

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

М.Г. ГЕВОРКЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДЕ

III. ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Изучено влияние мицелл неионогенного и анионного поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость реакции фенилдиэтанолamina с персульфатом калия в воде при $T=298K$. Установлено, что в присутствии мицелл обоих ПАВ скорость реакции, определенная и йодометрически, и колориметрически, уменьшается, причем с увеличением концентрации ПАВ мера замедления реакции растет. На основе кинетических данных рассчитана постоянная связывания амина мицеллами $E-30$. Сделано предположение, что первый продукт окисления амина локализуется в гидрофобном ядре мицелл ПАВ.

Об окислении персульфатом фенилдиэтанолamina в отсутствие мицелл. Ранее нами было показано [1, 2], что реакция персульфата калия (P) с фенилдиэтанолamiном (ФДЭА $\equiv A$) в отсутствие мицелл радикальная. Промежуточно образуются $SO_4^{\cdot -}$, следовательно, образуются и аминные радикалы со свободной валентностью либо на атоме азота, либо на кислороде – оба недоступны иминоксильным радикалам и кислороду. Поэтому дальнейшие исследования проводились на воздухе.

Общая скорость расхода P выражается уравнением [1]

$$\therefore W = -\frac{dP}{dt} = k_{\phi} [P_0 - x] \left[A_0 - \frac{x}{2} \right]^n, \quad (1)$$

где в зависимости от $[A]_0$ $0 \leq n \leq 2$.

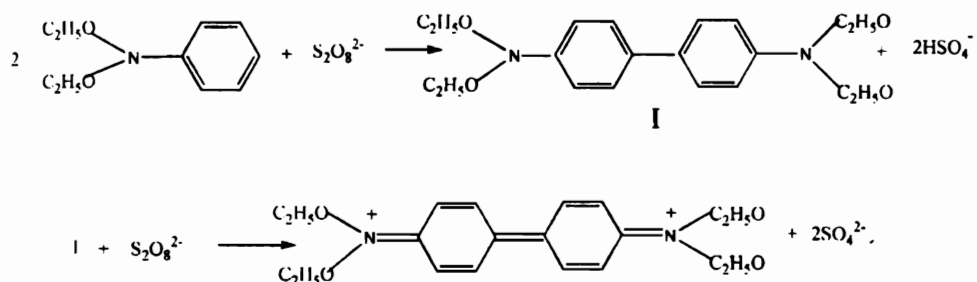
При $[A]_0 \geq 1.3 \cdot 10^{-3} M$ и $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$ кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей при $\lambda=415nm$ проходят через максимум, причем по мере увеличения концентрации амина до $2.5 \cdot 10^{-3} M$ скорость реакции до максимума закономерно растет, причем максимальное значение в начале D увеличивается, затем остается постоянным, максимум сужается, а положение его смещается в область малых времен [1]. Установлена сложность реакции, она может быть вызвана тем, что в молекуле ФДЭА имеется несколько активных центров. Для объяснения кинетических закономерностей окисления персульфатом ФДЭА было сделано предположение, что его молекулы, аналогично молекулам диэтилами-

носпиртов [3] в водном растворе, могут находиться в равновесии с более реакционноспособной димерной формой. Эти вопросы обсуждены в [1, 2].

При $[A]_0 = [P]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$ кинетические данные по расходу P и по образованию первого окрашенного продукта реакции описываются одним и тем же уравнением [2]

$$W = k_{\phi} (P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right). \quad (2)$$

Механизм окисления персульфатом ФДЭА можно представить следующим образом [2]:



Влияние мицелл на окисление дифениламина, бензиламина и анилина персульфатом. В работах [4–8] нами изучено влияние мицелл ПАВ на скорость окисления персульфатом в водных и водно-органических растворах ряда арил- и алкиламинов: дифениламина (ДФА) [4–6], анилина (Ан) [7], бензиламина (БА) [8]. В отсутствие мицелл эти реакции последовательные и протекают по радикальному механизму [9]. Реакции персульфата с ДФА и Ан – радикально-цепные, а реакция с БА – радикально-цепная и инициируется мономолекулярным термическим распадом P [9].

