

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЯ БЕНЗИЛГАЛОГЕНИДОВ НИКЕЛЕМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Новикова А.Н.¹, Егоров А.М.², Матюхова С.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение «Тульская межобластная ветеринарная лаборатория», 300045, Тула, ул. Некрасова 1-а, Россия.

²ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», 300600, Тула, пр. Ленина, 92, Россия, silver_sun@inbox.ru

В присутствии кислорода воздуха окислительное растворение никеля в системе бензилгалогенид – дипольный апротонный растворитель протекает с образованием бензальдегида, бензилового спирта, 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила, а также комплексных соединений никеля (II). Определены продукты этого процесса с использованием различных физико-химических методов анализа, таких как хромато-масс-спектрометрия, ионная хроматография. Проведено исследование влияния природы растворителя на процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в присутствии кислорода. Влияние природы растворителя на изучаемый процесс было оценено на основе изменения скорости реакций никеля с бензилгалогенидами в присутствии соответствующего растворителя в присутствии кислорода при 353 К. Определение скорости реакции проводили резистометрическим методом. Самая большая скорость реакции наблюдается в диметилформамиде. Установлена зависимость скорости реакции от донорного числа растворителя.

Ключевые слова: никель, бензилгалогенид, кислород, растворитель, дегалогенирование, скорость реакции, донорное число.

INFLUENCE OF SOLVENT ON DEHALOGENATION PROCESS BENZYLHALOGENIDE BY NICKEL IN THE PRESENCE OF OXYGEN

Novikova A.N.¹, Egorov A.M.², Matyukhova S.A.²

¹Federal state budgetary institution "Tula Interregional Veterinary Laboratory", Nekrasov 1-a, 300045 Tula, Russia

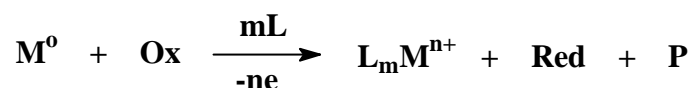
²Tula State University, 92 Prospekt Lenina, 300600 Tula, Russia

The oxidative dissolution of nickel on air in the system benzylhalogenide – dipolar aprotic solvent occurs to form benzaldehyde, benzyl alcohol, 1,2-diphenylethane and traces of 4,4'-ditolyl and nickel (II) complexes. Analysis of reaction product was determined by chromatography-mass spectrometry and ion chromatography. Research of influence of the nature of solvent on dehalogenation process benzylhalogenide by nickel in the presence of oxygen is conducted. Influence of solvent on studied process was estimated on the basis of change of the reaction rate of nickel with benzylhalogenide in the presence of the corresponding solvent and oxygen at 353 K. The reactions were studied by the resistometric method. The highest reaction rate is observed in dimethylformamide. Dependence of the reaction rate from donor number of solvent is established.

Keywords: nickel, benzyl halogenide, oxygen, solvent, dehalogenation, reaction rate, donor number .

Введение

Окислительное растворение металлов в жидкой фазе сопровождается образованием координационных соединений и протекает в присутствии окислителей. Простейшая схема этого синтеза может быть следующей [2]:



где М - металл, Ох - окислитель, L - комплексообразователь (лиганд), Red – восстановленная форма окислителя, P - продукты взаимодействия компонентов среды.

Окислителями в данном случае могут выступать как галогены, так и галогеноводороды, и галогензамещенные углеводороды. Растворителями, также как и основаниями, в данных

синтезах, являются O-, N-, S-доноры, которые входят в состав образующихся комплексов в качестве лигандов. Наиболее часто используются такие лиганды, как ацетонитрил, бензонитрил, диметилформаид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, жирные, ароматические и гетероциклические амины и их N-оксиды [5,8].

Наиболее значимое преимущество такого способа окислительного растворения никеля является одностадийность, а также возможность вести направленное получение комплексов с различными составами и степенью окисления металлов.

В настоящей работе проводилось изучение влияния растворителя на процесс окислительного растворения никеля в системе бензилгалогенид – растворитель - кислород с целью установления зависимости скорости реакции от различных свойств растворителя.

