

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Б. Г. ЖЕЛЯЗКОВА

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ СВОБОДНОГО
РАДИКАЛА *n*-ФЕНЕТИДИНА**

Ранее нами изучалась реакция окисления *n*-фенетидина ванадием(V) (1). Было установлено, что в результате переноса электрона образуются ванадий(IV) и свободный радикал *n*-фенетидина и что реакция протекает по механизму, включающему стадии:

1) образование «первичного» комплекса между ванадием(V) и *n*-фенетидином $\text{HOVO} \dots \text{NNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5^{3+}$; 2) перенос электрона с образованием «последующего» комплекса между ванадием(IV) и свободным радикалом *n*-фенетидина $\text{HOVOH} \dots \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5^{3+}$; 3) разрушение «последующего» комплекса с высвобождением и превращением свободного радикала.

Была изучена кинетика первой и второй стадии реакции окисления — восстановления и были определены их константы скорости (1).

В настоящей работе третья стадия указанной реакции изучается сопоставлением кинетических данных для реакции расходования свободного радикала, полученного при окислении *n*-фенетидина двумя методами: на аноде и ванадием(V).

Скорость реакции расходования свободного радикала *n*-фенетидина измерялась методом э.п.р. по изменению его концентрации. Измерения проводились после того, как стадия переноса электрона была практически закончена. Концентрация свободного радикала определялась по интенсивности его синглетного сигнала э.п.р. при помощи выражения

$$[\text{R}'] = [\text{V(IV)}] \frac{I_{\text{R}}' (H_{\text{R}}')^2}{I_{\text{V(IV)}} (H_{\text{V(IV)}})^2},$$

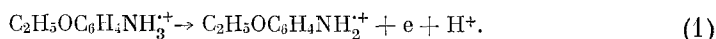
I — интенсивность линии э.п.р. в дифференциальной записи, ΔH — ширина (peak to peak) линии э.п.р. в дифференциальной записи.

Концентрация ванадия(IV) определялась по интенсивности его октетного сигнала э.п.р. с применением стандартного раствора ванадия(IV), титрованного перманганатом.

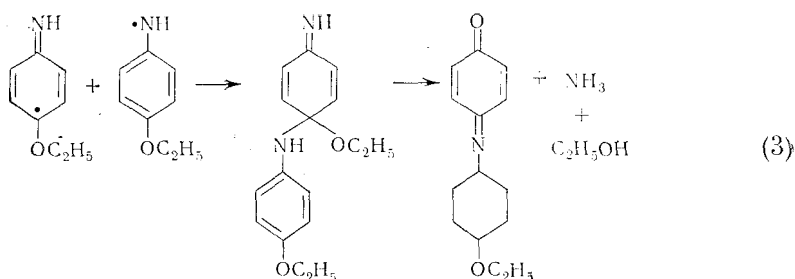
Электролиз кислых водных растворов *n*-фенетидина проводили на спиральном платиновом аноде в стеклянной электролитической ячейке, припаянной к кварцевой капиллярной трубке; прилагали напряжение 10 в в течение определенных интервалов времени (1; 1,5 или 2 мин.). Начальным моментом реакции расходования свободного радикала *n*-фенетидина считали конец электролиза. В опытах использовались реактивы с квалификацией ч.д.а. «Мерск». *n*-Фенетидин солянокислый готовился из дважды перегнанного основания *n*-фенетидина с добавлением определенного количества концентрированной HCl, промыванием полученных белых кристаллов спиртом и эфиром и высушиванием при 20°. Все растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Постоянная ионная сила в растворах поддерживалась солянокислым *n*-фенетидином (концентрация его во всех опытах была $8,3 \cdot 10^{-2}$ М). Кислотность создавалась хлорной кислотой.

Измерения проводили на э.п.р. спектрометре JEOL JES 3BS-X, в кварцевой капиллярной трубке с внутренним диаметром 0,8 мм. В качестве эталона применяли твердый раствор марганца (II) в окиси магния.

