

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

М.Г. ГЕВОРКЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДЕ

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ОКРАШЕННОГО ПРОДУКТА И ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧИ И КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Изучена кинетика накопления окрашенного продукта, а также влияние добавок кислоты и щелочи на скорость реакции фенилдиэтанолamina с персульфатом калия в воде при $T = 298 \pm 0.05K$. Установлено, что добавки H_2SO_4 замедляют реакцию в результате связывания амина в соответствующую соль. Характер влияния щелочи на изучаемую реакцию отличается от известных в литературе типов влияния щелочи на скорость амин-пероксидных реакций. Полученные данные объясняются изменением в присутствии $NaOH$ природы образующихся аминных радикалов, т.е. под влиянием $NaOH$ механизм окисления фенилдиэтанолamina персульфатом меняется.

Ранее [1] для изучения общего механизма реакции фенилдиэтанолamina (ФДЭА) с персульфатом калия (P) в воде нами было изучено влияние кислорода, иминоксильного стабильного свободного радикала (RNO), акрилонитрила (АН), а также начальных концентраций ФДЭА и P на скорость их взаимодействия в воде. Было показано, что реакция радикальная с короткими цепями. Это может быть обусловлено возникновением свободных радикалов, образующихся из A и P. Инициирование полимеризации АН указывает на образование $SO_4^{\cdot -}$. Предполагается, что свободная валентность аминного радикала образуется либо на азоте, либо на кислороде в группе OH, причем оба радикала недоступны кислороду и RNO . Поэтому дальнейшее исследование реакции проведено на воздухе.

Общая скорость расхода P выражается уравнением (1) [1]:

$$-\frac{dP}{dt} = k_{эф} [P_0 - x] \left[A_0 - \frac{x}{2} \right]^n,$$

где $0 \leq n < 2$ в зависимости от $[A]$. Было установлено также, что образуется окрашенное вещество, обладающее характерным поглощением при $\lambda = 415nm$, которое в зависимости от начальных условий (напр., при $[A]_0 \geq 1.3 \cdot 10^{-3} M$), меняя окраску, превращается в другие продукты.

Методы очистки использованных реагентов приведены в [1].

1. **Закономерности накопления окрашенного продукта.** Кинетика накопления I окрашенного продукта реакции изучалась колориметрически (прибор ФЭК-56 М, $\lambda = 415 \text{ нм}$, $l = 10 \text{ мм}$. Абсолютная погрешность измерений $\pm 1\%$). Предварительно было показано, что значение оптической плотности реакционной смеси в определенный момент времени пропорционально длине кюветы (l) и обратно пропорционально разбавлению реакционной смеси. Это свидетельствует о применимости закона Бугера-Ламберта-Бера в изучаемой системе [2]. Чтобы остановить реакцию в отобранной пробе, ее вдвое разбавляли водой. Реакция считалась остановленной, т.к. в течение 5 мин значение D не менялось, а его измерение длилось 1-2 мин.

В широком интервале концентраций амина $5 \cdot 10^{-4} \text{ М} \leq [A]_0 \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и при $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ кинетические кривые накопления I окрашенного продукта реакции в координатах оптическая плотность (D)–время (t) имеют слабо-выраженный сигмоидный вид, а, начиная с $[A]_0 \geq 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, они становятся колоколообразными. По мере увеличения $[A]_0$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ скорость реакции закономерно растет до максимума, при этом D_{max} вначале увеличивается, дальше наблюдается его некоторое постоянство, затем максимум сужается, и время достижения D_{max} укорачивается (см. рис. 1). Все это характерно последовательным реакциям, а именно кинетике накопления промежуточного вещества с характерным поглощением при $\lambda = 415 \text{ нм}$.

