ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 4, 1969

УДК 541.127+542.943+547.551.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С МЕТИЛ- И ДИМЕТИЛАНИЛИНАМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1968

Изучена кинетика реакции N-метил- и N,N′-диметиланилинов с персульфатом калия в водно—этанольных, а в первом случае — также и в водно—ацетоновых растворах.

Показано, что с изменением природы органического сорастворителя с водой (при равной диэлектрической проницаемости смесей) кинетические параметры реакции метиланилина с персульфатом калия меняются. Показано также, что оба амина вызывают распад персульфата по радикальному механизму; при этом, реакция с диметиланилином имеет цепной характер.

На основании природы продуктов реакции при проведении ее как в отсутствии, так и в присутствии NO заключено, что окислению подвергаются в первую очередь атомы водорода у азота амина, а в случае третичного амина — *орто*- и *пара*-атомы водорода бензольного кольца. При этом в водно—этанольных смесях происходит индуцированное окисление этанола в ацетальдегид.

Получена корреляция между значениями начальных скоростей реакций окисления персульфатом указанных аминов, а также анилина, дифениламина и бензиламина со значениями потенциалов ионизации соответствующих аминов.

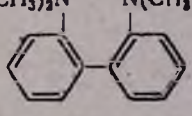
Рис. 5, библ. ссылок 14.

Взаимодействие алкиланилинов с перекисью бензоила изучено многими авторами.

Хорнер и Швенк [1] предполагают, что взаимодействие алкиланилинов с перекисью бензоила протекает по схеме Гамбаряна [2]. При этом по Хорнеру промежуточно образуется аминный ион-радикал.

Ряд авторов указывает, что продукты реакции диметиланилина с перекисью бензоила представляют собой сложную смесь различных соединений в значительной степени неизвестного строения, большая часть которых сохраняет функции ароматических аминов, участвуя наравне с исходным амином в разложении перекиси [3], причем в случае ряда ароматических аминов первый продукт окисления реагирует с перекисью быстрее, чем исходный амин [4, 5].

Исходя из наличия в продуктах реакции формальдегида и метиланилина, Хорнер и Швенк [1] предполагают, что окислению подвергаются метильные группы диметиланилина, а наличие в продуктах реакции *бис-о*-N-диметилбензидина



объясняется рекомбинацией радикалов

Бойланд и Симс [6] при окислении алкиланилинов персульфатом калия в щелочной среде (водно—ацетоновый раствор) выделили *о*-замещенный сульфоэфир.

Галус и Адамс [7], изучая анодное окисление метил- и диметиланилинов, показали, что первым продуктом окисления метиланилина является диметилбензидин, а диметиланилина—тетраметилбензидин, которые в процессе дальнейшего окисления превращаются в соответствующие дихиноиды. Однако, если в *пара*-положении имеются метильные группы, то механизм реакции другой — окисляются *пара*-метильные группы с образованием соответствующих альдегида и кислоты.

Таким образом, можно заключить, что в зависимости от условий реакции окисление начинается либо отрывом водорода от метильных групп, у атома азота, либо от атома углерода в *пара*- и *орто*-положениях бензольного кольца.

Нами изучена кинетика окисления персульфатом калия метил- и диметиланилинов в водно—этанольном растворе с целью выяснения роли водородного атома у азота (окисление анилина в тех же условиях изучено нами ранее [8]).

Экспериментальная часть

Очистка персульфата калия и проверка степени его чистоты описана нами ранее [9].

Метиланилин марки „ч" очищался трехкратной перегонкой в токе чистых азота или гелия при остаточном давлении 3—4 *мм* рт. ст. Диметиланилин марки „ч" предварительно кипятили с ацетальдегидом в течение 5 часов, затем подвергали перегонке в атмосфере инертного газа и при пониженном давлении.

Каждую серию опытов проводили со свежеперегнанным амином.