Установлено, что анионные мицеллы замедляют окисление всех трех аминов, а неионные – ДФА и БА и несколько ускоряют окисление Ан в водно-этанольной среде. При достаточной концентрации мицелл реакции окисления ДФА и БА останавливаются на стадии образования промежуточного для безмицеллярных систем тетрафенилгидразина и амида салициловой кислоты соответственно.

Для объяснения полученных результатов спектральным методом [10] установлено место локализации исходных аминов и первых продуктов их окисления [7,9]. Оказалось, что и в анионных, и неионных мицеллах молекулы всех изученных нами аминов локализуются в поверхностном слое. Первые продукты окисления ДФА и БА локализуются в гидрофобной части, а продукт окисления Ан, азобензол, – на поверхности мицелл [10].

В растворах неионных мицелл анионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ будут распределяться между поверхностным слоем мицелл и гомогенным объемом, а в случае *E-30* – отталкиваться от поверхности анионных мицелл. За счет такого пространственного распределения реагентов анионные мицеллы могут вызывать только замедление реакции, а неионные – замедление реакции в случае различных мест локализации восстановителя (амин или первого продукта его окисления) и окислителя, в случае же одного и того же места локализации – они вызовут ускорение реакции. Этим объясняется сходство влияния неионных мицелл на окисление как ДФА, так и БА и отличие от них – в случае Ан.

При этом мицеллы действуют одновременно за счет полярной и неполярной частей: неполярная часть, гидрофобно связывая более неполярные промежуточные продукты, экранирует их от действия P , т.е. меняются механизм и кинетика реакции.

Таким образом, в определенных условиях создается своеобразная возможность увеличить селективность протекания реакции в определенном направлении за счет специфического воздействия мицелл на ту или иную стадию сложного процесса [11]. Селективность реакции в мицеллярных системах можно регулировать также изменением природы растворителя. При переходе от 50% водно-этанольных к 33% водно-диоксановым растворам с одинаковой диэлектрической проницаемостью на кинетической кривой накопления продукта при $[E-30] = 0.13M$ появляется и с ростом концентрации $E-30$ увеличивается индукционный период [12]. Значение коэффициента распределения ДФА или ТФГ приблизительно в 3 раза увеличивается. При этом методом электропроводности показано, что с изменением природы органического соразтворителя (при одинаковой диэлектрической проницаемости) изломы на кривых зависимости электропроводности от концентрации $E-30$, и структурные изменения мицелл, приводящие к увеличению их асимметрии, наблюдаются при различных концентрациях. Это, в конечном счете, обуславливает их различную сольубилизирующую способность по отношению к реагентам и продукту реакции, а следовательно, и различное влияние на скорость и селективность данной реакции.

С целью проверки ряда сделанных нами выводов и расширения представлений о мицеллярном катализе в реакциях P с ароматическими аминами изучено влияние мицелл тех же типов на скорость окисления персульфатом фенилдиэтанолamina, более полярного, чем ранее изученные амины, а также способного к димеризации¹.

Экспериментальная часть. Методы очистки ФДЭА и P , исследования их взаимодействия описаны в [1, 2]. Используемые нами ПАВ – $E-30$ (марки “VEB-LEUNA”) и OC (марки “А”) – очищались экстракцией этанолом. После отгонки спирта сухой остаток высушивался до постоянного веса в вакууме [13].

