

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

VIII. Влияние природы и строения аминов на кинетику

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыном 8. VI 1960)

Из данных исследования кинетики реакций вторичных аминов с перекисью бензоила в эфирных растворах (^{1, 4}) одним из нас было заключено, что с повышением основности амина скорость реакции с перекисью бензоила возрастает. Эта закономерность качественно хорошо соблюдается в случае сильно-основных алифатических вторичных аминов, вступающих в реакцию с перекисью бензоила, по-видимому, не по радикальному механизму.

Реакции весьма слабо-основных дифенил- и дибензиламинов осложняются, природа конечных стабильных продуктов иная и они отклоняются от упомянутой закономерности. По всем кинетическим и иным признакам последние амины, а также диметил-анилин (⁵) вступают в реакцию с перекисью бензоила по радикальному механизму.

Дальнейшие, как наши, так и других, исследования (⁶) показали, что, по-видимому, трудно говорить об исключительно одном механизме для одного и того же амина. Амино-перекисный промежуточный комплекс может распадаться параллельно и по радикальному и по ионному механизму. В случае сильно-основных аминов доминирует нерадикальный (ионный) механизм, а в случае весьма слабо-основных аминов — радикальный механизм.

Помимо природы и строения амина на конкуренцию двух механизмов может влиять также среда (растворитель) и наличие в растворе различных веществ — кислот, оснований, ионов переменной валентности (⁷⁻⁹).

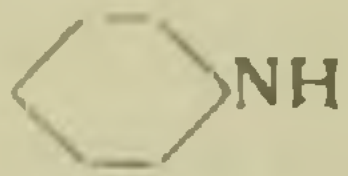
Во многих отношениях кинетическая картина реакций ПБ-амины в органических растворах и персульфат-амины в водных растворах оказалась сходной. Поэтому имел смысл установить характер влияния природы и строения аминов на реакции последних с персульфатом в водных растворах, так как такое исследование может дать более богатый материал.

В настоящей статье сведены результаты исследования кинетики реакций персульфата калия с группой аминов различной природы и строения в водных растворах. Так как в результате этих реакций образуется соль амина (за счет бисульфат-иона от персульфата) при наличии еще не прореагировавшего амина, то растворы автоматически буферизируются во время реакции. Все опыты поставлены в строго одинаковых условиях при начальных концентрациях реагентов $[P]_0 = [A]_0 = 0,025$ моль/л. Методика работы описана ранее (9).

В табл. 1 сведены результаты определения скоростей реакций 12 аминов с персульфатом калия при 20°C.

В таблице приведены значения начальной скорости реакций W_0 (при $t = 0$) по нашим данным и основность амина в отрицательных логарифмах константы диссоциации по литературным данным (10).

Таблица 1

Название амина	Формула	Порядок реакции	$W_0 \cdot 10^5$ в литр моль · мин.	$\log W_0$	E (актив.) ккал/м.	pK _i	Влияние КОН на скорость реакции при [KOH]=0,76 м/л
Диметил-амин	$\text{CH}_3-\overset{\text{N}}{\text{H}}-\text{CH}_3$	Второй	5.30	-4,28	не опр.	3,29	Не изучено
Диэтиламин	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_2\text{H}_5$	Второй	2.07	-4,68	16,8	2,90	$W \sim [\text{KOH}]$; порядок по [A] и [P] не мен.
Ди-н-бу-тиламин	$\text{C}_4\text{H}_9-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_4\text{H}_9$	Второй	2,34	-4,63	не опр.	2,70	Не изучено
Пиперидин	 NH	Второй	3.80	-4,42	.	2,80	$W \sim [\text{KOH}] [\text{A}] [\text{P}]$
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Второй	0.25	-5,60	21,5	3,25	Не изучено
Триметил-амин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Сложный	—	—	~14,2	4,28	Самоускорение
Триэтил-амин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Второй	9,50	—	16,0	4,28	Самоускорение
Ди-трет-бу-тиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{CN}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	Сложный	9,00	—	не опр.	3,41	Не изучено
Моноэтано-ламин	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$	Реакция не протекает				4,56	С 35° идет с самоускорением
Диэтанол-амин	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	Второй	4,50	—	21	5,12	Самоускоряется
Триэтанол-амин	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	Сложный	—	—	—	6,23	Самоускорение
Пиридин	 N	Реакция не протекает				9	до 40° реакция не протекает

