

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакции персульфата калия с аминами
в водных растворах

IV. Реакция персульфата калия с аминспиртами

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. А. Тер-Карапетяном 16. III 1960)

В процессах окисления, протекающих в живых организмах, важную роль играют аминспирты (коламин, холин и др.). Механизмы инициирования окислительных и полимеризационных процессов во многом сходны. Поэтому надо предполагать, что и в полимеризационных процессах аминспирты должны играть важную роль. Действительно, ряд исследователей, эмперически подыскивавшие эффективные инициирующие системы, натолкнулись на системы персульфат-моноэтаноламин, персульфат-диэтаноламин, персульфат-триэтаноламин, успешно инициирующих эмульсионную полимеризацию изопрена, бутадиена и стирола (¹⁻⁴).

Систематическое исследование кинетики реакций в системах перекиси—бифункциональные восстановители, в частности аминспитры, должно привести для процессов полимеризации к практически весьма интересным результатам.

При наших исследованиях кинетики реакции перекиси бензоила в органических и персульфата в водных средах с простыми аминами (^{5,6}), в частности, выяснилось, что перекись атакует, первым делом, атом азота молекулы амина и образует в первичном акте комплекс амин-перекись, который, в зависимости от природы амина, а также влияния среды (щелочи, ионы переменной валентности), распадается либо на ионы, либо на свободные радикалы. Так как комплексообразование является наиболее замедленным актом, то суммарная скорость всей реакции определяется скоростью первичной реакции комплексообразования. Скорость последней зависит от основности амина и от степени экранирования атома азота водородными атомами, т. е. скорость эта наименьшая в случае первичных и наибольшая в случае третичных аминов.

В случае аминспиртов необходимо было, первым делом, выяснить: атакует ли молекула перекиси и в этом случае сначала атом азота амина, т. е. начинается ли реакция с аминной группы? Для по-

лучения ответа на поставленный вопрос, мы изучили кинетику реакции персульфата калия с моно-, ди- и триэтаноламинами, сначала без добавки щелочи и солей с катионами переменной валентности. В настоящей статье излагаются результаты только этой серии исследований. О весьма интересном влиянии щелочи и катионов переменной валентности будет сообщено в наших последующих статьях.

Взятые нами аминоспирты сильно отличаются своей основностью друг от друга. Константы их основной диссоциации в водных растворах выражаются следующими числами:

