ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 1, с. 158–160

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.943-92:544.421.032.4:544.422

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ ОЗОНИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА

© 2019 г. А. Н. Шишкина[a,*], А. Р. Шигапова[a], И. Б. Абдрахманов[b], Ю. С. Зимин[a], А. Г. Мустафин[a]

[a] Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

[b] Российская академия наук, Уфимский институт химии, Уфа, Россия

*e-mail: anastasia.shishkina1993@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

Впервые обнаружена хемилюминесценция в видимой области спектра при окислении анилина озон-кислородной смесью в солянокислых водных растворах. Изучена кинетика изменения интенсивности свечения в интервале температур 284–327 K и определены активационные параметры процесса.

Ключевые слова: хемилюминесценция, анилин, озон-кислородная смесь, окисление, кинетика, активационные параметры

DOI: 10.1134/S0044453719010266

Общеизвестно широкое промышленное применение анилина. Одна из причин столь большого значения этого ароматического соединения – почти неограниченные возможности его преобразования в востребованные на практике продукты: лекарственные препараты, красители, полимеры [1–6]. Весьма перспективным способом получения новых целевых продуктов является окислительная модификация анилина. К настоящему времени имеются данные по окислительным превращениям анилина под действием персульфата и пероксидисульфата аммония [7, 8], бихромата калия [9], нитрата и сульфата церия [10], хлорида железа [11] и др.

Один из удобных окислителей, который можно использовать для окисления анилина, – озон. Его преимущество в рассматриваемом процессе состоит в том, что в реакционной среде отсутствуют загрязняющие целевой продукт соединения – итог восстановления окислителя. Поскольку озон в процессах окисления либо полностью расходуется, либо восстанавливается до свободно улетучивающегося из зоны реакции кислорода, данный факт часто является решающим при выборе окислителя. Ранее [12] была обнаружена хемилюминесценция в видимой области спектра (ХЛ) в процессе озонированного окисления азотсодержащего соединения – 6-метилурацила.

Настоящая работа посвящена обнаружению хемилюминесценции в реакции озона с анилином в солянокислых водных растворах и изучению кинетики изменения интенсивности свечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬАЯ ЧАСТЬ

Использовали анилин фирмы “Aldrich”. Озон-кислородную смесь получали с помощью озонатора, конструкция которого описана в работе [13]. Растворителем служил 0.1 н. водный раствор соляной кислоты, приготовленный из свежеперегнанной бидистиллированной воды и HCl квалификации “х. ч.”.

Реакцию озона с анилином в солянокислом водном растворе изучали на установке, позволяющей наблюдать свечение в видимой области спектра. Хемилюминесцентная установка состояла из светонепроницаемой камеры, в которую помещали стеклянный термостатируемый реактор с обратным холодильником и барботером для подачи озон-кислородной смеси. Кинетику исследуемой реакции изучали следующим образом: 14 мл солянокислого водного раствора анилина определенной концентрации наливали в оптически прозрачный реактор, который затем помещали в термостатируемую ячейку. Температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата с точностью ±0.5 K. После предварительного термостатирования раствора в течение 15 мин в реактор подавали озон-кислородную смесь со скоростью 6 л/ч и наблюдали за интенсивностью сигнала ХЛ.

Опыты по уменьшению интенсивности свечения проводили в тех же условиях. Отличие заключалось лишь в том, что при достижении интенсивности сигнала ХЛ определенного значения, подачу смеси O_3–O_2 прекращали и наблюдали за изменением хемилюминесценции в видимой об-

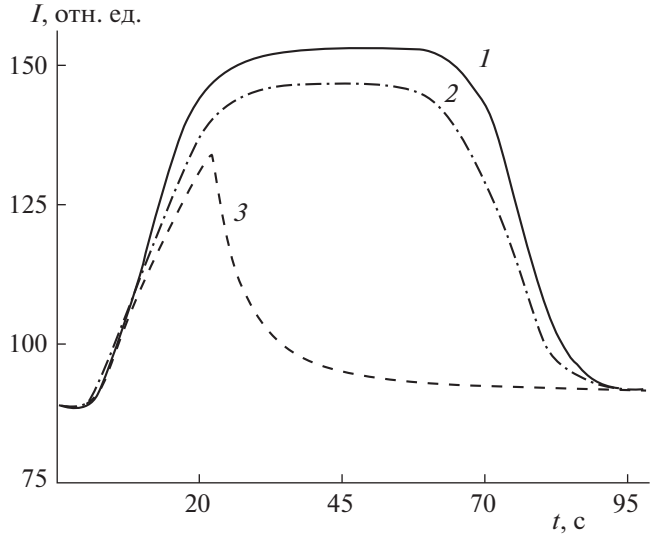

Рис. 1. Изменение интенсивности сигнала ХЛ от времени в процессе озонированного окисления анилина при 303 K и различных значениях $[Ан]_0$, моль/л: *1* – 1×10^{-3}, *2* – 5×10^{-4}, *3* – 1×10^{-4}. Стрелками обозначены моменты начала (↑) и прекращения (↓) подачи озон-кислородной смеси.

