

УДК544.47

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ N<sub>2</sub>O В КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ГИДРОКСИЛАММОНИЕМ И НИТРИТОМ В ВОДЕ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И ДИОКСАНЕ

*А. С. Башмаков, Е. П. Дягилева, Д. А. Кургачев, Е. В. Леонтьева*

## ABOUT THE MECHANISM FOR N<sub>2</sub>O FORMATION IN CATALYZED REACTION BETWEEN HYDROXYLAMMONIUM AND NITRITE IN WATER, ETHYLENE GLYCOL AND DIOXANE

*A. S. Bashmakov, E. P. Dyagileva, D. A. Kurgachev, E. V. Leonteva*

Газообразный продукт реакции между гидроксиламмонием и нитритом в этиленгликоле, диоксане, смеси этиленгликоль – диоксан идентифицирован как N<sub>2</sub>O. Показано, что эта реакция катализируется борной кислотой и ионами меди. Представлен механизм образования N<sub>2</sub>O в воде и органических растворителях. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия получения N<sub>2</sub>O из солей гидроксиламмония и увеличить его выход.

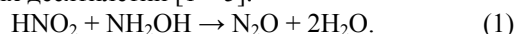
The gaseous product of the reaction between hydroxylammonium and nitrite in ethylene glycol, dioxane and ethylene glycol-dioxane mixture was identified as N<sub>2</sub>O. It was shown that this reaction is catalyzed by boron acid and copper ions. The mechanism for N<sub>2</sub>O formation and the influence of copper ions on it in water and organic solvents is discussed. The obtained results allow optimizing the conditions of obtaining N<sub>2</sub>O from hydroxylammonium salts and increasing its yield.

**Ключевые слова:** гидроксиламин, гидроксиламмоний, нитрит, азотистая кислота, азотноватистая кислота, оксид азота (I), катализ ионами меди.

**Keywords:** hydroxylamine, hydroxylammonium, nitrite, nitrous acid, hyponitrous acid, nitrogen oxide (I), catalysis by copper ions.

### Введение

Реакцию между азотистой кислотой и гидроксиламином в водных растворах изучали на протяжении нескольких десятилетий [1 – 5]:



Кинетику данной реакции изучали только на основании определения изменения концентрации исходных реагентов, так как существуют надежные аналитические методики их количественного определения [6 – 7]. Эта реакция протекает медленно при комнатной температуре, а ее скорость зависит от контролируемых в эксперименте факторов, таких как pH раствора и наличия катализаторов. Промежуточным продуктом реакции является азотноватистая кислота H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1 – 5]. Установлено, что реакция катализируется кислотами и тиоцианат- и бромид-ионами [2 – 5].

Цель настоящей работы установить влияние катионов металлов и природы растворителя на кинетику образования и выход N<sub>2</sub>O.

### Методика эксперимента

Все используемые реактивы были марки «ч.д.а.». Диоксан был дополнительно очищен от образующихся при хранении примесей перекисных соединений перегонкой с КОН и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Реакцию проводили при комнатной температуре путем смешивания эквивалентных объемов 0.1 М (0.2 М и 0.5 М) раствора NaNO<sub>2</sub> с 0.1 М раствором NH<sub>3</sub>ОНCl до общего объема 50 мл. В качестве растворителей для приготовления указанных растворов использовали дистиллированную воду, этиленгликоль, раствор этиленгликоля в диоксане, водный рас-

твор этиленгликоля, раствор воды в диоксане и раствор, состоящий из воды, этиленгликоля и диоксана.

Значения pH, равные 1 и 2, в водном растворе реакционной смеси создавали добавлением соответствующих количеств 1 М раствора HCl к исходному раствору хлорида гидроксиламмония. Для получения pH 9.5 к реакционной смеси добавляли 1 М раствор NaOH в количестве эквивалентном начальному количеству NH<sub>3</sub>ОНCl. pH реакционной смеси без добавления кислоты или щелочи определяется катионом NH<sub>3</sub>ОН<sup>+</sup> и равно 4.5. В последнем случае pH в ходе реакции увеличивалась до 6.5.

