

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян,
член-корреспондент АН Армянской ССР О. А. Чалтыкян

Об образовании свободных аминных радикалов при окислении
некоторых ароматических аминов персульфатом калия
в водно-этанольных растворах

(Представлено 27/VII 1968)

Известно, что поглощение NO реакционной системой может служить достоверным доказательством того, что в ходе реакций перекиси бензоила с рядом аминов образуются свободные аминные радикалы (¹⁻⁴).

Моноокись азота является удобным объектом для подобных исследований, так как, будучи квазисвободным радикалом, она имеет большую склонность к присоединению других свободных радикалов, находящихся в системе.

Нами изучена кинетика окислительно-восстановительных реакций некоторых ароматических аминов с персульфатом в водно-органических средах. Показано, что на скорость некоторых изучаемых реакций (дифениламин, анилин, метиланилин с персульфатом) не влияют ни добавки виниловых мономеров и стабильных радикалов (азотоксильных и β, β -дифенилпикрилгидразил), ни кислород воздуха. Казалось бы, эти реакции не являются радикальными. Однако продукты окисления указанных аминов персульфатом могут быть только результатом рекомбинации соответствующих аминных радикалов. Кроме того, было показано, что при проведении реакций в водно-этанольной среде наблюдается низкотемпературное индуцированное окисление этанола в ацетальдегид.

(Этанол при этих же условиях, но без амина, $[P]=0.005 \frac{\text{м}}{\text{л}}$ и $t=32^\circ\text{C}$ персульфатом практически не окисляется (⁵)). Наблюдаемое в присутствии системы персульфат-амин окисление приписывается взаимодействию этанола с образованным из персульфата SO_4^+ . В пользу радикального механизма говорит также дробный порядок реакций персульфата калия с некоторыми аминами, содержащими бензольное кольцо.

Чтобы доказать наличие свободных радикалов, реакции взаимодействия указанных аминов (а также диметиланилина) с персульфатом проведены в атмосфере чистой от NO₂ моноокиси азота. Проведение указанных реакций в среде NO и последующая идентификация соответствующих нитрозоаминов дала бы возможность установить какой из трех

активных центров в молекуле амина атакуются ионами персульфата — атомы N или орто- и пара-атомы углерода.

До начала реакции растворы реагентов при условиях замораживания подвергаются откачке и насыщаются NO. После смешения растворов амина (в этаноле) и персульфата (в воде) в течение двух часов через реакционную смесь пропускается моноокись азота. По мере пропускания NO реакционная смесь окрашивается в характерный для соответствующего нитрозоамина цвет, без появления окраски, характерной для данной реакционной смеси в отсутствии NO.

Идентификация нитрозоаминов проведена полярографически. Предварительно реакционные смеси подвергались дегазации.

Из литературных данных известно ⁽⁶⁾, что потенциал восстановления N-нитрозодифениламина зависит от pH-среды. Поэтому полярографические измерения проведены в буферированных водно-этанольных (50% по объему) растворах. В качестве фона применяли 0,1 н. раствор KCl.

1. *Взаимодействие NO с продуктами реакции дифениламин + персульфат.* В реакционной смеси ($[A]=[P]=0,005$ моль/л) обнаруживается N-нитрозодифениламин (потенциал восстановления равен 0,88 в при pH=4,76). Для количественного определения его синтезировали N-нитрозодифениламин ⁽⁷⁾ из предварительно полученного тетрефенилгидразина ⁽⁸⁾ и NO. Зависимость высоты полуволны полярографической кривой от концентрации N-нитрозодифениламина оказывается прямой. Пользуясь ею в качестве калибровочной кривой, определили концентрацию N-нитрозодифениламина в реакционной среде, равной 0,042 моль/л.

2. *Взаимодействие NO с продуктами реакции анилин + персульфат.* В реакционной смеси $[A]_0=[P]_0=0,01$ моль/л полярографически обнаруживается нитрозоанилин, а также, 0,007 моль/л ацетальдегид. После завершения реакции выделяется осадок коричневого цвета (количество ацетальдегида не зависит от присутствия в реакционной среде NO).

3. *Взаимодействие NO с продуктами реакции метиланилин + персульфат.* В реакционной среде при $[A]_0=[P]_0=0,01$ моль/л обнаруживается $0,011 \pm 0,001$ моль/л N-нитрозометиланилина (для сравнения применялся стандартный N-нитрозометиланилин), 0,01 моль/л ацетальдегида, а формальдегид не обнаруживается.