Технический $E-30$ – это смесь алкилсульфонатов натрия с длиной цепи от 11 до 17 атомов C (90%), $NaCl$ (7%) и неомыляемых углеводов (2%) [14]. Однако примеси не окажут существенного влияния на кинетику изучаемого процесса по следующим причинам: 1) нами использовались мицеллярные растворы (т.е. длина цепи не существенна); 2) по литературным данным, ионная сила раствора не влияет на скорость распада P [15], а также на скорость реакции P с аминами (за исключением сильноокислых сред с pH 1–2) [16]; 3) углеводороды не влияют на распад P ; 4) $NaCl$ как электролит при использованных концентрациях ПАВ не может оказать существенного влияния на мицеллярную систему, т.к. $[NaCl] \ll [S_2O_8^{2-}]$, и к тому же $NaCl$ – одно-одновалентный электролит.

При $[ФДЭА] = [P] = 1 \cdot 10^{-3} M$ и при $T = 298K \pm 0.05$ изучено влияние мицелл неионогенного (гексадеканола-55, $OC-55$) и анионного (пентадецилсульфоната натрия, $E-30$) ПАВ на скорости расхода P , и образования

¹Полученные данные могут быть полезными и для объяснения закономерностей эмульсионной полимеризации, инициированной этой или аналогичной системой.

окрашенного продукта реакции ФДЭА+Р.

Предварительно было показано, что значение оптической плотности реакционной смеси в определенный момент времени пропорционально длине кюветы (l) и обратно пропорционально разбавлению, что свидетельствует о применимости закона Бугера–Ламбера–Бера в изучаемой системе [17].

Оказалось, что в присутствии мицелл *OC-55* и *E-30* скорость взаимодействия $A+P$, определенная и йодометрически, и колориметрически, уменьшается, причем с увеличением концентрации введенного в систему ПАВ замедляющее действие мицелл увеличивается (рис. 1, 2).

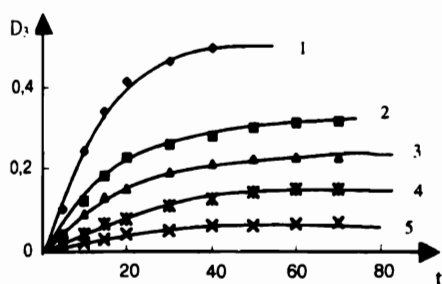


Рис. 1. Влияние мицелл *OC-55* на скорость окисления фенилдиэтаноламина персульфатом в воде ($[A]=[P]=1 \cdot 10^{-3}M$), [*OC-55*]:
1 – 0; 2 – $0,75 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-3}$; 4 – $3 \cdot 10^{-3}$; 5 – $6 \cdot 10^{-3}M$.

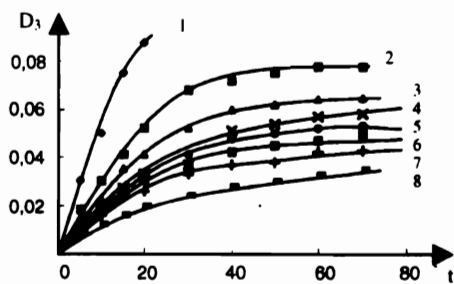


Рис. 2. Влияние мицелл *E-30* на скорость окисления фенилдиэтаноламина персульфатом в воде ($[A]=[P]=1 \cdot 10^{-3}M$), [*E-30*]:
1 – $0,19 \cdot 10^{-2}$; 2 – $0,63 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1,27 \cdot 10^{-2}$; 4 – $1,6 \cdot 10^{-2}$; 5 – $1,9 \cdot 10^{-2}$; 6 – $2,4 \cdot 10^{-2}$; 7 – $2,55 \cdot 10^{-2}$; 8 – $3,2 \cdot 10^{-2}M$.

Одинаковый характер влияния указанных ПАВ позволяет предположить, что влияние мицелл в основном обусловлено их неполярной частью. Учитывая различную полярность реагентов, можно полагать, что влияние мицелл ПАВ, как и при окислении персульфатом ДФА [4–6], Ан [7] и БА [8], обусловлено различным местом локализации реагентов, что приводит к замедлению процесса.

Поскольку в работе [2] было показано, что окисление персульфатом ФДЭА, как и ранее изученных нами арил- и аралкиламинов [9], – многостадийный процесс, не исключена возможность локализации в ядре мицелл, куда доступ P маловероятен, первого продукта окисления ФДЭА, за счет чего предотвращается, по крайней мере частично, его дальнейшее окисление.