Для определения степени протекания реакции применяли методику йодометрического титрования непрореагировавшего персульфата калия в пробе реакционной смеси. В случае метиланилина применяли также колориметрический способ определения относительной концентрации окрашенного продукта реакции. Работали со светофильтром № 3; пробу из реакционной смеси в 2 *мл* разбавляли 3,5 *мл* водно—этанольной или водно — ацетоновой смеси соответственно.

Кинетика реакции метиланилина с персульфатом калия

Опыты с изучением влияния кислорода воздуха на скорость реакции (определения и йодометрические, и колориметрические), показали, что исследуемая реакция индифферентна к кислороду воздуха; поэтому дальнейшее изучение кинетики проводили при доступе воздуха.

Растворитель: вода + этанол (50% по объему). Изучение зависимости скорости реакции от начальных концентраций реагентов в интервале $(5—20)\cdot 10^{-3}$ моль/*л* привело к выводу, что

$$W = K(P-x)\left(A-\frac{x}{2}\right)^{3/2}.$$

Эффективная энергия активации реакции, определенная в интервале температур 17—37°, равна, $E_{эф} \backsimeq 7{,}8$ ккал/моль.

Полярографически показано, что в ходе реакции формальдегид не образуется и происходит медленное накопление ацетальдегида.

Растворитель: вода + ацетон (45% по объему). Состав водно — ацетоновой смеси выбрали таким образом, чтобы диэлектрическая проницаемость ее была равна диэлектрической проницаемости 50%-ной водно—этанольной смеси [11].

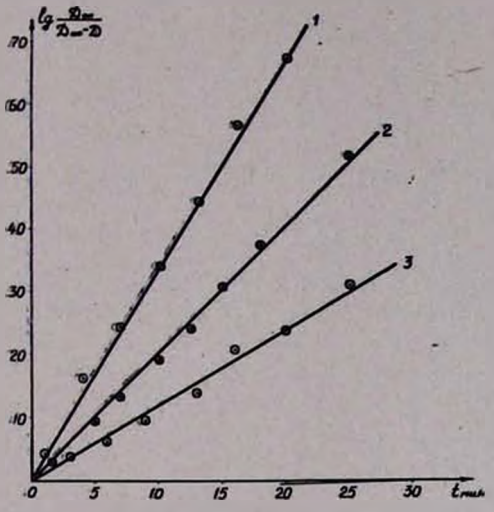


Рис. 1. Определение порядка реакции метиланилин — персульфат калия в водно—ацетоновом растворе по амину. P=const= =0,005 моль/л, t=32°. *1* — [A]=0,07; *2* — [A]=0,05; *3* — [A]=0,03 моль/л.

Показано, что порядок реакции по отдельным компонентам равен 1 (в качестве примера см. рис. 1, где D — оптическая плотность раствора к моменту времени t, а D_∞ — после завершения реакции).

Температурная зависимость константы скорости реакции имеет вид:

$$K = 0{,}76 \cdot 10^8 \exp(-11400/RT) \text{ л/моль·мин.}$$

Кинетика реакции персульфата калия с диметиланилином в водно—этанольной среде

Изучение влияния кислорода воздуха и добавок винилацетата на скорость реакции показало, что и кислород воздуха, и винилацетат ингибируют изучаемую реакцию (рис. 2, 3). Чтобы исключить влияние кислорода, в дальнейшем работали в атмосфере инертного газа. Скорость реакции выражается уравнением:

$$W = K(P - x)(A - x),$$

$$K = 0{,}65 \cdot 10^{10} \exp(-12700/RT) \text{ л/моль·мин. (см. рис. 4).}$$

Полярографически в продуктах реакции ацетальдегид обнаружен, а формальдегид нет.

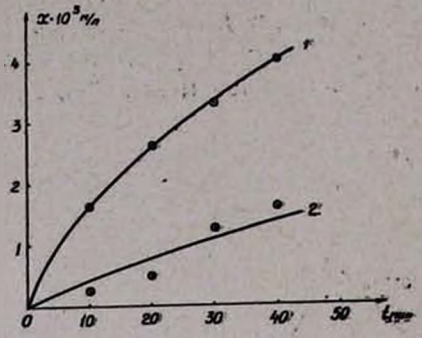


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха на скорость реакции диметиланилин—персульфат. $[A] = [P] = 0{,}01$ моль/л, $t = 32°$. *1* — в среде инертного газа; *2* — на воздухе.