Количество образующего газа измеряли по убыли массы пластикового стакана с реакционной смесью, находящегося на аналитических весах (BSL – 200/0.1A). Для предотвращения потери капелек воды, увлекаемых выделяющимся газом, стакан накрывали марлей.

Для изучения каталитического влияния H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HCl, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O, CuCl, NiSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×18H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и HgO на данную реакцию к 50 мл водного или неводного раствора NaNO<sub>2</sub> добавляли эти вещества в количестве (1×10<sup>-6</sup> – 1×10<sup>-7</sup> моль).

Образующийся в реакции газ идентифицировали на основании изучения ИК-спектров насыщенных растворов этого газа в бутаноле и диоксане, полученных на спектрометре Tensor 27 «Bruker». Образцами сравнения служили чистые бутанол и диоксан.

**Результаты эксперимента**

На рис. 1 представлены ИК спектры поглощения продукта реакции (1) в бутаноле и диоксане. Как видно, в спектрах наблюдается единственная полоса поглощения при  $\nu = 2221.5$  и  $2225.7 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Подобная полоса поглощения при  $2218.6$ ,  $2235.9$  и  $2214.8 \text{ см}^{-1}$  отнесенная к валентным колебаниям связи  $\text{N}=\text{N}$  в молекуле  $\text{N}_2\text{O}$  наблюдается в спектрах, полученных для  $\text{N}_2\text{O}$  в кристаллических  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{Xe}$ , соответственно [8 – 9]. Сдвиг полосы ИК поглощения, на наш взгляд, связан с наличием водородных связей между  $\text{N}_2\text{O}$  и молекулами растворителя.

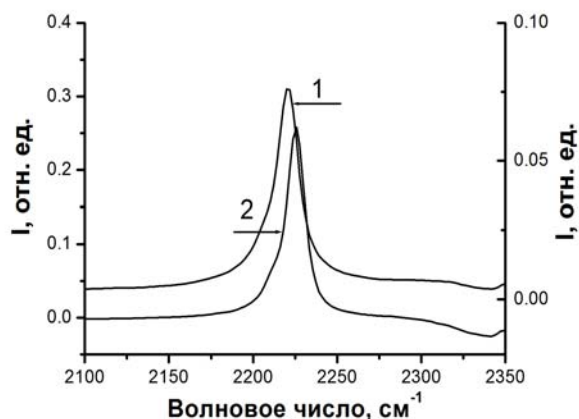


Рис. 1. ИК спектры поглощения  $\text{N}_2\text{O}$  в бутаноле (1) и диоксане (2)

На рис. 2 представлены зависимости  $Y$  (выход  $\text{N}_2\text{O}$ , рассчитанный как отношение количества вещества  $\text{N}_2\text{O}$  к исходному количеству вещества  $\text{NH}_3\text{OHCl}$ ) в водных растворах без добавления катализаторов, кислоты или щелочи от времени протекания реакции для различных  $R$  (отношение количества вещества  $\text{NaNO}_2$  к количеству вещества  $\text{NH}_3\text{OHCl}$ ). Как мы наблюдали – на начальном участке они близки к линейным и практически не зависят от  $R$ . При больших временах выход становится постоянным, а его значение увеличивается симбатно избытку  $\text{NaNO}_2$ .

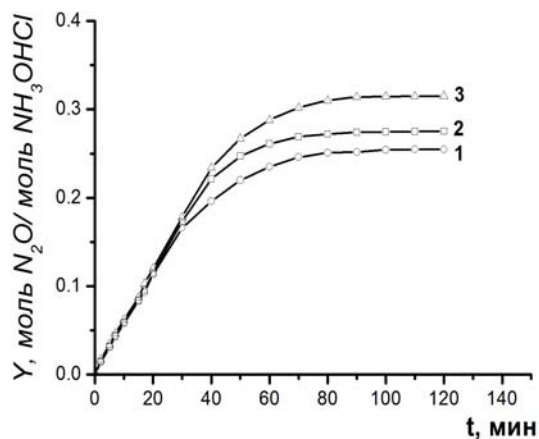


Рис. 2. Зависимость выхода  $\text{N}_2\text{O}$  от времени реакции в воде при различном стехиометрическом соотношении реагентов:  $R$  равно 1, 2 и 5 (кривые 1, 2 и 3, соответственно)

На рис. 3 представлена зависимость выхода  $\text{N}_2\text{O}$  от времени реакции для различных  $\text{pH}$  раствора для  $R$  равного 1. Надо полагать, скорость реакции на начальном участке кинетической кривой и  $Y$  на квазистационарном участке растут по мере увеличения кислотности среды.

