

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+546.227+547.286

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДИМЕТИЛ- и ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДОВ С
ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

А. Г. ХАЧАТРЯН, Ш. А. МАРКАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Бреванский государственный университет

Поступило 22 IX 1987

Показано, что конечными продуктами окисления диалкилсульфоксидов персульфатом в водном растворе являются сульфоны. Кинетические порядки реакций по компонентам равны единице. Значения константы скорости второго порядка зависят от концентраций сульфоксидов. Предлагается нерадикальный механизм реакций.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 10.

О кинетике и механизме взаимодействия сульфоксидов с персульфатом калия в литературе существуют противоречивые мнения [1—4]. Левитом [1] установлено, что скорость окисления диэтил- и дифенилсульфоксидов увеличивается с ростом концентраций последних и, начиная со значений 0,01 моль/л, стремится к постоянной величине. Однако Берманом [3] показано, что даже до концентраций 0,2 моль/л диэтилсульфоксида порядок по сульфоксиду равен единице. В случае диметилсульфоксида такой же порядок сохраняется и при более высоких его концентрациях [4]. В качестве первичного акта этого взаимодействия в работе [1] принят гетеролитический распад персульфат-иона, что, однако, подвергнуто критике в [5].

В данном сообщении приводятся результаты исследования реакций персульфата калия (ПК) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и диэтилсульфоксидом (ДЭСО). Кинетику реакций изучали не только по уменьшению концентрации персульфата (йодометрически), но и по образованию основного продукта сульфона в спектрах ЯМР-¹H. Полученные кинетические закономерности объяснены с учетом специфического свойства сульфоксидов образовывать самоассоциаты [6].

Экспериментальная часть

Персульфат калия очищался 5-кратной перекристаллизацией из бидистиллята [7]. Диалкилсульфоксиды (R₂SO) очищались по методике, описанной в [6]. Опыты проводились в небуфферированных растворах, чтобы не искажать картину взаимодействия ПК+сульфоксид присутствием других веществ. Нами показано, что образующаяся слабокислотная среда в результате реакций персульфата калия с органическими веществами не влияет на механизм реакций.

Спектры ЯМР-¹H записаны на спектрометре «ТЕСЛА BS 497» (100 МГц). Растворитель D₂O, температура измерений 333, 353 К. Об-

разцы помещены в запаянные ампулы, которые предварительно были обезгажены продувкой аргоном. Точность измерений интенсивностей сигналов контролировалась по остаточному сигналу воды и по 3-кратной записи интегральных кривых.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые расходования персульфата в реакциях с диалкилсульфоксидами в водных растворах при 333 К и в анаэробных условиях приведены на рис. 1. Надо учесть, что скорость термического распада одного персульфата в воде при этой температуре мала и ею можно пренебречь. Как видно из этого рисунка, а также из табл. 1, начальные скорости реакций увеличиваются с повышением концентрации сульфоксидов и не достигают максимального значения вплоть до 1,0 моль/л.

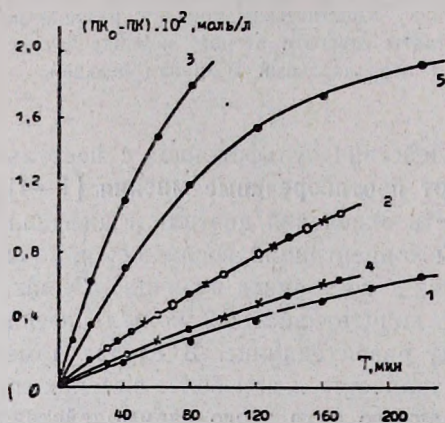


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата при 333 К в системах ПК + ДЭСО (1, 2, 3) и ПК + ДМСО (4, 5) при разных начальных концентрациях сульфоксидов $[ДЭСО] = 0,05$ (1), 0,1 (2), 1,0 (3), $[ДМСО] = 0,1$ (4), 1,0 (5) и $[ПК] = 0,02$ моль/л. На кр. 2 показаны также данные по влиянию K_2SO_4 (о), RNO (х) и аэробной среды (□), а на кривой 4 — влияние RNO (х).