Результаты и обсуждение. В кислых водных растворах (рН 2–4) *n*-фенетидин полностью протонирован ⁽²⁾ и его окисление на аноде в этих условиях протекает по реакции



После переноса электрона свободный радикал *n*-фенетидина расходует-ся следующим образом ⁽³⁾:



Окисление *n*-фенетидина на аноде изучалось в интервале кислотности рН 1,9–3,3 (HClO_4) при концентрации *n*-фенетидина $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Анализ кинетических кривых реакции расходования свободного радикала *n*-фенетидина после окончания процесса электролиза показал, что наблюдается первый порядок реакции относительно концентрации свободного радикала. На основании этих данных можно считать, что лимитирующей стадией реакции димеризации свободного радикала является стадия его депротонирования, т. е. реакция (2).

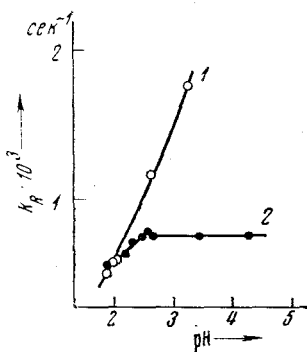
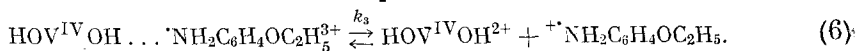
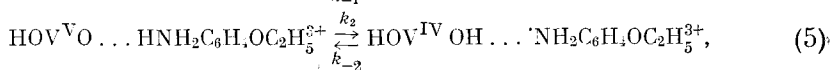


Рис. 1. Зависимость кон-
стант скорости реакции
расходования свободного
радикала *n*-фенетидина,
полученного при окисле-
нии *n*-фенетидина на
аноде (1) и ванадием(V)
(2), от рН

Полученные значения констант скорости реакции расходования сво-
бодного радикала *n*-фенетидина в интервале рН 1,9–3,3 представлены на
рис. 1, 1. Тот факт, что скорость реакции увеличивается с уменьшением
кислотности среды в исследованном интервале рН, хорошо согласуется с
выводом о лимитирующей стадии реакции.

Окисление *n*-фенетидина ванадием(V) происходит по следующим ста-
диям ⁽¹⁾:



После диссоциации последующего комплекса (реакция (6)) свободный радикал *n*-фенетидина расходуется по реакциям (2) и (3).

Окисление *n*-фенетидина ванадием(V) изучалось в интервале pH 1,8–4,3 при концентрациях ванадия(V) $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ М и концентрации *n*-фенетидина $8,3 \cdot 10^{-2}$ М при температуре 20°.

На основании кинетических данных реакции расходования свободного радикала *n*-фенетидина, после того как стадия переноса электрона закончена, было показано, что в исследованных условиях также наблюдается первый порядок реакции относительно концентрации свободного радикала. Полученные значения констант скорости (рис. 1, 2) показали, что скорость реакции не зависит от кислотности среды в исследованном интервале pH 2,5–4,3 и не зависит от начальной концентрации ванадия(V). Константа скорости в этих условиях имеет значение $k_R = 0,75 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹. Можно считать, что значение k_R , не зависящее от pH раствора и от начальной концентрации реагентов, выражает скорость разрушения последующего комплекса между ванадием(V) и HPhen⁺. В исследованном интервале pH 2,5–4,3 диссоциация последующего комплекса NOVON...⁺NH₂C₆H₄OC₂H₅³⁺ является скоростью-лимитирующей стадией реакции.

При pH < 2,5 зависимость константы скорости реакции расходования свободного радикала от pH соответствует аналогичной зависимости, обнаруженной для этой же реакции при окислении *n*-фенетидина на аноде. В этих условиях протонированная форма радикала стабилизируется и реакция его депротонирования идет медленнее, чем диссоциация последующего комплекса.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
21 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Б. Яцимирский, Б. Г. Желязкова, ДАН, 203, 1129 (1972). ² А. Альберт, Е. Сержелт, Константы ионизации кислот и оснований, М., 1964, стр. 139.
³ P. R. Bontchev, B. G. Jeliazkova, Mikrochim. acta, Wien, № 1, 1967, p. 116.