

Химия

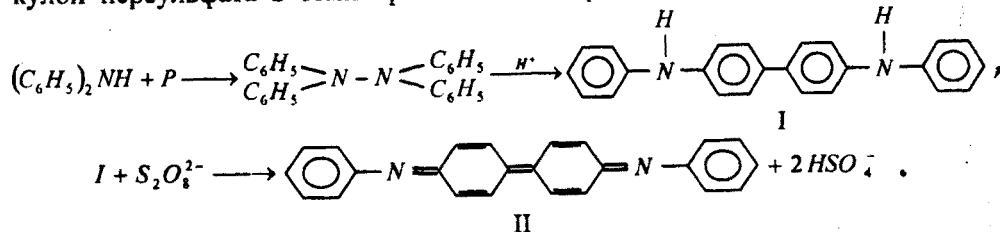
УДК 531.1 +547.554+ 661.185 +661.312

М. Г. ГЕВОРКЯН

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАСЫЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛ-
 ГИДРАЗИНОМ МИЦЕЛЛ РАЗНЫХ ТИПОВ ПАВ НА КИНЕТИКУ И
 МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛАМИНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Изучено влияние предварительно насыщенных тетрафенилгидразином (ТФГ) мицелл ПАВ на скорость окисления персульфатом дифениламина. Показано, что скорость накопления продукта реакции в присутствии предварительно солюбилизированных ТФГ мицелл по сравнению с безмицеллярными системами понижается в меньшей мере, чем в системах, содержащих необработанные ТФГ мицеллы. Полученные результаты подтверждают сделанное нами ранее предположение о том, что локализованный в гидрофобном ядре мицелл ТФГ пространственно разобщается с персульфатом и процесс окисления дифениламина останавливается на первой стадии.

Кинетика и механизм окисления дифениламина персульфатом в отсутствие и присутствии мицелл. Ранее нами были изучены кинетика и механизм окисления маслорастворимого дифениламина (ДФА≡А) водорастворимым персульфатом калия (Р) в гомогенных водно-органических средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью $\epsilon=49$ (в 50%-ых этанольных, 33%-ых диоксановых и 45%-ых ацетоновых водных растворах). Показано, что независимо от природы органического соразтворителя реакция радикальная, нецепная и протекает постадийно [1]. Первым продуктом окисления ДФА является тетрафенилгидразин (ТФГ), который под каталитическим действием кислот, подвергаясь бензидиновой перегруппировке, превращается в дифенилбензидин (I). Последний окисляется второй молекулой персульфата в темно-фиолетовый дифенилбензидинвиолет (II):



В гомогенных водно-диоксановых растворах колориметрически определенная скорость накопления окрашенного продукта II выражается уравнением $\frac{dD_i}{dt} = k(P - 3x)^{3/2}(A - x)$ [1].

Установлено, что в мицеллярных растворах пентадецилсульфоната натрия (Е-30) независимо от природы органического соразтворителя (этанол [2], диоксан [3]), а также в водно-этанольных растворах неионогенных ПАВ (ОС-20 и Ц-30) [4] при небольших концентрациях замедляются скорости расхода P мицелл и образования продукта реакции. Высокие концентрации ПАВ изменяют механизм реакции, останавливая ее на стадии образования ТФГ. В водно-диоксановых смесях при постоянной концентрации $[E-30]=0,064M$ установлен кинетический закон скорости реакции $v = k(P - 2x)(A - x)$ [3]. Таким образом, в водно-диоксановых растворах Е-30, в отличие от гомогенных водно-диоксановых, меняется порядок по P и уменьшается стехиометрический коэффициент реакции, т. е. число молей P , необходимых для полного окисления 1 моля ДФА.

Для объяснения полученных результатов методом УФ-спектроскопии [5] определялось место локализации ДФА и ТФГ. Оказалось, что независимо от природы полярной группы ПАВ амин локализуется на полярной поверхности мицелл, а ТФГ – в их неполярном ядре. Персульфат распределяется между водно-органической фазой и поверхностью мицелл. Таким образом, в молекулярно-организованной мицеллярной системе за счет нековалентных взаимодействий происходит пространственное разобщение ТФГ и P . В результате дальнейшие превращения ТФГ и процесс окисления ДФА прекращаются.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. В данной работе изучено влияние предварительно насыщенных ТФГ мицелл неионогенного (ОС-20) и анионного (Е-30) ПАВ на скорость реакции ДФА+ P в водно-диоксановых растворах, а также – мицелл оксиэтилированной кислоты (стеарокс-920) в водно-этанольных растворах при 308К.

