

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.1+547.554+661.185+661.312

ВЛИЯНИЕ HCl НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ АНИОННОГО ПАВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИЦЕЛЛ И HCl

М. Г. ГЕВОРКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 2003

Изучено влияние добавок HCl на скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия при 303K. Окисление дифениламина персульфатом протекает постадийно. На первой стадии образуется тетрафенилгидразин, который под каталитическим действием H^+ -ионов подвергается бензидиновой перегруппировке в дифенилбензидин. Последний второй молекулой персульфата окисляется в дифенилбензидинвиолет (II стадия процесса). Добавки кислот в гомогенных водно-этанольных растворах не влияют на скорость изучаемой реакции. Однако в мицеллярных растворах при $[ПАВ] = \text{const } \sim (4\div7) \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и $[HCl] (0,625 \text{ М})$ кинетические кривые становятся S-образными. Предполагается, что в этих условиях замедляющее реакцию действие возрастающих концентраций ПАВ компенсируется ускоряющим ее действием кислот.

Рис. 4, библиографических ссылок 13.

Ранее [1] нами были изучены кинетика и механизм реакции дифениламина с персульфатом калия в гомогенных водно-органических растворах с одинаковой диэлектрической проницаемостью (50% водно-этанольные, 45% водно-ацетоновые и 33% водно-диоксановые растворы). Установлено, что, независимо от природы органического соразтворителя, эта реакция радикальная, нецепная и протекает постадийно. Скорость реакции в водно-этанольных растворах, определенная йодометрически и колориметрически,

описывается одним и тем же кинетическим уравнением:

$$W = K_{эф} (P - x) \left(A - \frac{1}{2} x \right).$$

Показано, что в водно-этанольных мицеллярных растворах анионного пентадецилсульфоната натрия (Е-30) [2,3] и ряда неионных ПАВ [4] скорости расхода Р, а также накопления окрашенного II продукта – дифенилбензидинвиолета – уменьшаются. Установлено, что при достаточной концентрации мицелл реакция останавливается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии – на стадии образования ТФГ [3,4]. Спектральными методами показано [5], что молекулы восстановителей (А и ТФГ), независимо от природы полярной группы ПАВ, локализуются в различных участках мицелл: А – в полярном поверхностном слое, а ТФГ – в неполярном ядре мицелл, куда доступ Р маловероятен.

Однако в присутствии добавок H₂SO₄ (при [Е-30] = 6,4·10⁻²М) скорость II стадии реакции увеличивается [6]. Сопоставление этих данных позволяет предположить, что характер мицеллярных эффектов на скорость реакции А+Р в этих условиях определяется возможностью протекания бензидиновой перегруппировки, которая в свою очередь зависит от кислотности среды.

С целью выявления роли бензидиновой перегруппировки ТФГ, а также механизма влияния мицелл на нее, в широком интервале концентраций мицелл Е-30 (≥ 0,1 М) и HCl (≥ 1,6 М) изучена кинетика окисления дифениламина персульфатом калия в водно-этанольных растворах при 303К.

Результаты и их обсуждение

Методы очистки реагентов и определение скорости реакции описаны в [2].

Изучено влияние добавок кислоты на скорость реакции дифениламина с персульфатом калия в водно-этанольных мицеллярных растворах Е-30. В 44,8% водно-этанольных растворах Е-30 ККМ равна 1,84 · 10⁻³М [7], а добавки кислот будут ее уменьшать. Концентрации HCl варьировали при [Е-30] = const = 6,65 · 10⁻²М и 4,75 · 10⁻²М, а концентрации Е-30 при [HCl] = const = 0,875М и 0,625М.

Как отмечалось, в отсутствие мицелл добавки кислоты (если [H⁺] сопоставима с [А]₀ и [Р]₀) не влияют на скорость окисления А персульфатом [11]. Между тем, добавка HCl, примерно в 250 раз превышающая концентрации А и Р, вызывает некоторое уменьшение скорости взаимодействия А+Р (рис. 1, кр. 1 и 2), возможно, за счет реакции (S₂O₈²⁻+H⁺), приводящей к образованию малоактивного HS₂O₈⁻.

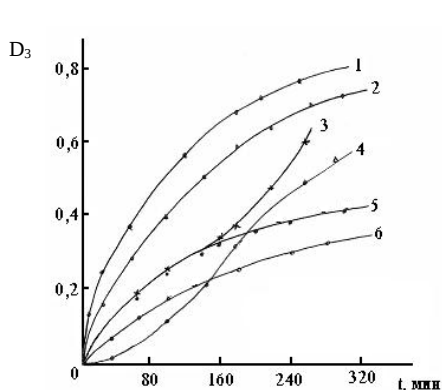


Рис. 1. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А+Р в отсутствие (кр.1,2) и в присутствии $[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.3,6), содержащие добавки $[HCl]$, М: 1-0; 2 – 1,374; 3 – 0,875; 4 – 0,625; 5 – 0; 6 – 0,225.

