

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.554+661.185+661.312

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛАМИНА
 ПЕРСУЛЬФАТОМ

М. Г. ГЕВОРКЯН, С. Ж. ИСРАЕЛЯН, В. С. КИШОЯН и Н. М. БЕПЛЯРН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1979

Изучено влияние ионогенного (пентадецилсульфоната натрия) и неионогенного (ОС-20) ПАВ на кинетику и механизм реакции бензиламина с персульфатом. Показано, что в присутствии мицелл обоих ПАВ скорость расхода и персульфата, и бензиламина в реакционных средах уменьшается. При $[E] = 2\%$ скорость окисления бензиламина персульфатом выражается уравнением

$$V = k(A - 2,5x)(P - x)^{1/2}$$

При введении добавки кислот расход персульфата в реакционной среде прекращается.

Замедляющее действие мицелл на реакцию бензиламина с персульфатом объяснено локализацией I продукта окисления бензиламина — амида бензойной кислоты — в гидрофобном ядре мицелл, куда доступ персульфата маловероятен. В результате этого реакция останавливается на стадии образования промежуточного вещества без его дальнейшего окисления в амид о-оксibenзойной кислоты, являющегося конечным продуктом изучаемой реакции в гомогенных средах.

Рис 4, табл. 1, библи. ссылок 8.

Бензиламин (БА) в зависимости от природы окислителя и растворителя окисляется по различным механизмам. Взаимодействие с персульфатом (Р) в водных растворах протекает по радикально-цепному механизму [1], без участия БА в акте инициирования. Кислоты замедляют, а при достаточной концентрации прекращают расход Р во времени. В органических же средах БА окисляется перекисью бензоила в основном по нерадикальному механизму [2], причем кислоты с $pK \approx 5$ увеличивают скорость реакции. Сопоставление данных по окислению БА различными перекисями наводит на мысль о наличии в молекуле БА двух реакционноспособных центров. С другой стороны известно, что ПАВ, солюбилизируя и ориентируя определенным образом реагенты, могут повлиять на реакционную способность [3]. В свете этих представлений нами изучено влияние ПАВ на кинетику окисления БА персульфатом.

Методики очистки реагентов приведены в [1]. Определение скорости окисления БА персульфатом в аэробных и анаэробных условиях показало, что кислород ингибирует процесс, поэтому дальнейшие опыты проведены в анаэробных условиях.

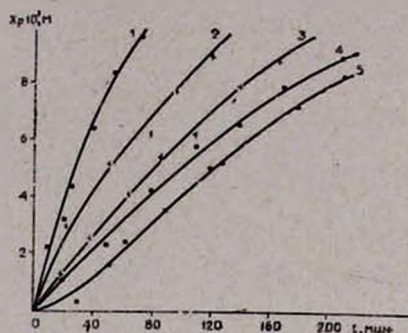


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата в растворах бензиламина в присутствии пентадецилсульфоната натрия (E). $[BA]=0,075$, $[P]=0,05$ моль/л. $[E]$: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 7%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода P в водных растворах БА в присутствии различных добавок пентадецилсульфоната натрия (E). Как видно из приведенных данных, скорость расхода P уменьшается с увеличением в реакционной среде концентрации E, а при $[E] \geq 7\%$ на кинетической кривой появляется индукционный период.

В таблице приведены кинетические данные по расходу БА в реакционной среде, содержащей различные добавки E.

Таблица

$[BA]=0,075$ моль/л, $[P]=0,05$ моль/л, $t=35^\circ$

Время, мин	Количество прореагировавшего БА, $X_A \cdot 10$ моль/л				
	$[E]=0$	$[E]=2\%$	$[E]=3\%$	$[E]=5\%$	$[E]=7\%$
10	0,12	0,07	0,065	0,04	0,03
20	0,17	0,10	0,09	0,08	0,06
40	0,25	0,16	0,14	0,13	0,10
60	0,30	0,20	0,18	0,18	0,14
80	0,34	0,25	0,21	0,20	0,18
120	0,40	0,31	0,27	0,24	0,20
160	0,45	0,36	0,31	0,27	0,22
200	0,50	0,39	0,33	0,29	0,24
240	0,51	0,41	0,34	0,30	0,25

Из данных таблицы видно, что скорость расхода БА с увеличением $[E]$ уменьшается без образования индукционного периода на кинетической кривой.