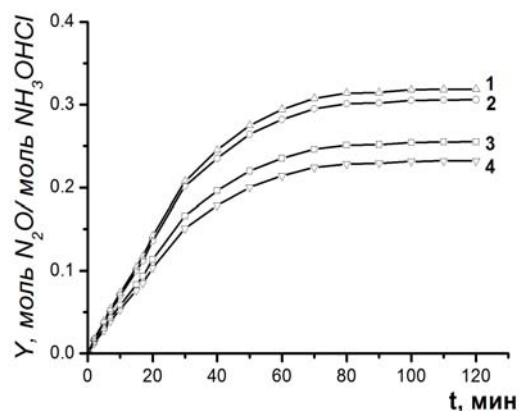


Рис. 3. Зависимость выхода  $\text{N}_2\text{O}$  от времени реакции в водном растворе при  $\text{pH}$  равном 1, 2, 4.5 и 9.5 (кривые 1, 2, 3 и 4, соответственно)

Нами установлено, что образования  $\text{N}_2\text{O}$  в органических растворителях в отсутствие воды или  $\text{H}_3\text{BO}_3$  за  $\sim 2$  часа не наблюдается.

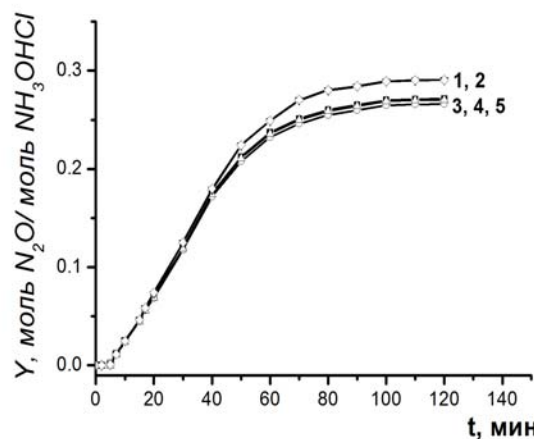


Рис. 4. Зависимость выхода  $\text{N}_2\text{O}$  от времени реакции в органических растворителях, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Этиленгликоль с добавлением  $1 \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1); смесь этиленгликоля и диоксана в молярном соотношении 1:1 с добавлением  $1 \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (2); смесь этиленгликоля и воды в молярном соотношении 9:1 (3); смесь этиленгликоля, диоксана и воды в молярном соотношении 4.5:4.5:1, соответственно (4); смесь диоксана и воды в молярном соотношении 9:1 (5)

На рис. 4 представлены зависимости выхода  $\text{N}_2\text{O}$  от времени протекания реакции в различных органических растворителях с добавками воды и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $R$  равном 1. Как видно из представленных данных, в отличие от кинетики реакции в водных растворах выделение газа происходит с индукционным периодом.

Природа растворителя не влияет на кинетику реакции катализируемую водой или борной кислотой.

Исходя из проведенных исследований, оказалось, что в водных и органических растворителях только катионы Cu (II) и Cu (I) обладают каталитической активностью по отношению к реакции (1).

На рис. 5 представлена зависимость выхода N<sub>2</sub>O от времени протекания реакции в различных растворах, содержащих ионы меди (I и II) при R равном 1. В водном растворе небольшие добавки CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub> и CuCl (кривые 1 – 3) одинаково влияют на скорость реакции (1). В органических растворителях кинетические кривые для реакций, катализируемых солями Cu (I) и Cu (II), отличаются при малых временах, а при больших временах совпадают (кривые 4 – 7).