Экспериментальная часть

Анализ продуктов реакции и количественное определение примесей в исходных соединениях методом ГЖХ (хроматограф "Цвет-800") и ионной хроматографии (хроматограф «Цвет 3006»), по методикам представленным в работе [1]. Органические продукты реакции выделяли с помощью препаративной жидкостной хроматографии на хроматографе "Цвет-304", снабженном УФ-детектором и стальной колонкой ($l = 2,5$ м, $d = 4$ мм); неподвижная фаза – Silasorb 600 (Chemapol, Чехия, размер частиц 15-25 мкм), элюент – смесь гексан : диэтиловый эфир 5:1. Анализ продуктов реакций методом хромато-масс-спектрометрии проводили на приборе фирмы «Hewlett Packard» (США) (масс-детектор HP-5972, хроматограф HP-5890) по описанной ранее методике [7]. Количественный анализ примесей в никеле проводили после растворения образцов металла в HNO_3 и нейтрализации полученного раствора 25%-ным раствором аммиака методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе GBC-908 AA (Австралия). Измерение удельного вращения плоскости поляризованного света проводили на автоматическом поляриметре ВНИЭКИпродмаш А-1 ЕПО (Россия, $\sigma = 0,01^\circ$) в кюветах различной толщины.

Никелевую проволоку (фирмы Goodfellow Corporation, США; марки NI005106, $d = 0,025$ мм; $l = 10$ мм, содержание никеля: 99,9804%) применяли для определения кинетических параметров окислительного растворения никеля в системе бензилбромид –растворитель 1-25 – кислород. Никелевую проволоку (фирмы Goodfellow Corporation, США; марки NI005121, $d = 0,25$ мм; $l = 80$ мм, содержание никеля: 99,9936 %) применяли для определения кинетических параметров окислительного растворения никеля в системе бензилхлорид – растворитель 1-25 – кислород. Перед применением проволоку выдерживали в течение 5-10 секунд в 20%-ном растворе серной кислоты, промывали водой, ацетоном, а затем соответствующим растворителем.

В качестве объектов для исследования были использованы бензилбромид и бензилхлорид. Бензилбромид (Aldrich) и бензилхлорид (марка «ЧДА», РЕАХИМ, Россия) сушили плавным CaCl₂ и перегоняли. Бензилбромид Т. кип. 83,5-84°C (32 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1.4380. Бензилхлорид Т. кип. 63,5-64°C (12 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1.5386.

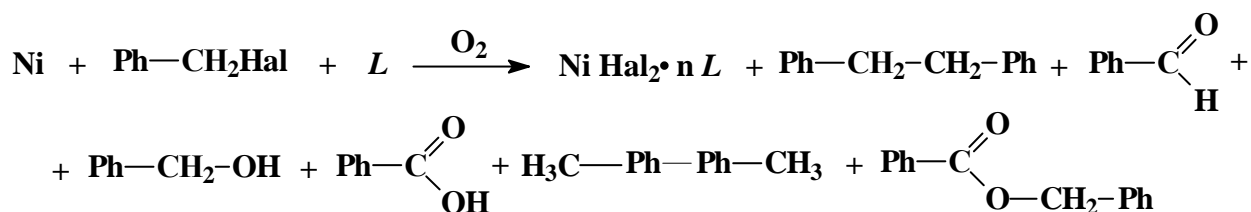
Все органические соединения были получены из коммерческих источников. Бензилгалогениды и все растворители освобождали от растворенных газов путем многократного замораживания и размораживания при пониженном давлении и хранили в ампулах без доступа воздуха.

Дегалогенирование бензилгалогенидов никелем в диполярной апротонном растворителе в присутствии кислорода проводили по следующей методике: к 0,02 моль порошка никеля прилили 20 мл диполярного апротонного растворителя и 0,1 моль бензилгалогенида. Реакцию проводили в присутствии сухого воздуха при 70°C. После растворения никеля реакционную смесь обработали 20 мл сухого диэтилового эфира. Выпавшие кристаллы комплексного соединения никеля (II) отделяли, промывали гексаном и сушили в вакууме.

Исследование кинетики процессов взаимодействия никеля с бензилгалогенидом в растворителе в присутствии кислорода проводили резистометрическим методом концентрация растворителя 1-25 составила 2 моль·л⁻¹, а исходная концентрация бензилгалогенидов была равна 0,5 моль·л⁻¹. Скорость вращения мешалки составляла 2500 об/мин. Начиная с 2000 об/мин скорость растворения никеля в изучаемых средах не зависела от скорости перемешивания, что указывало на кинетический режим исследования процесса.

