ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

LIII 1971 1

УДК 541.124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, член-корреспондент АН Армянской ССР
О. А. Чалтыкян

О константах элементарных актов реакции персульфата калия с β-пиперидилэтанолом в водных растворах

(Представлено 22/II 1971)

Несмотря на то, что многие перекись-аминные системы являются источниками свободных радикалов и некоторые из них радикально-цепные, однако в литературе нет данных об элементарных актах этих реакций и их константах.

Нами было установлено ([1]), что реакция персульфат (Р)-β-пиперидилэтанол (ПЭ) в водных растворах радикально-цепная. В данном сообщении делается попытка по методу Плюснина и Чиркова ([2]) определить константы элементарных актов инициирования ($k_{ин}$), роста (k_p) и обрыва ($k_{об}$) цепей этой реакции.

Скорость инициирования ($W_{ин}$) нами определялась методом ингибирования. Известно, что:

$$W'_{ин} = k_{ин}[P]^n[ПЭ]^m = f\frac{[Inh]_0}{\tau}. \quad (1)$$

где f-стехиометрический коэффициент ингибирования, $[Inh]_0$- начальная концентрация ингибитора в молях/литр, τ—соответствующий индукционный период в минутах.

В качестве ингибитора брался стабильный свободный радикал ($RNO^{\cdot}$) 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, для которого $f=1$. В присутствии $RNO^{\cdot}$ наблюдается индукционный период, продолжительность которого прямо пропорциональна концентрации ингибитора (рис. 1).

Для определения k_p метод Плюснина и Чиркова даст возможность вычислить стационарную концентрацию радикалов ($[R]_{ст}$). Зная величину последней можно по уравнению (2) рассчитать k_p

$$k_p = \frac{W_p}{[R]_{ст}[P]}. \quad (2)$$

Суть метода заключается в следующем. По ходу процесса вносится определенное количество ингибитора в реакционный раствор. Расход персульфата практически прекращается. Продолжительность остановки реакции (τ_i) прямо пропорциональна концентрации $RNO^{\cdot}$ (рис. 2). Для данного количества ингибитора она зависит от того, когда $RNO^{\cdot}$ вносится в реакцию. Она больше, если ингибитор вносится в начале реакции.

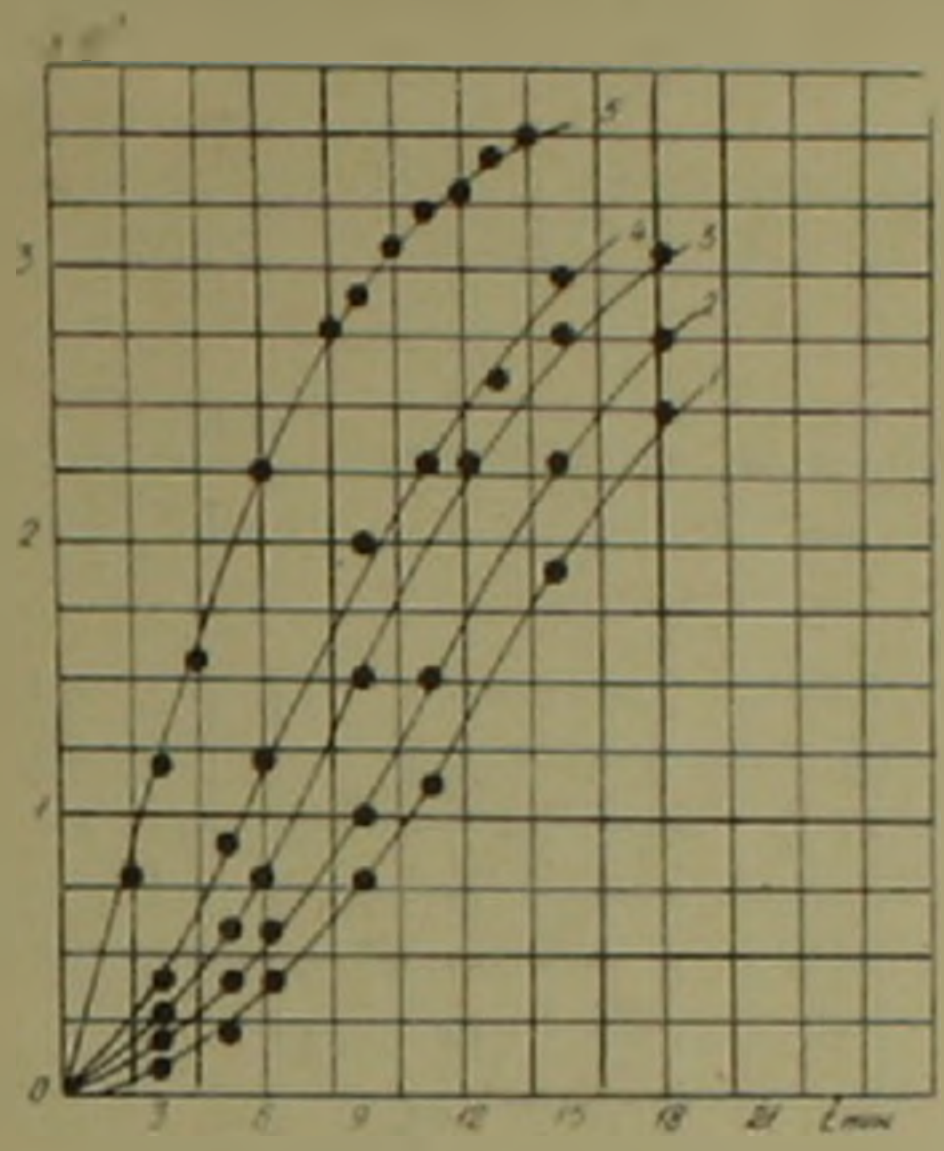

Рис. 1. Влияние иминоксильного радикала на кинетику расхода персульфата в присутствии β-пиперидилэтанола. Условия опытов: $(I')_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ *моль/л*, $(ПЭ)_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* $t = 30°$; $(R^{\cdot})_0$ = 1) $8 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 2) $6 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 3) $4 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 4) $2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 5) 0

Если ингибитор добавляется после установления в системе стационарности, то его определенная часть расходуется для захвата уже имеющихся в системе свободных радикалов со стационарной концентрацией. Разность $\tau - \tau_i = \Delta\tau$ является тот промежуток времени, в течение которого погибают имеющиеся уже в системе радикалы.

Следовательно:

$$W_{\text{гибели}} = \frac{[R]_{ст.}}{\Delta\tau}, \qquad (3)$$

Если процесс стационарен, то:

$$W_{ин} = W_{\text{гибели}} \qquad (4)$$

и

$$k_{ин.}[P]_i^n [ПЭ]_i^m = \frac{[R]_{ст}}{\Delta\tau}. \qquad (5)$$

В уравнение (5) $[P]_i$ и $[ПЭ]_i$ — текущие концентрации персульфата и амина в момент прибавления ингибитора (точка *a* на рис. 2). При

этом необходимо учесть следующее обстоятельство. Значения $W'_{ин.}$ в начале реакции ($W'^{0}_{ин.}$) и в точке a ($W'_{ин.}$) разные, так как в точке a радикалы генерируются медленнее, чем в начале реакции. При одном и том же количестве RNO', если $W'^{0}_{ин.}$ соответствует τ, то для $W'_{ин.}$ индукционный период будет τ_1, причем $\tau_1 > \tau$.

Следует отметить, что величина τ_1 непосредственно не определяется, а находится путем расчета.

В этом случае:

$$W'_{ин.} = k_{ин.}[P]_t^n [ПЭ]_t^m = \frac{[Inh]_0}{\tau_1} \qquad (1')$$

и

$$W'^{0}_{ин.} = k_{ин.}[P]_0^n [ПЭ]_0^m = \frac{[Inh]_0}{\tau}. \qquad (1'')$$

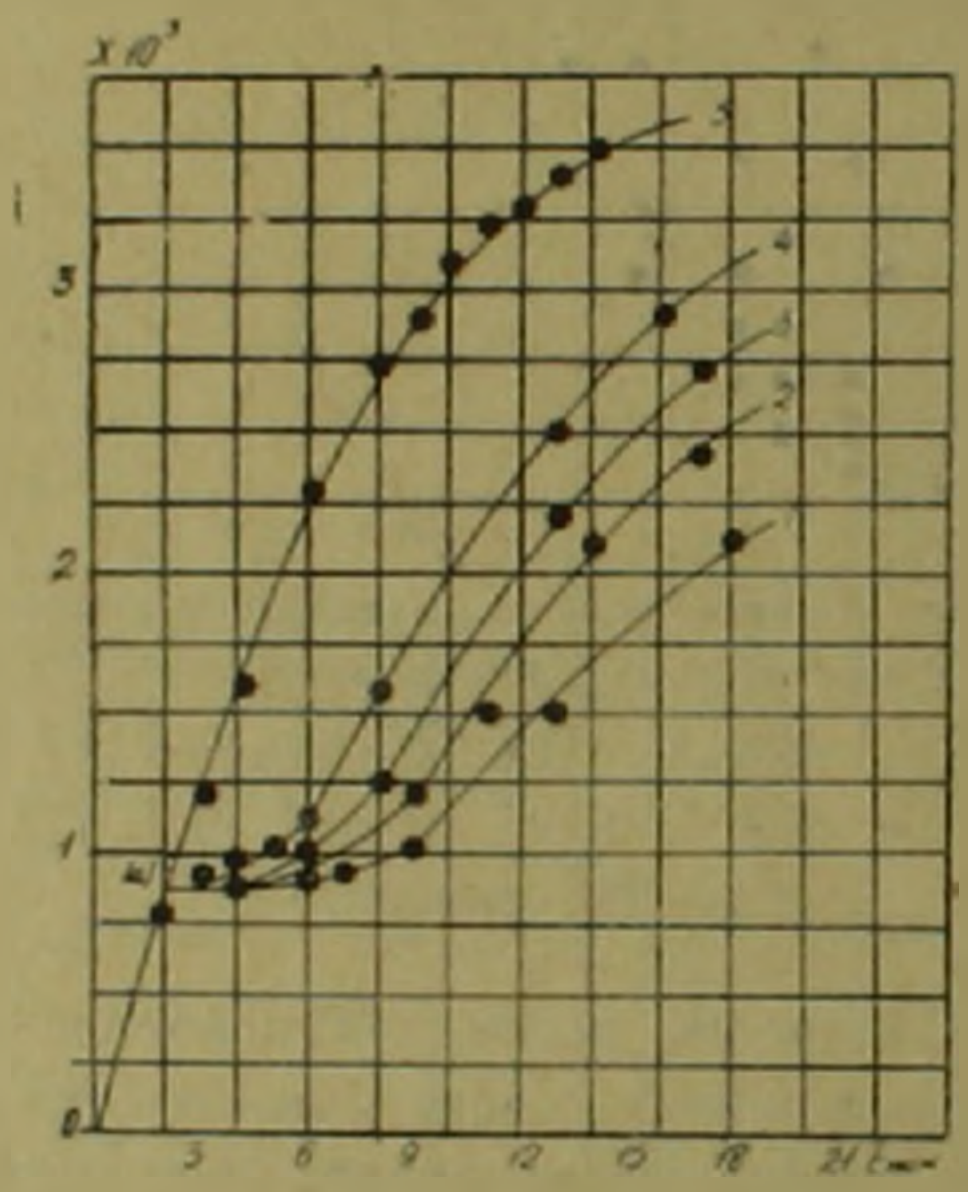

Рис. 2. Влияние иминоксильного радикала на ход реакции персульфат — β пиперидилэтанол. Условия опытов: $(P)_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, $(ПЭ)_0 = 2.5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; $t = 30°$; $(R^-)_0$ = 1) $8 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 2) $6 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 3) $4 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 4) $2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*; 5) 0

Откладывая τ против $[Inh]_0$ (при постоянстве $[P]_0$ и $|ПЭ|_0$) получается прямая с тангенсом угла наклона, равным $W_{ин.}$. n и m определяются по зависимости $W'^{0}_{ин.}$ от $|P|_0$ и $|ПЭ|_0$ при постоянстве $|Inh|_0$. В нашем случае оказалось, что $n = m = 1$.

Следовательно:

$$W'^{0}_{ин.} = k_{ин.}|P|_0 |ПЭ|_0 \qquad (6')$$

и

$$W'^{t}_{ин.} = k_{ин.}|P|_t |ПЭ|_t \qquad (6'')$$

По (6') нами рассчитано значение $k_{ин.}$. Имея кинетические кривые расхода персульфата и зная стехиометрию реакции можно определить

$[P]_i$ и $[ПЭ]_i$. После всего этого при помощи (1') легко рассчитать τ_i в (3)

$$\Delta\tau = \tau_i - \tau_j \tag{7}$$

Из уравнения (2) следует, что для расчета k_p необходимо значение W'_p (текущая скорость роста цепей):

$$W'_p = k_{эф.}[P]_i[ПЭ]_i, \tag{8}$$

где, как показано в работах (3, 4) в отсутствии щелочи

$$k_{эф.} = k_p \sqrt{\frac{k_{ин.}}{k_{обр}}}^{**} \tag{9}$$

Зная значения $k_{ин.}$ и k_p легко рассчитать по (9) $k_{обр.}$ Полученные экспериментальные и рассчетные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость периода индукции (τ), продолжительности остановки (τ_j) реакции персульфат —β— пиперидилэтанол и рассчитанных значений (τ_i) при различных температурах от начальных концентрации ингибитора

Условия всех опытов: $[P]_0$ $4\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $[ПЭ]_0$ $2{,}5\cdot10^{-2}$ *моль/л*.

$[RNO]_0 \cdot 10^5$ *моль/л*	*T* K								
	298			303			308		
2,6	3,6	3,8	1,7	2,2	3,1	1,6	1,8	2,3	1,0
3,2	5,6	5,8	2,8	3,6	4,9	2,6	2,8	4,5	1,8
4,0	7,2	7,5	3,4	4,4	6,0	3,4	3,6	5,8	2,2
6,0	10,8	11,3	5,0	6,8	8,8	4,8	5,3	8,4	3,2
	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j	τ	τ_i	τ_j

Длительность остановок реакции в минутах

Таблица 2

Значения кинетических параметров реакции персульфат —β— пиперидилэтанол при различных температурах.

Кинетические параметры	*T*°K		
	298	303	308
$W_{ин.} \cdot 10^5 M \cdot мин^{-1}$	0,57	0,90	1,10
$k_{ин} M^{-1} мин^{-1}$	0,057	0,090	0,110
$[R]_{ст.} \cdot 10^5 M$	2,2±0,8	1,9±0,3	2,4±0,7
$k_p \cdot 10^{-4} M^{-1} \cdot мин^{-1}$	0,62	0,80	1,12
$k_{обр.} \cdot 10^{-4} M^{-1} мин^{-1}$	14,5	16,0	17
$k_{эф.}$ [см. (1)]	3,96	6,0	8,9

* Макрокинетический закон этой реакции приведен в работе (1).

** В безкислородной среде КОН до концентрации $4\cdot10^{-2}$ *моль/л* практически не влияет на скорость расходования P в присутствии ПЭ.

Надо отметить, что найденные нами значения стационарной концентрации свободных аминных радикалов по порядку величины соответствуют значениям, приведенным для ряда жидкофазных реакций ([5]).

На основании данных табл. 2 нами определена температурная зависимость констант:

$$k_{ин.} = 3{,}4 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right) M^{-1}\ мин^{-1}$$

$$k_{р} = 4{,}1 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{10800}{RT}\right) \text{*}$$

$$k_{обр.} = 5{,}9 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{3600}{RT}\right) \text{*}$$

$$k_{эф.} = 3{,}86 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right) \text{*}$$

Ереванский государственный университет

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԼԹՄԿՅԱՆ,
Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ Հ. Հ. ՋԱԼԹԿՅԱՆ

Ջրային լուծույթում β-պիպերիլիլէթանոլ — պերսուլֆատ ռեակցիայի տարրական ակտերի հաստատունների մասին

Նախկինում ուսումնասիրված էր ջրային լուծույթում β-պիրերիդիլէթանոլի ներկայությամբ պերսուլֆատի քայքայման կինետիկան։ Պարզված էր, որ ինչպես թթվածինը, այնպես էլ կայուն ազատ ազոտօքսիլ ռադիկալը ազդում են ռեակցիայի արագության վրա։ Սա ապացույց էր այն բանի համար, որ հիշյալ ռեակցիան ընթանում է ռադիկալա-շղթայական մեխանիզմով։ Հաշվի առնելով այս, ներկա աշխատանքում Ջիրկովի և Պլյուսնինի կողմից առաջարկված մեթոդով որոշված են տարրական ակտերի հաստատունները։ Աղյուսակ 2-ում ամփոփված են կինետիկ պարամետրները։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Р. П. Меликсетян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян*, Арм. Хим. журн. (1971), т. 24, № 2, 108. [2] *А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков*, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, № 6, 777 (1966); *А. Н. Плюснин*, Автореферат канд. диссертации, М., 1967. [3] *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян*, ДАН Арм. ССР, т. 29, № 1, 35 (1964). [4] *Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян*, Ученые записки ЕГУ № 3, 55 (1969). [5] *В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов*, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. Изд. «Наука», М., 1966.

---

* Взято из работы ([1])