Различный вид кинетических кривых по расходу P и БА, очевидно, указывает на изменение стехиометрического коэффициента реак-

ции. Действительно, как видно из рис. 2, в присутствии $[E] = 3\%$ в начале реакции отношение расхода БА (X_A) к расходу Р (X_P) увеличивается, а к концу реакции совпадает с $\frac{X_A}{X_P}$ в безмицеллярной среде.

Скорость окисления БА персульфатом в присутствии $[E] = 2\%$ выражается уравнением: $v = k(A - 2,5x) \cdot (P - X)^{1/2}$.

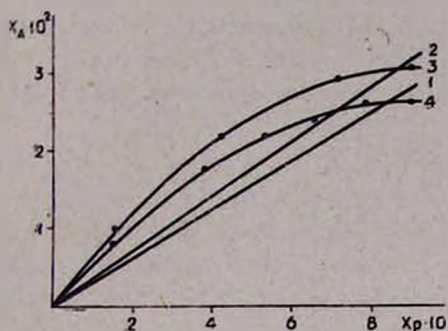


Рис. 2. Определение стехиометрического коэффициента реакции бензиламина с персульфатом в присутствии пентадецилсульфоната натрия [E]. $[BA] = 0,075$, $[P] = 0,05$ моль/л. [E]: 1—0, 2—2, 3—3, 4—5%.

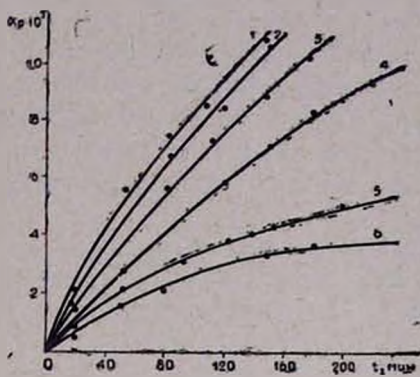


Рис. 3. Кинетические кривые расхода персульфата в растворах бензиламина в присутствии добавок ОС-20. $[BA] = 0,075$, $[P] = 0,0034$ моль/л. [ОС-20]: 1—0, 2—1, 3—2, 4—5, 5—7, 6—18,8%.

Введение добавок кислоты ($[H_2SO_4] = 0,075$ моль/л) в реакционную систему ($[BA] = 0,075$ моль/л, $[P] = 0,05$ моль/л, $[E] = 3\%$) приводит к прекращению расхода Р.

Изучено влияние добавок неионогенного ОС-20 на скорость окисления БА персульфатом. Как видно из рис. 3, скорость расхода Р в водных растворах БА уменьшается с увеличением [ОС-20]. Однако следует указать, что замедляющее действие НПАВ на реакцию БА+Р меньше по сравнению с одинаковой по концентрации добавкой Е. Это может быть вызвано непосредственным взаимодействием Р с оксиэтилированной цепью НПАВ [4]. Для проверки этого предположения реакция БА+Р проведена в присутствии полиоксиэтилена (ПОЭ в молекуле не содержит неполярный радикал и поэтому в водных растворах не образует мицелл). Данные по влиянию ПОЭ приведены на рис. 4 ($[ПОЭ] = 2,3$ по содержанию оксиэтилированных групп эквивалентна [ОС-20] = 3%).

Как видно из рис. 4, добавки ПОЭ увеличивают скорость расхода Р в водных растворах БА. Из приведенных данных видно, что скорость окисления БА персульфатом в присутствии добавок ПАВ уменьшается. Замедляющее действие ПАВ может быть объяснено [3] различным местом локализации реагентов. Естественно предположить, что Р распределяется между полярной частью мицелл ПАВ и водным раство-

ром. Для установления места локализации БА применен спектральный метод [5]. Сопоставлением положения максимумов поглощения в спектрах БА в воде, гексане и мицеллярных растворах ОС-20 и Е заключаем, что NH_2 -группа БА находится в полярном окружении. Из литературы [6] известно, что бензольное кольцо локализуется на поверхности мицелл ПАВ. На основании этих данных предполагаем, что молекулы БА преимущественно локализованы в гидрофильной части мицелл ПАВ. Локализация БА в поверхностном слое мицелл может привести к замедлению его взаимодействия с P , если БА образует устойчивый комплекс с полярной группой ПАВ. Однако значения оптической плотности растворов БА и ПОЭ различной концентрации подчиняются правилу аддитивности, что отрицает возможность комплексобразования в этой системе [7].

