

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
БЕНЗИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 2002

Методами ингибиторов и хемилюминесцентного анализа исследован механизм инициирования реакции бензиламина с персульфатом калия в водных растворах при 308K. Показано, что свободный стабильный иминоксильный радикал вызывает не ингибирование, а лишь замедление расхода персульфата, причем между концентрацией использованного ингибитора и мерой замедления реакции нет корреляции. Методом хемилюминесцентного анализа показано, что изучаемая реакция инициируется термическим гомолизом персульфата. Роль бензиламина заключается в участии в остальных реакциях цепного процесса, в частности, развития и обрыва цепей по квадратичному механизму. Предложен химизм окисления бензиламина персульфатом, а также сделана попытка выяснить природу элементарного акта, ответственного за свечение, в отсутствие и в присутствии бензиламина.

Рис. 2, библиограф. ссылок 10.

Своеобразием процесса окисления бензиламина (БА) пероксидами является зависимость механизма реакции от природы пероксида и условий ее проведения.

Реакция БА с пероксидом бензоила (ПБ) в органических растворителях нерадикальная; она индифферентна к наличию в реакционной системе O_2 , не сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ), автокаталитическая и, в отличие от реакции ПБ с другими аминами, под действием кислот ($pK_a \sim 5$) подвергается кислотному катализу [1]. Конечными продуктами окисления БА пероксидом бензоила являются N-бензилгидроксиламин и бензилбензамид [2].

Механизм реакции окисления того же амина персульфатом (Р) отличен от механизма реакции БА+ПБ.

Ранее нами было показано [3,4], что окисление БА персульфатом в водных растворах сопровождается поглощением O_2 с образованием титруемых гидропероксидов. Поэтому кинетика реакции БА+Р изучалась в инертной атмосфере. С этой целью реакционная смесь при температуре жидкого азота неоднократно эвакуировалась и промывалась чистым инертным газом. Скорость реакции, определенная одновременно по расходам Р (йодометрически) и БА (ацидиметрически), выражается уравнением:

$$-\frac{dP}{dt} = k(A - 2x)(P - x)^{3/2}, \quad (1)$$

где $k = 6,55 \cdot 10^8 \exp(54300/8,313T) \text{ М}^{-3/2} \text{ мин}^{-1}$.

Скорость поглощения O_2 реакционной смесью БА+Р в водных растворах выражается уравнением [4]:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)}(A)(P). \quad (2)$$

Замедляющее реакцию действие O_2 , а также дробный порядок по Р дают основание предположить, что БА, в отличие от его окисления ПБ в бензоле, персульфатом в водных растворах окисляется по радикальному механизму.

Установлено, что отличающиеся друг от друга степенью диссоциации серная и уксусная кислоты замедляют реакцию, а добавки щелочи не влияют на нее. Замедляющее действие кислот свидетельствует о том, что сопряженная с БА кислота $C_6H_5CH_2NH_3^+$ не окисляется персульфатом, т.е. в этом случае, в отличие от реакции ПБ с БА в бензоле, кислотный катализ отсутствует. Этот факт свидетельствует также о том, что окисление БА персульфатом и в этом случае начинается с образования комплекса амин – персульфат в результате взаимодействия неподеленной электронной пары азота амина с кислородом пероксидной связи. Отсутствие же влияния щелочи свидетельствует о том, что скорость реакции определяется скоростью образования комплекса амин – персульфат, а не скоростью его распада. Этот вопрос подробно проанализирован в [5].

Показано [3], что первым устойчивым продуктом окисления БА персульфатом является амид бензойной кислоты, который второй молекулой Р окисляется в амид *o*-бензойной кислоты. Этот факт наводит на мысль, что при окислении БА персульфатом по радикальному механизму в процесс вовлекаются атомы водорода бензильной группы, а также *o*-атомы водорода бензольного кольца, в то время как при нерадикальном окислении БА пероксидом бензоила участвует связь N-H бензиламина.

По-видимому, своеобразие окисления БА, а именно, зависимость процесса от условий его протекания, обусловлено наличием в молекуле БА нескольких реакционных центров.

