

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
 ФОРМАЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ—
 ДИМЕТИЛАМИНОСПИРТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1980

Изучены реакции персульфат калия—диметиламиноспирты общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ с $n=2+5$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$ в вод-

ных растворах в отсутствие кислорода. Сделан хроматографический анализ продуктов реакции. Показано, что одним из продуктов реакции является формальдегид, образующийся по радикальному механизму.

В присутствии кислорода образуется соответствующая кислота. Предложен вероятный механизм образования альдегида и кислоты.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Изучение окисления диметиламиноспиртов $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (1)

с $n=2+5$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOH}$ (2) и $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (3) пер-

сульфатом калия в водных растворах в отсутствие кислорода показало, что во всех случаях одним из продуктов реакции является формальдегид, получаемый в результате окисления алкильной, а не оксиалкильной группы [1, 2].

Для установления механизма окисления диметиламиноспиртов персульфатом калия необходимо было изучить кинетику образования формальдегида.

Скорость накопления формальдегида определялась полярографическим методом. В качестве фона служил 0,1 *н* водный раствор гидроксида лития. Оказалось, что при концентрации $\text{LiOH} \geq 0,075$ моль/л она не влияет на скорости расхода персульфата калия и накопления формальдегида. Установлено также, что при расходе 2 молей персульфата образуется 1 моль формальдегида [3]. В присутствии кислорода в системе вместо альдегида образуется соответствующая кислота.

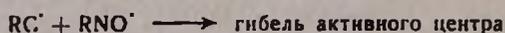
Поскольку кислород поглощается аминными радикалами, это дает нам основание предположить, что в отсутствие кислорода альдегид образуется при участии аминного радикала [4].

Поскольку реакции между персульфатом калия и диметиламиноспиртами протекают по двум механизмам — радикальному и нерадикальному [3], интересно было выяснить, по какому из них образуется альдегид.

Возможность участия аминного радикала в процессе образования формальдегида изучалась методом ингибирования.

В качестве ингибитора использовался стабильный свободный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил ($RNO\cdot$), реагирующий только с аминными радикалами [5].

Показано, что $RNO\cdot$ сильно замедляет реакцию персульфат—диметиламиноспирт (рис. 1).



Этот факт указывает на то, что реакция имеет радикально-цепной характер и в актах развития цепи принимают участие аминные радикалы.

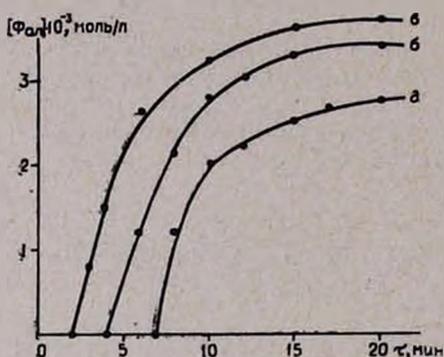


Рис. 1. Влияние начальной концентрации радикала $RNO\cdot$ на реакции: а — $[RNO\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$, б — $[RNO\cdot] = 1 \cdot 10^{-6}$, в — $[RNO\cdot] = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

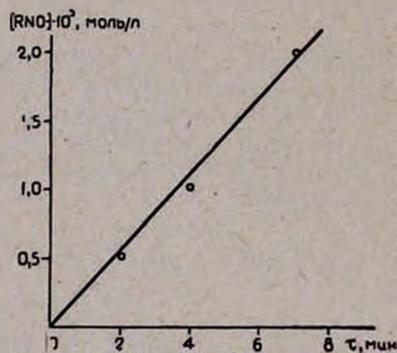


Рис. 2. Зависимость концентрации $RNO\cdot$ от времени индукционного периода.

