

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛА
С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ МЕТОДОМ ЭПР
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1979

Исследована реакция персульфата калия с диметиламиноэтанолом методом ЭПР. Установлено, что акт иницирования описывается уравнением

$$W_0 = K_0 [A_0] [P_0]$$

и константой скорости

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 \exp \left(-\frac{10800}{RT} \right) \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Показано, что с увеличением pH среды скорость радикальной доли реакции увеличивается. Предложен вероятный механизм акта иницирования.

Рис. 3, библи. ссылок 4.

В ранних работах [1] нами было показано, что в водной среде реакции между персульфатом калия и диметиламинспиртами общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2\div 6$) протекают по радикально-цепному механизму. Было установлено ингибирующее действие кислорода и мономера на вышеуказанные реакции.

Выяснено также [2], что реакции персульфата калия с диметиламинспиртами протекают параллельно по двум механизмам—радикальному и нерадикальному, а суммарная скорость этих реакций выражается общим уравнением

$$W = K_{\text{эфф}} [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x].$$

В данном сообщении изложены результаты по изучению реакции персульфат калия-диметиламиноэтанол методом ЭПР. Известно, что при вышеуказанной реакции образуются аминспиртовые радикалы [4]. Целью работы является изучение радикального механизма реакции. Исходя из того, что концентрация радикалов в реакциях амин-персуль-

фат ниже чувствительности радиоспектрометра (ЭПР-2М ИХФ АН СССР), в систему ввели стабильный аминоксильный радикал $\text{RNO}^\bullet$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридил-1-оксил).

За ходом реакции следили по изменению концентрации свободного стабильного радикала. Определялась относительная высота второй линии триплета сигнала ЭПР радикала $\text{RNO}^\bullet$.

Радикал $\text{RNO}^\bullet$ удобен тем, что он избирательно атакует сводную валентность, локализованную на атоме углерода [3].

Исследования проводились в водных растворах в отсутствие кислоты, в интервале 20—35°. Концентрация радикала $\text{RNO}^\bullet$ бралась в 10 раз меньше концентрации персульфата калия и диметиламиноэтанола.

Скорость расхода ингибитора должна быть равна скорости генерации аминоксильных радикалов, которая, в свою очередь, равна скорости иницирования:

$$-\frac{d(\text{RNO}^\bullet)}{dt} = W_0 = K_0 [A_0]^m [P_0]^n \quad (1)$$

Учитывая

$$[\text{RNO}^\bullet]_0 \sim h_0, \quad [\text{RNO}^\bullet]_t \sim h_t$$

легко можно показать, что

$$W_0 = [\text{RNO}^\bullet]_0 \cdot \frac{d\left(\frac{h_t}{h_0}\right)}{dt} \quad (2)$$

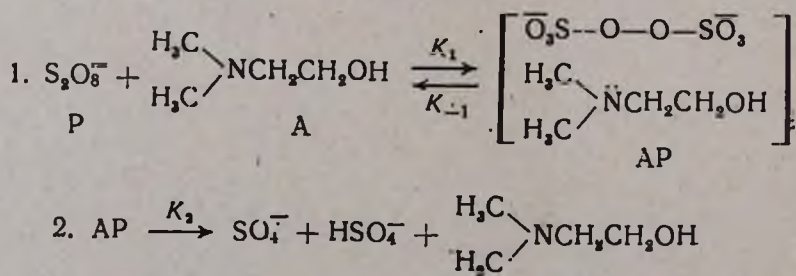
Предварительными опытами установлено, что при $[\text{RNO}^\bullet]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} + 10^{-3}$ моль/л $\text{RNO}^\bullet$ не вступает в реакцию с исходными веществами (рис. 1). Прямолинейная зависимость h_t от t и параллельность прямых указывает на нулевой порядок реакции персульфат калия-диметиламиноэтанол по $\text{RNO}^\bullet$, т. е. стабильный радикал участвует только в акте гибели аминоксильных радикалов и не реагирует с исходными веществами.

Используя уравнение (2), определили скорость акта иницирования (рис. 2):

$$W_0 = K_0 [P_0] [A_0] \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что цепь инициируется в результате квадратичной реакции.