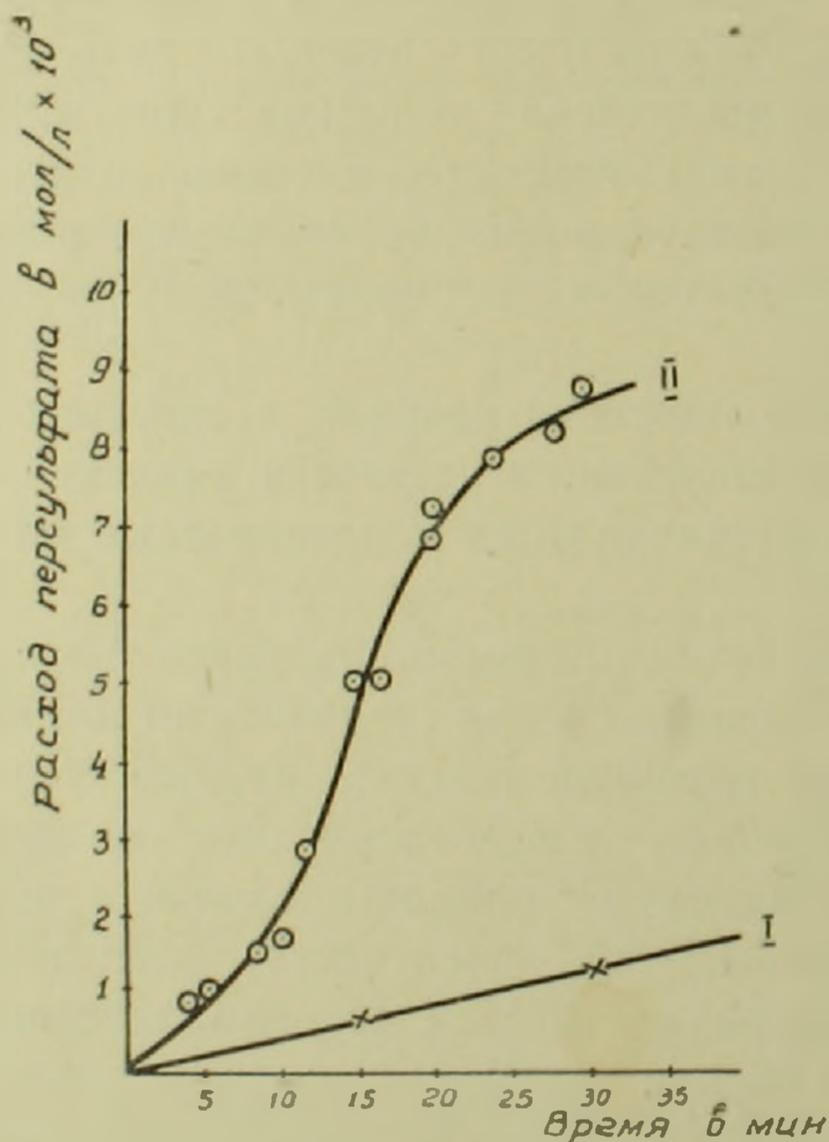
моноэтаноламин $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2]$ $pK_b = 4,55$ ⁽⁷⁾

диэтаноламин $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}]$ $pK_b = 5,12$ ⁽⁸⁾

триэтаноламин $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{N}]$ $pK_b = 6,10$ ⁽⁸⁾.

Несмотря на это, степень экранирования атома азота водородными атомами имеет, по-видимому, решающее значение, как видно из результатов наших определений скоростей реакций амин-перекись.

Кривые расхода персульфата калия во времени при 20°C и при исходных концентрациях амина и персульфата $[A]_0 = [P_0] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ приведены на фиг. 1, где кривая I изображает ход расхода персульфата при реакции последнего с диэтанол-амином, а II—с триэтаноламином.



Фиг. 1.

Моноэтаноламин с персульфатом даже при 40°C и при более высоких исходных концентрациях в течение десяти часов не прореагировал. Определения проводились в водном растворе со слабо-щелочной реакцией, обусловленной самим амином. Как видно из фиг. 1, в случае аминоспиртов также, как и при простых аминах, реакция персульфата с первичным аминоспиртом практически не протекает, со вторичным аминоспиртом протекает практически с измеримой скоростью, а с третичным аминоспиртом реакция протекает значительно быстрее и с самоускорением.

Скорость реакции персульфата с диэтанололамином, подобно реакции с алифатическими вторичными аминами, описывается уравнением второго порядка, причем порядок не меняется с изменением температуры ⁽⁹⁾.

