результаты, полученные при изучении реакции персульфата калия с  $(CH_3)_2N(CH_2)_n-OH$  в водных растворах в отсутствие кислорода. Методика эксперимента описана в [3].

Экспериментальная часть

Опыты проводились в интервале 20—35°, с варьированием концентрации реагентов от  $10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Из концентрационной зависимости скорости расходования персульфата следует, что независимо от значения  $n$

$$W = k_{эфф} [P - x]^2 [A - 2x]$$

В таблице приведены значения предэкспонента и  $E_{эфф}$

$n$	2	3	5
$A \cdot 10^{-10}$ , л/моль·мин	4,2	2,5	1,0
$E_{эфф}$ , ккал/моль	9,5 ± 0,5		

Из данных таблицы следует, что в атмосфере азота  $E_{эфф}$  не зависит от изменения количества звеньев  $CH_2$ . Это явление наблюдалось и при проведении реакции на воздухе [4]. Из рис. 1 следует, что кислород и винилацетат (ВА) замедляют окисление диметиламиноспиртов персульфатом в водных растворах, причем с увеличением концентрации кислорода и ВА замедление усиливается. На рис. 2 приведены кинетические кривые по расходованию персульфата в присутствии различных количеств иминоксильного стабильного свободного радикала ( $RNO\cdot$ ).

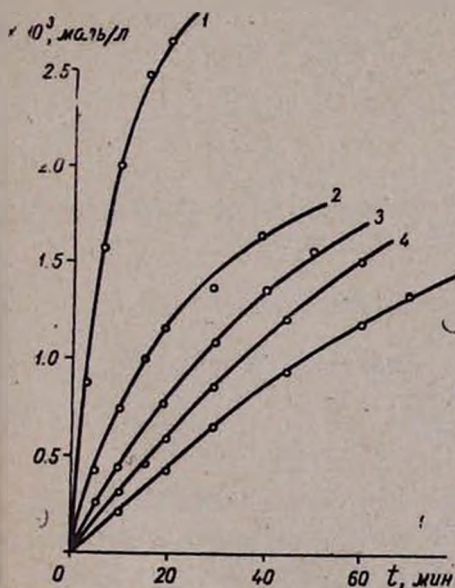


Рис. 1. Влияние кислорода, винилацетата на скорость реакции персульфат—диметиламинопентанол.  $[A]_0 = 0,01$ ,  $[P]_0 = 0,005$  моль/л,  $t = 20^\circ$ . 1 — в азоте,  $VA = 0$ , 2 — в азоте,  $VA = 0,1$  мл, 3 — в азоте,  $VA = 0,15$  мл, 4 — в воздухе,  $VA = 0$ , 5 — в чистом кислороде,  $VA = 0$ .

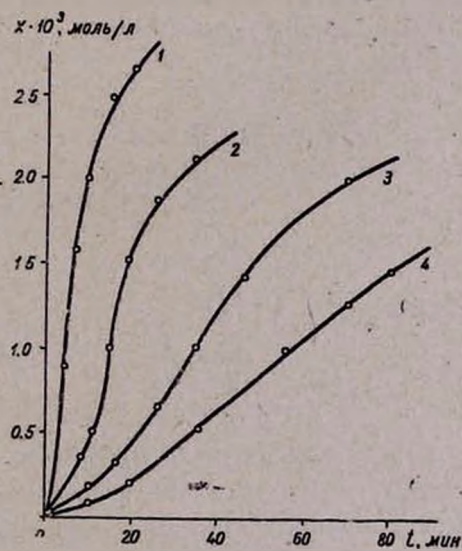


Рис. 2. Влияние  $RNO\cdot$  на скорость реакции персульфат—диметиламинопентанол.  $[A]_0 = 0,01$ ,  $[P]_0 = 0,005$  моль/л,  $t = 20^\circ$ . 1 —  $[RNO\cdot]_0 = 0$ , 2 —  $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $[RNO\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ , 4 —  $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

Сравнение кинетических кривых рис. 1 и 2 показывает, что  $RNO\cdot$  в какой-то степени ингибирует процесс. Известно, что  $RNO\cdot$  реагирует

только с аминным радикалом [5], следовательно, в акте развития цепей принимают участие аминные радикалы.

На основании данных, полученных в присутствии  $O_2$ ,  $VA$  и  $RNO$  можно утверждать, что реакции  $S_2O_8^{2-} + Me_2N(CH_2)_n-OH$  радикально-цепные.

ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՄՈՒԵԿՈՒԼՆԵՐԻ  
ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ք. Տ. ՂՈՒՎԱՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՄԵԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ թթվածինը, ազոտօքսիլ կայուն ռադիկալը և վինիլացետատը դանդաղեցնում են պերսուլֆատի քայքայման արագությունը: Ռադիկալի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգահեռ մեծանում է ինդուկցիոն ժամանակահատվածը: Ռեակցիայի արագությունը բավարարում է հետևյալ կինետիկական հավասարմանը՝

$$W = k [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x] \quad E_{ef} = 9,5 \pm 0,5 \text{ կկալ/մոլ.}$$

Պրոցեսը ընթանում է ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով: Հաստատվել է նաև, որ ամինոսպիրտի մոլեկուլի մեջ  $\alpha$ -ի մեծացումով նախաէքսպոնենտ ցուցիչը փոքրանում է:

THE INFLUENCE OF STRUCTURE OF AMINOALCOHOL  
MOLECULES ON THE KINETICS OF POTASSIUM PERSULPHATE  
REACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS

T. T. GHOOKASSIAN, R. P. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the oxydation rate of  $Me_2N(CH_2)_n-OH$  ( $n = 2, 3, 5$ ) is expressed by the equation.

$$W = k (P_0 - x)^2 (A_0 - 2x), \quad E_{ef} = 9,5 \pm 0,5 \text{ kkal/mol.}$$

It was observed that the preexponential index decreased with the increase in  $n$  in the molecule of the aminoalcohol. These reactions were proved to proceed through a radical-chain mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, Р. М. Акоюян, О. А. Чалтыкян Арм. хим. ж., 21, 225 (1966).
2. Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 29 (1967).
3. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, Т. Т. Гукасян, Изв. АН Арм. ССР, 27, 7 (1964).
4. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).
- Б. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, ТЭХ, 2, 777 (1966).