

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и Т. Т. Гукасян

Кинетика реакции персульфат—диэтилэтаноламин

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыаном 9/III 1962)

При исследовании влияния строения аминов на кинетику их окисления персульфатом калия в водных растворах были обнаружены две интересные особенности. С одной стороны, при введении в молекулу амина окси-групп в β -положении относительно атома азота скорость окисления увеличивается (¹). С другой стороны, наличие атомов водорода у азота замедляет окисление амина (²). Таким образом, в случае окисления аминоспиртов персульфатом калия накладываются друг на друга два противоположно действующих эффекта.

Для выявления специфического действия окси-групп на кинетику окисления аминов персульфатом необходимо исключить замедляющее действие водородных атомов у азота. Для этого надо сравнить между собой кинетику окисления третичных аминов с различным содержанием окси-групп в молекуле: триэтиламина, диэтилэтанолamina, этилдиэтанолamina и триэтанолamina. Кинетика реакций персульфата калия с первым и четвертым аминами приведенного ряда уже изучена нами (³). Для упомянутой выше цели оставалось изучить реакцию персульфата хотя бы с одним из промежуточных членов ряда — с диэтилэтанолamiном. В настоящей статье приведены результаты этого исследования.

Методика исследования описана нами ранее (⁴).

Порядок реакции по амину при $(A) \simeq (P)$ лежит между значениями 0,7—0,9. При $(A) \gg (P)$ порядок реакции по амину также первый. Изменение порядка реакции с изменением начальных концентраций реагентов указывает на сложность кинетики рассматриваемой реакции.

Температурная зависимость скорости реакции персульфат калия — диэтилэтаноламин изучена в интервале 20—35°C, при исходных концентрациях реагентов $(A) = 25 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $(P) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то есть при пятикратном избытке амина над персульфатом. Результаты эти иллюстрированы фиг. 1 (а и б). Константа скорости реакции в указанных условиях удовлетворяет уравнению:

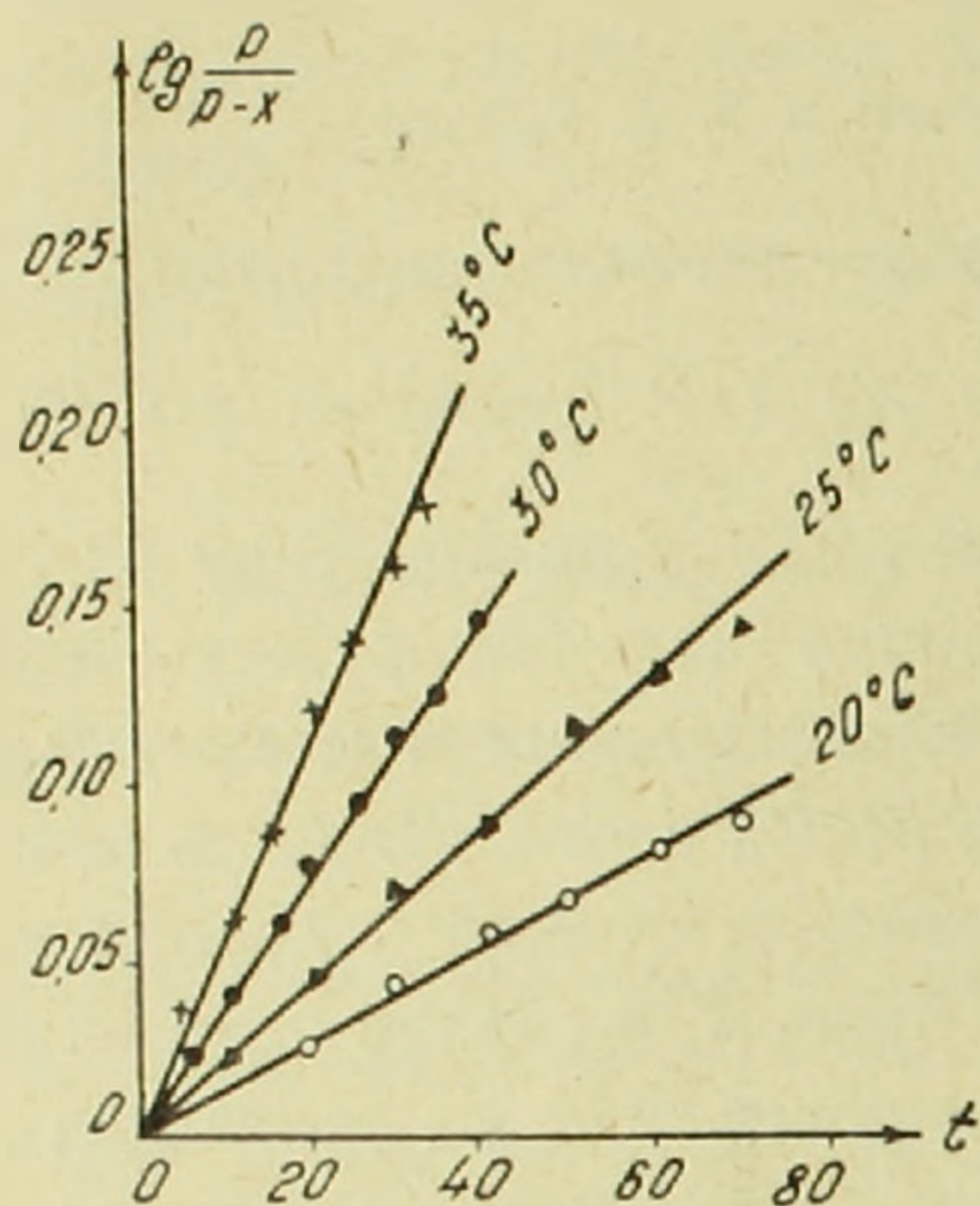
$$k = 2,5 \cdot 10^{11} \exp (-17000/RT).$$