ласти спектра. Данные исследования проводили в интервале температур от 284 до 327 K. Начальные концентрации анилина изменяли в диапазоне $(1.0–5.0) \times 10^{-4}$ моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе впервые обнаружено, что барботаж озон-кислородной смеси через солянокислые водные растворы анилина приводит к хемилюминесценции в видимой области спектра. В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные результаты (кривые *1*, *2*) по кинетике изменения интенсивности сигнала ХЛ в условиях постоянного барботажа смеси O_3–O_2 через солянокислые растворы анилина. Следует отметить, что при пропускании озон-кислородной смеси через водные растворы HCl свечения не наблюдалось.

Таблица 1. Зависимость эффективных констант скоростей ($k' \times 10^2$, $с^{-1}$) от начальной концентрации анилина при разных температурах

$[Ан] \times 10^4$, моль/л	284 K	296 K	303 K	313 K	327 K
1.0	3.9	4.9	5.3	5.6	4.1
2.0	8.8	7.6	11.3	15.3	16.2
3.0	10.4	10.7	15.1	16.4	16.6
4.0	12.9	16.4	17.3	18.5	23.5
5.0	16.4	20.8	28.2	31.0	29.5

Примечание. Ошибка определения k' не превышала 15%.

Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность ХЛ зависит от начальной концентрации анилина (рис. 1). Прекращение подачи озон-кислородной смеси в реакционную смесь приводит к спаду интенсивности свечения (рисунок 1, кривая *3*). Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что хемилюминесценция в видимой области спектра однозначно связана с окислительными превращениями анилина. При этом эмиттер свечения является промежуточным соединением (интермедиатом) исследуемого процесса.

Установлено, что интенсивность свечения после прекращения подачи окислителя (рисунок 1, кривая *3*) в исследуемую реакционную систему спадает по экспоненциальному закону. Данный вывод подтверждается хорошим спрямлением (коэффициенты корреляции $r \geq 0.994$) кинетических кривых изменения интенсивности ХЛ в координатах реакции первого порядка:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = k't,$$

где I_0 и I_t – начальная и текущая интенсивности свечения (относительные единицы), k' – эффективная константа скорости уменьшения интенсивности хемилюминесценции ($с^{-1}$). Значения k' находили по тангенсам углов наклона полулогарифмических анаморфоз (табл. 1). Анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что эффективные константы скорости k' связаны с начальной концентрацией анилина (Ан) линейной зависимостью:

$$k' = k[Ан]_0 \quad (r^3 \geq 0.992),$$

где k – константа скорости второго порядка (л $моль^{-1}$ $с^{-1}$).

Отметим, что выявленные закономерности уменьшения интенсивности сигнала хемилюминесценции выполняются для исследуемого субстрата – анилина – во всем изученном диапазоне условий проведения процесса (284–333 K, $[Ан]_0 = (1–5) \times 10^{-4}$ моль/л). Значения констант скоростей k второго порядка, найденные по тангенсам углов наклона зависимостей k' от $[Ан]_0$ при разных температурах, представлены в табл. 2. По данным табл. 2 были рассчитаны параметры уравнения Аррениуса, характеризующие процесс уменьшения интенсивности хемилюминесценции:

$$\lg k = (8.8 \pm 1.3) - (37.9 \pm 5.7)/\theta,$$

где $\theta = 2.303RT$ (кДж/моль).

Таким образом, впервые обнаружена хемилюминесценция в видимой области спектра при озонированном окислении анилина в солянокислых водных растворах. Установлено, что прекращение подачи смеси O_3–O_2 в реакционную смесь приводит к уменьшению интенсивности свече-

Таблица 2. Температурная зависимость константы скорости k реакции озона с анилином в солянокислых водных растворах

T, K	284	296	303	313	327
$k \times 10^{-2}$, л моль$^{-1}$ с$^{-1}$	2.3 ± 0.3	4.1 ± 0.5	5.2 ± 0.7	5.3 ± 0.7	5.8 ± 0.7

ния, которое происходит по закону реакции первого порядка. Найдено, что эффективные константы скорости k' прямо пропорциональны начальным концентрациям анилина. Изучена температурная зависимость константы скорости k второго порядка в интервале 287–333 K и определены активационные параметры уменьшения хемилюминесценции в исследованной нами реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мелентьева Г.А.* Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1976. 826 с.
2. *Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М.* Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, 2014. 167 с.
3. *Салихов Р.Б. и др.* // Письма в Журн. техн. физики. 2013. Т. 39. № 19. С. 25.
4. *Мустафин А.Г. и др.* // Химия природн. соед. 1989. № 6. С. 816.
5. *Мельников Б.Н., Виноградова Г.И.* Применение красителей. М.: Химия, 1986. 240 с.
6. *Степин С.Н., Ситнов С.А., Толстошеева С.И., Михеев С.П.* // Практика противокорроз. защиты. 2014. № 4. С. 44.
7. *Genies E., Syed A., Tsintavis C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 121. № 1–4. P. 181.
8. *Macdiarmid A.G., Chiang J.C., Halpern M. et al.* // Ibid. 1985. V. 121. № 1–4. P. 173.
9. *Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C.* // Synthetic Metals. 1990. V. 36. № 2. P. 139.
10. *Hand R.L., Nelson R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 7. P. 1059.
11. *Евстифеев Е.Н., Пугачев А.Д., Рассохин Г.И.* // Современные тенденции развития науки и технологий. 2015. С. 27.
12. *Zimin Yu.S., Khairullina L.R., Kutlugil'dina G.G., Mustafin A.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 12. P. 2210.
13. *Вендилло В.П., Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В.* // Заводск. лаборатория. 1959. Т. 25. № 11. С. 1401.