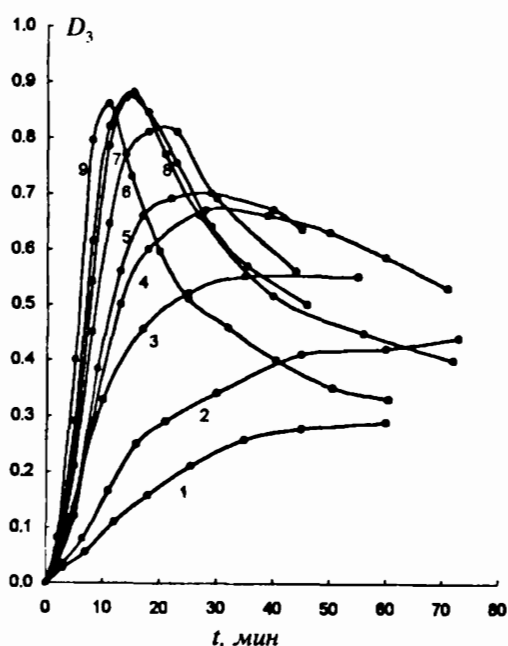


Рис. 1. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей при $[P] = \text{const} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и переменной концентрации [ФДЭА], М: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$; 2 – $6,7 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,3 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1,5 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2 \cdot 10^{-3}$; 7 – $2,5 \cdot 10^{-3}$; 8 – $3,75 \cdot 10^{-3}$; 9 – $5 \cdot 10^{-3}$. $T = 298 \text{ К}$.

При концентрациях $[A]_0 \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ скорость дальнейшего превращения I окрашенного продукта очень мала, и кинетические кривые не проходят через максимумы. В этой области концентраций $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ М} \leq [A]_0 \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и $[P]_0 = \text{const} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ порядок реакции и по амину, и по P первый.

Таким образом, экспериментально установлено, что кинетический закон скорости реакции, определенный колориметрически, совпадает с законом скорости этой же реакции, определенной ранее йодометрически [1]:

$$-\frac{dP}{dt} = k_f(P_0 - 2x)(A_0 - x),$$

$$\text{где } k_f = \frac{2,3 \cdot 2}{P_0 \cdot t} \lg \frac{2P_0 - x}{2(P - x)}.$$

Применение колориметрического метода для изучения кинетики химических ре-

акций основано на однозначной связи оптической плотности реакционных

смесей со скоростью реакции: $\frac{dD_t}{dt} = \alpha \frac{dx}{dt}$, где α – постоянная [2].

Для расчета k_x ($[A]_0 = [P]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$) мы воспользовались следующими соотношениями: $[P]_0 = \alpha D_\infty$, $x = \alpha D_t$. Следовательно, $\alpha = [P]_0 / D_\infty = x / D_t$, а $x = [P]_0 \cdot D_t / D_\infty$. Здесь D_∞ – предельное значение оптической плотности данной реакционной смеси.

Подставив полученные значения P_0 и x , выраженные соответственно через D_∞ и D_t , в k_1 , и принимая стехиометрию реакции $1P: 1/2A: 1/4D_{\text{окр}}$ ($D_{\text{окр}}$ – окрашенный продукт) [1], получим

$$k_x = \frac{1}{4} k_j = \frac{1}{2} \frac{2,3}{P_0 \cdot t} \lg \frac{2\alpha \cdot D_\infty - \alpha D_t}{2(\alpha \cdot D_\infty - \alpha D_t)} = \frac{2,3}{2 \cdot P_0 \cdot t} \lg \frac{2D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)}$$

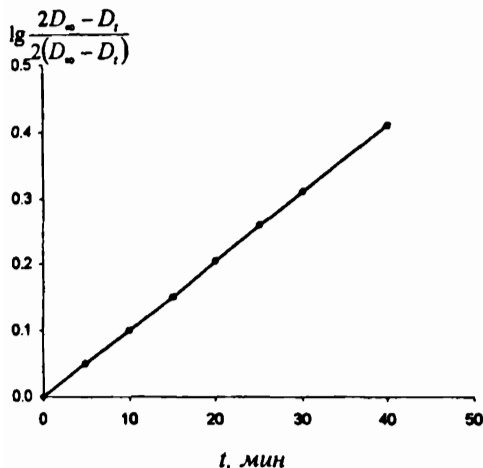


Рис. 2. Определение колориметрической константы скорости реакции с помощью безразмерных величин (D) при $[A]=[P]=1 \cdot 10^{-3} M$.