Обсуждение результатов

Процесс дегалогенирования бензилгалогенидов никелем в диполярном апротонном растворителе в присутствии кислорода протекает по следующей схеме:



где Hal = Cl, Br, L = ДМФА, ДМАА, ДМСО, ГМФТА; n = 2, 3, 6.

Анализ продуктов методом хромато-масс-спектрометрии показал наличие в продуктах реакции 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила. Кроме того, были выделены бензальдегид и бензиловый спирт. Методом ионной хроматографии было показано, что при окислительном растворении никеля в данной системе образуются

соединения Ni (II).

Изучение влияния растворителя на процесс окислительного растворения никеля в системе бензилгалогенид – растворитель – кислород проводили на основе 25 растворителей, параметры используемых растворителей представлены в таблице №1.

Таблица № 1.

Свойства растворителей 1-25 [6].

Растворитель	ϵ^{20}	$1/\epsilon^{20}$	n_D^{20}	$Y^{(1)}$	$P^{(2)}$
Гексан <u>1</u>	1,89	0,529	1,3750	0,1862	0,3081
Бензол <u>2</u>	1,924	0,520	1,3877	0,1906	0,3164
Нитробензол <u>4</u>	34,82	0,029	1,5546	0,4788	0,4147
Бензонитрил <u>6</u>	25,21	0,040	1,5282	0,4708	0,4004
АН <u>8</u>	37,5	0,027	1,3416	0,4803	0,2857
1,4-Диоксан <u>9</u>	2,209	0,453	1,4424	0,2231	0,3508
4-Метилдиоксолан-2-он <u>10</u>	65,1	0,015	1,4189	0,4886	0,3363
Метилацетат <u>11</u>	6,68	0,150	1,3619	0,3955	0,2994
Ацетон <u>12</u>	20,74	0,048	1,3588	0,4647	0,2973
Этилацетат <u>13</u>	6,2	0,161	1,3724	0,3881	0,3064
Диэтиловый эфир <u>15</u>	4,335	0,231	1,3527	0,3449	0,2932
ТГФ <u>16</u>	7,39	0,135	1,4076	0,4049	0,3292
Триметилфосфат <u>18</u>	0	0	1,3960	0	0,3218
ТБФ <u>20</u>	7,6	0,132	1,4050	0,4074	0,3275
ДМФА <u>21</u>	36,7	0,027	1,4272	0,4798	0,3414
ДМАА <u>22</u>	37,78	0,026	1,4356	0,4804	0,3466
ДМСО <u>23</u>	45,0	0,022	1,4770	0,4835	0,3714
ГМФТА <u>25</u>	29,6	0,034	1,4582	0,4751	0,3603

⁽¹⁾ $Y=(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ - полярность [6].

⁽²⁾ $P=(n^2-1)/(n^2+1)$ - поляризуемость [6].

Влияние природы растворителя на изучаемый процесс оценивали на основе изменения скорости реакций никеля с бензилгалогенидами в присутствии соответствующего растворителя при 353 К, при этом исходная концентрация растворителя 1-25 составила 2 моль·л⁻¹, а исходная концентрация бензилгалогенидов была равна 0,5 моль·л⁻¹.

Определение кинетических параметров реакции проводили резистометрическим методом, который успешно применяется при исследовании быстрых гетерогенных процессов [4]. Данный метод основан на измерении во время реакции электросопротивления исследуемого образца металла, взятого в виде проволоки. Исследуемый образец можно рассматривать как цилиндр. Считая, что растворение идет равномерно по всей поверхности образца, выражение для расчета скорости растворения

металла будет выглядеть следующим образом:

$$W = -\frac{1}{S} * \frac{dm}{d\tau} = -\frac{1}{2\pi r l} * \frac{d(\pi r^2 l \gamma)}{d\tau} = -\gamma \frac{dr}{d\tau}$$

где W – скорость химической реакции ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$), S – площадь поверхности образца (см^2), m – масса образца (г), γ – плотность образца ($\text{г}/\text{см}^3$), τ – время растворения (сек), r – радиус проволоки (см).

По мере растворения проволоки ее радиус уменьшается, что приводит к возрастанию электросопротивления R :

$$R = \rho \frac{l}{\pi r^2}$$

где ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{см}$).

$$\text{Отсюда } r = \frac{\rho^{1/2} l^{1/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2}}$$

Таким образом, зная длину образца l и измеряя в ходе эксперимента его электросопротивление R можно рассчитать значение радиуса проволоки r в каждый момент времени. А по скорости изменения радиуса (тангенс угла наклона кривой $r = f(\tau)$) можно вычислить скорость реакции.