Ввиду того, что реакция Р+БА радикально-цепная (предварительными опытами установлено замедление реакции в присутствии кислорода [3] и иминоксильного стабильного свободного радикала ($\text{RNO}^\bullet$)), этот факт вызвал необходимость изучить, в первую очередь, механизм акта инициирования реакция БА+ Р в воде, что и явилось целью данной работы.

Результаты и их обсуждение

Для установления механизма инициирования реакции БА+Р в водных растворах нами применены методы ингибирования и ХЛ анализа [6].

Методы очистки реагентов, определения скорости реакции, а также ХЛ описаны в [3,6].

Применение метода ингибиторов. Ингибитор $\text{RNO}^\bullet$. В качестве ингибитора реакции БА+Р в водных растворах использован свободный стабильный иминоксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметил-4-окси- пиперидин-1-оксил ($\text{RNO}^\bullet$).

По литературным данным, этот радикал избирательно реагирует с радикалами, имеющими неспаренный электрон на атоме углерода, а скоростью реакции $\text{RNO}^\bullet + \text{ROO}^\bullet$, а также с ион-радикалом $\text{SO}_4^{\bullet-}$ можно пренебречь [7], в том числе и с ион-радикалом $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Исходя из вышеизложенного, следовало ожидать ингибирующее действие $\text{RNO}^\bullet$ на исследуемую реакцию.

Скорость реакции определялась йодометрически. Показано, что при введении в реакционную смесь $[\text{BA}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{P}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и при 308К $\text{RNO}^\bullet$ с концентрацией $[\text{R}]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ скорость расхода Р не меняется (рис. 1). При больших концентрациях радикала на кинетических кривых индукционный период не появляется, реакция только замедляется, причем добавки радикала с меньшей концентрацией ($[\text{R}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) вызывают большее замедление реакции, чем его большие концентрации ($[\text{R}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$).

Из полученных необычных данных видно, что $\text{RNO}^\bullet$ не является ингибитором для изучаемой реакции. Поскольку радикально-цепной механизм основной реакции не вызывает сомнений [3,4], то отсутствие ингибирующего действия $\text{RNO}^\bullet$ следует приписать его своеобразному взаимодействию с реагентами (или с одним из них).

В [1] показано, что при взаимодействии ПБ с БА в присутствии $\text{RNO}^\bullet$ скорость расхода ПБ увеличивается, что авторами объяснено ослаблением связи С-Н в молекуле БА в результате комплексообразования между БА и $\text{RNO}^\bullet$.

В [8] методом ЭПР установлено, что при концентрациях $\text{RNO}^\bullet$ и $\text{P} \geq 10^{-2} \text{ М}$ $\text{RNO}^\bullet$ катализирует гомолиз Р, который при 308К выражается уравнением

$$v = k(\text{RNO}^\bullet)(\text{P}). \quad (3)$$

Полученные нами данные относительно необычного действия $\text{RNO}^\bullet$ в реакции БА+Р в водных растворах могут быть объяснены тем, что $\text{RNO}^\bullet$, помимо ингибирующего влияния, одновременно вызывает увеличение скорости изучаемой реакции за счет образования реакционноспособного комплекса ($\text{RNO}^\bullet + \text{БА}$), что установлено в [1].

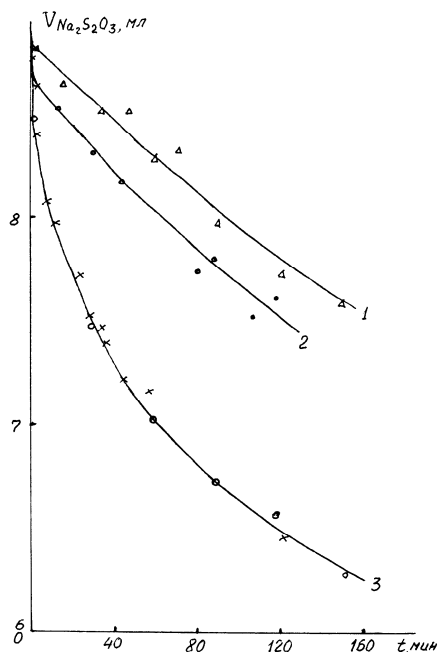
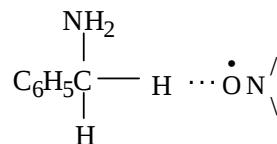