4. *Взаимодействие NO с продуктами реакции диметиланилин + персульфат.* Изучение кинетики реакции диметиланилина с персульфатом показало, что она в отличие от вышеуказанных реакций имеет цепной характер (реакция ингибируется и кислородом, и виниловыми мономерами). В данном случае проведение реакции в атмосфере NO имело целью установить радикал какого строения первично образуется.

В реакционной смеси ($[A]_0=[P]_0=0,01$ моль/л) полярографически доказано наличие пара-нитро-диметиланилина (сравнивается со стандартным пара-нитрозодиметиланилином), 0,0015 моль/л ацетальдегида, а формальдегид не обнаруживается.

На основании приведенных данных приходим к заключению, что реакции между изученными аминами и персульфатом в водно-этанольной среде имеют радикальный характер, причем в случае дифениламина реакция почти целиком протекает через образование дифенилазотных радикалов, в случае метиланилина— $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ радикалов, а в случае диметиланилина преимущественно через образование — $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ радикалов (высота полуволны была ниже колибровочной).

Последнее наблюдение согласуется с данными Галуса, Вайта, Роуланда и Адамса (⁹), изучавшими анодное окисление дейтерированного в пара-положении диметиланилина. По их данным около 80% исходного диметиланилина превращается в пара-тетраметилбензидин, а остальные 20%—не теряют водород в пара-положении и превращаются в продукты, отличные от пара-тетраметилбензидина.

Ереванский государственный
университет

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ քղրակից-անդամ Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ջրա-սպիրտային լուծույթներում մի ֆանի առումատիկ ամինների կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման ընթացքում ազատ ռադիկալների առաջացման մասին

Նախքինում ուսումնասիրված էր դիֆենիլամինի, անիլինի, մեթիլանիլինի և դիմեթիլանիլինի կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման կինետիկան: Ենթադրվել էր, որ նշված ամինների օքսիդացման ընթացքում առաջանում են համապատասխան ազատ ռադիկալներ, որոնք իրենց կառուցվածքի շնորհիվ բավական կայուն են՝ չեն կլանում O_2 և չեն հարուցում Վինիլային պոլիմերում:

Ներկա աշխատանքում պոլյարոգրաֆիկ եղանակով պարզաբանված են NO -ի ներկայությամբ նշված ամինների կալիումի պերսուլֆատով օքսիդացման վերջանյութերը ջրա-սպիրտային լուծույթներում:

Ցույց է տրված, որ նշված պայմաններում քանակապես գոյանում են համապատասխան նիտրոզոմիացություններ՝ N -նիտրոզոդիֆենիլամին, նիտրոզոանիլին, N -նիտրոզո- N -մեթիլանիլին և պ-նիտրոզո-դիմեթիլանիլին: Այստեղից հետևում է, որ օքսիդացման առաջինային փուլում գոյանում են R_2N . տիպի ազատ ռադիկալներ: Դիմեթիլանիլինի դեպքում առաջանում է ազատ վալենտականություն ֆենիլ ռադիկալի պարա դիրքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Դ Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

¹ Օ. Чалтыкян, Е. Атанасян, ДАН АрмССР, 17, №3 (1953). ² L. Horner, B. Kirme, App. 597, 48, 66, (1955). ³ Е. Атанасян, Г. Мармарян, Науч. тр. Ер. ГУ. т. 53, 104 (1956). ⁴ Օ. Чалтыкян, Е. Атанасян, Н. Бейлерян, Г. Мармарян, Журн. физ. хим. 33 вып. 1, 36 (1959). ⁵ C. Brawn, D. Margerison Tr. Far. Soc., 51, 7, 925 (1955). ⁶ R. Martin, M. Taschdian J. Chem Soc., 60, 1028 (1956). ⁷ Губен, Методы органической химии, т. IV, кн. I Госхимиздат, 1949. ⁸ Гаттерман и Виланд, Практические работы по органической химии, V изд. М.—Л., Госхимиздат, 1948. ⁹ Z. Galus, R. White, F. Rowland, R. Adams J. Am. Chem. Soc. 84, 5, 2065 (1962).