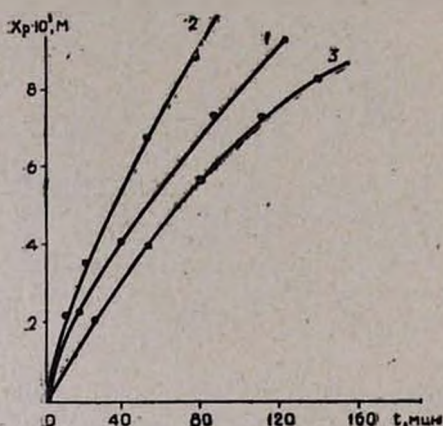


Рис. 4. Кинетические кривые расхода P в растворах бензиламина в присутствии добавок. $[\text{BA}] = 0,075$, $[\text{P}] = 0,034$ моль/л. 1 — без добавок, 2 — $[\text{ПОЭ}] = 2,3\%$, 3 — $[\text{ОС-20}] = 3\%$.

Уменьшение скорости расхода P в водных растворах БА в присутствии мицелл может быть вызвано локализацией в их гидрофобном участке первого продукта окисления БА — амида бензойной кислоты. В результате этого предотвращается дальнейшее его окисление персульфатом в амид *o*-оксибензойной кислоты, являющийся конечным продуктом окисления БА персульфатом в безмицеллярных системах.

Следует отметить, что аналогичные данные получены при изучении окисления дифениламина персульфатом: в присутствии мицелл ПАВ реакция останавливается на стадии образования промежуточного вещества окисления тетрафенилгидразина и предотвращается его дальнейшее окисление в дифенилбензидинвиолет [8], являющийся конечным продуктом этой реакции в гомогенных растворах.

Таким образом, действие мицелл ПАВ на кинетику и механизм реакции, протекающей в несколько стадий, может проявиться также в остановке реакции на промежуточной для безмицеллярных систем стадии, если промежуточные вещества отличаются от исходных своей полярностью. Это, вероятно, даст возможность применять мицеллярные растворы для изменения селективности определенных реакций.

ՄԱՆ-ԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ս. Ժ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ս. ԿԻՇՈՅԱՆ
Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իոնոգեն (նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատ) և ոչ իոնոգեն (OC-20) ՄԱՆ-երի ազդեցությունը բենզիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի վրա:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն միջավայրում երկու ՄԱՆ-երի միջինների ներկայությամբ պերսուլֆատի և բենզիլամինի ծախսը փոքրանում է: $[E] = 2\%$ ժամանակ բենզիլամինի օքսիդացման արագությունը պերսուլֆատով արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$V = k(A - 2,5x)(P - x)^{1/2}$$

Միջինների դանդաղեցնող գործունեությունը բենզիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի վրա բացատրվում է բենզիլամինի օքսիդացման արգասիքի՝ բենզոական թթվի ամիդի լուրջացմամբ միջևի հիդրոֆոր միջուկում, որտեղ պերսուլֆատի մուտքը անհավանական է:

THE INFLUENCE OF DETERGENT MICELLES ON
BENZYLAMINE-POTASSIUM PERSULPHATE REACTION KINETICS

M. G. GUEVORKIAN, S. Zh. ISRAELIAN, V. S. KISHOYAN
and N. M. BEYLERIAN

The reaction between potassium persulphate and benzylamine in aqueous solutions and in the presence of micelles of anionogen (I) and nonionogen (II) detergent micelles has been studied. A decrease in the reaction rate in the presence of I and II has been observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
2. Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, Ф. О. Карапетян, Ш. А. Маркарян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 195 (1968).
3. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
4. М. Г. Геворкян, С. П. Погосян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
5. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, J. Coll. Sci., 13, 200 (1958).
6. J. C. Erikson, G. Gillberg, Acta Chem. Scand., 20, 2019 (1966).
7. Io, Jones, Eno, Chem. Anal. Ed., 16, 111 (1944).
8. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, В. С. Кишоян, Арм. хим. ж., 32, 348 (1979).