Для установления места локализации ФДЭА применили спектрофотометрический метод [10] (спектрофотометр PYE Unicam SP 8–100, Великобритания). Применение этого метода основано на изменении положения максимума УФ-спектров солюбилизатора в зависимости от полярности растворителя (см. табл.).

Длины волн, соответствующие максимуму поглощения ФДЭА в различных системах (нм)

Солюбилизатор	Среда			
	гептан	вода	<i>E-30</i> в воде	<i>OC-55</i> в воде
ФДЭА(А)	256	252	252	252

Сходство спектров ФДЭА в мицеллярных растворах с его спектром в

воде и их отличие от его же спектра в неполярном гептане позволяет заключить, что аминная группа ФДЭА находится в полярном окружении, т.е. молекулы амина локализуются на поверхности мицелл и анионного, и неонного ПАВ.

Принимая, что мицеллами *E-30* связывается только один реагент-ФДЭА (или первый продукт его окисления), зависимость экспериментальной константы скорости реакции ($k_{\text{экс}}$) от концентрации ПАВ (C) можно выразить уравнением [18]:

$$\frac{1}{k_{\text{экс}}} = \frac{1}{k_B} + \frac{P_A}{k_B} C \bar{V},$$

где k_B – константа скорости реакции в отсутствие ПАВ, $P_A = [A]_M / [A]_B$ – коэффициент распределения восстановителя между мицеллярной и водной фазами, $\bar{V}$ – мольный объем ПАВ. Определение $\bar{V}$ – довольно затруднительно. Он фактически является эффективной величиной – это объем той части молекулы ПАВ, которая расположена в области мицелл, где происходит сольubilизация реагента. Для полярных молекул можно предположить, что зона, в которой обычно протекает реакция на мицелле, включает слой Штерна и 3, 4 метиленовые группы молекулы ПАВ. Для додещилсульфата натрия такой эффективный объем составляет 3/4 объема всей мицеллы. Разница между эффективным и общим объемом невелика, видимо, и для других ПАВ [18]. Это позволяет рассчитать $\bar{V}$, исходя из молярной массы ПАВ и плотности мицелл, которая для разных ПАВ одинакова и составляет $0.9 - 1.12 / \text{см}^3$. Однако при таком подходе гидратация ПАВ не учитывается.

Вышеописанным способом рассчитано значение $\bar{V}$ для “сухого” *E-30*, равное 0.3 л/моль .

Значения $k_{\text{экс}}$ рассчитаны при помощи проведения касательных к началу кинетических кривых оптической плотности реакционных смесей, содержащих различные концентрации *E-30* (см. рис. 2), и ранее определенной нами колориметрической константы скорости реакции в безмицеллярных растворах, которая равна $k_{\text{квл}} = 13.3 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ [2]. Из линейной зависимости $1/k_{\text{экс}} - C$ рассчитаны коэффициент распределения $P_A = 2250$ (см. рис. 3), и константа связывания ФДЭА мицеллами *E-30* $k_A = 674,7 \text{ л/моль}$.

Используемые в данном исследовании ПАВ имеют почти одинаковые

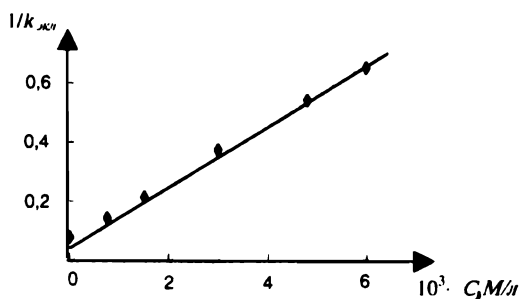


Рис. 3. Зависимость $1/k_{\text{экс}}$ от концентрации *E-30* в системе фенилдиэтанолмин+персульфат в воде.