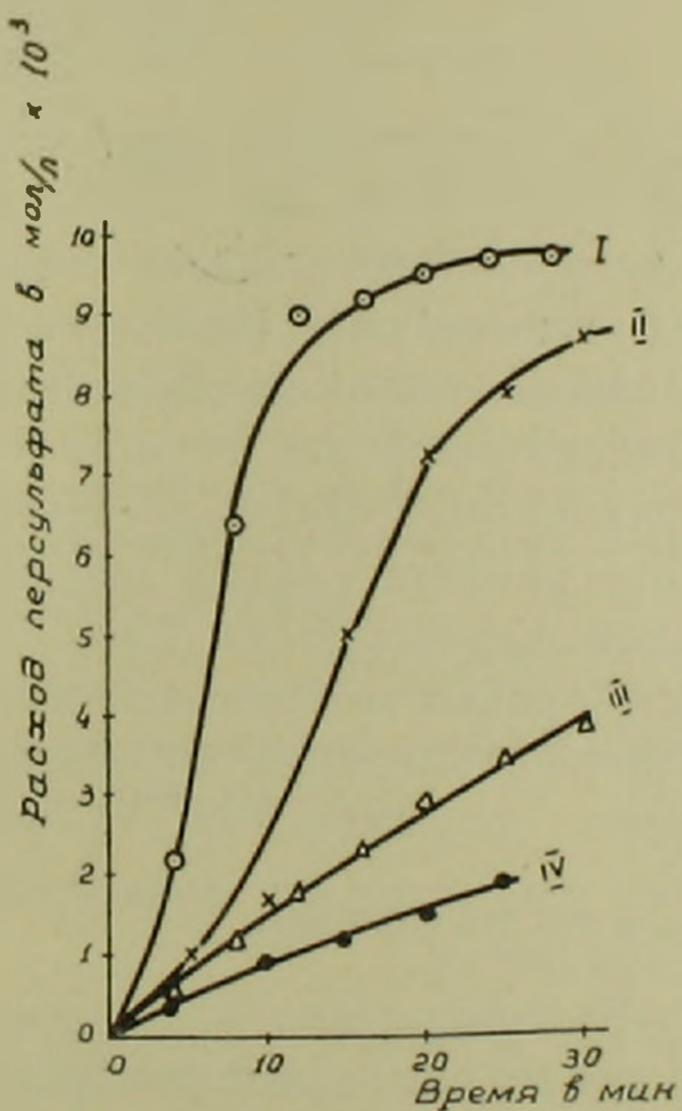
Рассчитанная из этих данных энергия активации реакции персульфата с диэтанололамином (без добавки щелочи, $pH = 10,15$) равна

21,8 ккал \pm 0,6 ккал, т. е. на 5 ккал больше, чем энергия активации реакции диэтилового амина с персульфатом. Это означает, что вступление в молекулу амина окси-группы затрудняет реакцию амино-группы с персульфатом.

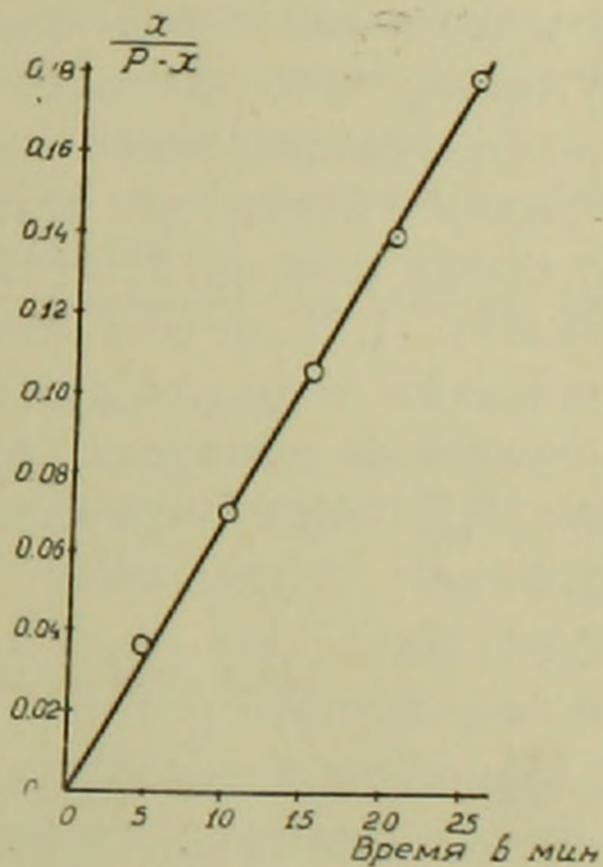
Как было отмечено выше, скорость реакции триэтанолamina с персульфатом значительно больше, чем с диэтанолamiном. На фиг. 2 приведены кинетические кривые при различных исходных концентрациях персульфата $[P]_0$ и триэтанолamina $[A]_0$ в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$:

кривая I: $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$; кривая II: $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$; кривая III: $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $[A]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$; кривая IV: $[P]_0 = [A]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$.