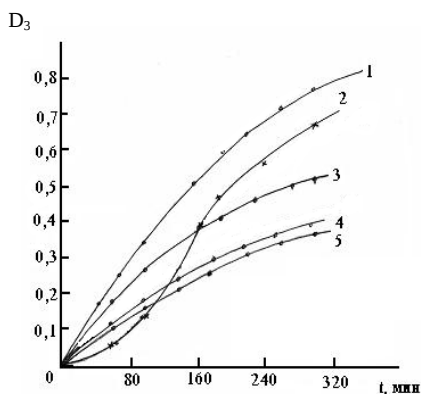


Рис. 2. Кинетические кривые оптической плотности реакционных смесей А+Р в отсутствие (кр.1.) и в присутствии $[E-30] = \text{const} = 4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.2,5), содержащие добавки $[HCl]$, М: 1-0; 2 – 0,875; 3 – 0; 4 – 0,2; 5 – 0,1.

При введении HCl в реакционную смесь А+Р, содержащую постоянные концентрации мицелл Е-30 ($[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ и $4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$), скорость реакции меняется сложным образом (рис. 1 и 2). В отсутствие HCl с увеличением концентрации Е-30, в соответствии с [2,3], скорость реакции уменьшается (рис.1, кр.5 и рис.2, кр.3). В присутствии малых концентраций HCl ($[HCl] \leq 0,225 \text{M}$) скорость реакции в присутствии Е-30 уменьшается в еще большей степени (рис. 1, кр.6 и рис.2, кр.4 и 5). Однако при $[HCl] = 0,625 \text{M}$ кинетические кривые становятся S-образными: в начале реакции примерно до 100 мин от начала реакции кинетические кривые располагаются ниже или совпадают с соответствующей кривой в отсутствие кислоты, а, начиная примерно со 120 мин, ход кинетических кривых резко возрастает.

Для сравнения кинетических данных реакции А+Р в мицеллярных системах, содержащих HCl , нами выбрано значение оптической плотности реакционных смесей при $t=300 \text{ мин}$ взаимодействия реагентов ($D_{300'}$), т.е. параметр, характеризующий II стадию изучаемой реакции.

Зависимости значений $D_{300'}$ от концентрации HCl (рис.3) при $[E-30] = \text{const} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.1) и $4,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (кр.2) проходят через минимум, что свидетельствует о неоднозначном влиянии HCl на скорость процесса.

Для объяснения полученных в данной работе результатов можно принять, что влияние кислоты может быть обусловлено, во-первых, действием HCl как электролита на структуру мицелл, а во-вторых, специфическим каталитическим влиянием H^+ -ионов на скорость бензидиновой перегруппировки ТФГ [8]. Можно предположить, что на ниспадающей ветви кривых рис.3 ($[HCl] (0,225 \text{M})$) превалирует гидрофобизация мицелл (за счет их дегидратации или уменьшения степени диссоциации полярных групп), приводящая к увеличению степени локализации ТФГ в ядре мицелл.

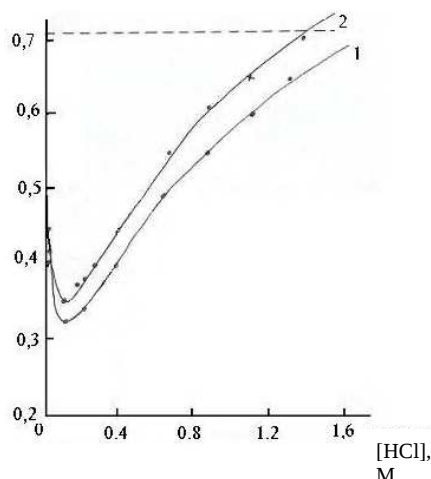


Рис. 3. Зависимости значений оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин взаимодействия А+Р ($D_{300'}$) в присутствии $[E-30] = \text{const}$ = $6,65 \cdot 10^{-2}$ М (1- $\blacktriangle$) и $4,75 \cdot 10^{-2}$ (2 - $\bullet$) от концентрации HCl.