Реакцию проводили в инертном растворителе, в качестве которого был выбран бензол.

Полученные результаты представлены в таблице №2.

Таблица №2.

Скорости процессов (w) окислительного растворения никеля в системе бензилгалогенид – растворитель 1-25 – кислород.

Растворитель	DN _{SbCl₅} кДж·моль ⁻¹	$w \cdot 10^4, \text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$	
		Бензилхлорид	Бензилбромид
Гексан <u>1</u>	0,00	0	0
Бензол <u>2</u>	0,42	0	0
Нитрометан <u>3</u>	11,30	0	0
Нитробензол <u>4</u>	18,42	0	0
Анизол <u>5</u>	37,68	0	0
Бензонитрил <u>6</u>	49,81	0	0
Метилхлорацетат <u>7</u>	54,43	0	0
АН <u>8</u>	59,02	0,585	3,390
1,4-Диоксан <u>9</u>	61,96	0,102	0,608
4-Метилдиоксолан-2-он <u>10</u>	63,42	0,030	0,166
Метилацетат <u>11</u>	69,06	0,012	0,091
Ацетон <u>12</u>	71,15	0	0
Этилацетат <u>13</u>	71,57	0	0
Дипропиловый эфир <u>14</u>	75,36	0	0
Диэтиловый эфир <u>15</u>	80,36	0,015	0,086

ТГФ <u>16</u>	83,71	0,046	0,222
Тетрагидропиран <u>17</u>	92,11	0,089	0,492
Триметилфосфат <u>18</u>	96,00	0,118	0,654
ТБФ <u>19</u>	99,20	0,177	1,027
Триэтилфосфат <u>20</u>	108,86	1,324	7,502
ДМФА <u>21</u>	111,33	1,692	9,618
ДМАА <u>22</u>	116,36	0,188	1,066
ДМСО <u>23</u>	124,73	0,115	0,661
Диэтилацетамид <u>24</u>	134,80	0,111	0,602
ГМФТА <u>25</u>	162,40	0,105	0,567

Как видно из таблицы №2, самая большая скорость реакции наблюдается в ДМФА 21, а реакция осуществляется в растворителях 8-11, 15-25. В случае применения растворителей 1-7, 12-14 скорость реакции была ниже чувствительности прибора. Сравнение этих данных и свойств растворителем представленных в таблице №1 свидетельствует, что не существует линейной или другой простой зависимости между скоростью реакции и ϵ , $1/\epsilon$, Y , P , n_D^{20} . Отсутствие линейной зависимости свидетельствует, что в нашем случае происходит избирательная сольватация [3].

Анализ экспериментальных данных позволил предположить, что активность растворителя 1-25 определяется его донорным числом (DN_{SbCl_5} , кДж·моль⁻¹). Зависимость скорости реакции окислительного растворения никеля в системе бензилгалогенид – растворитель 1-25 – кислород от донорного числа растворителя при 353 К представлена на рис. 1.

