

Д. А. Богоявленский (асп.)¹, И. В. Тихонов (н.с.)²,
Е. М. Плисс (д.х.н., проф., зав. каф.)¹, А. И. Русаков (д.х.н., проф., ректор)¹
**Окисление гидроксиламинов пиперидинового ряда
молекулярным кислородом**

¹Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
кафедра общей и физической химии
150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; тел. (4852) 797713, факс (4852) 797751
²Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН,
лаборатория диагностики микро- и наноструктур
150007, г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21; тел./факс. (4852) 246552,
e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

D. A. Bogoyavlenskiy¹, I. V. Tikhonov², E. M. Pliss¹, A. I. Rusakov¹
Oxidation of piperidine hydroxylamines by molecular oxygen

¹Yaroslavl Demidov State University
14, Sovetskaya Str., Yaroslavl, 150000, Russia; ph. (4852)797713, fax (4852)797751
²Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology
21, Universitetskaya Str., Yaroslavl, 150007, Russia; ph./fax: (4852)246552, e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

Исследована стехиометрия взаимодействия гидроксиламинов пиперидинового ряда с пероксидным радикалом стирола. Установлено, что гидроксиламины окисляются молекулярным кислородом при температурах 323–343 К. Скорость окисления возрастает с увеличением концентрации кислорода и уменьшается при введении соответствующего стабильного нитроксильного радикала. Предложен возможный механизм процесса.

Ключевые слова: гидроксиламин; окисление; стабильный нитроксильный радикал; стехиометрический коэффициент ингибирования.

Ранее нами показана возможность образования N,N-замещенных гидроксиламинов (>NOH) в процессе ингибированного алифатическими стабильными нитроксильными радикалами (>NO•) окисления винильных соединений^{1,2}. С учетом низкой прочности O–H-связи в >NOH³, можно предполагать прямую реакцию гидроксилamina с кислородом, которую необходимо учитывать при анализе кинетических схем окисления с участием >NO• и >NOH.

В настоящей работе исследована стехиометрия взаимодействия >NOH с пероксидным радикалом стирола и кинетика окисления >NOH молекулярным кислородом. Объекта-

The stoichiometry of the interaction of aliphatic hydroxylamines with a peroxide radical styrene was studied. We found that hydroxylamines are oxidized by molecular oxygen at 323–343 K. The rate of oxidation increases with increasing oxygen concentration and decreases with the addition of the corresponding stable nitroxide radical. The possible mechanism of the process was proposed.

Key words: hydroxylamine; oxidation; stable nitroxide radical; stoichiometric coefficient of inhibition.

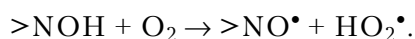
ми исследования служили 1,4-дигидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин {>NOH(I)} и 1-гидрокси-4-бензоилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил >NOH(II)}. Кинетику ингибированного >NOH окисления стирола изучали методом микровольмометрии, а кинетику накопления >NO• при окислении >NOH – методом спектроскопии ЭПР. Стехиометрические коэффициенты ингибирования (*f*) при окислении стирола в присутствии >NOH рассчитывали из периода индукции ингибированного окисления.

Измеренные величины *f* (0.4–0.7) оказались значительно меньше значения $f_{\text{теор}} = 1$, которое можно было ожидать в соответствии с реакцией >NOH + RO₂• → >NO• + ROOH.

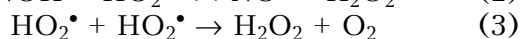
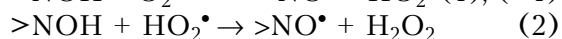
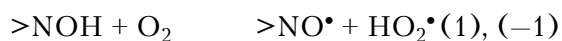
Дата поступления 19.03.12

При этом значения f несколько возрастают с увеличением скорости иницирования и уменьшаются при замене воздуха на кислород. Ранее подобные факты для ингибированного гидрохинонами окисления стирола были объяснены взаимодействием феноксильного радикала с кислородом⁴. Можно ожидать, что наблюдаемое явление снижения f объясняется реакцией прямого окисления $>\text{NOH}$.

Кинетические кривые накопления $>\text{NO}^\bullet$ при окислении $>\text{NOH(II)}$ кислородом для различных P_{O_2} приведены на рис. 1. Видно, что скорость окисления $>\text{NOH}$ возрастает с увеличением концентрации кислорода, что весьма логично ожидать в соответствии с реакцией:



При введении $>\text{NO}^\bullet$ в окисляющийся $>\text{NOH}$ скорость окисления последнего падает. Этот факт свидетельствует об обратимости представленной реакции. Таким образом, процесс окисления $>\text{NOH}$ молекулярным кислородом в первом приближении может быть описан следующей схемой:



Однако в данную схему не укладывается образование $>\text{NO}^\bullet$ из $>\text{NOH}$ в атмосфере аргона (рис. 1, кривая 1). Данный процесс может вносить заметный вклад в общую кинетику окисления. Возможно, что превращение $>\text{NOH}$ в $>\text{NO}^\bullet$ происходит по реакции диспропорционирования гидроксилamina каталити-

чески⁵. Ответ на этот вопрос следует искать в проведении целевой серии экспериментов.

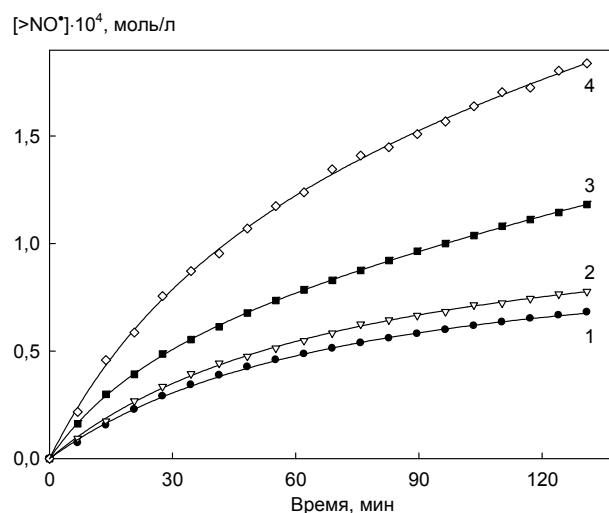


Рис. 1. Кинетика окисления $>\text{NOH(II)}$ при различной концентрации кислорода. $[>\text{NOH}]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 343 К. P_{O_2} , кПа: 1 – 0; 2 – 4.2; 3 – 20; 4 – 100.

Литература

1. Плисс Е. М., Гробов А. М., Постнов М. Г., Лошадкин Д. В., Тихонов И. В., Русаков А. И. // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №2. – С.14.
2. Плисс Е. М., Гробов А. М., Постнов М. Г., Лошадкин Д. В., Тихонов И. В., Русаков А. И. // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №2. – С.25.
3. Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P. Thermochemical Data of Organic Compounds. – London: Chapman & Hall, 1986. – 792 p.
4. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kinet. – 2002. – V.34. – P.162.
5. Dijkstra A., Marino-Gonzalez A., Payeras A., Arends I., Sheldon R. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123, N.28. – P.6826.

Работа выполнена на оборудовании Научно-образовательного центра «Физическая органическая химия» и Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» при поддержке Минобрнауки (государственные контракты № 02.740.11.0636 от 29.03.2010 и № 16.552.11.7006 от 29.04.2011).