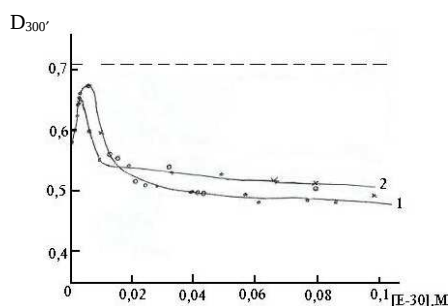


Рис. 4. Зависимости значений оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин взаимодействия А+Р ($D_{300'}$) от концентрации E-30 в присутствии $[HCl] = \text{const} = 0,875$ N (1- $\bullet$) и $0,625$ N (2 - $\times$) и при $[H_2SO_4] = 0,875$ N (1 - $\odot$) и $0,625$ N (2 - $\otimes$).

Растущую ветвь кривых рис.3 (при $[HCl] \geq 0,225$ М) можно объяснить, принимая, что ТФГ в водно-органических растворах кислот подвергается моно- и дипротонированию аналогично 1,2-дифенилгидразину, имеющего место в отсутствие [8] и в присутствии мицелл анионного ПАВ-лаурилсульфоната натрия [9].

При высоких $[HCl]$ (1,5М скорость реакции в присутствии указанных концентраций E-30 становится равной ее скорости в отсутствие мицелл (пунктир при $D_{300'}=0,71$). Это возможно, если в указанных условиях ТФГ окажется доступным одновременно и катионам H^+ , в частности, за счет его протонирования, а также анионам $S_2O_8^{2-}$.

Из представленных на рис.4 зависимостей $D_{300'}$ от концентрации E-30 в присутствии $[HCl] = \text{const} = 0,875$ N (1) и $0,625$ N (2) видно, что при замене добавок HCl эквивалентным количеством H_2SO_4 кинетические данные, в основном, совпадают.

В области малых концентраций порядка $[E-30] < 1 \cdot 10^{-2}$ М зависимости $D_{300'}$ от концентрации ПАВ изображаются кривыми колоколообразного вида, типичного для мицеллярного катализа. При этом при повышении концентрации HCl положение максимума несколько повышается и смещается в область больших концентраций E-30. Полученная нами зависимость аналогична зависимости константы скорости бензидиновой перегруппировки 1,2-дифенилгидразина, которая под влиянием анионных мицелл также подвергается мицеллярному

катализу [9]. Это объяснено в условиях дипротонирования переходом в мицеллярную фазу трех частиц, образующих переходное состояние, с увеличением их эффективной концентрации, что уменьшает потери энтропии при образовании переходного состояния [9].

При более высокой концентрации $[E-30] \geq 2 \cdot 10^{-2} M$ скорость II стадии реакции оказывается несколько ниже, чем в отсутствие добавок и с увеличением концентрации E-30 она практически не меняется (рис. 4). Очевидно, в этих условиях замедляющее реакцию действие возрастающих концентраций ПАВ [2,3] в основном компенсируется ускоряющим ее действием кислот [6].

Для объяснения этих данных можно принять, что ТФГ под влиянием H^+ , приобретая положительный заряд, выходит из ядра мицелл в зону, доступную $S_2O_8^{2-}$.

При этом компенсация двух противоположных влияний, с одной стороны, ПАВ, а с другой – кислот на скорость изучаемой реакции при повышении $[E-30]$ удовлетворяется при все больших $[HCl]$ (рис. 3).

Сопоставление результатов, полученных нами и приведенных в [9], позволяет предположить, что скорость реакции $A+P$ в присутствии мицелл лимитируется стадией бензидиновой перегруппировки ТФГ с образованием дифенилбензидина, окисляющегося второй молекулой Р в конечный продукт реакции – дифенилбензидинвиолет (II стадия реакции). В пользу этого предположения свидетельствует также одинаковый характер влияния на процесс бензидиновой перегруппировки 1,2-дифенилгидразина [9] и ТФГ мицелл катионных [10] и неионогенных [4] ПАВ.

Таким образом, при изучении окисления дифениламина персульфатом в мицеллярных растворах ПАВ показано, что образовавшийся ТФГ делокализуется из зоны реакции [3,4,11], и процесс окисления А прекращается на промежуточной для безмицеллярных систем стадии. Между тем, бензидиновая перегруппировка соответствующего производного гидразина под каталитическим действием H^+ -ионов разрывает N-N связи с образованием функциональных групп, способных к дальнейшему процессу. Поэтому мы полагаем, что в молекулярно-организованной мицеллярной системе процесс бензидиновой перегруппировки является ключевым и позволяет под воздействием H^+ -ионов изменять природу нековалентных взаимодействий и тем самым регулировать специфичность многостадийного окисления дифениламина к промежуточному или конечному продуктам.