Методики исследований описаны в [2, 6]. Кинетика накопления II окрашенного продукта реакции изучалась колориметрически (прибор ФЭК-56М, $\lambda=415nm$, $l=10mm$).

Для выявления роли солюбилизации ТФГ мицеллами ПАВ скорость реакции ДФА+ P изучена в мицеллярных системах неионогенного (ОС-20) и анионного (Е-30) ПАВ в условиях, исключающих (по крайней мере, уменьшающих) делокализацию ТФГ из зоны реакции. С этой целью реакцию проводили в присутствии «насыщенных» ТФГ мицелл, и эти результаты сравнивались с данными, полученными в системах, содержащих необработанные ТФГ, т.н. – «пустые» мицеллы. ТФГ вводился в мицеллы в виде пасты, а также из его диоксанового раствора. Для получения пасты сухие ТФГ и ПАВ протирались в ступке, затем добавлялась вода и система центрифугировалась. Полученный центрифугат вводился в реакционную смесь. ТФГ практически нерастворим в этаноле, поэтому готовился его диоксановый раствор, к нему добавлялся раствор ПАВ, после

чего смесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение часа. Последняя смесь вводилась в реакционную систему, в которой содержание диоксана доводилось до 33% по объему.

Оказалось, что в присутствии мицелл ОС-20, и Е-30, насыщенных ТФГ, степень замедления реакции уменьшается вне зависимости от способа введения ТФГ в мицеллы. При этом кинетические кривые образования продукта реакции располагаются между кинетическими кривыми безмицеллярной системы и систем, содержащих только мицеллы ПАВ, т.е. – «пустые мицеллы» (рис. 1, 2). При этом в присутствии мицелл ОС-20, насыщенных ТФГ, в начале реакции (I стадия до ~50 мин) наблюдается замедление скорости процесса, и она практически совпадает со скоростью с «пустыми» мицеллами (рис. 1, кр. 2, 3), а в конце (II стадия) – со скоростью реакции в безмицеллярной системе (рис. 1, кр. 1, 2). Полученные кинетические результаты подтверждают спектральные данные о различных местах локализации ДФА и ТФГ в мицеллах. Уменьшение скорости I стадии реакции, когда окисляется ДФА (а ТФГ в значительных количествах еще не образовался), можно объяснить солюбилизацией амина на поверхности мицелл, сорбционная способность которой в насыщенных ТФГ мицеллах сохраняется.

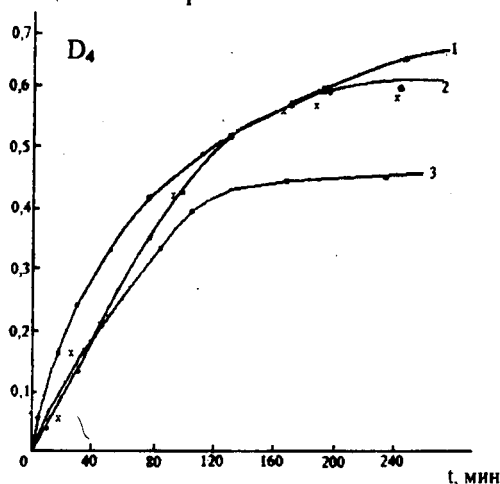


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продукта реакции ДФА+Р в водно-диоксановых растворах: 1 – в отсутствие ПАВ, 2 – в присутствии насыщенных ТФГ и 3 – в присутствии «пустых» мицелл ОС-20. $[ДФА]=[Р]=5 \cdot 10^{-3} М$, $T=308K$, $\lambda=440nm$, $[ОС-20]=2,35 \cdot 10^{-2} М$.