Из линейной зависимости $\lg \frac{2D_\infty - D_t}{2(D_\infty - D_t)}$ от t (см. рис. 2) найде-

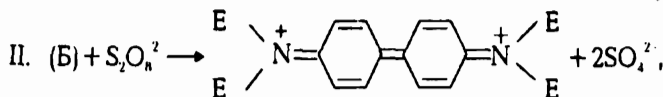
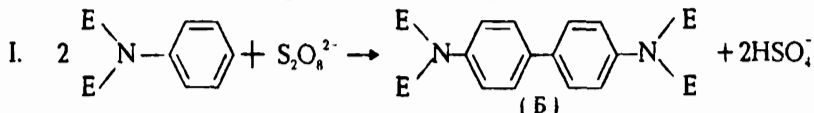
но значение $k_x = 13,3 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ (при расчете k_x абсолютная ошибка 0,6 единиц, относительная – 4,5%).

Следует отметить, что при других стехиометрических коэффициентах (напр., $1P:1A$) соответствующие зависимости от t нелинейны.

Таким образом, при $[A]_0 \leq 1 \cdot 10^{-3} M$ кинетические данные по расходу P и по образованию I окрашенного продукта реакции удовлетворяют одному и тому же уравнению. Отношение констант скоростей реакции, определенных йодометрически (k_1) и колориметрически (k_x), равно $k_1/k_x = 55,2$

$[1]/13,3 \approx 4$, как следует из стехиометрии реакции [1], чем и подтверждается принятый в [1] механизм взаимодействия ФДЭА + P.

2. Механизм окисления фенилдиэтанолamina персульфатом. Учитывая стехиометрический коэффициент реакции ФДЭА + P [1], наличие окраски продукта, по аналогии с механизмом окисления персульфатом изученного ранее третичного ароматического амина – диметиланилина [3], окисление ФДЭА можно представить следующим образом:



где $E = C_2H_5O$.

На первой стадии образуется *n,n'*-тетраэтоксидиаминодифенил (Б), который далее окисляется вторым ионом $S_2O_8^{2-}$ и превращается в дисульфат *p,p'*-тетраэтоксидиаминодифенила.

Для подтверждения природы продукта окисления аминспирта из реакционной смеси ФДЭА+Р методом тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 [4] выделен и накоплен окрашенный продукт окисления ФДЭА. Сняты ИК-спектры (прибор Specord-75 IR) исходного амина и продукта его окисления в вазелиновом масле. В спектре продукта имеются следующие изменения:

- 1) уменьшается интенсивность полос валентных и деформационных колебаний NH-групп при 1500, 1470 и 850см^{-1} [5];
- 2) уменьшается как число, так и интенсивности полос поглощения при 1600, 735 и 690см^{-1} , соответствующих фенильным кольцам;
- 3) в области $1600\text{--}1630\text{см}^{-1}$ появляются валентные колебания $>C=N$ -групп у сопряженных колец, а также усиливаются интенсивности сигналов при 1140 и 1120см^{-1} , соответствующих 1,4-замещенным фенильным кольцам.

3. Влияние щелочи и кислоты на скорость реакции. Для установления механизма реакции аминов с пероксидами большое внимание уделяется кислотно-основному катализу этих реакций [6]. В связи с этим нами изучено влияние основности среды на скорость реакции ФДЭА с Р.

