

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 531.1 + 547.554 + 661.185 + 661.312

ВЛИЯНИЕ H_2SO_4 НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ КАТИОННЫХ МИЦЕЛЛ

Ранее нами были изучены кинетика и механизм окисления маслорастворимого дифениламина (ДФА) водорастворимым персульфатом калия (Р) в гомогенных водно-органических средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью — $\epsilon = 49$ (в 50% этанольных, 33% диоксановых и 45% ацетоновых водных растворах). Показано, что реакция радикальная, цепная и протекает трехстадийным механизмом [1]. На первой стадии ДФА окисляется анионом $S_2O_8^{2-}$ в тетрафенилгидразин (ТФГ). На второй стадии ТФГ под каталитическим действием H^+ -ионов подвергается бензидиновой перегруппировке в дифенилбензидин (ДФБ). На третьей стадии ДФБ окисляется вторым анионом $S_2O_8^{2-}$ в темно-фиолетовый дифенилбензидинвиолет (В).

Изучено влияние H_2SO_4 [2] и HCl [3] соответственно в водно-диоксановых и водно-этанольных растворах на реакцию $ДФА + Р$ в среде мицелл анионного ПАВ — $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Показано, что при $[E-30] = const = 6,65 \cdot 10^{-2}$ М введение $[HCl] \leq 0,225$ М уменьшает скорость реакции, а при $[HCl] \geq 0,625$ М кинетические кривые становятся S-образными и при $t \geq 160$ мин их ход резко возрастает. Значения оптических плотностей реакционных смесей при $t = 300$ мин в присутствии добавок ($[E-30] = 4,75 \cdot 10^{-2}$ М и $[HCl] = 1,6$ М) и в их отсутствие совпадает, т.е. в этих условиях замедляющее I стадию действие анионных мицелл полностью компенсируется ускоряющим II стадию действием кислоты. Поскольку добавки кислот не влияют непосредственно на скорость реакции $ДФА + Р$ [1], то ее увеличение в присутствии кислоты в мицеллярной системе объяснено моно- и дипротонированием ТФГ, аналогично протонированию 1,2-дифенилгидразина под влиянием HCl [4]. В результате этого ТФГ приобретает

положительный заряд и выходит из неполярного ядра в зону мицеллярной системы, доступную анионам $S_2O_8^{2-}$ [3].

С точки зрения мицеллярного катализа особый интерес представляет изучение влияния добавок кислот на реакцию ДФА + Р в среде катионного ПАВ, когда скорость ее II стадии лимитируется дефицитом H^+ в зоне реакции. Кинетические кривые реакции, протекающей в системах, содержащих $[КПАВ] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ М и различные концентрации H_2SO_4 ($0,025 \div 0,45$) М, выраженные в координатах оптическая плотность - время ($D \div t$), значительно раньше и при меньших концентрациях H_2SO_4 становятся S-образными (рис.).

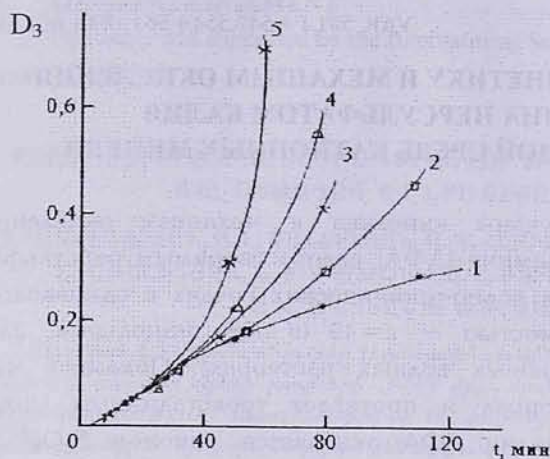


Рис. Кинетические кривые накопления продукта реакции ДФА + Р в водно-этанольных средах катионных мицелл в присутствии различных концентраций H_2SO_4 М: 1 — 0; 2 — 0,025; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,45 ($[ДФА]_0 = [Р]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[КПАВ] = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 298$ К).

Полученные данные, как и в случае анионных мицелл, можно объяснить протонированием ТФГ, его выходом из неполярного ядра и возможностью протекания бензидиновой перегруппировки, т.е. ускорения II стадии реакции [3]. Образовавшийся ДФБ, по-видимому, локализуется не только в ядре, но и на периферийной части, а именно, в слое Штерна катионных мицелл [5], где локализуется также $S_2O_8^{2-}$. В результате происходит мицеллярно-каталитическое окисление ДФБ. Этим объясняется резкое увеличение оптической плотности реакционных смесей (рис.). Процесс завершается образованием черного осадка, очевидно, полидифениламина, образующегося также в отсутствие добавок (в безмицеллярных растворах) при длительном стоянии реакционных смесей, либо при 10-кратном избытке Р по сравнению с ДФА и дающего сигнал ЭПР [1,6], аналогичный описанному в литературе для продукта глубокого окисления ДФА.

Интересно отметить, что приведенный в этой и предыдущих наших работах [1,6] механизм окисления ДФА персульфатом полностью совпадает с механизмом электрохимического синтеза полидифениламина в неводных средах [7].

**Հ₂SO₄-ի ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԳԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ
ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԲԱ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՄԻՅԵԼՆԵՐԻ ԶՐԱԷԹԱՆՈԼԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է H₂SO₄-ի ազդեցությունը դոդեցիլտրիմենթիլամոնիումի քլորիդի միցելների ջրաէթանոլային միջավայրում ընթացող դիֆենիլամինի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա: Ցույց է տրվել, որ ունակցիայի գոնալոր վերջնանյութի կուտակման կինետիկական կորերը ավելի փոքր ժամանակամիջոցներում և թթվի ավելի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում են դառնում S-ձև, քան դա տեղի է ունենում անիոնային ՄԱՆ-ի ներկայությամբ:

**THE INFLUENCE OF H₂SO₄ ADDITIONS ON KINETICS AND MECHANISM
OF DIPHENYLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PERSULFATE IN
PRESENCE OF CATIONIC MICELLES IN AQUEOUS-ETHANOL MIXTURES**

M. G. GEVORGYAN

The influence of H₂SO₄ additions on kinetics and mechanism of diphenylamine oxidation by potassium persulfate in aqueous-ethanol mixtures in presence of dodecylthreemethylammonium chloride micelles has been studied. It is established that the kinetic curves of the colored product formation become of sigmoid form earlier and at lower concentrations of H₂SO₄ than when anionic surfactants are being used.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Геворкян М.Г. Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия. Автореф. дисс. канд. хим наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 15с.
- [2] Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М. // Уч. записки ЕГУ, 2001, №1, с.65.
- [3] Геворкян М.Г. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №4, с.5.
- [4] Bunton C.A., Rubin R.J. // Tetrahedron Lett., 1975, №1, p.54; ibid p.59.
- [5] Потешнова М.В., Задьмова Н.М. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия, 2002, т.43, №3, с.185.
- [6] Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А. // Арм. хим. ж., 1970, т.23, №11, с.978.
- [7] Athawale A.A., Deore B.A., Chabukswar V.V. // Materials Chemistry and Physics, 1999, v.58, p.94.

Երևանский государственный университет

М. Г. ГЕВОРКЯН

Поступило 15 I 2004