При рассмотрении данных 3-го и 8-го столбцов таблицы, во-первых, бросается в глаза то, что амины в основном делятся на две категории. У первой категории аминов порядок скорости реакции с персульфатом (а также с ПБ) строго второй и он не меняется в при-

сутствии сильной щелочи, а только ускоряется пропорционально концентрации последней. У второй категории аминов порядок скорости сложный или становится сложным при добавлении сильной щелочи. Ко второй категории аминов относятся третичные амины и аминокспирты, а также ди-трет-бутиламин. Очевидно, что по механизму реакции амины названных двух категорий отличаются друг от друга. Амины второй категории, будучи более слабыми основаниями, несмотря на это сравнительно быстро реагируют с персульфатом. Из этого следует, что они подобно арил- и арилалкиламинам реагируют с перекисями преимущественно по радикальному механизму.

Влияние основности амина на скорость реакции с персульфатом (и другими перекисями) больше сказывается на аминах первой категории. Количественной мерой основности аминов (плотности электронного облака у атома азота) при постоянной температуре является $\log K_i$, где K_i константа ионизации амина как основания:

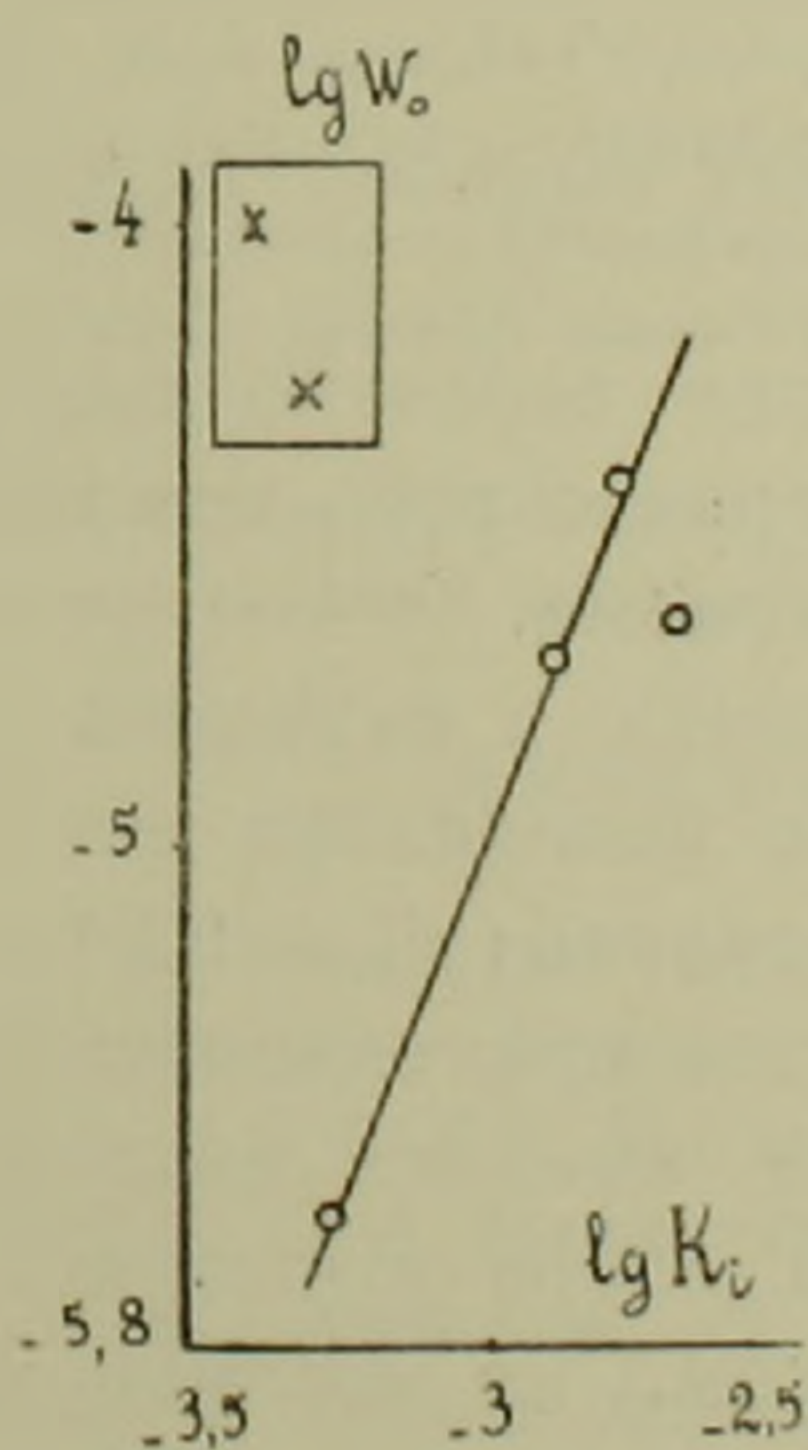


Согласно Хаммету (¹¹) при однотипных реакциях членов гомологического ряда (в данном случае аминов) с одним и тем же веществом (например, перекисью) должна быть справедливой зависимость

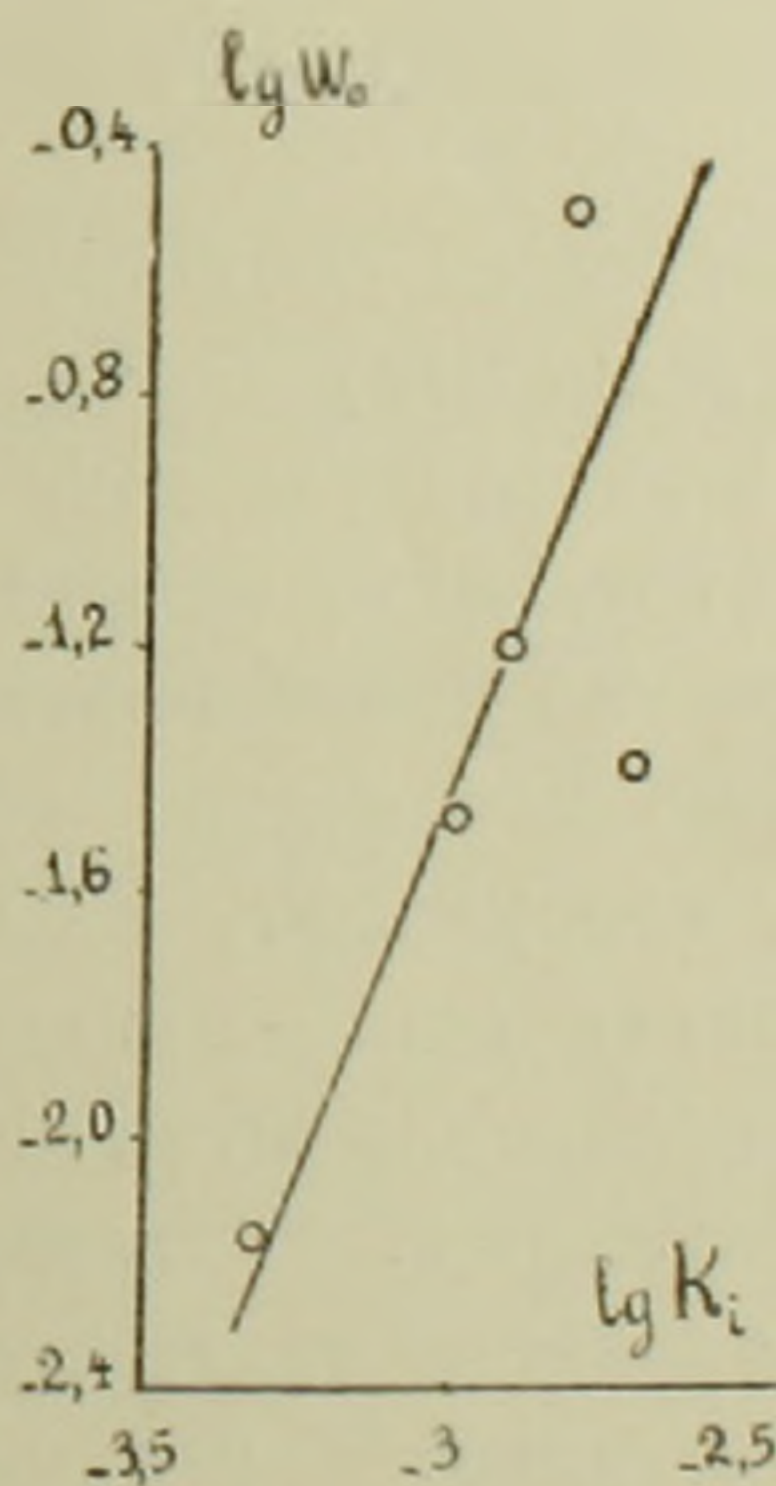
$$\log K = \rho \log K_i + A, \quad (2)$$