Исходя из данных, представленных на рис. 4 можно утверждать, что кинетика реакции образования N<sub>2</sub>O одинакова в этиленгликоле и смеси этиленгликоль – диоксан с добавкой солей меди (рис. 5, кривые 4 – 6), воды или H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

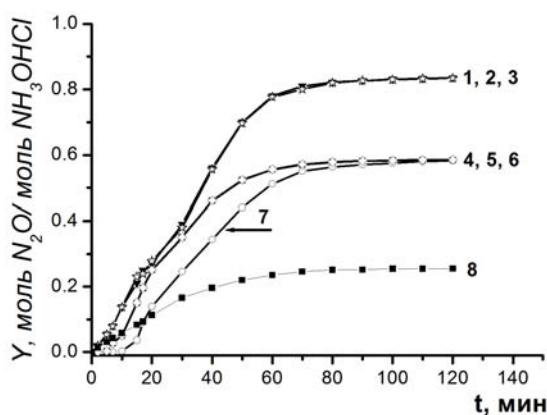


Рис. 5. Зависимость выхода N<sub>2</sub>O от времени реакции, катализируемой солями CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub> и CuCl в воде (кривые 1, 2 и 3, соответственно); катализируемой солями CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub> и CuCl в этиленгликоле (4, 5 и 6, соответственно); в смеси этиленгликоля и диоксана в молярном соотношении 1:1 с добавлением CuSO<sub>4</sub> (7); в дистиллированной воде (8)

### Обсуждение

Кинетика образования N<sub>2</sub>O во всех проведенных нами опытах не описывается кинетическими кривыми первого и второго порядка. Такой результат является ожидаемым, поскольку в ходе реакции изменяется pH раствора, который, как было известно раньше [2 – 5], и подтверждается нашими экспериментами (рис. 3), влияет на скорость реакции. Поэтому очевидно, что дальнейшие исследования, целью которых может быть детальное выяснение механизма реакции и определение соответствующих кинетических параметров, следует проводить в буферированных растворах.

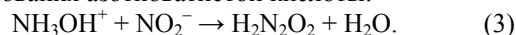
Слабая зависимость скорости реакции от стехиометрического соотношения между реагентами при малых временах реакции (рис. 2) мы объясняем тем, что при изменении R на реакцию влияют два противоположно направленных фактора. С одной стороны, увеличение избытка NaNO<sub>2</sub> (основание) приводит к понижению кислотности раствора и, соответственно,

к замедлению реакции. С другой стороны, при этом увеличивается концентрация HNO<sub>2</sub>, которой пропорциональна скорость реакции в соответствии с кинетическим уравнением, экспериментально установленным в работе [3]:

$$v = k_3[H^+][HNO_2][NH_3OH^+]. \quad (2)$$

В итоге при малых временах реакции влияние этих факторов взаимно компенсируется. При больших временах выше оказывается скорость реакции с большим R, потому что в этом случае уменьшение скорости реакции относительно ее начального значения оказывается меньше, чем при малых R. Эта закономерность полностью согласуется с кинетическим уравнением (2), потому что уменьшение концентрации азотистой кислоты в ходе реакции при больших R меньше, чем при малых R.

Скорость газовой выделению по мере увеличения кислотности среды увеличивается (рис. 3), что согласуется с ранее установленным кислотным катализом реакции [2 – 5]. Однако, известно, что скорость разложения азотноватистой кислоты наоборот уменьшается по мере увеличения кислотности [10]. На основании этого мы предполагаем, что в условиях нашего эксперимента лимитирующей стадией является реакция образования азотноватистой кислоты:



Отсутствие признаков реакции в неводных растворителях, не содержащих воду, свидетельствуют о том, что стадия переноса протона имеет определяющее значение в механизме этой реакции и полностью согласуется с установленным фактом ее кислотного катализа. Вода, добавленная к этиленгликолю и диоксану, выступает в роли кислоты и запускает реакцию (рис. 4). Аналогично действует безводная H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

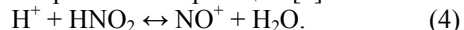
Наличие индукционного периода на кривых газовой выделению в неводных растворителях (рис. 4) пока однозначно интерпретировать нельзя. Индукционный период может быть связан с методикой измерения количества выделившегося газа, растворимость которого в неводных растворителях выше, чем в воде [11] и, соответственно, требуется больше времени для образования насыщенного раствора N<sub>2</sub>O. С другой стороны, нельзя исключить, что индукционный период отражает некоторые особенности кинетики и механизма реакции в неводных растворителях.