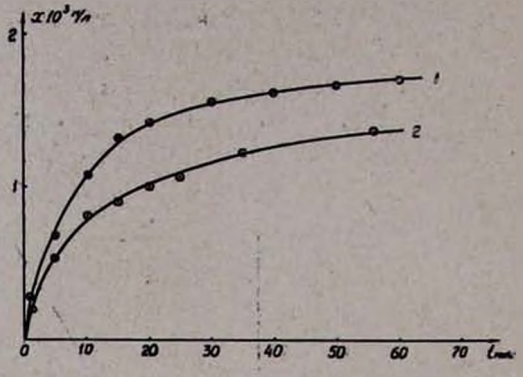


Рис. 3. Влияние добавок винилацетата на скорость реакции диметиланилин—персульфат. $[A]=[P]=0{,}02$ моль/л, $t=32°$. *1* — без добавок винилацетата; *2* — с добавкой винилацетата.

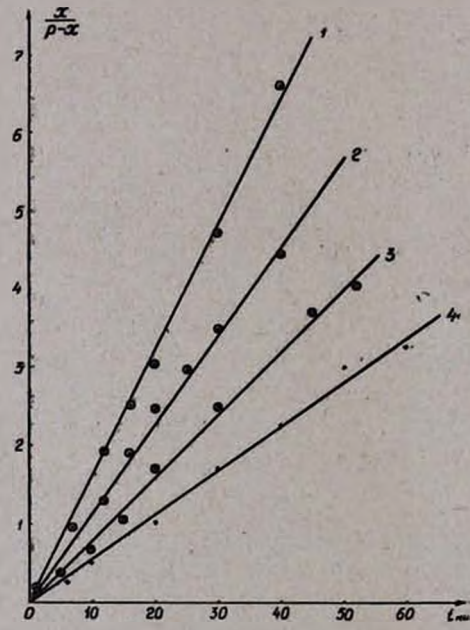


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции диметиланилин—персульфат от температуры. $[A] = [P] = 0{,}02$ моль/л. *1* — 37°; *2* — 32°; *3* — 27°; *4* — 22°.

Обсуждение результатов

Из данных по кинетике реакции метиланилина в водно—этанольной и водно—ацетоновой смесях видно, что с изменением природы органического сорастворителя с водой (при постоянной диэлектрической проницаемости среды) кинетические параметры реакции меняются. Следует отметить, что аналогичное явление наблюдается также и в случае окисления персульфатом калия дифениламина [9].

Характер влияния кислорода воздуха, а также добавок виниловых мономеров на скорость реакций персульфата калия с метил- и диметиланилинами показывает, что только вторая реакция является радикально-цепной. С другой стороны, показано, что реакционные смеси персульфата калия с метил- и диметиланилинами поглощают монооκись азота и количественно образуют *п*-нитрозо-N-метиланилин и *п*-нитрозодиметиланилин соответственно [10]. Это свидетельствует о радикальном характере реакции и в случае метиланилина.

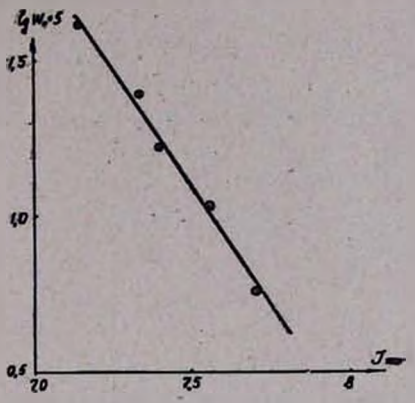


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления ароматических иминов персульфатом от потенциала ионизации соответствующих аминов.