Влияние добавки сильной щелочи-гидроокиси калия на скорость реакции персульфат—диэтилэтаноламин изучено при 20°C, при $(A) = (P) = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $(KOH) = 0,1$ моль/л. Как видно (фиг. 2), и в этом

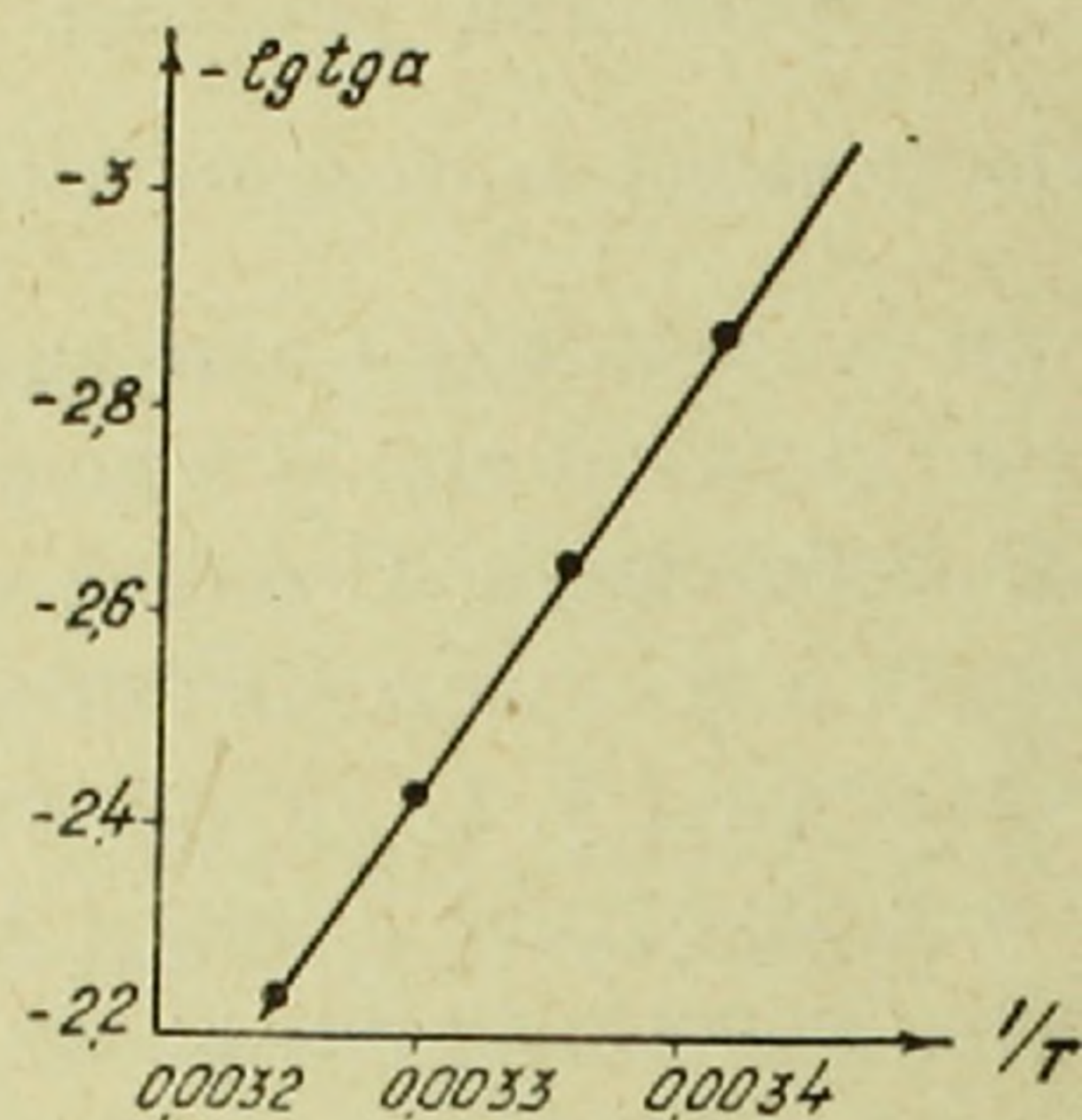
случае сильная щелочь ускоряет реакцию и вызывает ее самоускорение.