углеводородные радикалы. Поэтому можно ожидать, что при равной концентрации ПАВ замедляющее реакцию действие гидрофобных ядер их мицелл будет примерно одинаковым. Из сравнения кинетических кривых оптической плотности реакционных смесей, полученных в присутствии неионогенного и анионного ПАВ (рис. 1 и 2), видно, что замедляющее исследуемую реакцию действие во II случае

больше, чем в I. Этот факт можно объяснить двояко. Во-первых, более

сильное замедляющее исследуемую реакцию действие мицелл анионного ПАВ можно объяснить тем, что последние не только гидрофобно связывают восстановитель, но также вызывают отталкивание одноименно заряженных персульфат-анионов. При этом вклад электростатического взаимодействия при 293K определяется выражением $P_A = e^{-\varphi_s/25.5}$ [10]. При обычных условиях $\zeta = 50-100\text{mV}$, тогда $P = 10-50$.

Не исключено, что меньшее замедляющее действие неионных мицелл ОС-55 может быть связано с тем, что ФДЭА локализуется в доступной для P части неионных мицелл, а именно в расположенных на их поверхности оксигетилированных цепочках. В пользу этого предположения свидетельствуют литературные данные о том, что при локализации ароматических молекул, помимо гидрофобных взаимодействий, играет роль и взаимодействие заряженных групп мицелл с π -электронной системой ароматического кольца [10]. Показано, что фенильная гидроксильная группа взаимодействует с оксигетилированной через H -связь. Молекулы с полярными заместителями ориентируются в поверхностном слое мицелл так, что их полярные части располагаются на поверхности, неполярные – погружены в ядро мицелл, а фенол и его гомологи располагаются внутри оксигетилированных цепей [10]. Об этом свидетельствуют также ранее полученные нами спектрофотометрические и кинетические данные по влиянию мицелл на реакции окисления персульфатом дифениламина [5], анилина [7] и бензиламина [8].

Эти факторы, действуя по отдельности, либо совместно, приводят к уменьшению замедляющего действия мицелл ОС-55 на изучаемую реакцию.

Полученное на основе кинетических данных по влиянию мицелл Е-30 на скорость реакции $P + \text{ФДЭА}$ значение P_A (а следовательно, и мера замедления реакции) оказалось значительно больше, чем рассчитанное аналогичным образом P_A в случае реакции $\text{БА} + P$, также протекающей в водной среде.

Сопоставление этих данных наводит на мысль, что причина мицеллярного ингибирования окисления ФДЭА обусловлена не только неблагоприятным пространственным расположением реагентов, как в случае БА (а также ДФА), но также действием дополнительного фактора, а именно воздействием мицелл на равновесное положение димеризации молекул ФДЭА.

Известно, что мицеллы в отличие от “истинных” катализаторов оказывают существенное влияние на химическое равновесие. Это индикаторное равновесие, в частности при кислотно-основной диссоциации (напр., фенолов и нафтолов) [10]. При этом влияние мицелл может быть обусловлено электростатическими и неэлектростатическими взаимодействиями. Благодаря сдвигу кажущегося значения pK_a ионогенного реагента под действием поверхностного заряда мицелл, мог бы иметь место дополнительный мицеллярный эффект [18].

В случае изучаемой реакции можно полагать, что мицеллы (и Е-30, и ОС-55) действуют на равновесие димеризации ФДЭА, смещая его в сторону диссоциации димера. Поскольку мономеры менее реакционноспособны, чем димеры [1,3], то в результате наблюдается дополнительное замедление изучаемой реакции под действием мицелл.

