

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ БЕНЗИЛБРОМИДА С НИКЕЛЕМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

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

¹ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», Россия, 300600, Тула, пр. Ленина, 92, silver_sun@inbox.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение «Тульская межобластная ветеринарная лаборатория», Россия, 300045, Тула, ул. Некрасова 1-а.

Проведено исследование реакции никеля с бензилбромидом в диметилформамиде в присутствии кислорода. Исследованы интермедиаты этого процесса различными методами, определены кинетические и термодинамические параметры реакции. Показано, что реакция бензилбромид с никелем в диметилформамиде в присутствии кислорода осуществляется на поверхности металла по схеме Лэнгмюра-Хиншельвуда, с образованием бензильных радикалов на поверхности никеля, которые рекомбинируют и изомеризуются в растворе с образованием 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила. В присутствии кислорода воздуха окислительное растворение никеля в системе никель - бензилбромид - диметилформамид - кислород протекает по механизму одноэлектронного переноса с образованием также бензальдегида, бензилового спирта и комплексных соединений никеля (II). Адсорбция компонентов смеси происходит на одинаковых центрах поверхности никеля. Обсуждается механизм реакции никеля с бензилбромидом в диметилформамиде в присутствии кислорода.

Ключевые слова: никель, бензилбромид, кислород, диметилформамид, дегалогенирование, кинетика, механизм.

KINETICS AND MECHANISM OF THE NICKEL REACTION WITH BENZYL BROMIDE AND DIMETHYLFORMAMIDE IN THE PRESENCE OF OXYGEN

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

¹Tula State University, 92 Prospekt Lenina, 300600 Tula, Russia

²Federal state budgetary institution "Tula Interregional Veterinary Laboratory", Nekrasov 1-a, 300045 Tula, Russia

The reaction of nickel and benzyl bromide in dimethylformamide in the presence of oxygen was investigated. Reaction intermediates were studied by range of methods. The kinetic and thermodynamic parameters were determined. The reaction of benzyl bromide with nickel in dimethylformamide in the presence of oxygen occurs at metal surface by Langmuir-Hinshelwood scheme. The benzyl radicals are formed at nickel surface. They couple and isomerize to form 1,2-diphenylethane and traces of 4,4'-ditolyl. The oxidative dissolution of nickel on air in the system nickel - benzyl bromide - dimethylformamide - oxygen occurs to form benzaldehyde, benzyl alcohol and nickel (II) complexes by SET-mechanism. The components of mixture are adsorbed at identical sites of the nickel surface. The reaction mechanism of nickel and benzyl bromide in dimethylformamide in the presence of oxygen is discussed.

Keywords: nickel, benzyl bromide, oxygen, dimethylformamide, dehalogenation, kinetics, mechanism.

Введение

Галогенсодержащие комплексные соединения никеля с органическими лигандами применяются в различных областях химической промышленности. Например, одной из областей их применения является модификация полимеров с целью создания материалов с заданными свойствами, в частности являются эффективными светостабилизаторами различных полимеров [5].

Методы получения комплексных соединений никеля с органическими лигандами основаны на многостадийном синтезе или на окислительном растворении никеля в органических средах, содержащих такие экологически опасные соединения, как свободные галогены или тетрахлорид углерода [2], поэтому существует необходимость их замены в

различных химических процессах.

В настоящей работе исследовался механизм окислительного растворения никеля в системе бензилбромид – диметилформаид (ДМФА) - кислород с целью создания экологически безопасной технологии получения комплексных соединений никеля с органическими лигандами, без участия тетрахлорида углерода и свободных галогенов.

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 [3], методом ИК-спектроскопии (ИМРАСТ 400d фирмы Nicolet, США) в таблетках из KBr; методом ЭПР-спектроскопии (радиоспектрометр СЭ/Х-2543 фирмы Radiopan, Польша) по ранее описанным методикам [4; 8]. 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. Спектры ЭПР реакционных смесей снимали на радиоспектрометре Radiopan СЭ/Х-2543 (частота 9400 МГц) при 77 К в пленках соконденсатов никеля и избытка бензилгалогенида по методике [8]. 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 [9]. 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 АА (Австралия). Элементный анализ дейтерированных органических соединений проводили на газохроматографическом элементном анализаторе Carlo-Erba - 1100 фирмы Carlo Erba Instruments (Италия) и газовом хроматографе «Цвет-570» (Россия) по методике [4]. Измерение удельного вращения плоскости поляризованного света проводили на автоматическом поляриметре «ВНИЭКИпродмаш А-1 ЕПО» (Россия, $\sigma = 0,01^\circ$) в кюветах различной толщины.