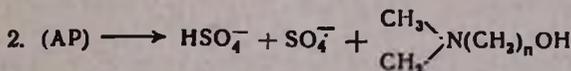
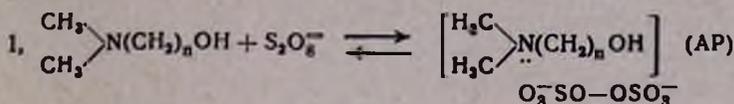
Из рис. 1 видно, что с увеличением количества ингибитора период индукции образования формальдегида увеличивается. По экспериментальным данным (рис. 2) определены скорость и константа иницирования реакции для данной температуры.

$$W_0^{15^\circ} = \operatorname{tg} \alpha = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мин}$$

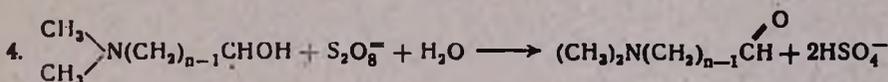
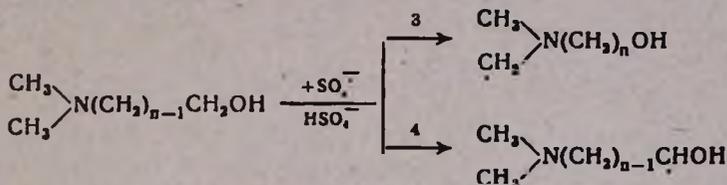
$$K_0^{15^\circ} = \frac{W_0^{15^\circ}}{[A]_0 \cdot [P]_0} = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

где $[A]_0$ — концентрация аминспирта, $[P]_0$ — концентрация персульфата калия.

Значения W_0 и K_0 хорошо согласуются со значениями, определенными другими методами [6]. Это указывает на бимолекулярный акт иницирования в указанных реакциях.



Хроматографическим методом в конечных продуктах реакции обнаружены метилэтаноламин и небольшое количество амивоальдегида (в случае аминов 1). Образование альдегида, метилэтанолamina и аминоальдегида можно представить следующим образом:



В присутствии кислорода вместо альдегида образуется муравьиная кислота. Её образование можно представить так:

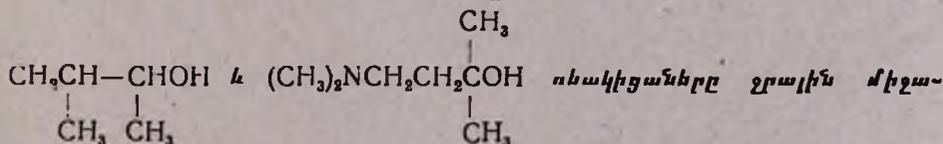


Таким образом, можно заметить, что образование формальдегида идет по радикальному механизму.

**ՀՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ԴՈՅԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ**

Ռ. Պ. ՄԵԹԵՐՑԱՆ, Բ. Տ. ՂՈՒԿԱՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԲԵՏԻՐՑԱՆ

Ուսումնասիրվել են կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլամինոսպիրտների ընդհանուր ֆորմուլայով $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, որտեղ $n = 2 + 5$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$



վայրում, թթվածնի բացակայությամբ: Կատարվել է վերջանյութերի բրոմատոգրաֆիական անալիզ: Ռեակցիաների վերջանյութերից մեկը հանդիսանում է ֆորմալդեհիդը: Թթվածնի ներկայությամբ առաջանում է ֆորմալդեհիդին համապատասխան թթուն:

Ալդեհիդը առաջանում է ռադիկալային մեխանիզմով:

Տրվել է ալդեհիդի և թթվի առաջացման հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF FORMALDEHYDE FORMATION IN THE OXIDATION OF DIMETHYLAMINOALCOHOL WITH POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation kinetics of dimethylaminoalcohols of the general formula



H
(CH_3)₂NCH₂(CCH₃)₂OH, and (CH_3)₂N(CH₂)₂C(CH₃)₂OH with potassium persulphate in aqueous solutions and in the absence of oxygen has been investigated.

The products have been identified by chromatography and polarography. The aldehydes formed during the reaction have been determined quantitatively. The corresponding acids are formed in the presence of oxygen. The overall reactions have been proved to be radical-chain processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касакян, Уч. зап. ЕГУ, 1 (107), 44 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 46, 244 (1968).
3. Р. П. Мхитарян, Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 33, 269 (1980).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 218 (1968).
5. А. Н. Плюсин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).
6. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 249 (1979).