Рис. 1. Кинетические кривые расхода тиосульфата на титрование проб из реакционных смесей, содержащих различные концентрации иминоксильного свободного радикала $[\text{RNO}]$, М: 1 - $5 \cdot 10^{-5}$; 2 - $1 \cdot 10^{-4}$; 3 - $1 \cdot 10^{-6}$ (×) и 0 (•) ($[\text{БА}]_0 = 7 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{P}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ М, $N_{\text{тиос.}} = 0,0174$, $T = 308$ К).

Чтобы установить влияние комплекса ($\text{RNO}^\bullet + \text{БА}$) на скорость изучаемой реакции, растворы БА и $\text{RNO}^\bullet$ предварительно были смешаны при комнатной температуре в бескислородной среде, и только через сутки после этого проводилась реакция с Р. При сравнении кинетических данных по расходу Р в системах при добавлении $\text{RNO}^\bullet$ к раствору БА предварительно и непосредственно перед опытом оказалось, что вид кинетических кривых различен. В системе с предварительным добавлением $\text{RNO}^\bullet$ к раствору БА вначале наблюдается быстрый спад Р, который затем замедляется. Первоначальный быстрый расход персульфата, очевидно, как и в бензольных растворах [1], следует приписать ослаблению связи C-H в бензилаmine за счет его комплексообразования с $\text{RNO}^\bullet$:

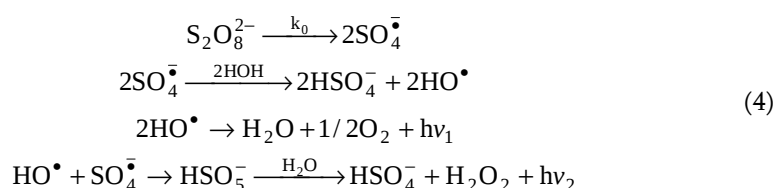


Исходя из экспериментальных данных можно заключить, что в реакции БА+Р $\text{RNO}^\bullet$ не является ингибитором в классическом смысле этого слова.

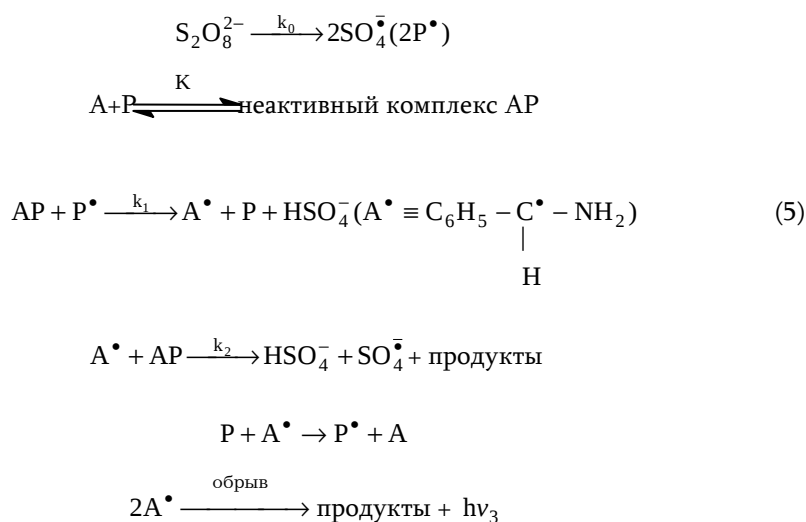
Применение ХЛ метода. В водных растворах Р при 308К регистрируется свечение. При добавлении к раствору Р бензиламина с исходными концентрациями от 0,8 до 8 М начальная интенсивность ХЛ, наблюдаемая в случае раствора одного Р, не меняется. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что скорость ХЛ не зависит от [БА]₀. Она обусловлена термическим распадом Р. Таким образом, БА в акте инициирования не участвует, а цепи индуцируются ион-радикалами $\text{SO}_4^{\bullet-}$, образованными лишь за счет мономолекулярного гомолиза Р. Роль бензиламина при этом заключается в участии в остальных реакциях цепного процесса. Следует отметить, что при 293К свечения практически не наблюдается. Это объясняется очень низкой скоростью гомолиза Р [9].