Порошок никеля применяли ГОСТ 9722-79, содержание никеля $99,8405\% \pm 2 \cdot 10^{-4}\%$ марки ПНЭ-1 «Люкс» (ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», РФ). Никелевую проволоку (NI005106 Goodfellow Corporation, USA, Ni $99,9804\% \pm 2 \cdot 10^{-4}\%$) диаметром 0.025 мм и длиной 10 мм выдерживали в течение 5-10 секунд в 20%-ном растворе серной кислоты, промывали водой, ацетоном, а затем ДМФА. Все органические соединения были получены из коммерческих источников. Бензилбромид (Aldrich) сушили плавным CaCl_2 и перегоняли. Т. кип. $83,5-84^\circ\text{C}$ (32 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4380. ДМФА очищали двукратной

медленной перегонкой в вакууме над большим количеством P_2O_5 , дополнительно кипятили 2 часа над гидридом кальция и перегоняли в вакууме в токе азота. Бензилбромид и все растворители освобождали от растворенных газов путем многократного замораживания и размораживания при пониженном давлении и хранили в ампулах без доступа воздуха.

Получение комплексных соединений никеля проводили по следующим методикам. К 0,02 М порошка никеля прилили 20 мл ДМФА и 0,1 моль бензилбромида. Реакцию проводили в присутствии сухого воздуха при 70 °С. После растворения никеля реакционную смесь обработали 20 мл сухого диэтилового эфира. Выпавшие кристаллы комплексного соединения никеля (II) отделяли, промывали гексаном и сушили в вакууме. $[Ni(ДМФА)_6]Br_2$. Выход 86% (от теорет.) Найдено (%): С 32.98, Н 6.37, Вr 24.37, N 12.71, Ni 8.89, O 14.68.. Вычислено для $C_{18}H_{42}Br_2N_6NiO_6$ (%): С 32.90, Н 6.44, Вr 24.32, N 12.79, Ni 8.93, O 14.62. Спектр ИК, $\nu(\text{см}^{-1})$: 425 (Ni-O), 465 (Ni-O), 690 (OCN), 1030 (CH_3), 1070 (CH_3), 1120 (CH_3), 1160 (CH_3), 1255 (C-N), 1387 (CH_3), 1425 (CH_3), 1445 (CH_3), 1635 (C=O••Ni), 1650 (C=O••Ni) (KBr).

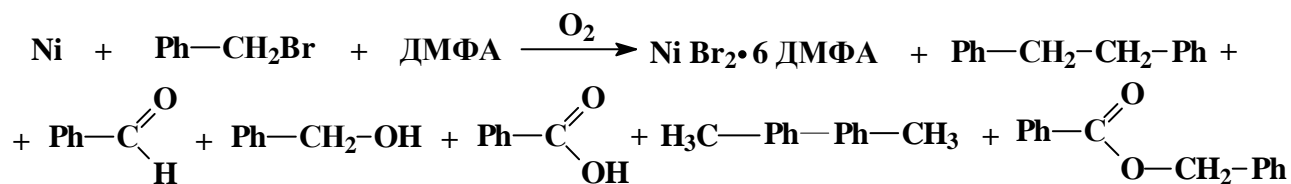
Исследование реакции в присутствии ловушки радикалов проводили аналогично методике получения комплексных соединений никеля. В качестве ловушки радикалов применяли дициклогексилдигидрофосфин (DCPD).

В отсутствие кислорода спектры ЭПР снимали при 77 К. Никель испаряли из корундового тигля при температуре 1670-1720 К при непрерывном вакуумировании 10^{-4} мм. рт. ст. и конденсировали на поверхность тонкостенной подвижной части реактора для ЭПР-спектроскопии, охлажденной жидким азотом до 77 К. Бензилбромид испаряли при 273-298 К и конденсировали на полупрозрачную блестящую пленку никеля при 77 К. Соотношение никель : бензилбромид составило 1 : 10. При осаждении избытка бензилбромида на полупрозрачную блестящую пленку никеля наблюдалось образование пленки красного цвета. В другом эксперименте полученную полупрозрачную блестящую пленку никеля обрабатывали кислородом. После получения компактной пленки никеля вакуумирование прекращали, реактор при 77 К заполняли кислородом, выдерживали при этой температуре 1 минуту и снова вакуумировали до 10^{-4} мм. рт. ст. На полученную пленку конденсировали избыток бензилбромида, также в соотношении 1 : 10. В этом случае образовывались пленки розового цвета, которые быстро обесцвечивались.