Количественное совпадение кинетических кривых (рис. 4) говорит о том, что в отличие от воды, выбранные нами неводные растворители, не принимают непосредственного участия в реализации механизма реакции, а являются лишь инертной средой.

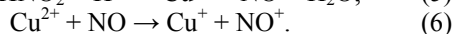
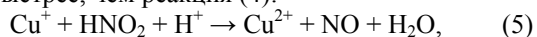
Соли Cu (I) и Cu (II) катализируют реакцию в водных растворах и инициируют ее в неводных растворах (рис. 5). Механизм катализа ионами меди принципиально другой, чем описанный в работах [3 – 5] ионами тиоцианат- и бромид-ионами: ионы меди влияют на кинетику реакции при введении их в количествах много меньших количеств основных реагентов, тогда как анионы – катализаторы вводили в концентрациях сопоставимых с концентрациями NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NH<sub>2</sub>OH. Катализ ионами меди, очевидно, не сводится к кислотному катализу, поскольку другие катионы с

выраженными кислотными свойствами не влияют на процесс газовой выделения.

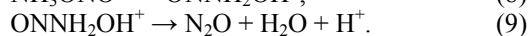
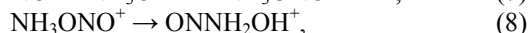
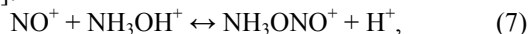
Мы предполагаем, что одним из возможных вариантов влияния меди на изучаемую нами реакцию является катализ процесса образования нитрозил иона ( $\text{NO}^+$ ), который, как показано [2], непосредственно взаимодействует с ионом  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ . В отсутствие меди образование  $\text{NO}^+$  протекает по реакции [2]



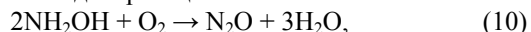
Мы предполагаем, что в присутствии ионов меди происходит двухстадийный процесс, который реализуется быстрее, чем реакция (4):



Тогда дальнейшее образование  $\text{N}_2\text{O}$  можно рассматривать в соответствии с механизмом, предложенным в [2]:



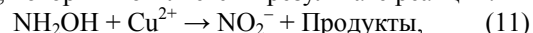
Ранее установлено, что ионы меди катализируют окисление  $\text{NH}_2\text{OH}$  кислородом воздуха в водных слабощелочных растворах [12]. При этом основным продуктом окисления является  $\text{N}_2\text{O}$ , так же как и в изучаемой нами реакции. Однако наш результат не сводится к дополнительному образованию  $\text{N}_2\text{O}$  по катализируемой медью реакции:



поскольку известно, что при pH 4 водный раствор  $\text{NH}_2\text{OH}$  стабилен на воздухе в присутствии  $\text{CuSO}_4$  [12], т. е. в кислой среде, где мы наблюдали описанные эффекты, образование  $\text{N}_2\text{O}$  по реакции (10) не происходит. При изучении катализируемого медью окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  авторы [12] делают вывод, что гипонитрит ион ( $\text{HN}_2\text{O}_2^-$  – анион азотноватистой кислоты, которая является промежуточным продуктом изучаемой нами реакции) не участвует в процессе окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$ . В этой работе, кроме  $\text{N}_2\text{O}$  как основно-

го продукта окисления, наблюдали образование следов нитрит ионов. Однако авторы не рассматривают взаимодействие  $\text{NO}_2^-$  с  $\text{NH}_2\text{OH}$ , которое, как известно, тоже приводит к образованию  $\text{N}_2\text{O}$ . Понимая, что образование  $\text{N}_2\text{O}$  при катализируемом ионами меди окислении гидроксиламина – сложный многостадийный процесс, авторы не приводят каких-либо отдельных стадий этого механизма.