По литературным данным, добавки щелочи либо увеличивают скорость реакции аминов с персульфатом [6], либо не влияют на нее [3, 6]. Ускоряющее влияние щелочи объясняется увеличением в ее присутствии скорости депротонизации промежуточного кинетически активного амин-пероксидного комплекса [6] или облегчением отрыва электрона от молекулы амина [7]. Отсутствие ускоряющего действия щелочи в этих реакциях можно объяснить либо тем, что между амином и пероксидом комплекс не образуется, либо тем, что акт его депротонизации не лимитирует скорость процесса. При окислении персульфатом третичных аминов и аминспиртов [6] в присутствии щелочи, помимо ускорения реакции, наблюдалось изменение ее механизма. Изменение механизма реакции в зависимости от основности среды выявлено также при окислении пероксидом бензоила фенилбензиламина [8]: в кислых средах окисляется преимущественно $-CH_2-$ группа бензильного радикала, в щелочных – фенильная группа.

При изучении влияния основности среды на скорость окисления персульфатом фенилдиэтанолamina оказалось, что добавки кислоты до $[H_2SO_4] \leq 1 \cdot 10^{-3} M$ уменьшают скорость накопления окрашенного продукта, а при $[H_2SO_4] \geq 2 \cdot 10^{-3} M$ процесс прекращается (рис. 3).

Замедляющее действие кислот на скорость амин-пероксидных реакций в литературе объясняется двояко: либо связыванием амина в соль [6] (в данном случае это более вероятно), либо стабилизацией промежуточного аминного катион-радикала [9] в случае, если реакция радикально-цепная. Обычно катион-радикалы ароматических аминов имеют интенсивную окраску [9]. Отсутствие окрашивания реакционной смеси в данном случае, очевидно, свидетельствует о том, что атом азота лишается свободной пары электронов и теряет способность к образованию с Р кинетически активного комплекса с переносом заряда [6]. Замедляющее реакцию А и Р действие кислот наблюдалось также при окислении бензиламина, анили-

на, метил- и диметиланилинов [3].

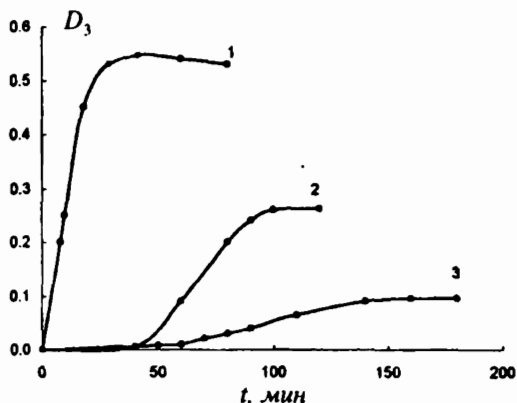


Рис. 3. Влияние добавок щелочи и кислоты на скорость образования окрашенного продукта реакции ФДЭА+Р ($[ФДЭА]=[P]=1 \cdot 10^{-3} M$: 1 – без добавок; 2 – $[NaOH]=1 \cdot 10^{-4} M$; 3 – $[H_2SO_4]=1 \cdot 10^{-3} M$; $T=298 K$).

дометрически (рис. 4, кр. 3, 4, 5) определяемые скорости реакции, причем по мере увеличения концентрации $NaOH$ скорость расхода P все более падает (рис. 4). При равной добавке $[NaOH]=1 \cdot 10^{-2} M$ скорость реакции значительно меньше в присутствии O_2 (кр. 5), чем в его отсутствие (кр. 2). Интересно отметить, что при наличии $NaOH$ колориметрически определяемая скорость реакции уменьшается в большей мере, а при $[NaOH]=1 \cdot 10^{-3} M$ ($[A]=[P]=1 \cdot 10^{-3} M$), т. е. когда персульфат продолжает расходоваться (рис. 4, кр. 2), окрашивание реакционной смеси за 120 мин полностью отсутствует.