На основании этих данных можно полагать, что механизм инициирования изучаемой реакции обусловлен термическим распадом персульфата, а свечение – следующими актами.

В отсутствие БА:



В присутствии БА:



Согласно этой схеме, интенсивность ХЛ ($I_{\text{ХЛ}}$) должна быть:

$$I_{\text{ХЛ}} \sim k_{\text{обр}} \left(\dot{\text{A}} \right)^2. \quad (6)$$

На основании предложенного механизма можно также объяснить, во-первых, факт уменьшения скорости инициированной системой Р+БА полимеризации акрилонитрила (АН) в водных растворах при увеличении концентрации бензиламина (рис. 2), т.к. БА конкурирует с АН за захват ион-радикалов $SO_4^{\bullet}$, которые, реагируя с АН, инициируют цепь, а во-вторых, отсутствие ускоряющего действия щелочей на реакцию Р+БА, т. к., согласно нашим представлениям, отрыв $HSO_4^{\bullet}$ является быстрым актом, т. е. не является актом, определяющим скорость реакции.

Пользуясь методом квазистационарных концентраций, можно написать:

$$k_0(P) = k_{обp} \left(\dot{A} \right)^2 = c I_{xl}, \quad (7)$$

где c – коэффициент пропорциональности.

Из (7) следует, что, в действительности, $I_{xl}([P])$ не зависит от $[BA]_0$.

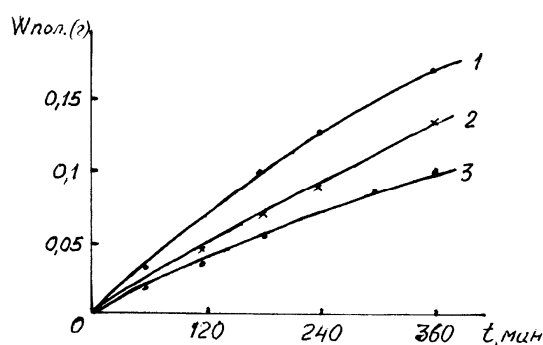


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акрилонитрила системой персульфат+бензил-амин при различных концентрациях бензиламина $[BA]_0 \cdot 10^2$ M: 1 – 3,5; 2 – 5; 3 – 7 ($[P]_0 = \text{const} = 3.5 \cdot 10^{-2}$ M, $T = 290$ K).

В наших опытах I_{xl} выражается в условных, а не в абсолютных единицах, поэтому мы не имели возможности рассчитать k_0 с нужной размерностью и сравнить ее значение с литературными данными.

Из этой схемы можно вывести также закон скорости реакции, установленный по данным йодометрии, полагая, что

$$W_p = k_2 (A^{\bullet}) (AP). \quad (8)$$

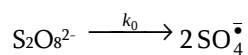
Легко показать, что

$$W_p = k_{эф} (P)^{3/2} (A), \quad (9)$$

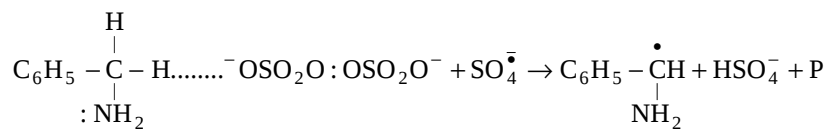
$$\text{где } k_{эф} = k_i K \sqrt{\frac{k_0}{2k_{обp}}}.$$

Химизм окисления БА можно представить следующим образом.