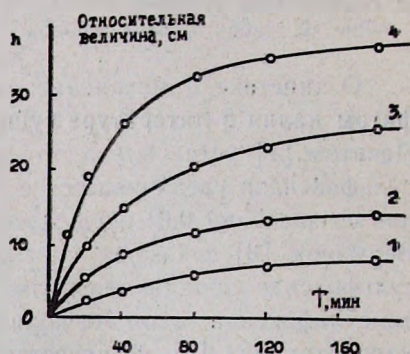


Рис. 2. Увеличение сигнала ЯМР диметилсульфона при 353 К в реакции ПК + ДМСО в D_2O при условиях $[ДМСО] = 0,1$, $[ПК] = 0,02$ (1), 0,04 (2), 0,06 (3) и $[ДМСО] = 0,5$, $[ПК] = 0,06$ моль/л (4).

Однако следует отметить, что от концентраций сульфоксидов начальная скорость увеличивается нелинейно и отклоняется в сторону уменьшения.

Кинетические данные, относящиеся к реакции ПК + ДМСО с различными начальными концентрациями последнего (0,01, 0,04 и 0,10 моль/л) и при 353 К, показали, что и при этой сравнительно высокой температуре не наблюдается запределывания скорости реакции.

Важным фактором является то, что скорость реакции ПК + сульфоксид не зависит от добавленных извне количеств сульфата калия (рис. 1, кр. 2). Это свидетельствует об отсутствии в системе акта гетеролитического распада персульфат-иона.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления диметилсульфона (Me_2SO_2), полученные методом ЯМР в реакции ПК с ДМСО. Здесь видно, что с увеличением исходной концентрации как сульфоксида, так и персульфата, количество образовавшегося сульфона стремится к запределиванию: оно не проходит через максимум, как можно было ожидать, если бы сульфон являлся промежуточным продуктом и дальше окислялся бы персульфатом. Кроме этого, когда при 353 К к продуктам реакции ПК+ДМСО добавляется большое количество персульфата, то со временем не наблюдается уменьшения сигнала ЯМР сульфона. Эти факты свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между сульфоном и персульфатом.

Таблица 1

Значения начальных скоростей (V_0), определенные из начальных участков кривых рис. 1

Сульфоксид	ДЭСО			ДМСО	
Конц., моль/л	0,05	0,1	1,0	0,1	1,0
$V_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	0,39	0,68	3,35	0,49	1,94

Данные, приведенные на рис. 1, хорошо удовлетворяют кинетическому уравнению второго порядка как в случае ДЭСО, так и ДМСО. Можно предположить, что порядки как по персульфату, так и по сульфоксиду, равны единице.

С помощью кривых 1–5 рис. 1, выпрямленных в координатах $\lg \{([R_2SO]_0 - x)([ПК]_0 - x)\}$ — время [8], определили константы скоростей реакций ПК + ДЭСО и ПК + ДМСО, значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения констант скорости второго порядка (k)

Сульфоксид	ДЭСО			ДМСО	
Конц., моль/л	0,05	0,1	1,0	0,1	1,0
$k \cdot 10^2$, $M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,83	3,18	2,13	2,25	1,30

Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением концентрации сульфоксида значения констант указанных реакций уменьшаются. Наблюдаемый эффект можно объяснить на основе наличия равновесия:

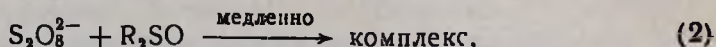


которое в действительности существует в растворах [9]. С увеличением исходной концентрации сульфоксида равновесие смещается вправо, и концентрация мономерной формы сульфоксида, являющейся активной по отношению к персульфату, будет уменьшаться.