Исследование кинетики процессов взаимодействия никеля с бензилбромидом в ДМФА в присутствии кислорода проводили резистометрическим методом. 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

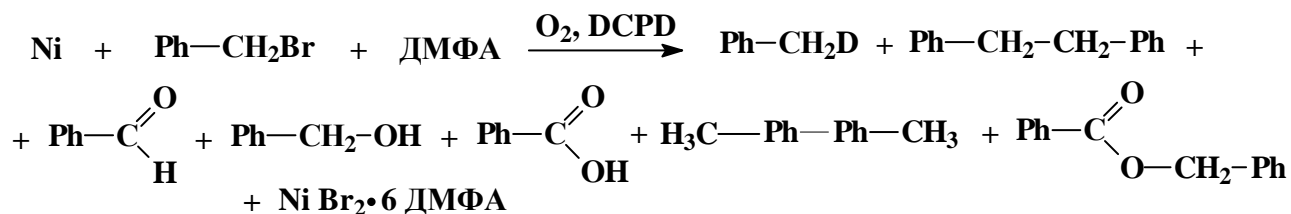
Окислительное растворение никеля в системе бензилбромид – диметилформамид – кислород протекает по следующей схеме:



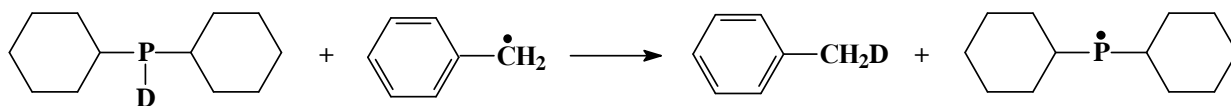
Анализ продуктов методом хромато-масс-спектрометрии показал наличие в продуктах реакции 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила, что позволяет предположить радикальную природу механизма реакции, через образование радикальной пары. Кроме того, были выделены бензальдегид и бензиловый спирт, что, вероятно, является результатом окисления бензильного радикала кислородом.

Методом ионной хроматографии было показано, что при окислительном растворении никеля в данной системе образуются соединения Ni (II).

Идентификацию радикальных интермедиатов в растворе проводили с помощью химической ловушки радикалов DCPD. Анализ продуктов реакции в присутствии DCPD свидетельствует о протекании процесса по механизму одноэлектронного переноса с образованием бензильного радикала [7]:

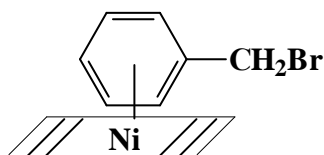


При проведении реакции в присутствии DCPD обнаружение α -дейтеротолуола может быть связано только с наличием в растворе бензильных радикалов [7]:



Для более достоверной идентификации бензильного радикала применяли метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при 77 К.

Производилось осаждение избытка бензилбромида на полупрозрачную блестящую пленку никеля в соотношении никель : бензилбромид 1 : 10, при этом наблюдалось образование пленки красного цвета, что характерно для комплексов с переносом заряда [10]:



По окончании конденсации снимали ЭПР. В спектре ЭПР был обнаружен триплет кватретонов, который на основании литературных данных (таблица 1) был отнесен к сигналу бензильного радикала.

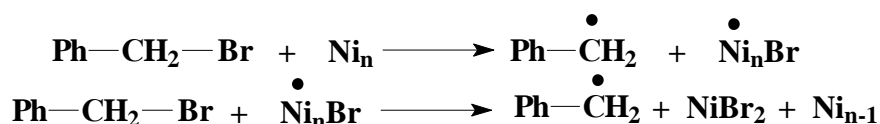
Таблица 1

Параметры спектров ЭПР бензильного радикала в твердых матрицах

g-фактор	$a^H CH_2, Гс$	$a_o^H, Гс$	$a_m^H, Гс$	$a_p^H, Гс$	Примечание
2,002±0,001	16,5±1,5	5,5±0,7	–	5,5±0,7	получено в настоящей работе
–	16,4±0,8	5,5±0,5	–	5,5±0,5	лит. данные [8]

При повышении температуры интенсивность цвета пленок постепенно ослабевала. Сигнал ЭПР от бензильного радикала исчезал при 185 К. При дальнейшем повышении температуры пленка плавилась с образованием раствора, содержащего небольшое количество твердых включений желтого цвета. Анализ твердых включений методом ионной хроматографии показал, что они содержат катионы никеля (+2) и анионы галогена (-1), причем их соотношение соответствует формуле галогенида никеля (II).