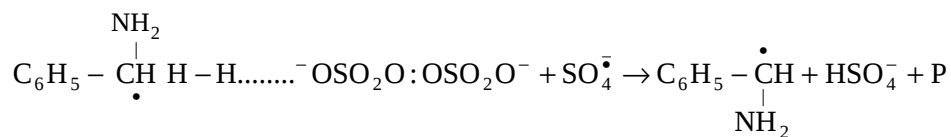
1. Гомолиз P



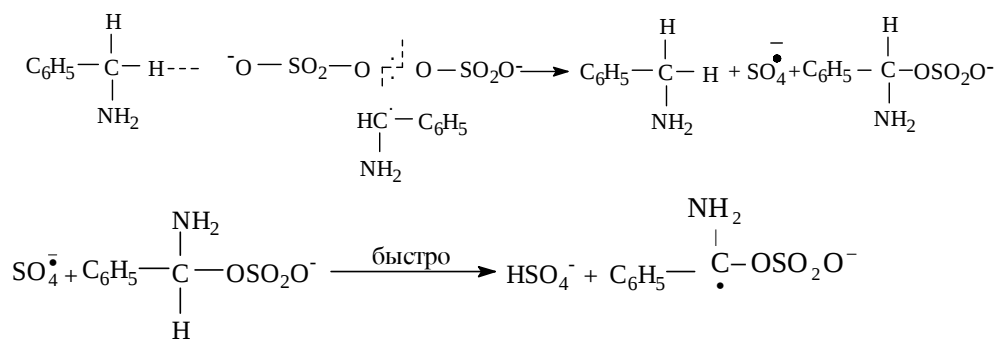
2. Взаимодействие амин-пероксидного комплекса с $\text{SO}_4^{\bullet-}$

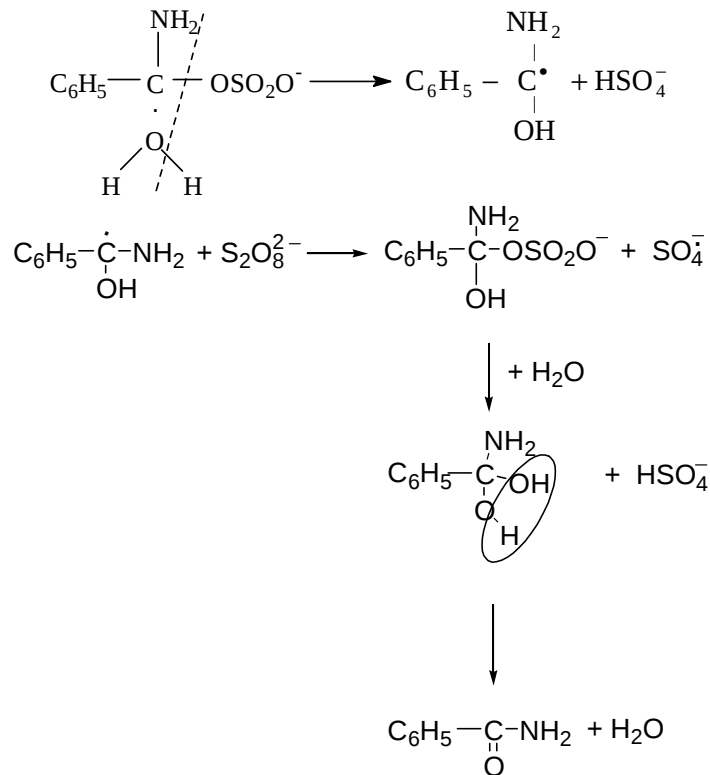


3. Взаимодействие аминного радикала с P (индуцированный распад P).



4. Взаимодействие амин-пероксидного комплекса с A





Таким образом, показано, что механизм инициирования окисления персульфатом бензиламина отличается от бимолекулярного (амин+Р) механизма инициирования ранее изученных нами реакций ароматических аминов – дифениламина, анилина, метил- и диметиланилинов с Р [11], что обусловлено большей подвижностью водорода метиленовой группы бензильного радикала в отличие от аминов, не содержащих бензильной группы.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԱՐՈՒՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ & Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բենզիլամին-կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիայի հարուցման մեխանիզմը ջրային լուծույթներում ($T=308\text{ K}$), օգտագործելով ինհիբիցման և քեմիլյումինեսցենտ անալիզի մեթոդները: Ցույց է տրված, որ 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսի-պիպերիդին-1-օքսիլ ազատ կայուն ռադիկալը չի ինհիբիցում, այլ միայն դանդաղեցնում է պերսուլֆատի սպառման արագությունը, ընդ որում չի դիտված կորելյացիա ռադիկալի կոնցենտրացիայի և ռեակցիայի դանդաղեցման աստիճանի միջև: Քեմիլյումինեսցենտ անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող

ռեակցիան հարուցվում է պերսուլֆատի մոնոմոլեկուլային հոմոլիզով: Բենզիլամինը մասնակցում է շղթայական պրոցեսի զարգացման և քառակուսային մեխանիզմով ընթացող հատման ակտերին: Առաջարկվել է պերսուլֆատով բենզիլամինի օքսիդացման հավանական մեխանիզմ և փորձ է արվել պարզել բենզիլամինի բացակայությամբ և ներկայությամբ լուսաթմալումը պայմանավորող տարրական ակտի բնույթը:

THE MECHANISM OF INITIATION OF BENZYLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GEVORKYAN and N. M. BEYLERYAN

The peculiarity of benzylamine (BA) oxidation by peroxides consists in the dependence of the reaction mechanism on peroxide's nature, as well as on conditions at which the reaction is carried out. It is due to the availability of different reaction sites in BA molecule. The reaction of BA with benzoyl peroxide (BP) in organic solvents does not occur by radical mechanism, it is indifferent toward oxygen which is in reaction medium, there is no chemiluminescence during the reaction and has autocatalytic nature. Acids with $pK_a \sim 5$ catalyze the reaction. It is well established that the autocatalysis is due to the benzoic acid – one of the main products of the said reaction [1]. Meanwhile the system BA – potassium persulfate (PP) absorbs oxygen and hydroperoxides are being formed as intermediates. The reaction is radical-chain, there is no acid-catalysis, but there is chemiluminescence. The first main stable product of BA oxidation by PP is the amid of benzoic acid, which is being oxidized by second PP molecule to form the amid of O-oxybenzoic acid. This fact suggests that in the oxidation participates the CH_2 group, as well the hydrogen atom in O-position of the benzene ring in BA molecule, while in the case of BA oxidation by BP the amino group participates. The present research is devoted to the study of the chain initiation mechanism of the reaction BA+PP in aqueous solutions at 308 K. Two independent methods have been used: method of inhibitors (the inhibitor was TEMPO) and chemiluminescent analysis). It has been established that TEMPO does not inhibit the reaction; in its presence there is rate falldown and there is no correlation between TEMPO's initial concentration and the extent of reaction rate decrease. Using chemiluminescent analysis method it is shown that the reaction is being initiated as result of PP monomolecular homolysis. BA takes part in chain propagation and termination steps. The analysis of kinetic data shows that the chain termination occurs by quadratic interaction between two aminyl radicals. A mechanism is proposed to explain the nature of elementary reactions, which result in chemiluminescence in absence as well as in presence of BA.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карапетян Ф.О.* О своеобразии кинетики и механизма окисления бензиламина перекисью бензоила в бензоле. Автореф. дисс. на соиск. уч.ст. канд. хим.наук. Ереван, ЕГУ, 1972, 19 с.
- [2] *Ղափարյան Ս.Պ., Չալոփկյան Հ.Հ., Բարսյան Ա.Թ.* // Տեղեկագիր ՀՄԽՀ Գիտությունների ինստիտուտի 1931, էջ 265:
- [3] *Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А., Кайфаджян А.М.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, №15, с. 365.

- [4] *Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, №7, с. 558.
- [5] *Бейлерян Н.М.* Системы амин – перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974, 398 с.
- [6] *Чалтыкян О.А., Акопян С.А., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р.* // Уч. зап. ЕГУ, 1972, №2, с. 40.
- [7] *Хлоплянкина М.Л., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б., Васильева А.Г.* // Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 394.
- [8] *Самвелян А.Л., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А., Гаспарян Т.Н.* // Уч. зап. ЕГУ, 1971, №1, с. 40.
- [9] *Kolthoff J., Miller J.* // J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5118.
- [10] *Геворкян М.Г.* Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15 с.