Наконец, нами изучено влияние солей катионов переменной валентности на скорость реакции персульфат—диэтилэтанолламин при 20°C, при $(A) = (P) = 0,25$ моль/л и $(Me^{n+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ г. ион/л.

На фиг. 3 видно, что Cd^{2+} , Zn^{+2} и Co^{2+} , как и в случае ранее изученных реакций других аминов с персульфатом, не оказывают заметного каталитического действия. Ионы Cu^{2+} и Ag^{+} ускоряют рассматриваемую



Фиг. 1а.



Фиг. 1б.

реакцию, причем в данном случае каталитическое действие ионов Cu^{2+} значительно больше, чем ионов Ag^{+} .

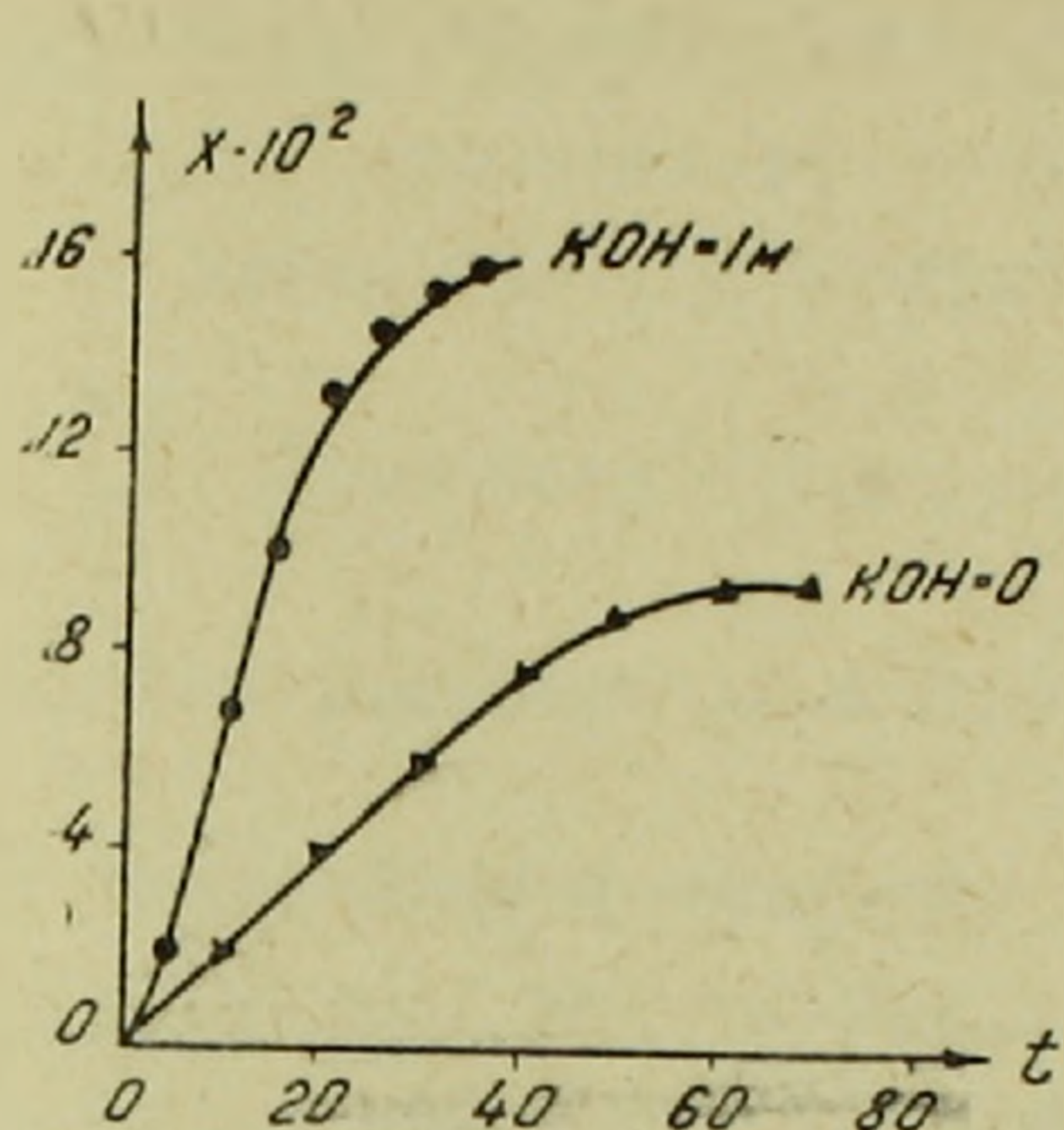
При сравнении скоростей реакций персульфата калия с триэтиламином, диэтилэтанолламином и триэтанолламином следует иметь в виду, что в зависимости от относительных концентраций персульфата и аминспирта последний может окисляться или до соединения альдегидного типа, или глубже, до соединения кислотного типа. При $(A) \gg (P)$ окисление аминспирта ограничивается образованием соединения альдегидного типа (в отсутствие КОН). Данные определения скоростей реакций упомянутых третичных аминов с персульфатом имеет смысл сравнить между собою, если эти реакции проведены при большом избытке аминов и в одинаковых условиях.

На фиг. 4 приведены кинетические кривые реакций персульфата с триэтиламином (кривая 1), диэтилэтанолламином (кривая 2), триэтанолламином (кривая 3), проведенных именно в упомянутых выше условиях и потому сравнимых между собой. На этом рисунке видно, что с увеличением числа окси-групп в молекуле амина скорость окисления последнего персульфатом увеличивается, т. е. окси-группа в β-положении увеличивает окисляемость амина персульфатом в водных растворах. Аналогичное действие сильной щелочи на эти реакции указывает на то, что во всех рассматриваемых случаях сначала образуется комплекс амин-персульфат, распад которого на продукты реакции катализируется щелочью. Вызывание самоускорения в присутствии сильной щелочи говорит за то, что по-