Единый конечный продукт реакций (1) и (10), а также тот факт, что эти реакции селективно катализируют ионами меди, дает нам основание предполагать, что реакции (1) и (10) происходят по единому механизму. В этом случае исследованный в [12] процесс окисления  $\text{NH}_2\text{OH}$  кислородом воздуха можно трактовать как взаимодействие между  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$ , катализируемое ионами меди. Тогда обнаруженный в [12]  $\text{NO}_2^-$  следует рассматривать как промежуточный продукт, который появляется в результате реакции:



а дальнейшее образование  $\text{N}_2\text{O}$  происходит по реакциям (5 – 9).

### Заключение

Предложенный нами способ получения чистого  $\text{N}_2\text{O}$  в органических растворителях в присутствии катализаторов может найти широкое применение, так как его используют в медицине, в качестве добавки к моторному топливу, в пищевой промышленности как пенообразующий газ [13]. Это весьма актуально, так как существенным недостатком получения  $\text{N}_2\text{O}$  по традиционной методике путем термического разложения нитрита аммония заключается в том, что продукт загрязнен другими оксидами азота [14].

Кроме этого, использование катализаторов позволяет существенно увеличить выход целевого продукта, что позволяет снизить себестоимость его производства в больших объемах.

### Литература

1. Audrieth L. F. Parallelism in the decomposition of ammonium, hydrazine, and hydroxylammonium nitrites. Hyponitrous acid as a hydroxylamino-nitrous acid // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34. № 3. P. 538 – 542.
2. Bourke G. C. M., Stedman G. Mechanism of the acid catalysed pathway for the nitrosation of hydroxylamine // *J. Chem. Soc.* 1992. P. 161 – 162.
3. Hughes M. N., Stedman G. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part I // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 2824 – 2830.
4. Morgan T. D. B., Stedman G., Hughes M. N. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part II. The alkyl hydroxylamines // *J. Chem. Soc. (B)*. 1968. P. 344 – 349.
5. Hussian M. A., Stedman G., Hughes M. N. Kinetics and mechanism of the reaction between nitrous acid and hydroxylamine. Part III. The formation of hyponitrous acid // *J. Chem. Soc. (B)*. 1968. P. 597 – 603.
6. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 148 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1965. 976 с.
8. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
9. Lawrence W. G., Apkarian V. A. Infrared studies in free standing crystals:  $\text{N}_2\text{O}$ -doped Xe and Ar // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 97. № 4. P. 2224 – 2228.
10. Polydoropoulos C. N., Pipinis M. Kinetics of the decomposition of hyponitrous acid: a homogenous zeroth order reaction // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*. 1964. Bd. 40. S. 322 – 333.
11. Справочник по растворимости / под ред. В. В. Кафарова. М.: Академия наук СССР, 1961. Т. 1. С. 916 – 920.
12. Anderson J. H. The copper-catalysed oxidation of hydroxylamine // *Analyst*. 1964. V. 89. P. 357 – 362.

13. Леонтьев А. В., Фомичева О. А., Проскурнина М. В., Зефиоров Н. С. Современная химия оксида азота (I) // Успехи химии. 2001 № 70(2). С. 107 – 121.
14. Webb H. W., M. Sc. (B'ham) Absorption of nitrous gases. London: Edward Arnold and co, 1923. P. 372.

**Информация об авторах:**

**Башмаков Александр Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической, коллоидной, аналитической и органической химии КемГМА, b2techcomp@rambler.ru.

**Alexander S. Bashmakov** – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Physical, Colloidal, Analytical and Organic Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

**Дягилева Елена Павловна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной, аналитической и органической химии КемГМА, dyagilevaep@mail.ru.

**Elena P. Dyagileva** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Physical, Colloidal, Analytical and Organic Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

**Кургачев Дмитрий Андреевич** – интерн кафедры фармацевтической химии КемГМА, Daemond91@mail.ru.

**Dmitriy A. Kurgachev** – Intern at the Department Pharmaceutical Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

**Леонтьева Елена Валерьевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной, аналитической и органической химии КемГМА, elena\_leonteva@list.ru.

**Elena V. Leonteva** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Physical, Colloidal, Analytical and Organic Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

*Статья поступила в редколлегию 24.06.2015 г.*