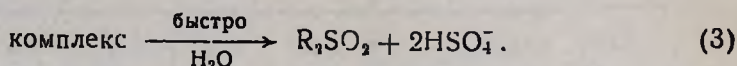
С целью установления механизма протекания реакций изучено влияние акцепторов радикалов—кислорода и азотокислого стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил (RNO). С по-

мощью специальной методики удаления из реакционной среды кислорода воздуха [7] показано, что он не оказывает влияния на скорость протекания реакции (рис. 1, кр. 2). Радикал RNO , являющийся эффективным ингибитором радикально-цепных процессов, в частности, для окисления спиртов персульфатом калия [10], также не влияет на скорость реакции (рис. 1, кр. 2).

Из вышеприведенных экспериментальных данных можно сделать заключение, что реакция взаимодействия диалкилсульфоксидов с персульфатом калия в водных растворах протекает по нерадикальному механизму. Образуется промежуточный комплекс между персульфатом и молекулой сульфоксида (лимитирующая стадия):



который далее разлагается на продукты реакции:



Существование комплекса показано спектрофотометрически в работе [1].

Методом ЭПР установлено, что стабильный радикал RNO , не оказывающий замедляющего действия на окисление сульфоксидов, медленно расходуется в системе $ПК + ДМСО$ (табл. 3), чего не наблюдается в реакции $ПК + ДЭСО$. Очевидно, в случае диметилсульфоксида наряду с нерадикальным механизмом имеется малая доля ($\sim 5\%$) радикального пути взаимодействия.

Таблица 3

Уменьшение высоты ($-\Delta h$) сигнала ЭПР стабильного радикала RNO в системе $ПК + ДМСО + H_2O$ по сравнению с системой $ПК + H_2O$.
 $T = 333\text{ K}$

$t, \text{ мин}$	0	5	10	15	20	25	30
$-\Delta h, \text{ см}$	0	1,2	1,8	2,2	2,4	2,8	3,0

Таким образом, изученные диалкилсульфоксиды окисляются персульфатом калия в основном нерадикальным механизмом.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ՀԵՏ ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԲԵՅԼՐՅԱՆ

Ձույց է տրված, որ ջրային լուծույթում պերսուլֆատով դիալկիլսուլֆօքսիդների օքսիդացման վերջանյութերը սուլֆոններն են: Ռեակցիաների կինետիկական կարգերը ըստ բաղադրիչների հավասար են մեկի: Երկրորդ կարգի արագության հաստատունի արժեքները կախված են սուլֆօքսիդների կոնցենտրացիաներից: Առաջարկված է ռեակցիաների ոչ ռադիկալային մեխանիզմ:

KINETICS AND MECHANISMS OF THE INTERACTION OF DIMETHYL- AND DIETHYLSULFOXIDES WITH POTASSIUM PEROXYDISULFATE

A. G. KHACHATRIAN, Sh. A. MARKARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the reaction of the oxidation of dialkylsulfoxides with potassium persulfate in aqueous solutions is second order, first for each component. The products of the oxidation of sulfoxides are the corresponding sulfones. A non-radical mechanism has been assumed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1177.
2. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2965.
3. Behrman E. J. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2961.
4. Rakkonen T., Tommila E. — Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 2573.
5. Wilmarth W., Haim A. — Peroxide Reaction Mechanisms, N.-Y., 1962, p. 217.
6. Markarian S. A., Grigorian K. R., Simonian L. K. — J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1987, v. 83, p. 1189.
7. Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 485.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. — Курс химической кинетики. М., 1974, с. 148.
9. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
10. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 535—542 (1988 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.6

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ФОРМ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 X 1986

Методом электронной микроскопии изучена микроструктура образцов аморфного гидрометасиликата кальция различной степени карбонизации (содержание CaCO_3 в образцах составляет ~ 5,23, 34, 45 и 57 масс.%).

Выявлены структурные изменения в процессе карбонизации гидрометасиликата кальция и установлен характер распределения новообразований в карбонизированных формах силикатного материала.

Рис. 3, библиографических ссылок 13.

Карбонизация как способ повышения адсорбционной активности гидросиликатов кальция широко применяется для получения высокоэф-