где K — константа скорости реакции, K_i — константа диссоциации амина как основания, ρ и A — постоянные для данного типа реакций.

На фиг. 1 приведен график в координатах $\log W - \log K_i$ для реакции персульфата с аминами первой категории и некоторыми аминами второй категории.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

На фиг. 1 кружочки относятся к аминам первой, а крестики — аминам второй категории. Интересно, что диметиламин также попадает к аминам второй категории.

С целью сравнения, на фиг. 2 приведен такой же график для реакции перекиси бензоила с диизобутил-, диэтил-, динпропил-, ди-*n*-бутиламинами и пиперидином в координатах $\log K - \log K_i$ по данным работ (1) и (3).

Из фиг. 1 и 2 ясно, что в случае реакций аминов первой категории как с персульфатом калия, так и с перекисью бензоила довольно хорошо соблюдается уравнение (2). Амины второй категории—дитретичный бутиламин (отмечен крестиком), третичные амины, аминокспирты (на графике не отмечены) резко отклоняются от зависимости (2).

Как из данных столбцов 7 и 4 видно, все амины второй категории, в особенности аминокспирты, являются значительно более слабыми основаниями, чем амины первой категории. Исключение составляет диметиламин, причину отклонения которого от зависимости (2) пока трудно объяснить.

Из данных тех же столбцов видно, что в пределах одной категории аминов скорость реакции возрастает от первичных к третичным аминам. Видимо экранирование атома азота водородными атомами препятствует либо образованию амино-перекисного комплекса, либо распаду этого комплекса на промежуточные или конечные продукты реакции. Если верно первое предположение, то это значит, что амино-перекисный комплекс образуется путем непосредственной связи атома азота с перекисным кислородом персульфата, а не через водородную связь (12). Второе предположение равносильно тому, что амино-перекисный комплекс через водородную связь более устойчив в случае первичных аминов. Если верно предположение образования амино-пе-

рекисного комплекса через водородную связь >N-H...O^- , то не понятна большая скорость реакций третичных аминов с персульфатом (и др. перекисями).

Из этих рассуждений следует, что более вероятно предположение о затруднении образования амино-перекисного комплекса при экранировании атома азота водородными атомами.

Весьма характерно поведение пиперидина и пиридина по отношению к персульфату калия. В гетероцикле пиперидина нет двойных связей, пиперидин—довольно сильное основание ($pK_i = 2,8$), скорость реакции с персульфатом большая и пиперидин принадлежит к аминам первой категории. В гетероцикле пиридина имеются двойные связи, стабилизирующие молекулу, пиридин весьма слабое основание ($pK_i = 9$) и он не вступает в реакцию с персульфатом, по крайней мере, до 40°C, а также с перекисью бензоила (13).