Механизм иницирования можно представить следующим образом:



Полагая, что $W_0 = K_1[AP]$ [4], и применив метод стационарных концентраций, получим

$$\frac{d(AP)}{dt} = K_1[A][P] - K_{-1}[AP] - K_2[AP] = 0;$$

$$[AP] = \frac{K_1}{K_{-1} + K_2} [A][P]$$

Таким образом,

$$W_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2} [A][P] \quad (5)$$

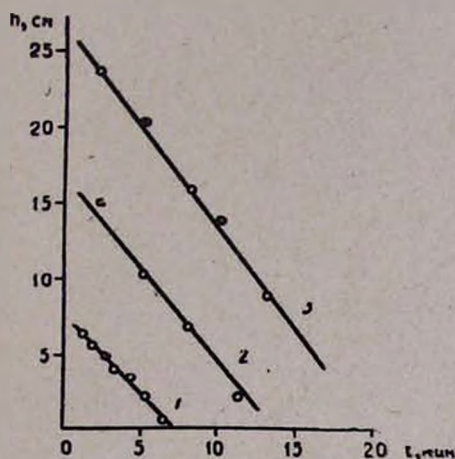


Рис. 1. Зависимость расхода $RNO\cdot$ от времени. Условия опытов: 1 — $[RNO\cdot]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $[RNO\cdot]_0 = 0,75 \cdot 10^{-3}$, 3 — $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0 = 0,02$ моль/л, $[P]_0 = 0,03$ моль/л, $t = 27^\circ$.

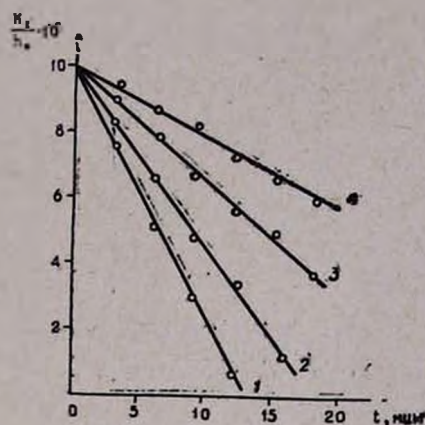


Рис. 2. Влияние на реакцию начальных концентраций персульфата. Условия опытов: $[A]_0 = 0,02$ моль/л, $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 27^\circ$. 1 — $[P]_0 = 0,04$, 2 — $[P]_0 = 0,03$, 3 — $[P]_0 = 0,02$, 4 — $[P]_0 = 0,01$ моль/л.

Уравнение (5) по виду совпадает с эмпирическим уравнением (3), где

$$K_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2}$$

По-видимому, $K_{-1} > K_2$, вследствие чего константа инициирования принимает следующий вид:

$$K_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1}} = \tilde{K}_p \cdot K_2$$

который удовлетворяет уравнению Аррениуса

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{10800}{RT}\right) \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Аналогичные результаты получены при исследовании реакции диметиламинопропанола, -бутанола, -пентанола с персульфатом калия. Во всех вышеуказанных системах энергия активации акта инициирования равна $E_0 = 10,5$ ккал/моль. Это еще раз подтверждает наше предположение о том, что разрыв связи идет через алкильные группы, а длина оксиалкильной цепи не влияет на энергию активации [4]. При исследовании влияния щелочей на реакции персульфата калия с аминоспиртами было выяснено, что они значительно увеличивают скорость расхода $RNO\cdot$ (рис. 3).

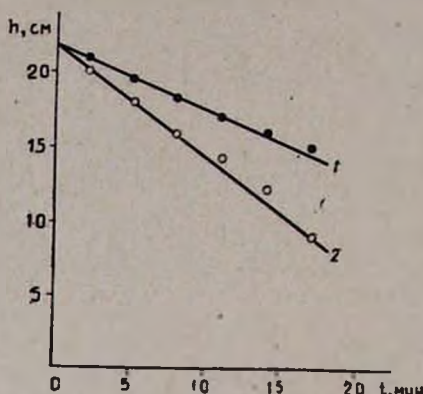


Рис. 3. Влияние щелочи на реакции. Условия опытов: $[P]_0 = 0,01$ моль/л, $[A]_0 = 0,02$ моль/л; $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, 1 — $[KOH]_0 = 0$, 2 — $[KOH]_0 = 0,02$ моль/л, $t = 27^\circ$.

ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՒԹԱՆՈՂ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ռ. Պ. ՄԵԹԱՐՅԱՆ, Բ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիմեթիլամինոէթանոլ-կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիան էՊՈՒ եղանակով, Որոշվել է հարուցման ակտի արագությունը՝

$$W_0 = K_0 [P]_0 [A]_0,$$

և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 e^{-\frac{10800}{RT}} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

Ցույց է տրվել, որ միջավայրի pH-ի մեծացման հետ ռեակցիայի ռադիկալային մասի արագությունը մեծանում է: Տրվել է հարուցման ակտի հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE POTASSIUM PERSILPHATE + DIMETHYLAMINOALCOHOL REACTION BY THE ESR METHOD

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate of the chain initiation step in the title reaction $W_{in} = K_{in}[P]_0[A]_0$, where $K_{in} = 1.4 \cdot 10^7 \exp(-10800/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ has been determined by an ESR method. It has been shown that the rate of the radical part of the over-all reaction increases with the increase in the pH value of the medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).
2. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 249 (1979).
3. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).
4. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 340 (1979).