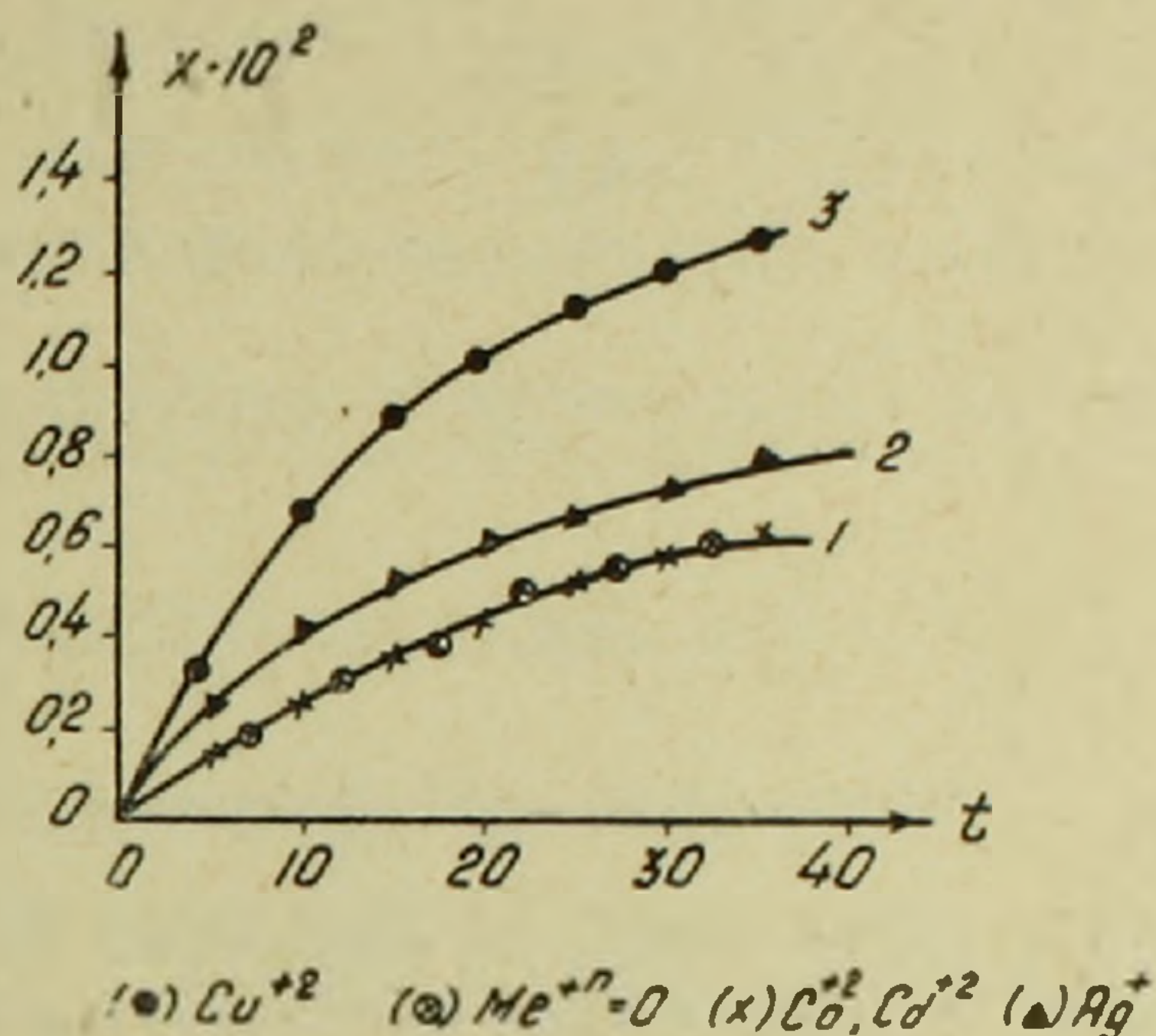
следняя способствует также дальнейшему окислению соединения альдегидного типа.

С точки зрения влияния строения аминов на их окисляемость персульфатом интересно изменение порядка каталитической активности ионов Cu^{2+} и Ag^+ по отношению к этим реакциям.

Ранее нами была установлена ⁽⁵⁾ значительно более высокая каталитическая активность иона Ag^+ , чем иона Cu^{2+} в реакциях персульфата.