Методом газовой хроматографии в расплавах пленок наряду с бензилбромидом обнаружено небольшое количество 1,2-дифенилэтана и следовые количества 4,4-дитолила. Полученные результаты свидетельствуют, что компактный никель реагирует с бензилбромидом по следующей схеме:



Для того чтобы выяснить влияние кислорода на реакцию, было проведено осаждение бензилбромида на предварительно обработанную кислородом пленку никеля при 77 К. В этом случае образовывались пленки розового цвета, которые быстро обесцвечивались, что объясняется быстрой реакцией комплексов никель-бензилбромид с комплексами кислород-никель на поверхности никеля. Спектр ЭПР бензильного радикала имел аналогичные параметры, но имел интенсивность в пять раз выше, чем в опыте при отсутствии кислорода, что свидетельствует о более быстром протекании процесса.

В результате протекания процесса наряду с галогенидами никеля (II), 1,2-дифенилэтаном и следами 4,4'-дитолила были обнаружены бензальдегид и бензиловый

спирт, что свидетельствует об изменении схемы механизма реакции никеля с бензилбромидом в присутствии кислорода, адсорбированного на поверхности металла.

Определение кинетических параметров реакции проводили резистометрическим методом, который успешно применяется при исследовании быстрых гетерогенных процессов [6]. Реакцию проводили в инертном растворителе, в качестве которого был выбран бензол, что позволило получить зависимости скорости растворения металла как от концентрации бензилбромида, так и от концентрации ДМФА. Исследование кинетики проводили в широком интервале концентраций (0-7 моль·л⁻¹) при 313-353 К.

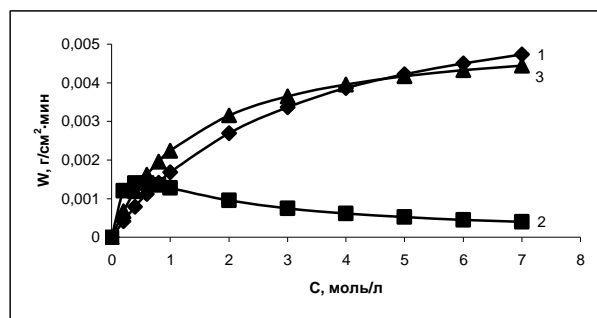
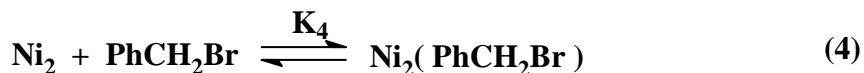
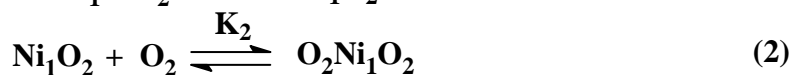
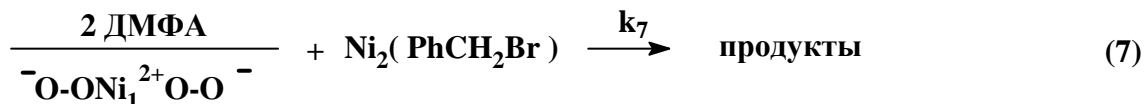
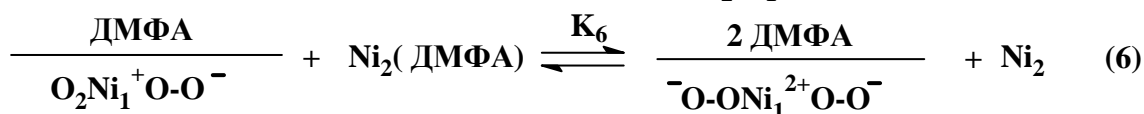
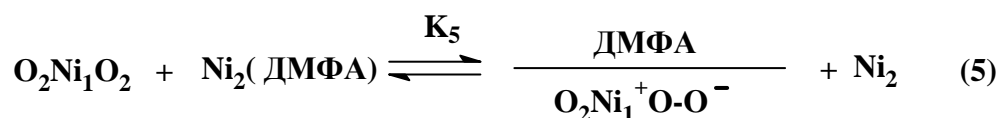