Выводы. 1. По кинетике реакции с персульфатом (и перекисью бензоила) амины можно делить на две основные категории.

2. Реакции первой категории (сильно-основных) аминов с персульфатом и перекисью бензоила удовлетворяют функции Хаммета.

3. Реакции аминов второй категории (слабо-основные) не удовлетворяют функции Хаммета. Их реакции сложного порядка и механизм другой.

4. Из данной категории аминов первичные амины наименее реакционноспособны по отношению к перекисям. Предположено, что причина этого — экранирование атома азота водородными атомами и затруднение образования промежуточного амин-перекисного комплекса.

5. В гетероциклическом амин-пиридине наличие двойных связей в гетероцикле делает молекулу не реакционноспособной по отношению к перекисям.

Ереванский государственный университет

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ

Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատ-ամիններ ռեակցիաների կինետիկան

VIII. Ամինների բնույթի ու կառույցի ազդեցությունը կինետիկայի վրա

1. Պերսուլֆատի և բենզոիլ պերօքսիդի հետ ռեակցիայի կինետիկայով ամինները կարելի է բաժանել 2 հիմնական խմբերի:

2. Առաջին (ուժեղ հիմնային) խմբի ամինների ռեակցիաները պերսուլֆատի և բենզոիլ պերօքսիդի հետ բավարարում են չամմետի ֆունկցիային.

$$\log K = \rho \log K_i + A,$$

որտեղ՝ K -ն ռեակցիայի արագության հաստատունն է, K_i -ն ամինի հիմնային դիսոցիացիայի հաստատունն է, իսկ ρ և A -ն տվյալ տիպի ռեակցիայի համար հաստատուններ են:

3. Երկրորդ (թույլ-հիմնային) խմբի ամինների ռեակցիաները չեն բավարարում չամմետի ֆունկցիային: Նրանց ռեակցիաները բարդ կարգի են և ունեն այլ մեխանիզմ:

4. Տվյալ խմբի ամիններից առաջնային ամինների ռեակցունակությունը պերօքսիդների նկատմամբ ամենափոքրն է: Ենթադրված է, որ դրա պատճառը ազոտի ատոմի էկրանացումն է ջրածնի ատոմներով և ամին-պերօքսիդ կոմպլեքս առաջանալու դժվարացումն է:

5. Հետերոցիկլիկ ամինի՝ պիրիդինի մոլեկուլի մեջ կրկնակի կապերի առկայությունը զրկում է այդ ամինին պերօքսիդների հետ ռեակցելու ունակությունից:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Օ. Ա. Чалтыкян, Известия Гос. университета АрмССР, 5, 253 (1930). ² Օ. Ա. Чалтыкян, Сборник „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности“, Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 354. ³ Օ. Ա. Чалтыкян, Ե. Ն. Атанесян, А. А. Сарксян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 2601 (1958). ⁴ Օ. Ա. Чалтыкян, Ե. Ն. Атанесян, Н. М. Бейлерян, Г. А. Мармарян, ЖФХ 33, 36 (1959). ⁵ Л. Хорнер, Е. Швенк, Angew. Chem 61, 411 (1949). ⁶ М. Имото и С. Шое, J. Poly. Sci. 15, 485, (1955). ⁷ Օ. Ա. Чалтыкян, Ե. Ն. Атанесян, А. С. Сарксян, ДАН АрмССР, 15, (2), 41 (1952). ⁸ Օ. Ա. Чалтыкян, Ե. Ն. Атанесян, Труды Ереван ун-та, 36, 29 (1952). ⁹ Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР (серия химическая), 9, 153 (1958). ¹⁰ Ландольт, Tabellen, Hw. II, 1120, Eg. I, 648, Eg. II b 1078. ¹¹ Л. П. Хамметт, Rhysical Organic Chemistry, N. Y. 1940. ¹² Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Успехи химии, 29, 425 (1960). ¹³ Л. Хорнер и Е. Швенк, Апп. 566, 69 (1950).