Из фиг. 2 видно, что при сравнительно высоких концентрациях исходных веществ, кинетическая кривая реакции персульфата калия с триэтанолamiном имеет самоускоряющийся характер, но с уменьшением концентраций реагентов наблюдается переход от самоускорения во второй порядок. Уже при $[P]_0 = [A]_0 = 0,0125$ моль/л реакция второго порядка (фиг. 3).



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Е. Бартоломэ и Г. Герренс (⁴), исследуя эмульсионную полимеризацию стирола, инициированную системой персульфат-триэтанолamin, установили, что при большом интервале исходных концентраций, $[P]_0 = 0,0012 - 0,019$ моль/л и $[A]_0 = 0,0006 - 0,013$ моль/л, константа скорости реакции второго порядка выражается уравнением

$$k_2 = 1,15 \cdot 10^4 \cdot \exp(-7700/RT),$$

k_2 вычислена косвенно из кинетических данных полимеризации стирола в эмульсии.

Из данных вышеупомянутых авторов, вычисленное нами значение константы скорости реакции при 20°C равно $k_2 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Найденное из наших данных графическим путем значение константы скорости реакции $k_2 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Найденное нами значение более точно, так как оно определено прямым путем.

При анализе кинетического поведения триэтаноламина следует учитывать поведение моно- и диэтаноламинов в реакции с персульфатом. Как выше было отмечено, моноэтанолламин совсем не вступает в реакцию с персульфатом, т. е. ни аминная, ни спиртовая группы не затрагиваются окислением. В случае диэтаноламина окисление начинается прямым взаимодействием его аминной группы с персульфатом, после чего только спиртовые группы подвергаются окислению. Это доказано тем, что при блокировании аминной группы ионами водорода (т. е. в кислой среде) в течение суток не наблюдается расхода персульфата. В буферированных растворах ($\text{pH} = 10,15$) окисление диэтаноламина идет до образования альдегида, а в сильно щелочных растворах окисление протекает глубже (это доказано препаративным путем).

Триэтанолламин вступает в реакцию с персульфатом сначала сравнительно медленно, затем реакция самоускоряется. Из этого факта следует, что в медленной стадии окислитель затрагивает аминную группу, после чего лишь начинается дальнейшее окисление оксигрупп, т. е. реакция имеет характер последовательно-параллельный. При сильном уменьшении исходной концентрации аминспирта замедленная стадия реакции естественно должна была сильно затянуться.

Выводы. 1. Кинетика реакций персульфата с моно-, ди- и триэтаноламинами в водных растворах сильно отличается. При 20°C , в слабо-щелочных растворах (щелочность только за счет взятого амина), при $[P]_0 = [A]_0 = 0,025 \text{ моль/л}$, моноэтаноламином вообще не окисляется персульфатом; диэтанолламин реагирует с измеримой скоростью ($k_{20} = 0,085 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}^{\dagger} \cdot \text{мин.}^{-1}$). При тех же условиях триэтанолламин значительно быстрее реагирует с персульфатом.

2. Кинетика персульфата с триэтанолламином при 20°C сильно зависит от исходных концентраций как амина, так и персульфата. При $[P]_0 \geq 0,025$ и $[A]_0 \geq 0,025 \text{ моль/л}$ кинетика распада персульфата носит самоускоряющийся характер, а при $[P]_0 < 0,025$ и $[A]_0 < 0,025 \text{ моль/л}$ уравнение скорости реакции переходит в обычное уравнение Бартоломэ-Герренса.

$$k_2 = 1,15 \cdot 10^4 \cdot \exp(-7700/RT) \quad (k \text{ в } \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}).$$

3. Первичным актом реакции персульфата как с простыми алифатическими аминами, так и с аминспиртами является комплексообразование между персульфатом и атомом азота амина.