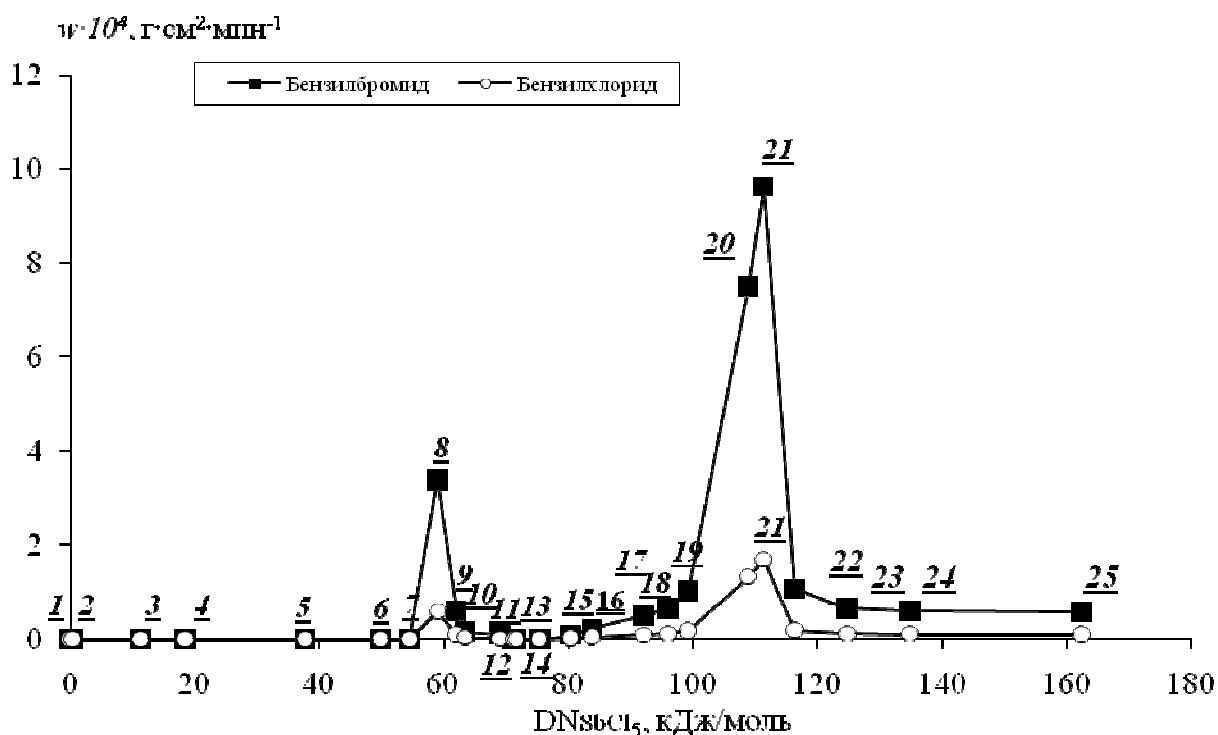


Рисунок 1. Зависимость скорости реакции окислительного растворения никеля в системах

бензилгалогенид – растворитель – кислород от донорного числа растворителя при 353 К.

Зависимость скорости реакции от донорного числа растворителя (рис. 1) имеет экстремальный характер с максимумом в ДМФА 21. Реакция никеля с бензилгалогенидами осуществляется также в в растворителях 8-11, 15-25. Это свидетельствует об избирательном характере адсорбции растворителя на поверхности металла, что согласуется с данными работы [3] об адсорбции органических веществ на поверхности металлов и их оксидов.

Заключение

В результате исследования влияния растворителя на процесс окислительного растворения никеля в системе бензилгалогенид – растворитель - кислород было показано, что скорости реакции зависит от донорного числа растворителя и имеет экстремальный характер с экстремумом в 111,33 кДж·моль⁻¹ (ДМФА).

Список литературы

1. Егоров А.М., Матюхова С.А., Кочерова И.С., Новикова А.Н., Анисимов А.Н. Кинетика и механизм реакции бензилбромид с никелем в диметилформамиде. // Журн. Общ. Химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 455-463.
2. Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе. Роль кислорода и оксидной пленки на поверхности. // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 4. – С. 596-618.
3. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических соединений на поверхности металлов и их оксидов. – Харьков: Высшая школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. – 273 с.
4. Нифонтова Г.А., Ечмаев С.Б., Сикоренко Ю.Б., Лаврентьев И.П. Автоматизированная установка для исследования кинетики растворения металлов в жидкостях резистометрическими методами. // Журн. физ. химии. – 1998. – № 1. – Т. 72. – С. 147-151.
5. Нифонтова Г.А., Лаврентев И.П. Растворение металлического золота в системах ДМСО-RX. Концепция донорно-акцепторной электротранспортной системы. // Изв. АН СССР, Сер. хим. - 1992. - № 3. - С. 498-506.
6. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. - Л.: Химия, 1977. – 360 с.
7. Egorov A.M., Matyukhova S.A., Anisimov A.V. Kinetics and mechanism of the reaction of benzyl bromide with copper in dimethylacetamide // J. Phys. Org. Chem. - 2005. - V. 18. - № 5. - P. 456-461.
8. Hathway V.J., Holah D.G. Transition-metal Halide-Methyl Cyanide Complexes. Part I.

Mandanese, Cobalt and Nickel. // J. Chem. Soc. – 1964. - № 7. - P. 2400-2408.

Рецензенты:

Вулах Е.Л., д.х.н., профессор, генеральный директор ООО «Фенил», г. Тула.

Левин Д.М., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», г. Тула.