

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и Дж. Г. Чшмаритян

## Исследование кинетики реакций персульфат — амины в водных растворах.

XI. Изучение влияния строения аминов на кинетику их каталитического окисления персульфатом в присутствии ионов  $A_g^+$ 

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Буниятом 1. X 1960)

При исследовании кинетики окисления алифатических аминов и аминоспиртов персульфатом в водных растворах, нами было установлено (<sup>1,2,3</sup>), что амины, по своему кинетическому поведению, можно разделить на две основные группы. В первую группу входят амины, которые вступают в реакцию с персульфатом по относительно простому механизму. Скорость этих реакций описывается уравнением второго порядка: например, этил-, диэтил-, диметил-, ди-*n*-бутиламины и пиперидин. Амины, у которых кинетика окисления персульфатом осложнена, составляют вторую группу, например, третичные амины и аминоспирты. Нами также было установлено (<sup>4</sup>), что уравнение Хамметта (<sup>5</sup>) применимо лишь в случае аминов первой группы, т. е. только в этом случае существует прямолинейная зависимость между логарифмом скорости реакции и  $\sigma$  функцией Хамметта, причем значение  $\rho$  в упомянутом уравнении  $> 0$ . Исходя из этой закономерности, нами было предположено, что чем больше электронная плотность у атома азота молекулы амина, тем быстрее реагирует он с персульфатом. Полученные данные о характере реакций персульфат-амины полностью согласуются с данными, с одной стороны, Имото и Шое (<sup>6</sup>), и, с другой — Хорнера и Шерфа (<sup>7</sup>). Первые исследовали влияние природы заместителя на кинетику распада симметрично замещенных перекисей бензоила в присутствии диметиланилина в органических растворителях, причем в этом случае значение тангенса угла наклона прямой  $-\lg \frac{W_0}{W} / \sigma$ , т. е.  $\rho$ , также положительно. На основании экспериментальных данных, полученных вышеупомянутыми авторами, можно заключить, что реакции перекись-амины ускоряются, если, вследствие замещения, перекисные кислороды становятся более электроположительными или отрицательный заряд вокруг атома азота молекулы амина увеличивается, т. е. свободная электронная пара у атома азота амина играет большую роль в процессе распада перекисей.

Роль этой пары электронов должна сказываться также и при каталитическом окислении аминов, поэтому нами исследована кинетика реакций персульфат—амины в присутствии таких катионов, которые, по литературным данным, образуют устойчивые комплексы с аминами. Оказалось, что из этих ионов ионы  $\text{Cu}^{+2}$  и особенно  $\text{Ag}^+$  проявляют заметно выраженную каталитическую активность. На основании кинетического анализа полученных экспериментальных данных, нами было заключено, что кинетически активным является моноаминоаquoкомплекс катиона-катализатора. Из этого заключения следует, что с увеличением электронной плотности у атома азота молекулы амина должен затрудняться процесс акволиза устойчивого аминокомплекса данного амина. Если этот вывод правилен, то надо было ожидать повышение каталитической активности ионов  $\text{Ag}^+$  по мере ослабления основных свойств аминов первой группы. Экспериментальные данные, подтверждающие такой вывод, приведены в настоящей статье.

*Экспериментальная часть.* За скоростью реакции следили иодометрически, определяя непрореагировавшее количество персульфата во времени. Все опыты поставлены при одинаковых условиях:  $[\text{персульфат}]_0 = [\text{амин}]_0 = 0,025$  моль/л,  $[\text{Ag}]^+ = 1 \cdot 10^{-4}$  г. ион/л и  $t = 20 \pm 0,02^\circ \text{C}$ .

Так как вследствие каталитического действия ионов  $\text{Ag}^+$  кинетическая картина реакций персульфат—амины могла меняться, то мы сравнили друг с другом начальные скорости  $\omega_0$  этих реакций (при  $t_{\text{вр.}} = 0$ ).

