

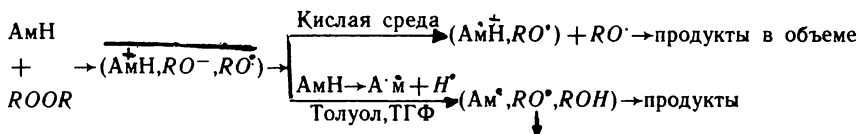
УДК 541—124

Г.С.СИМОНЯН, Б.М.СОГОМОНЯН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА—  
 —ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН МЕТОДОМ ЭПР

В реакции пероксид бензоила (ПБ) — фенилдиэтанолламин (ФДЭола) в растворе диметилформаида (ДМФ) зафиксирован ЭПР сигнал аминного радикала. Показано, что свободная валентность находится у атома азота. Добавки воды, уксусной кислоты и акрилонитрила усиливают сигнал аминного радикала.

В работе [1] при обсуждении влияния воды на реакцию ПБ — амин нами был сделан вывод о том, что благодаря специфической сольватации вода «вытягивает» аминспиртовые радикалы из клетки в объем. Чтобы доказать, что именно аминные радикалы стабилизируются в присутствии воды, нами был применен метод ЭПР. В работе [2] методом ЭПР изучен механизм взаимодействия ПБ с ароматическими аминами. В этих реакциях авторами зафиксирован ЭПР сигнал катион-радикалов ароматических аминов. Обобщая результаты реакции пероксидов с ароматическими аминами, авторы представляют такую схему:



Рекомбинация в клетке  $\text{Am} - \text{Am}, \text{Am} - \text{OR}$ .

Нами исследована реакция ПБ — ФДЭола в ДМФ. Реакция проводилась при комнатной температуре в вакуумированных ампулах и в атмосфере воздуха. Смешивали растворы реагентов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР—2 и ЭПР—В №19 ИХФ.

В растворе ДМФ в спектрах ЭПР наблюдается очень слабый синглет, соизмеримый с шумами прибора. При добавлении воды, акрилонитрила или уксусной кислоты (в кислой среде время жизни катион-радикалов ароматических аминов увеличивается [2]) этот сигнал усиливается (рис.1). Со временем наблюдается спад интенсивности сигнала ЭПР (рис.2). Цвет раствора изменяется от светло-фиолетового до сине-фиолетового, который в течение часа остается неизменным. Такая окраска (синяя) характерна для катион-радикалов ароматических аминов [2].

Для идентификации качества регистрируемого радикала ПБ был заменен на  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . В системе  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — ФДЭола в ДМФ —  $\text{H}_2\text{O}$  фиксировался тот же самый сигнал, т.е. сигнал с теми же характеристиками, что и в реакции ПБ с ФДЭола в среде ДМФ —  $\text{H}_2\text{O}$ . Это говорит о том, что в действительности нами зафиксирован ЭПР спектр аминного радикала. О качестве радикала позволяют судить также опыты, при которых в реакционную смесь предварительно внесен стабильный иминоксильный радикал-2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил ( $g=2,0062$ ) [3], специфически реагирующий со свободной валентностью только на атоме

углерода. В присутствии  $RNO\cdot$  ( $[RNO\cdot]_0 = 10^{-4}M$ ) высота сигнала

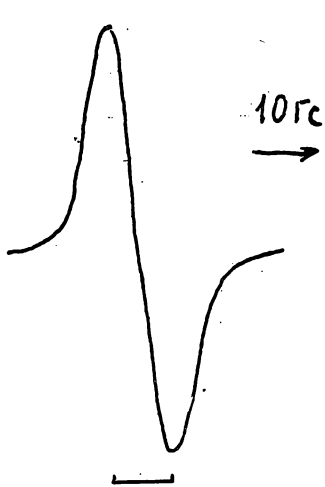


Рис.1. Спектр ЭПР аминного радикала в реакции ПБ—ФДЭоЛА в ДМФ— $H_2O$ :  $[ПБ]_0 = [ФДЭоЛА]_0 = 0,1 M$ ,  $[H_2O]_0 = 5,0 M$ .

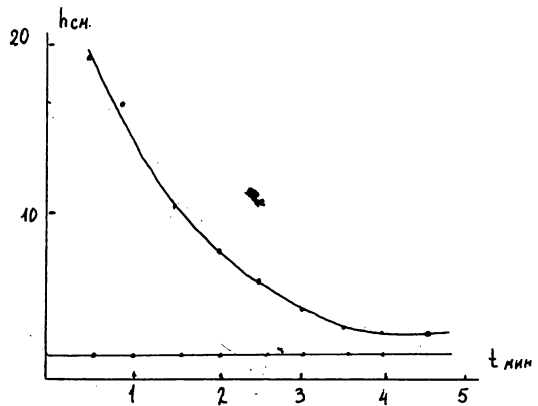


Рис.2. Кинетическая кривая h-t реакции ПБ—ФДЭоЛА в ДМФ:  $[ПБ]_0 = [ФДЭоЛА]_0 = 0,3 M$ ,  $[H_2O]_0 = 0(1)$ ;  $5,0M(2)$ .

аминного радикала не уменьшается. Это говорит о том, что свободный электрон находится на атоме азота.

Таким образом, вывод, сделанный в [1] о том, что вода «вытягивает» аминоспиртовые радикалы из клетки, подтверждается прямыми опытами.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 6.01.1988

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Симонян Г.С., Согомоян Б.М., Бейлерян Н.М. О роли воды в инициировании цепи системой пероксид бензоила—третичный аминспирт при полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде. — Кинетика и катализ, 1987, т.28, вып.1, с.198.
2. Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л., Нейман М.Б., О механизме реакций перекисей с ароматическими аминами. — ЖФХ, т.42, №6, с.1436, 1968.
3. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. — М: Химия, 1973.

#### Ամփոփում

Դիմերիֆորմամիդի լուծույթում բենզոիլ պերօքսիդ-ֆենիլդիէթանոլամին ռեակցիայում գրանցվել է ամինային ռադիկալի էՊՌ ազդանշան:

Ցույց է տրված, որ ազատ վալենտականությունը գտնվում է ազոտի ատոմի մոտ: Ջրի, քացախաթթվի և ակրիլանիտրիլի ավելացումը ուժեղացնում է ամինային ռադիկալի ազդանշանը: