

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С
ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ
СРЕДАХ В АТМОСФЕРЕ NO

О. А. ЧАЛТЫКЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Л. А. ҚАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 I 1970

Реакция дифениламина с персульфатом калия является радикальной, но не цепной [1]. Полярнографически установлено [2], что при проведении этой реакции в атмосфере NO почти количественно образуется N-нитрозодифениламин.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 4.

При проведении реакции между персульфатом и дифениламинном в водно-органических смесях с одинаковой диэлектрической проницаемостью с изменением природы органического соразтворителя изменяются порядки по отдельным компонентам [3]. Следовало установить, связано ли это изменение с изменением механизма инициирования в случае различных водно-органических смесей.

Удобным методом решения этого вопроса является проведение изучаемой реакции в среде чистой монооксида азота, так как в этом случае реакция останавливается на стадии образования дифенилазотных радикалов [4]. Это дает возможность измерением скорости образования нитрозосоединения выявить кинетику и механизм образования дифениламинных радикалов, т. е. установить механизм инициирования изучаемой реакции и определить константу скорости этого акта.

Опыт проводили следующим образом. Реактор (рис. 1) состоял из двух сообщающихся ячеек для растворов амина и персульфата и был снабжен капилляром, соединенным с газгольдером, содержащим NO, хранящимся над 10%-ным раствором NaOH. В условиях охлаждения жидким азотом производили 6—7-кратную откачку воздуха из реактора. После полного удаления воздуха из реакционной среды растворы реагентов насыщали чистой моноокисью азота (свободной от NO₂), подаваемой в реактор через капилляр. После термостатирования растворы реагентов смешивались. В различные моменты времени после начала реакции с помощью шприца брались пробы из реакционной смеси и спектрофотометрически определялась в них концентрация нитрозодифениламина. Чтобы избежать образования NO₂ в пробе в процессе спектрофотометрирования, пробы (3 мл) разбавлялись 1 мл 10%-ного водного раствора КОН.

Для определения концентрации нитрозодифениламина спектрофотометрически были сняты спектры поглощения перекристаллизованного N-нитрозодифениламина и дифениламина. Характерное поглощение N-нитрозодифениламина находится в области 285—300 $m\mu$, однако в этой области сильно поглощает и дифениламин. Наибольшая разница в значениях оптической плотности этих двух веществ находится в области $\lambda = 340 m\mu$. Поэтому спектрофотометрирование производилось при этой длине волны. На рисунке 2 приведена кривая зависимости оптической плотности от концентрации водно-этанольных растворов нитрозодифениламина в отсутствии и присутствии добавок дифениламина, концентрация которого равна концентрации его в реакционной смеси. Как видно из рисунка 2, наличие в системе дифениламина почти не повышает поглощение растворов нитрозоамина при $\lambda = 340 m\mu$. В качестве калибровочной кривой применяли кривую зависимости D от концентрации нитрозоамина. (3 мл + 1 мл 10%-ного КОН).

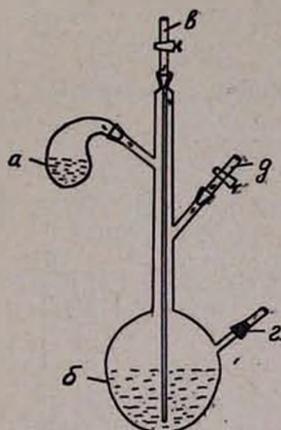


Рис. 1. Реактор: а — ячейка с раствором персульфата; б — ячейка с раствором амина; в — капилляр с краном для подачи NO; г — резиновая пробка для отбирания проб с помощью шприца; д — кран для откачки системы.

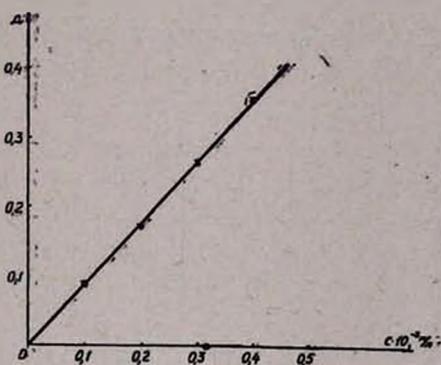


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов N-нитрозодифениламина. Калибровочная кривая: $(C_6H_5)_2N-NO$, $\lambda = 340 m\mu$. х — в присутствии ДФА; ● — в его отсутствии.

Варьированием концентраций амина и персульфата в интервале $1,25 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л установлено, что скорость образования N-нитрозодифениламина, а следовательно, и скорость образования дифениламинных радикалов в водно-диоксановых и водно-этанольных растворах персульфата с одинаковой диэлектрической проницаемостью [3] выражается уравнением:

$$W = k_{NO} (A) (P)$$

Таким образом, показано, что механизм акта инициирования реакции дифениламина с персульфатом калия не зависит от природы органического соразработителя, т. е. различие в механизме этой реакции в различных водно-органических смесях связано с другими актами реакции.

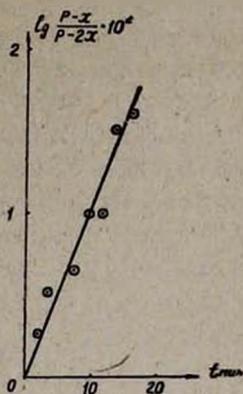


Рис. 3. Зависимость функции $\lg \frac{P-x}{P-2x}$ от времени.
 $[A] = 0,0025$ моль/л; $[P] = 0,0050$ моль/л, $t = 20^\circ$.

Для водно-этанольных растворов получено значение $k_{NO} = 1,0$ л/моль·мин (см. табл. и рис. 3).

Таблица

Время, мин	2	3,5	7,5	9,5	11,5	13,5	16
$D - D_0$	0,035	0,075	0,090	0,135	0,135	0,205	0,215
$x \cdot 10^4$, моль/л	0,3	0,6	0,75	1,1	1,1	1,65	1,75
$\lg \frac{P-x}{P-2x} \cdot 10^4$	0,26	0,52	0,65	0,99	0,99	1,49	1,61

**ՋՐԱՑԻՆ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ NO-Ի ՄԹՆՈՂՈՐՏՈՒՄ
 ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՑԱՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
 ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ն. Ն. ԶԱԹԻԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Լ. Ն. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ հաղորդումներում ցույց է տրված, որ NO-ի միջավայրում դիֆենիլամինի (A) և կալիումի պերսուլֆատի (P) ռեակցիայով համարյա քանակապես գոյանում է N-նիտրոդոդիֆենիլամին (I):

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակով ժամանակի ընթացքում I-ի կոնցենտրացիան որոշելով կարելի է որոշել A-ի ռադիկալների գոյացման արագությունը, այսինքն որոշել A + P ռեակցի-

այի հարուցման մեխանիզմը: Ցույց է տրված, որ ջրային-օրգանական երկու խառնուրդներում (ջուր-էթանոլ և ջուր-դիօքսան), որոնցում ռեակցիայի մակրոկինետիկան տարբեր է, հարուցման ակտի մեխանիզմը միևնույնն է՝ I-ի գոյացման արագութունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$W = k[A][P]$$

Այսպիսով ասպացուցվում է, որ $A + P$ ռեակցիայի հարուցման մեխանիզմը կախված չէ օրգանական լուծիչի բնույթից և որ տարբեր ջրային-օրգանական լուծիչներում այդ ռեակցիայի մեխանիզմի տարբերությունը կախված է ռեակցիայի հետևյալ ակտից:

Ստացված է ջրային-էթանոլային լուծույթում հարուցման ակտի արագության հաստատունի արժեքը՝ $k = 1,0$ Վմոլ⁻¹րոպե:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 978 (1970).
2. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 47, 49 (1969).
3. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 129 (1969).
4. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Г. А. Мармарян, Н. М. Бейлерян, ЖФХ, 33, 36 (1959).