В одной из наших предыдущих работ было показано, что в присутствии катионов-катализаторов (например,  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Ag}^+$ ) одновременно протекают две параллельные реакции: некатализируемая и катализируемая катионами переменной валентности, т. е.

$$\omega = \omega'_{\text{некат.}} + \omega'_{\text{кат.}}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — суммарная скорость реакции. Для  $t = 0$  можно писать:

$$\omega_0 = \omega^0_{\text{некат.}} + \omega^0_{\text{кат.}} \quad (2)$$

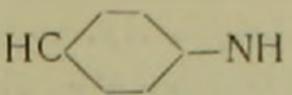
$\omega^0_{\text{некат.}}$  определена, измеряя скорость реакции в отсутствии катионов-катализаторов,  $\omega_0$  — суммарная скорость реакции. Скорость катализируемой реакции вычисляется с помощью (2):

$$\omega^0_{\text{кат.}} = \omega_0 - \omega^0_{\text{некат.}}$$

Полученные данные приведены в табл. 1.

На фиг. 1 изображена зависимость скорости катализируемой реакции от константы диссоциации аминов ( $K_b$ ) в координатах  $-\lg \omega^0_{\text{кат.}}$  —  $\lg K_b$ .

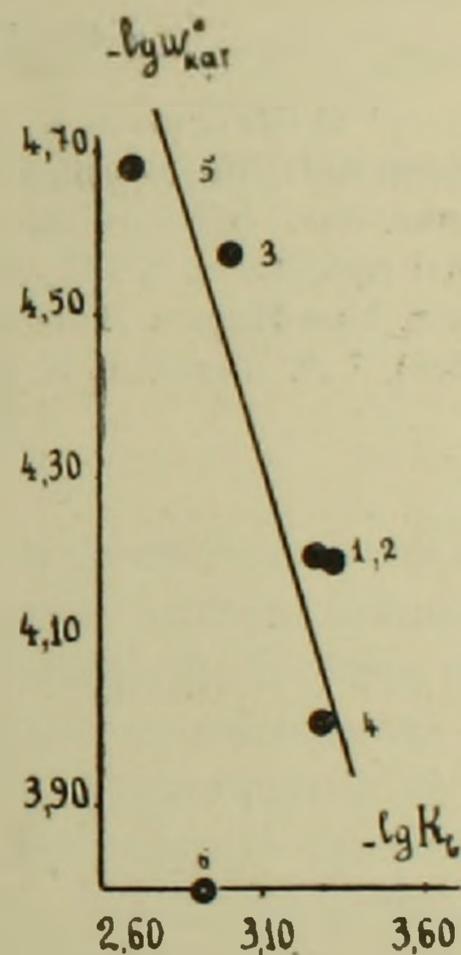
Как видно из этого рисунка, в этом случае также скорость реакции — линейная функция от основности амина, как и в случае некатализируемой, но с той разницей, что тангенс угла наклона имеет об-

Амин	Формула	$-\lg K_b$	$\omega_{\text{некат.}}^0 \cdot 10^5$	$\omega \cdot 10^5$	$\omega_{\text{кат.}}^1 \cdot 10^5$	$-\lg \omega_{\text{кат.}}^0$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,30	5,30	12,80	7,50	4,23
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	4,24	самоускоряющаяся реакция			
Этиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	3,25	0,25	6,45	6,20	4,21
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	3,00	2,07	4,70	2,63	4,58
Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	3,28	9,50	21,0	10,50	3,98
Ди-н-бутиламин	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	2,69	2,34	4,40	2,06	4,69
Пиперидин		2,89	3,80	21,0	17,20	3,77
Моноэтаноламин	$(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$	4,55	0	самоускор. реакция		
Диэтаноламин	$(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	5,12	4,50	самоускор. реакция		
Триэтаноламин	$(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	6,23	самоускоряющаяся реакция			
Пиридин		8,88	0	4,50	4,50	4,35
Ди-изо-бутиламин (трет)	$(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	3,32	9,00	не исследована		

ратный (отрицательный) знак. Из этого следует, что, действительно, с увеличением электронной плотности у атома азота амина затрудняется образование кинетически активного моноаминоаквокомплекса серебра и этим уменьшается его каталитическая активность.

В присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  реакция персульфата с пиперидином ускоряется больше, чем должно быть согласно приведенной закономерности. Это можно было бы объяснить пространственным фактором, связанным с замыканием цепи радикалов пиперидина. Замыкание алкильных групп в кольцо, по-видимому, несколько облегчает первичный акт реакции, т. е. образование промежуточного активного комплекса персульфат-аквоаминат серебра.

Надо также отметить, что в одной из наших работ было предположено, что окисление аминов персульфатом одновременно протекает как по ионному, так и по радикальному механизмам, один из которых, в зависимости от условий опыта, может преобладать. По-видимому, в присутствии ионов металлов переменной валентности, особенно ионов  $\text{Ag}^+$ , увеличивается вероятность гомолитического распада промежуточного активного тройного комплекса, т. е. в этом случае должен преобладать радикальный механизм.



Фиг. 1.

1— $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ; 2— $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ; 3— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ; 4— $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ; 5— $(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ ; 6— $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ .

**Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատ-ամիններ ռեակցիաների կինետիկան**

**Ամինների կառույցի ազդեցությունը  $A_2^{+}$ -ով կատալիզված պերսուլֆատ-ամին ռեակցիաների կինետիկայի վրա**

Նպատակ ունենալով պարզել ամինի մոլեկուլում ազոտի ատոմի մոտ ազատ էլեկտրոնային զույգի ցույց տված վարքագիծը պերսուլֆատ-ամիններ ռեակցիաների արագության վրա, ուսումնասիրված է հիշյալ պրոցեսների արագությունը  $Ag^{+}$  իոնի ներկայությամբ: Որպես կատալիզատոր  $Ag^{+}$  է վերցված հատկապես այն պատճառով, որ նախ այն, ըստ դրականական տվյալների, առաջացնում է բավականին կայուն կոմպլեքսներ ամինների հետ, այնուհետև՝  $Ag^{+}$ -ի ներկայությամբ մեր կողմից ուսումնասիրված ռուլոյ ամինները օքսիդանում են պերսուլֆատով:

Ստացված փորձնական տվյալներից հետևում է, որ ուղղապիմ կախում գոյություն ունի կատալիզված ռեակցիայի արագության և վերցրած ամինի հիմնայնության աստիճանի միջև: Ստացված ուղիղի թերություն անկյան տանգենտի բացասական արժեքից եզրակացվում է, որ ամինի ազոտի մոտ էլեկտրոնային խտության մեծացմանը զուգընթաց դժվարանում է կինետիկորեն ակտիվ արժաթի մոնոամինոակվոկ մպլեքսի գոյացումը, որի հետևանքով էլ զանգաղում է ռեակցիայի առաջնային ակտը՝ պերսուլֆատի և հիշյալ կոմպլեքսի միջև միջանկյալ, փոխանցիկ կոմպլեքսի առաջացումը:

**ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն**

<sup>1</sup> Օ. Չալտյան և Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР т. XXX, № 4 (1960). <sup>2</sup> Օ. Չալտյան և Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР т. XXXI, № 2 (1960). <sup>3</sup> Օ. Չալտյան, Ն. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР (сер. Хим.) 13, № 5 (1960): <sup>4</sup> Օ. Չալտյան, Ն. Բեյլերյան, ДАН АрмССР т. XXXI, № 3 (1960). <sup>5</sup> Л. Хамметт, Физическая органическая химия. I изд. Нью-Йорк и Лондон, стр. 199, 1940. <sup>6</sup> М. Имото и С. Шое, J. Poly. Sci. 15, 485 (1955); <sup>7</sup> Л. Хорнер и К. Шерф, Ann. 573, Heft 1, 35 (1951).