Полученные результаты могут представить определенный интерес также при изучении окислительной полимеризации ароматических аминов [12,13].

**HCl-ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆ-Ի
ԶՐԱԷԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

HCl-ի և միցելների լայն կոնցենտրացիոն տիրույթում ուսումնասիրվել է HCl-ի հավելումների ազդեցությունը անիոնային ՄԱՆ-ի՝ նատրիումի պենտադեցիլ սուլֆոնատի (E-30-ի) ջրաէթանոլային միցելային լուծույթներում ընթացող կալիումի պերսուլֆատ (P) - դիֆենիլամին (A) ռեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: Ցույց է տրված, որ երբ $[HCl] \geq 0,625$ մոլ և $[E-30] = \text{const} \ (4 \div 7) \cdot 10^{-2}$ մոլ, ռեակցիայի I-ին փուլի արագությունը նվազում է, իսկ II-ինը աճում է՝ համեմատած HCl-ի բացակայությամբ ընթացող ռեակցիայի արագության հետ: Ենթադրվում է, որ A-ի օքսիդացման I արգասիքը՝ տետրաֆենիլհիդրազինը (ՏՖՀ) թթուների բացակայությամբ՝ ոչ կոմպլեքս փոխազդեցությունների հաշվին, ռեակցիոն զոնայից դեռլակիզացվում է P-ի համար անմատչելի՝ միցելի հիդրոֆոբ մարզը, և A-ի օքսիդացումը ընդհատվում է: Իսկ թթվի ներկայությամբ ՏՖՀ-ը դիպրոտոնացվում է և անցնում P-ի համար մատչելի մարզ և օքսիդացման պրոցեսը շարունակվում է: Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում մոլեկուլային կառուցքավորված միցելային համակարգում ղեկավարել բազմափուլ ռեակցիայի ընտրողականությունը նրա միջանկյալ կամ վերջնական արգասիքների նկատմամբ:

**STUDY OF HCl INFLUENCE ON THE KINETICS AND MECHANISMS
OF DIPHENYLAMINE OXIDATION BY POTTASIAM PERSULPHATE
IN AQUA-ETHANOL SOLUTIONS OF ANIONIC SURFACTANTS**

M. G. GEVORGYAN

In a wide interval of HCl and micelles concentration influence of the additives of HCl on kinetics and mechanism of reaction potassium persulphate (P) with diphenylamine (A), in aqua-ethanol solutions of anionic surfactants sodium PDS, (E-30), $C_{15}H_{31}SO_3Na$ have been studied. It have been shown that $[HCl] \geq 0.625M$ and $[E-30] = \text{const} \sim (4 \div 7) \cdot 10^{-2}M$, reaction rate of the first stage decreases while the second stage increases in comparison with the rate of the reaction in the case without HCl additions. It is supposed, that the first product of oxidation A tetraphenylhydrazine (TPhH) in absence of acids, for the account of non covalent interactions decollated from a zone of core of micelles inaccessible for P, and oxidation of A stops. At presence of acids TPhH diprotonates passes in a zone accessible for P, and the process of oxidation of A proceeds. Opportunity in molecular-organized micellial systems thus is created to adjust specificity multistage of reactions either to intermediate, or to a final products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворкян М.Г.* Автореф. дисс. “Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия” канд. хим наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15 с.
- [2] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Аштян А.П.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №5, с.291.
- [3] *Gevorgyan M.G., Beylerian N.M.* // J.Surface Sci.Technol., 1999, v.15, №1-2, p. 90.
- [4] *Геворкян М.Г., Карапетян Т.Г., Марьянян А.И., Левонян А.В., Мелконян Л.Г.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №5, с.296.
- [5] *Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Кишоян В.С.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №5, с.348.
- [6] *Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М.* // Уч. зап. ЕГУ, 2001, №1, с.65.
- [7] *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М., Атанасян Е.Н., Симонян Л.Х.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №8, с.560.
- [8] *Bunton C.A., Rubin R.J.* // Tetrahedron Letters, 1975, №1, p.59.
- [9] *Bunton C.A., Rubin R.J.* // Tetrahedron Letters, 1975, №1, p.54.
- [10] *Геворкян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, N3, с.22.
- [11] *Геворкян М.Г.* Об увеличении селективности реакции относительно промежуточного продукта окисления дифениламина // Сб. тезисов V Республ. конференции «Органический синтез». Ереван, 1999 (окт.), с.22.
- [12] *Athawale A., Deore B.A., Chabunswar V.V.* // Materials Chem. and Phys., 1999, v.58, №1, p.94.
- [13] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №1-2, с.122.