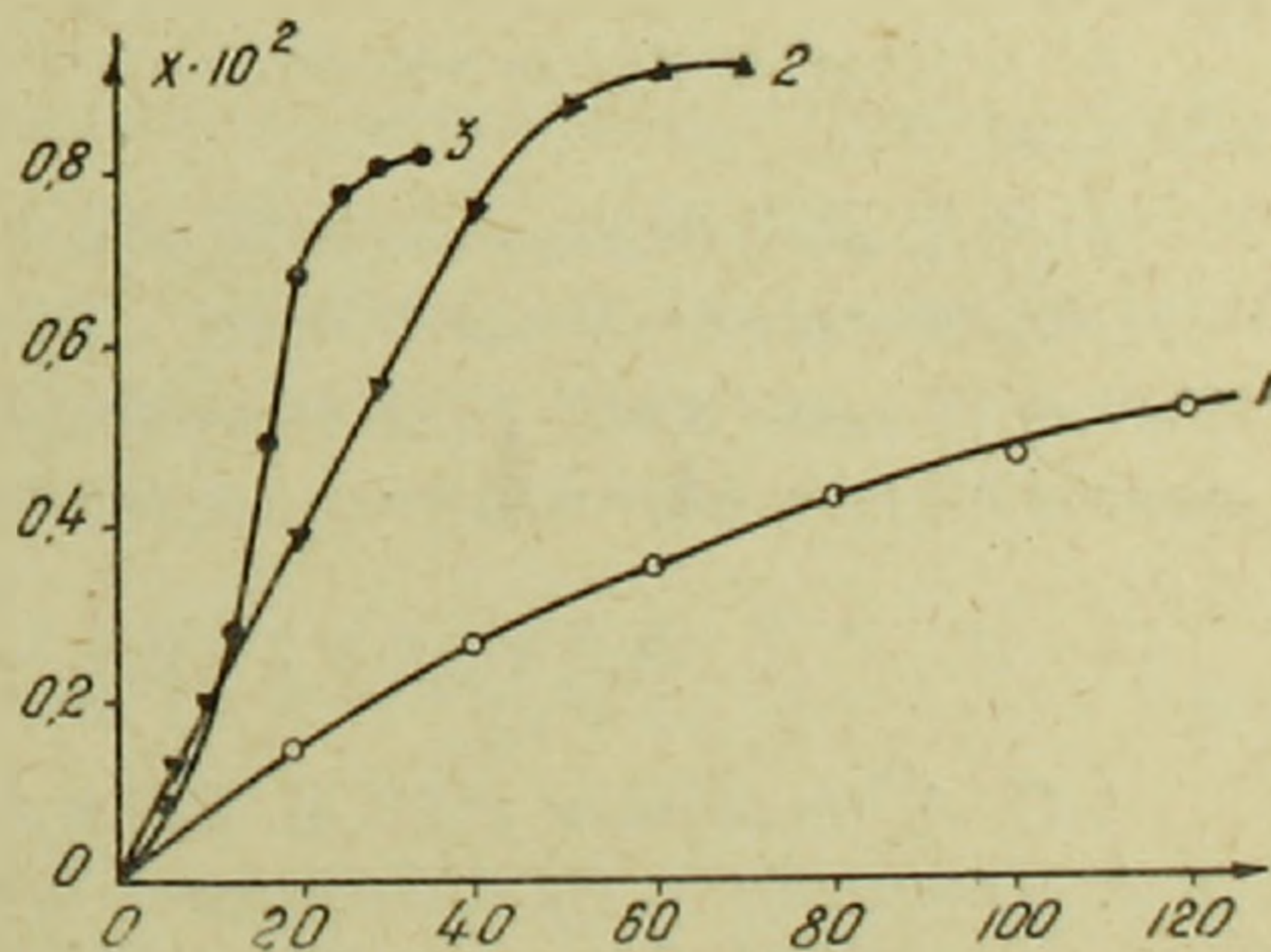


Фиг. 2.



Фиг. 3.

та с диэтил-, триэтил-, моноэтанол-, диэтаноламинами и с пиридином. В случае реакции персульфата с диэтилэтанололамином (фиг. 3) порядок каталитической активности этих ионов обратный—ион Cu^{2+} более активен, чем ион Ag^+ . Аналогичная картина получена нами и в случае реакции персульфат—триэтанолламин. Такой порядок каталитической активности $\text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+$, свойственный только реакциям третичных аминоспиртов с персульфатом (в водных растворах), пока трудно поддается однозначному объяснению. Можно было бы предположить, что ион Cu^{2+} , координационно связываясь с атомом азота, одновременно связывается с кислородом окси-группы и молекула аминоспирта в таком комплексе хелатного типа легче окисляется персульфатом. Такое предположение не лишено основания, если учесть большую способность иона Cu^{2+} к образованию алкоголятов, чем иона Ag^{+2} . Образование аналогичных (хелатных) комплексов в случае вторичных и первичных аминоспиртов, по-видимому, затруднено, судя по данным каталитической активности $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+}$ при реакциях этих веществ с персульфатом.



Фиг. 4. 1—триэтиламин; 2—диэтилэтанолламин; 3—триэтанолламин

Выводы. 1. Диэтилэтанолламин по своей реакционной способности с персульфатом калия в водных растворах занимает промежуточное место между триэтил- и триэтанолламинами.

2. Упомянутая реакция сложного характера. При большом избытке амина константа скорости реакции первого порядка по персульфату выражается уравнением

$$k = 2,5 \cdot 10^{11} \exp (-17000/RT).$$

3. Гидроокись калия и в этом случае ускоряет реакцию и вызывает самоускорение.

4. Ионы Cu^{2+} и Ag^+ катализируют реакцию, причем каталитическая активность $\text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+$ так же, как и в случае реакции персульфат,—триэтаноламин и в отличие от реакции персульфат—другие амины.

Ереванский государственный университет

Ն. Ս. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Լ. Լ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ ԵՎ Թ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

ՊԵՐՍՈՒՓԱՏ-ԳԻԷԹԻԼԵԹԱՆՈՒԱԺԻՆ ՈՒՆԵՆՑԻԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Պերսուլֆատ-ամին ունեցիականների կինետիկական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ մի կողմից, ամինի մոլեկուլում ազոտի նկատմամբ β -գիրքում OH խումբ մըտցընելիս պերսուլֆատով ամինի օքսիդացման արագությունը մեծանում է, մյուս կողմից պարզված է, որ ազոտի մոտ ջրածնի ատոմների թվի աճման հետ դանդաղում է ունեցիական: Ամինների համեմատական ունեցիոնունակությունը պարզելու համար հետաքրքիր էր ուսումնասիրել պերսուլֆատով գիէթիլէթանոլամինի օքսիդացման կինետիկան, քանի որ այս վերջինը տրիէթիլ- և տրիէթանոլամինների նկատմամբ դրավում է միջին գիրք-ազոտի մոտ չկա ջրածնի ատոմ և ազոտի նկատմամբ β -գիրքում էլ ունի OH խումբ:

Եզրակացություններ 1) Դիէթիլէթանոլամինը ավելի ունեցունակ է քան տրիէթիլ-ամինը, բայց դիչում է տրիէթանոլամինին:

2) Դիէթիլէթանոլամին ունեցիական բարդ կարգի է: Արագության հաստատունը ջերմաստիճանից կախված է հետևյալ հավասարումով.

$$k = 2,5 \cdot 10^{11} \exp (-1700/RT)$$

3) KOH -ը ոչ միայն արագացնում է ունեցիական, այլ նաև առաջ է բերում ինքնարագացում:

4) Փոփոխական վալենտականություն ունեցող Cu^{2+} և Ag^+ իոնները կատալիզում են հիշյալ ունեցիական: Յուրյ է տրված, որ սպիրտային խումբ սլարունակող երրորդային ամինների դեպքում Cu^{2+} իոնի կատալիտիկ ակտիվությունը ավելի մեծ է քան Ag^+ -ինը, ի տարբերություն պերսուլֆատ այլ ամիններ ունեցիականների:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՎԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, XXXI, № 2, 73 (1960).
- ² Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, XXX, № 4, 225 (1960).
- ³ Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР (серия хим. наук), 13, № 315 (1960).
- ⁴ Օ. Ա. Чалтыкян и Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, 11, № 3, 153 (1958).
- ⁵ Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и Дж. Г. Чшмаритян, ДАН АрмССР, XXXI, № 5, 275 (1960).