Отсутствие в продуктах реакции формальдегида (как в присутствии, так и в отсутствии NO) и образование указанных нитрозосоединений при проведении реакции в присутствии NO дают основание полагать, что метильные группы в реакции не участвуют. Окислению подвергаются в первую очередь атомы водорода у азота (анилин, метиланилин), а в случае третичного диметиланилина первый продукт окисления — N,N-тетраметилбензидин, образующийся в результате рекомбинации радикалов —$N(CH_3)_2$ (не исключается возможность свободной валентности в *о*-положении), со вторым продуктом реакции HSO_4^- образует неустойчивую соль Вурстера, в дальнейшем также подвергающуюся окислению в соответствующие семихионон и хионон [7].

Таким образом, в отношении влияния ингибиторов, а также щелочи [12] анилин и метиланилин проявляют сходство между собой и с дифениламином [9]. С другой стороны, поведение диметиланилина в этих процессах аналогично поведению ранее изученного нами бензиламина [13].

В то же время все указанные амины имеют общее свойство — вызывать радикальный распад персульфата, что подтверждается наличием корреляции между значениями начальных скоростей указанных реакций в водно—этанольной среде и значениями потенциалов ионизации соответствующих аминов (см. рис. 5, где значения потенциалов ионизации взяты из работы [14]).

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ԵՎ ՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի և մեթիլ- և դիմեթիլանիլինների ռեակցիաների կինետիկան ջրա-էթանոլային (իսկ առաջինը՝ նաև ջրա-ացետոնային) խառնուրդներում։

Ցույց է տրված, որ երկրորդային ամինի (մեթիլանիլին) ռեակցիան պերսուլֆատի հետ ունի ռադիկալային, բայց ոչ շղթայական բնույթ և նրա արագությունը ջրա-էթանոլային խառնուրդում արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W = K(P - x)\left(A - \frac{x}{2}\right)^{3/2}$$

ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան $E_{էֆ} = 7{,}8$ *կկալ/մոլ։*

Ջրա-ացետոնային խառնուրդում նշված ռեակցիայի կարգը ըստ կոմպոնենտների հավասար է 1, իսկ

$$K = 0{,}76 \cdot 10^{6} \exp(-11400/RT) \text{ լ/մոլ·րոպե։}$$

Ցույց է տրված նաև, որ երրորդային ամինի (դիմեթիլանիլինի) ռեակցիան պերսուլֆատի հետ ունի ռադիկալային և շղթայական բնույթ։ Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W = K(P - x)(A - x),$$

որտեղ

$$K = 0{,}65 \cdot 10^{10} \exp(-12700/RT) \text{ լ/մոլ·րոպե։}$$

Եզրակացված է, որ թթվածնի, վինիլային մոնոմերների և հիմքի ազդեցությունը պերսուլֆատ-երկրորդային ամինի ռեակցիայի վրա նման է այդ ազդեցությանը նախկինում ուսումնասիրված պերսուլֆատ-անիլին ռեակցիայի վրա։

Դիմեթիլանիլինի վարքը տարբերվում է առաջնային և երկրորդային ամիններից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Horner, E. Schwenk*, Angew. Chem., 61, 411, 442 (1949).
2. *S. Gambarian*, Ber., 42, 4003 (1909).
3. *Ф. Грабак*, „Исследование реакции между перекисью бензоила и диметиланилином в растворах" (канд. диссерт., Москва, 1955).
4. *D. Grahan, P. Mesrobian*, Can. J. Chem., 41, 2938 (1963).
5. *E. Behrman*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2424 (1967).
6. *E. Beyland, P. Sims*, J. Chem. Soc., 1958, 4158
7. *Z. Gelus, R. Adams*, J. Phys. Chem., 67, 862 (1963).

8. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
9. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., (в печати).
10. *Г. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян,* ДАН АрмССР, 47, 49 (1969).
11. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Учен. зап. ЕГУ, (в печати).
12. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Учен. зап. ЕГУ (в печати).
13. *Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян,* Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
14. *J. J. Kaufmann, W. S. Koski,* J. Am. Chem. Soc., 82, 3262 (1960).