Рис. 1. Зависимости скорости реакции (w) системы Ni–PhCH₂Br–ДМФА–O₂ от исходных концентраций компонентов смеси при 353К: 1. C_{ДМФА} = 2 моль/л⁻¹; C_{РВГ} изменяли от 0 до 7,0 моль·л⁻¹; 2. C_{РВГ} = 0,5 моль·л⁻¹; C_{ДМФА} изменяли от 0 до 7,0 моль·л⁻¹; 3. C_{ДМФА} = 0,5 моль·л⁻¹; C_{РВГ} изменяли от 0 до 7,0 моль·л⁻¹.

Зависимости скорости реакции никеля с системой бензилбромид – ДМФА- кислород от концентрации бензилгалогенида, представленные на рис. 1 (кривые 1, 3), носят плавный характер, и при увеличении концентрации ДМФА от 0,5 до 2 моль·л⁻¹ вид кривых не изменяется, а на зависимости скорости реакции от концентрации ДМФА (рис. 1, кривая 2) наблюдается максимум, т.е. имеют вид, характерный для реакций, протекающих по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда при адсорбции бензилбромида и ДМФА на одинаковые центры поверхности металла [1]:





где Ni_1 , Ni_2 – активные центры поверхности никеля, на которые осуществляется адсорбция кислорода, бензилбромида и ДМФА; K_1 , K_2 , K_3 , K_4 - константы равновесия адсорбции кислорода, ДМФА и бензилбромида на поверхности металла; K_5 , K_6 – константы равновесия переноса электрона на кислород; k_7 – константа скорости лимитирующей стадии.

Выражение для скорости реакции имеет вид:

$$w = \frac{k_7 S_1 S_2 K_3 K_4 K_6 [\text{RHal}][\text{ДМФА}]}{(1 + K_3[\text{ДМФА}] + K_4[\text{RHal}])(1 + K_3 K_6[\text{ДМФА}])}$$

где S_1 , S_2 - площади поверхности активных центров Ni_1 и Ni_2 .

Линеаризация кинетических кривых на основе уравнения для скорости реакции позволяет определить константы равновесия K_4 , K_6 и константу скорости процесса k_7' , равную $k_7 S_1 S_2$ при различных температурах. А затем находим энтальпии адсорбции бензилбромида и стадии переноса второго электрона на кислород на поверхности никеля, а также энергию активации E_a химического процесса.

Однако K_6 и K_4 невозможно определить независимо от K_3 , которую можно получить при исследовании кинетики реакции никеля с бензилбромидом в диметилформамиде в отсутствие кислорода [3] (таблица 2).

Таблица 2.

Кинетические параметры процесса окислительного растворения

никеля в системе бензилбромид – ДМФА в отсутствие кислорода [3]

Параметр	$k \cdot 10^2$, г·см ⁻² ·мин ⁻¹	K_3 , л·моль ⁻¹	K_4 , л·моль ⁻¹
Т, К	313	0,0223±0,0001	3,08±0,01
	323	0,0439±0,0001	2,44±0,01
	333	0,0821±0,0002	1,99±0,01
	338	0,107±0,001	1,77±0,01
	343	0,158±0,001	1,65±0,01
	353	0,277±0,002	1,33±0,01
ΔE_a , кДж/моль	57,8 ± 2,5		
ΔH° , кДж/моль		-19,1 ± 0,7	-21,5 ± 1,0

ΔS° , Дж/моль·К (при 298 К)	$-51,7 \pm 2,3$	$-59,2 \pm 3,4$
--	-----------------	-----------------

где k – константа скорости химического процесса.

В результате исследования реакции дегалогенирования бензилбромида никелем в ДМФА в присутствии кислорода были получены кинетические и термодинамические параметры, представленные в таблице 3.

Таблица 3.