4. Скорость реакции персульфата со всеми алифатическими аминспиртами меняется следующим образом:

третичный > вторичный > первичный

Из этого факта следует, что по мере блокирования атома азота амина водородными атомами, скорость их реакции с персульфатом уменьшается.

Ереванский государственный университет

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան ամինների հետ

IV: Կալիումի պերսուլֆատ-ամինոսպիրտների ռեակցիաների կինետիկան

Ուսումնասիրված է 20°C -ում, ջրային լուծույթներում, կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան ամինոսպիրտների հետ և ցույց է տրված, որ՝

1. պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան մոնո-, դի- և տրիէթանոլ ամինների հետ խիստ տարբեր է 20°C -ում, թույլ հիմնային լուծույթներում, երբ հիմնայնութունը ստեղծված է ի հաշիվ վերցրած ամինի և $[P]_0 = [A]_0 = 0,025$ մոլ/լ, մոնոէթանոլ ամինը բոլորովին չի օքսիդանում պերսուլֆատով, դիէթանոլ ամինը ռեակցում է չափելի արագությամբ ($k_{20^{\circ}} = 0,083$ մոլ $^{-1}$ լ. բոսպե $^{-1}$): Նույն պայմաններում տրիէթանոլ ամինը շատ ավելի արագ է ռեակցում պերսուլֆատի հետ:

2. 20° -ում տրիէթանոլ ամինի ռեակցիայի կինետիկան պերսուլֆատի հետ խիստ կախված է ռեագենտների նյախն կոնցենտրացիաներից: Երբ $[P]_0 > 0,025$ և $[A]_0 > 0,025$ մոլ/լ պերսուլֆատի քայքայման կինետիկան ունի ինքնարագացող բնույթ, իսկ երբ $[P]_0 < 0,025$ և $[A]_0 < 0,025$ մոլ/լ ռեակցիայի արագության հավասարումը արտահայտվում է 2-րդ կարգի սովորական բանաձևով և ($k_{20^{\circ}} = 0,57$, մոլ $^{-1}$ լ. բոսպե $^{-1}$):

3. ինչպես պարզ ալիֆատիկ ամինների, այնպես նաև ամինոսպիրտների և պերսուլֆատի միջև բնթացող ռեակցիայի առաջնային ակտը պերսուլֆատի մոլեկուլի և ամինի ազոտի ատոմի միջև տեղի ունեցող կոմպլեկսագոյացումն է:

4. պերսուլֆատ-ամինոսպիրտ ռեակցիաների արագությունը հետևյալ կերպ է կախված ամինի բնույթից.

Երրորդային $>$ երկրորդային $>$ առաջնային:

Իհտված այս օրինաչափությունից հետևում է, որ ջրածնի ատոմներով ամինի ազոտի վարագուրումը բացասաբար է անդրադառնում պերսուլֆատով ամինի օքսիդացման արագության վրա:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

- ¹ В. Даниель, Р. Хербек и К. Фирлинг, Ger. 954, 739, Dec. 20, 1956; CA 53, 13661 f, 1959. ² В. Томас, US 2, 679, 494 May 25, 1954; CA 48, 11840 g, 1954. ³ И. Фортан и Х. Вильямс, Ind Eng. Chem. 47, № 9, 1714, 1955. ⁴ Е. Бартоломе и Х. Герренс, Z. Elek. 61, 522, 1957. ⁵ О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Н. М. Бейлерян и Г. А. Мармарян, ЖФХ, 33, 36, 1959. ⁶ О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР (хим.) 11, 153 (1958). ⁷ С. Глестон и А. Сехрам, J. Am. Chem. Soc. 69, 1213, 1947. ⁸ И. Биеррум, Chem. Rev. 46, 381, 1956. ⁹ О. А. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР (1960), т. XXX, № 4, стр. 225.