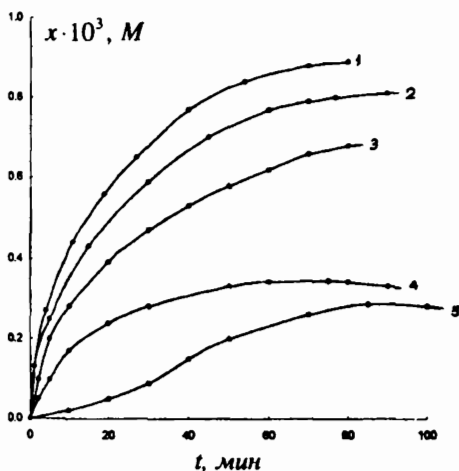
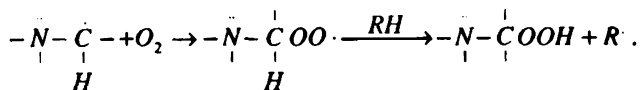


Рис. 4. Кинетические кривые расхода P в реакционной смеси $P+ФДЭА$ ($[P]=[ФДЭА]=1 \cdot 10^{-3} M$) в отсутствие $NaOH$ (кр. 1) и в его присутствии в анаэробных условиях (кр. 2) и на воздухе (кр. 3, 4, 5) при $[NaOH], M$: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$ ($T=298 K$).

Единственным исключением, при котором наблюдается кислотный катализ, является реакция пероксида бензоила с бензиламином в бензоле [10].

При введении же в реакционную смесь добавок $NaOH$ оказалось, что характер влияния щелочи на изучаемую реакцию зависит от наличия O_2 в реакционной среде. В анаэробных условиях добавки $NaOH$ незначительно уменьшают скорость расхода P в растворе фенилдиэтанолamina (рис. 4, кр. 2), в присутствии же O_2 они сильно уменьшают и колориметрически (рис. 3, кр. 2), и йодометрически (рис. 4, кр. 3, 4, 5) определяемые скорости реакции, причем по мере увеличения концентрации $NaOH$ скорость расхода P все более падает (рис. 4). При равной добавке $[NaOH]=1 \cdot 10^{-2} M$ скорость реакции значительно меньше в присутствии O_2 (кр. 5), чем в его отсутствие (кр. 2). Интересно отметить, что при наличии $NaOH$ колориметрически определяемая скорость реакции уменьшается в большей мере, а при $[NaOH]=1 \cdot 10^{-3} M$ ($[A]=[P]=1 \cdot 10^{-3} M$), т. е. когда персульфат продолжает расходоваться (рис. 4, кр. 2), окрашивание реакционной смеси за 120 мин полностью отсутствует.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить с учетом того, что в присутствии $NaOH$ меняется реакционный центр в молекуле А. В молекуле фенилдиэтанолamina имеется несколько центров – это атом азота, откуда начинается процесс, атомы углерода в o - и p -положениях бензольного кольца, группы OH , а также $\alpha-CH_2$ группы в обоих N -оксипропильных заместителях. По-видимому, в присутствии щелочи увеличивается реакционная способность центров, приводящая к образованию радикалов с неспаренным электроном на атоме α -углерода (в результате депротонизации H в связи $\alpha-C-H$), которые на воздухе образуют новые нестабильные, но титруемые пероксиды:



По мере увеличения концентрации щелочи концентрация пероксидов увеличивается, что и приводит к кажущемуся уменьшению йодометрически определяемой скорости расхода P . При этом меняется механизм реакции, и окрашенные ее продукты не детектируются.

Для подтверждения этого предположения изучено поглощение O_2 реакционной смесью ФДЭА+ P как в присутствии, так и отсутствии щелочи. Оказалось, что O_2 поглощается только в присутствии щелочи, т.е. в условиях, когда окрашивание реакционной смеси не происходит, но наблюдается расход P .

Таким образом, соответствие между колориметрической и йодометрической константами скоростей, наблюдаемое в отсутствие щелочи, в ее присутствии будет нарушаться, что и свидетельствует об изменении механизма изучаемой реакции.