Кинетические параметры процесса окислительного растворения никеля в системе бензилбромид – ДМФА в присутствии кислорода

Параметр		$k_7 \cdot 10^2$, г·см ⁻² ·мин ⁻¹	K_4 , л·моль ⁻¹	K_6 , л·моль ⁻¹
Т, К	313	0,137±0,001	3,12±0,02	10,1±0,1
	323	0,210±0,001	2,39±0,01	7,28±0,05
	333	0,335±0,002	1,93±0,01	5,98±0,04
	338	0,406±0,003	1,72±0,01	5,10±0,03
	343	0,506±0,003	1,51±0,01	4,69±0,02
	353	0,746±0,004	1,21±0,01	3,76±0,02
ΔE_a , кДж/моль		39,2 ± 1,2		
ΔH° , кДж/моль			-21,6 ± 1,0	-22,3 ± 1,8
$*\Delta S^{\circ}$, Дж/моль·К (при 298 К)			-59,4 ± 2,7	-52,2 ± 4,0

Анализ полученных данных показывает, что энтальпии адсорбции бензилбромида и ДМФА на поверхности никеля имеют близкие значения. Это подтверждает наше предположение, что адсорбция реагента и растворителя осуществляется на одинаковые активные центры поверхности никеля. Энтальпия и энтропия адсорбции бензилбромида и ДМФА на поверхности никеля являются сильно отрицательными, т.е. при адсорбции их диссоциации на поверхности никеля не происходит.

Константы, энтальпия и энтропия адсорбции бензилбромида на поверхности никеля для кислородного и без кислородного процессов равны с точностью до ошибки. Это означает, что адсорбция реагента на поверхности никеля осуществляется независимо от других компонентов смеси.

В бескислородном и кислородном процессах K_4 получается одинаковой с точностью до ошибки. Это позволяет утверждать, что был правильно выбран метод исследования кинетики этих процессов, верно предложены механизмы окислительного растворения никеля в системе бензилбромид - ДМФА в присутствии кислорода, а также правильно проведена обработка полученных результатов.

Заключение

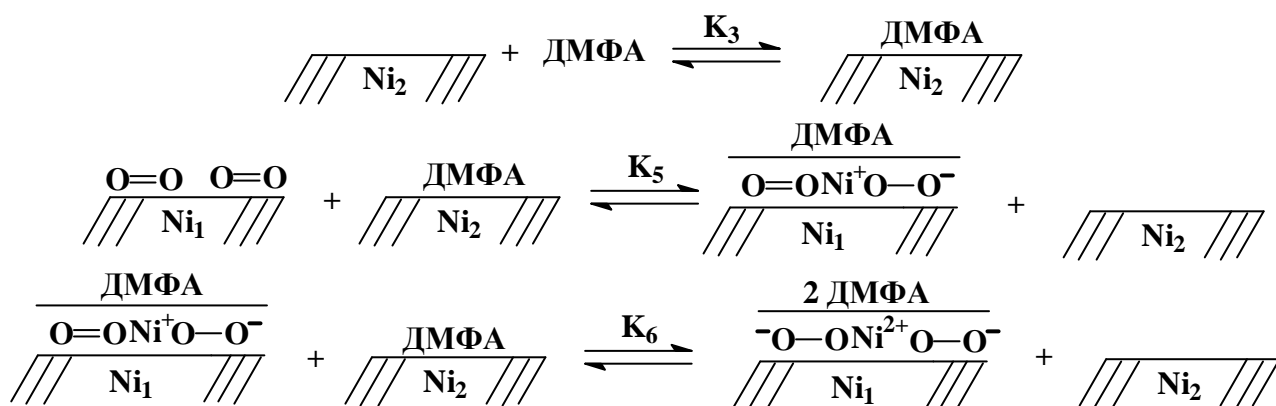
Подробный анализ полученных результатов показывает, что первыми стадиями реакции никеля с бензилбромидом в ДМФА в присутствии кислорода являются:

1. Адсорбция кислорода на поверхности никеля:

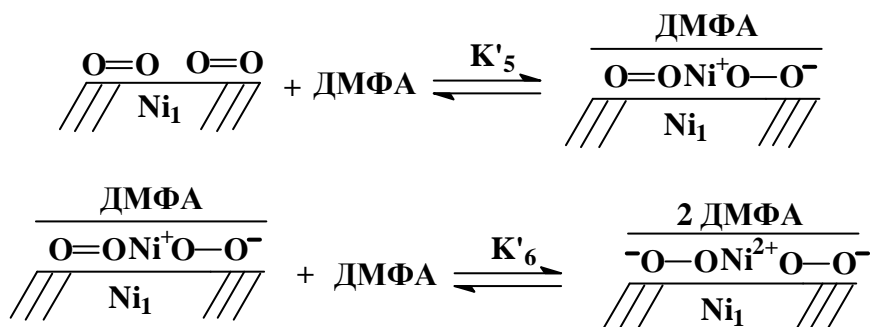


2. Перенос электрона с поверхности никеля на кислород. Одновременно происходит взаимодействие с ДМФА и стабилизация образующихся бескислородных анионов, за счет рассредоточения образующегося положительного заряда по целой группе атомов никеля и координация диметилформамида на Ni^{2+} . Взаимодействие адсорбата с растворителем может происходить по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда или по механизму Или-Ридила.

По механизму Ленгмюра-Хиншельвуда происходит взаимодействие адсорбата с диметилформамидом, адсорбированным на поверхности никеля:

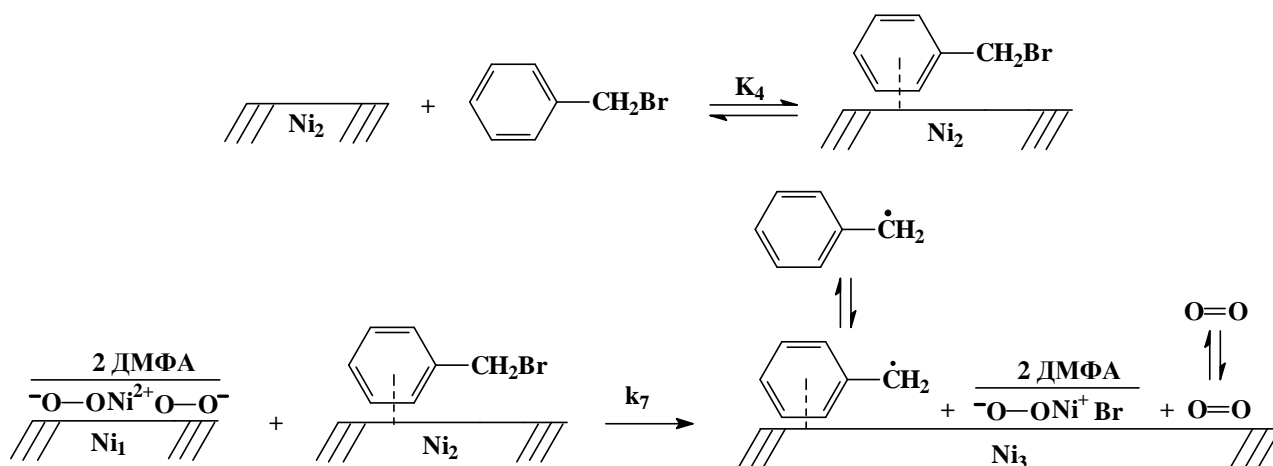


По механизму Или-Ридила происходит взаимодействие адсорбата с диметилформамидом при его подходе из раствора:

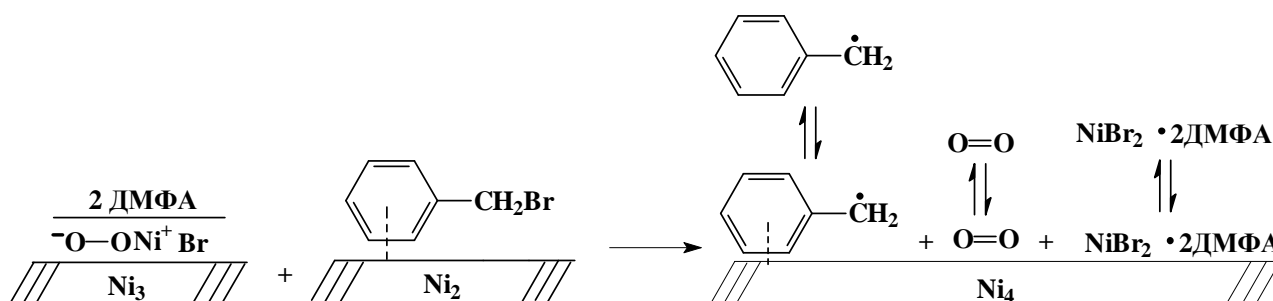


Различить эти механизмы не представляется возможным.