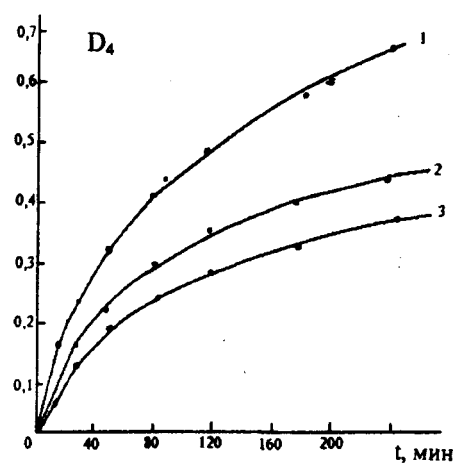


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продукта реакции ДФА+Р в водно-диоксановых растворах: 1 – в отсутствие ПАВ, 2 – в присутствии солюбилизировавших ТФГ, 3 – в присутствии «пустых» мицелл Е-30. $[ДФА]=[Р]=5 \cdot 10^{-3} М$, $T=308K$, $\lambda=440nm$, $[Е-30]=2,35 \cdot 10^{-2} М$.

Факт увеличения скорости реакции в присутствии насыщенных ТФГ мицелл по сравнению с «пустыми» подтверждает сделанное нами ранее предположение о роли солюбилизации ядром ТФГ в замедлении окисления ДФА. А несовпадение кривых 1 и 3 в начальной стадии дает основание предположить, что солюбилизация ТФГ – не единственная причина в

замедлении окисления ДФА. Эти же факты можно объяснить с учетом того, что предварительно обработанные ТФГ мицеллы в условиях проведения реакции способны локализовать дополнительное количество ТФГ (напр., под воздействием электролита – персульфата калия).

С другой стороны, замедление изучаемой реакции за счет солиubilизации ТФГ в ядре мицелл может быть обусловлено неблагоприятным для бензидиновой перегруппировки изменением микроокружения реакционной зоны, в частности за счет недостатка в ядре мицелл H^+ -ионов. Это предположение подтверждается тем, что в присутствии добавок кислот (H_2SO_4 в водно-диоксановых [7], HCl в водно-этанольных [8] мицеллярных растворах Е-30) начальная скорость реакции практически не меняется, либо несколько уменьшается, а при $t \geq 120$ мин по мере увеличения концентрации кислоты ($[HCl] \geq 0,625M$) скорость II стадии реакции резко возрастает. В безмицеллярных системах добавки кислот не влияют непосредственно на скорость реакции ДФА+Р [1], т.к. дифениламин – слишком слабое основание ($pK_a=13,15$), не способное к заметному солеобразованию. Наблюдаемое в мицеллярных растворах Е-30 ускоряющее II стадию реакции действие кислот объясняется тем, что ТФГ подвергается моно- и дипротонированию, как и 1,2-дифенилгидразин, в отсутствие [9] и в присутствии ПАВ – лаурилсульфоната натрия [10].

Таким образом, характер воздействия мицелл на скорость окисления персульфатом дифениламина определяется возможностью протекания бензидиновой перегруппировки, которая в свою очередь зависит от кислотности среды.

О решающем влиянии мицелл на скорость катализируемой H^+ -ионами бензидиновой перегруппировки ТФГ свидетельствуют также данные по скорости реакции ДФА+Р в водно-этанольных мицеллярных растворах оксипропановой кислоты (стеарокс-920). Как видно из рис. 3, в присутствии мицелл стеарокс-920 кинетическая кривая расхода Р S-образна и по виду похожа на кинетические кривые накопления продукта реакции ДФА+Р в присутствии $[E-30] \geq 4,75 \cdot 10^{-2}M$ и $[HCl] \geq 0,625M$ [8]. Замедляющее скорость реакции действие этих мицелл в большей мере проявляется в начале процесса (см. рис. 3), во второй же стадии (а

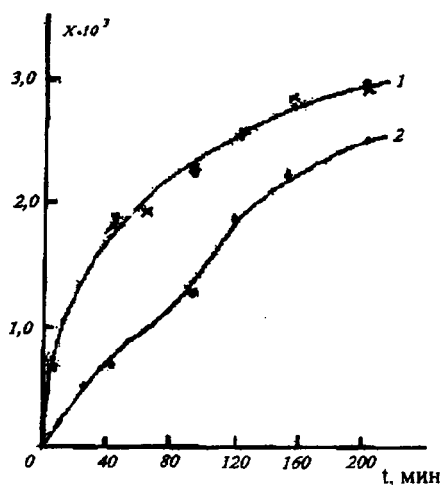


Рис. 3. Кинетические кривые расхода Р в водно-этанольных растворах дифениламина в отсутствие и присутствии стеарокс-920. $[ДФА]=[P]=5 \cdot 10^{-3}M$, $T=308K$, $[стеарокс-920]$: 1 – 0 (точки), $0,034M$ (крестики); 2 – $0,114M$.