Таким образом, действие мицелл на реакцию окисления ароматических аминов персульфатом может быть вызвано не только сорбционными взаимодействиями мицелл с субстратами, обуславливающими взаимное пространственное расположение реагентов, а также их воздействием на термодинамический процесс – на равновесие димер $\rightleftharpoons$ 2 мономера.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 03.04.2000,
после доработки 11.07.2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М. – Ученые записки ЕГУ, 2000, № 2, с. 56.
2. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М. – Ученые записки ЕГУ, 2002, № 1.
3. Гукасян Т.Т. Изучение кинетики и механизма окисления диалкиламиноспиртов персульфатом калия в водных растворах: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд.хим.наук. Ер.: ЕГУ, 1968.
4. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Аштян А.П. – Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 291.
5. Геворкян М.Г., Карапетян Т.Г., Марьянян А.И., Левонян А.В., Мелконян Л.Г. – Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 298.
6. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Кишоян В.С. – Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 348.
7. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Асланян С.А., Гамбурян Р.К., Давтян А.Г. – Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 553.
8. Геворкян М.Г., Израелян С.Ж., Кишоян В.С., Бейлерян Н.М. – Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 6, с. 447.
9. Геворкян М.Г. Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд.хим.наук. Ер.: ЕГУ, 1970.
10. Фендлер Е., Фендлер Дж. – В кн.: Методы и достижения в физико-органической химии. М.: Мир, 1973, с. 222–361.
11. Геворкян М.Г. Об увеличении селективности реакции относительно промежуточного продукта окисления дифениламина.– Тез. V респ. конф. Органический синтез. Ер., 1999, с.22.
12. Gevorgyan M.G., Beylerian N.M. – J. Surface Sci. Technol., 1999, v.15, №1, 2, p.90.
13. Неволлин Ф.В. – ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 445.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник (под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевского). Л.: Химия, 1979, с. 280.
15. Kolthoff J., Miller J. - J. Am. Chem. Soc., 1957, v.73, p.3055.
16. Бейлерян Н.М. Исследование кинетики реакций персульфата калия с аминами в водных растворах. : Дис. на соискание уч. ст. канд.хим.наук. Ер., ЕГУ, 1963, с. 115.
17. Экспериментальные методы химической кинетики (под ред. Эмануэля Н.М. и Сергеева Г.Б.). М.: Высш. шк., 1980, с. 26.
18. Мартинек К., Яцимирский А.К., Левашов А.В., Березин И.В. - В кн.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии (под ред. К. Миттеля). М.: Мир, 1980, с. 224.

Մ.Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն.Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՖԵՆԻԼԴԻԲԺԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՕԶՄԻ-
ԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ԶՐՈՒՄ

III. ՄԱՆ-ԵՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ամփոփում

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԱԾ Է Ոչ իոնային և անիոնային ՄԱՆ-ԵՐԻ միցելների

ազդեցությունը ֆենիլդիէթանոլամինի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման արագության վրա: Ցույց է տրված, որ երկու տիպի ՄԱՆ-երի միցելների ներկայությամբ և յոդոմետրիկ, և կոլորիմետրիկ եղանակներով որոշված ռեակցիայի արագությունը նվազում է: ՄԱՆ-երի կոնցենտրացիաների աճին զուգընթաց ռեակցիայի դանդաղեցման աստիճանը աճում է: Կինետիկական տվյալների հիման վրա հաշվված է *E-30* միցելների կողմից ամինի կապման հաստատունը: Ենթադրություն է արվում, որ ամինը տեղայնացվում է միցելի հիդրոֆոբ մարզում:

~

M.G. GEVORGIAN, N.M. BEYLERIAN

STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF PHENYL-DIETHANOLAMINE REACTION WITH POTASSIUM PERSULFATE

III. INFLUENCE OF MICELLES ON THE REACTION RATE

Summary

The influence of anionic and nonionic micelles on phenyldiethanolamine reaction with potassium persulfate in aqueous solutions at 298K has been studied. It has been established that in presence of both type micelles the reaction rate, determined by iodometric and colorimetric methods decreases. With enhance of surfactants initial concentration the magnitude of the slowing – down of the reaction rate increases. On the basis of kinetic data the constants of amine binding with *E-30* micelles have been calculated. It has been assumed that the first product of amine oxidation is localized in micelle hydrophobe nuclei.