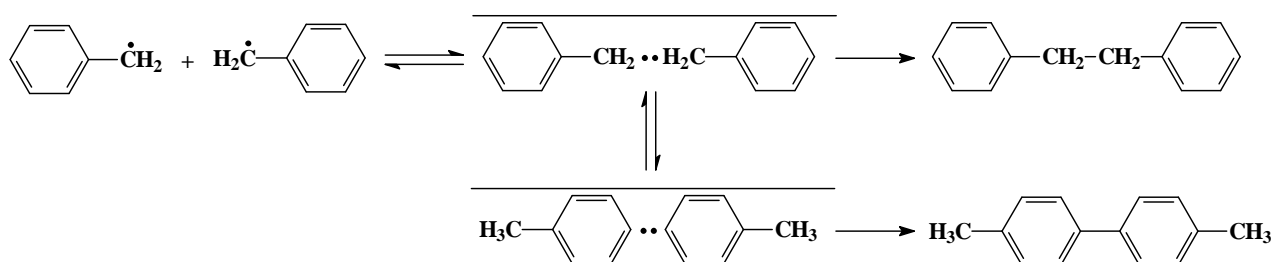
3. Перенос электрона с бескислородного аниона на бензилбромид. Взаимодействие адсорбированного бензилбромида с бескислородным анионом осуществляется по механизму одноэлектронного переноса с образованием бензильного радикала, кислородного аниона и кислорода. Адсорбция бензилбромида и ДМФА осуществляется на одинаковые активные центры поверхности металла:



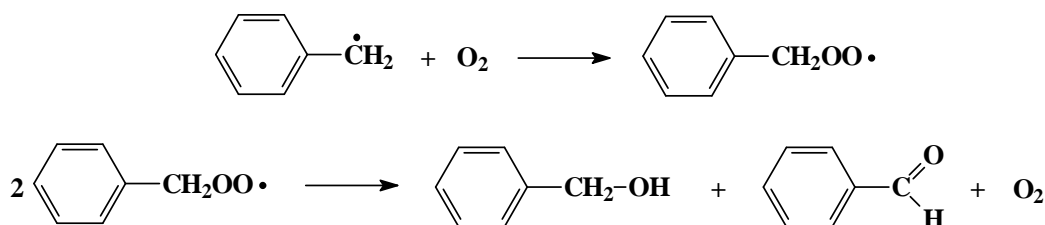
4. Перенос второго электрона с супероксидного аниона на вторую молекулу бензилбромида осуществляется с образованием бензильного радикала, т.к. образование ион-радикальных пар энергетически менее выгодно:



5. Рекомбинация и изомеризация бензильных радикалов осуществляется преимущественно в растворе в радикальной паре с образованием 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила:



6. Окисление бензильных радикалов кислородом:



7. Образование комплексных соединений никеля (II):



где Ni₁, Ni₂, Ni₃, Ni₄ – активные центры поверхности никеля.

Список литературы

1. Байрамов В.М. Основы химической кинетики катализа : уч. пособие для студ. высш. уч. заведений. - М. : Академия, 2003. – 256 с.
2. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д.А. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов // Успехи химии. - 1995. - Т. 64. - № 3. - С. 215-236.
3. Егоров А.М., Матюхова С.А., Кочерова И.С., Новикова А.Н., Анисимов А.Н. Кинетика и механизм реакции бензилбромида с никелем в диметилформамаиде // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 455-463.
4. Егоров А.М., Матюхова С.А., Демидова И.С., Платонов В.В., Проскуряков В.А. Определение содержания дейтерия в органических соединениях методом газовой хроматографии // Журн. прикл. химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 8. - С. 1346-1350.
5. Маския Л. Добавки для пластических масс. - М. : Химия, 1978. - 184 с.
6. 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.
7. Ashby E.C., DePriest R.N., Goel A.B., Wenderoth B., Pham T.N. Occurrence of electron transfer in the reduction of organic halides by LiAlH_4 and AlH_3 // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. – № 19. – P. 3545-3556.
8. Egorov A.M., Matyukhova S.A., Anisimov A.V. Kinetics and mechanism of the reaction of substituted benzyl chlorides with copper in dimethylformamide // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – V. 18. – P. 1023-1031.
9. 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.
10. Hartman J.S., Kelusky E.C. Nickel atom – ligand reactions: evidence for an unstable η^3 – benzylnickel species from mixed-ligand cocondensations with nickel atoms // Can. J. Chem. – 1970. – V. 35. - № 6. – P. 2654-2037.

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.