По аналогии с окислением ароматических аминов персульфатом [11], а также пероксидом бензоила [8] можно полагать также, что в щелочной среде окислению подвергается преимущественно фенильная группа ФДЭА.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Гайбакину Д.С. за помощь при получении хроматограмм и ст. научн. сотруд. Мелик-Оганджян Л.Г. за проведение спектрального анализа продукта реакции.

Кафедра физической и коллоидной химии

*Поступила 20.05.1999,
после доработки 11.07.2001*

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М. – Ученые записки ЕГУ, 2000, № 2, с.56.
2. Экспериментальные методы химической кинетики. (Под ред. Эмануэля Н.М. и Сергеева Г.Б.). М.: Высшая школа, 1980, с.26.
3. Геворкян М.Г. Кинетика и механизм окисления арил- и аралкил-аминов персульфатом калия: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер.: ЕГУ, 1970.
4. Jan Y., Kolsek Y., Pegrar M. – Chem. J., 1957, b. 81, N5, p.353.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
6. Бейлерян Н.М. Системы амин–перекись как источник свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ер.: ЕГУ, 1974.
7. Безуглый Б., Бетлис Ю. – ЖАХ, 1965, т. 20, вып. 9, с. 1000.
8. Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Акопян С.А. – Ученые записки ЕГУ, 1968, N3, с. 102.
9. Победимский Д.Г., Бучаченко А.А., Нейман М.Б. – ЖФХ, 1968, т. 42, N 6, с. 1436.
10. Бейлерян Н.М., Карапетян Ф.О., Чалтыкян О.А. – Арм. хим. ж., 1966, т. 19, с. 828.
11. Boyland E., Sims P. – J. Chem. Soc., 1958, p. 4198.

ԶՐՈՒՄ ՖԵՆԻԼԳԻԵԹԱՆՈԼԱՄԻՆ – ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ԳՈՒՆԱՎՈՐ ՆՅՈՒԹԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՈՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՀԻՄՔԻ
ՈՒ ԹԹՎԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է 298 K-ում ջրում ֆենիլդիէթանոլամին–կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի ընթացքում առաջացող գունավոր նյութի կուտակման կինետիկան, ինչպես նաև թթվի և հիմքի հավելույթների ազդեցությունը նշված ռեակցիայի արագության վրա:

Ցույց է տրված, որ H_2SO_4 հավելույթները դանդաղեցնում են ռեակցիան, որը հետևանքն է այն բանի, որ թթուն կապվում է ամինի հետ՝ առաջացնելով համապատասխան աղը: Հիշյալ ռեակցիայի վրա հիմքի ազդեցության բնույթը տարբերվում է գրականության մեջ հրատարակված այլ ամին–պերօքսիդ ռեակցիաների դեպքերից: Ստացված տվյալները բացատրել ենք, ընդունելով, որ հիմքի ներկայությամբ զոյացող ամինային ռադիկալների բնույթը փոխվում է, այսինքն $NaOH$ -ի ազդեցությամբ փոխվում է ֆենիլդիէթանոլամինի պերսուլֆատով օքսիդացման մեխանիզմը:

M.G. GEVORGIAN, N.M. BEYLERIAN

STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF PHENYLDIETHANOLAMINE – POTASSIUM PERSULFATE REACTION IN WATER

II. THE REGULARITIES OF THE ACCUMULATION OF THE COLOURED PRODUCT AND THE INFLUENCE OF BASE AND ACID ON THE REACTION RATE

Summary

The kinetics of the accumulation of a coloured product, as well as the influence of base and acid additions on the phenyldiethanolamine–potassium persulfate reaction rate in water at 298 K have been studied.

It has been established that the addition of H_2SO_4 slows down the reaction which is result of amine's molecule binding to the corresponding salt. The base's action nature on the rate of the studied reaction differs from cases described in literature concerning amine-peroxide reactions. The obtained data are explained assuming that in presence of $NaOH$ the nature of formed aminyl radicals is changed. It means that $NaOH$ changes the mechanism of phenyldiethanolamine's oxidation by persulfate.