именно, на стадии протекания бензидиновой перегруппировки) скорость реакции понижается в меньшей мере, очевидно, за счет наличия на их поверхности H^+ -ионов. В данном случае донором ионов H^+ является

сама карбоксильная группа ПАВ. Интересно отметить, что при окислении персульфатом анилина, не включающего специфический кислотный катализ, мицеллы стеарокса-920 вызывают равномерное по всему ходу процесса замедление реакции.

На рис. 3 представлена кинетика расхода P в водно-этанольных растворах ДФА в присутствии различных концентраций стеарокса-920. При концентрации $0,035M$ скорость реакции не меняется, а при $0,114M$ – замедляется.

Известно [11], что кинетические данные по влиянию ПАВ на скорость реакции можно использовать для определения его кинетической концентрации мицеллообразования (ККМ). На основании данных рис. 3 нами оценены пределы концентраций стеарокса-920 в водно-этанольном растворе при $308K$, между которыми должна находиться ККМ данного ПАВ ($0,035M < ККМ < 0,114M$).

На основании приведенных результатов мы полагаем, что в изучаемой реакции процесс бензидиновой перегруппировки является определяющим и позволяет под влиянием H^+ -ионов изменять природу нековалентных взаимодействий и тем самым регулировать специфичность многостадийного окисления дифениламина, протекающего в молекулярно-организованной системе, к промежуточному или конечному продуктам.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 03.11.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян М.Г. Кинетика и механизм окисления арил- и аралкиламинов персульфатом калия: Автореф. дисс. на соискание уч. ст. 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., Beylegian 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. – Там же, 1979, т. 32, № 5, с. 348.
6. Геворкян М.Г., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А. – Там же, 1970, т. 23, с. 978.
7. Геворкян М.Г., Яврян С.Ш., Бейлерян Н.М. – Ученые записки ЕГУ. 2001, № 1, с. 65.
8. Геворкян М.Г. – Хим. жур. Армении, 2003, т. 56, № 4, с. 5.
9. Buntón C.A., Rubin R.J. – Tetrahedron Letters, 1975, № 1, p. 59.
10. Buntón C.A., Rubin R.J. – Tetrahedron Letters, 1975, № 1, p. 54.
11. Broxton T.J., Christie J.R., Dole A.I. – J. Phys. Organic Chem., 1994, v. 7, p. 437.

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

ՆԱԽՕՐՈՋ ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼԴԵԶԻԴՐԱԶԻՆՈՎ ՀԱԳԵՑԱԾ ՏԱՐՔԵՐ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՆ-ԵՐԻ ՄԻՑԵԼԼԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՆԻԼ-ԱՄԻՆ+ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է դիֆենիլամին+կալիումի պերսուլֆատ նեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի վրա տետրաֆենիլիդրազինով (ՏՖՀ) հազե-

ցած ոչ իոնոզեն (OC-20) և անիոնային (E-30) ՄԱՆ-երի ազդեցությունը:

Ցույց է տրված, որ ՏՖՀ-ով հագեցած միցելների ներկայությամբ ռեակցիայի արգասիքի կուտակման արագությունը ավելի քիչ է նվազում, քան ՏՖՀ-ով չմշակված միցելների պարունակող համակարգերում: Ստացված տվյալները հաստատում են նախկինում կատարված եզրակացությունը այն մասին, որ միցելի միջուկում տեղայնացված ՏՖՀ-ն և պերսուլատը տարածականորեն անջատվում են իրարից և դիֆեռնիամինի օքսիդացման պրոցեսը կանգ է առնում I փուլում:

M. G. GEVORGYAN

STUDY OF KINETICS AND MECHANISM OF THE DIPHENYLAMINE
REACTION WITH POTASSIUM PERSULFATE IN WATER-ETHANOL
MICELLAR SOLUTIONS OF DIFFERENT SURFACTANTS

Summary

The influence of saturated with tetraphenylhydrazine (TPhH) micelles on the rate of diphenylamine reaction with potassium persulfate has been studied. It is shown that the rate of accumulation of a reaction product in presence of preliminary saturated with TPhH micelles decreases less in comparison with non-treated with TPhH micelles. Obtained results confirm our early assumption that located in a hydrophobic nucleus of micelles TPhH is spatially separated with persulfate, and the process of diphenylamine oxidation stops on stage 1.