

В. А. ПОЛУЭКТОВ

**К МЕХАНИЗМУ ТОРМОЖЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 II 1970)

Полициклические ароматические углеводороды известны как ингибиторы радикально-цепных реакций окисления^(1, 2), полимеризации и др. Тормозная способность этих веществ колеблется в очень широких пределах; среди них встречаются как сильные, так и слабые ингибиторы^(3, 4). Механизм ингибирующего действия выяснен недостаточно, что затрудняет выбор того или иного вещества для практических целей в качестве антиоксидантов.

Одним из наиболее слабых ингибиторов ароматических углеводородов, не подвергающимся изменению в процессе окисления, является бензол. Торможение жидкофазного окисления *n*-бутана бензолом подробно изучалось в⁽⁵⁾, где тормозящее действие объяснено реакцией перекисного радикала с бензолом с образованием нового комплексного радикала $[C_6H_5RO_2]$, значительно менее активного, чем перекисный, и неспособного к продолжению цепи. Таким образом, образование комплексного радикала обрывает цепь.

Нам представляется, что при взаимодействии перекисного радикала с полициклическим ароматическим углеводородом на первой стадии образуется комплекс с переносом заряда (к.п.з.). Способность перекисного радикала образовывать комплексы с переносом заряда доказывается сопоставлением с такими окислительными агентами, как молекулярный кислород и озон. Некоторой характеристикой к комплексообразованию этих частиц (акцепторы электрона) с углеводородами (доноры электрона) является сродство к электрону. Сродство кислорода 0,87, озона 2,89 эв. Сродство перекисных радикалов не известно, но, по-видимому, эта величина близка к сродству гидроперекисного радикала HO_2^* 3,04 эв⁽⁶⁾. Молекулярный кислород в жидкой фазе образует комплексы с переносом заряда со всеми углеводородами: ароматическими, олефинами, предельными и другими органическими соединениями^(7, 8). Для озона твердо установлено, что он является электрофильным агентом в реакциях с углеводородами различного строения: ароматическими, алканами, олефинами⁽⁹⁻¹¹⁾. Таким образом, трудно представить, что перекисный радикал не будет образовывать в жидкой фазе комплексы с переносом заряда со всеми углеводородами и, в частности, с ароматическими. Можно предположить, что чем прочнее комплекс, тем сильнее полициклический углеводород тормозит реакцию окисления. Прочность комплекса зависит от способности молекулы донора отдавать электроны, а акцептора (перекисный радикал) принимать, т. е. от разности между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора. И, по-видимому, чем меньше эта разность, тем прочнее к.п.з. Отсюда следует, что для одного и того же акцептора электронов должна иметь место корреляция между тормозной способностью молекулы ароматического углеводорода и ее потенциалом ионизации. Чтобы показать, что такая корреляция существует, мы воспользовались данными из^(3, 4), где изучалось торможение окисления бензальдегида при

60° С разнообразными полициклическими углеводородами. В (1) было установлено, что скорость окисления бензальдегида пропорциональна его концентрации и концентрации инициатора и обратно пропорциональна концентрации полициклического углеводорода. Такая кинетическая закономерность согласуется с закономерностью, которую можно получить, применяя принцип квазистационарных концентраций к общепринятой схеме элементарных реакций цепного окисления. Произведение константы скорости реакции перекисного радикала с ароматическим углеводородом на концентрацию этого углеводорода обратно пропорционально скорости окисления бензальдегида. Поэтому авторы за меру тормозной способности выбрали величину, обратно пропорциональную скорости реакции в присутствии $5 \cdot 10^{-6}$ мол/см³ ингибитора.

Для расчета прочности комплекса воспользуемся простейшим полуэмпирическим вариантом метода молекулярных орбит, рассмотренным в (12). Однако, в отличие от этой работы, можно получить более удобные выражения для энергии стабилизации и энергии полосы поглощения к.п.з. Волновая функция нашей системы запишется

$$\psi = C_D \psi_D + C_A \psi_A, \quad (1)$$

ψ_D — волновая функция верхнего занятого уровня молекулы донора, ψ_A — волновая функция нижнего незаполненного уровня акцептора. Предполагается, что ψ_D и ψ_A нормированы. Постоянные C_D и C_A выбираются из условия минимума энергии. Введем следующие обозначения: $E_D = \langle \psi_D | \hat{H} | \psi_D \rangle$, $E_A = \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_A \rangle$, $\beta_{DA} = \langle \psi_D | \hat{H} | \psi_A \rangle$, $S_{DA} = \langle \psi_D | \psi_A \rangle$. Поскольку перекрывание зарядовых облаков ψ_D^2 и ψ_A^2 в к.п.з. незначительно, считаем $S_{DA} \approx 0$. В этом случае энергия к.п.з. определяется выражением

$$(E_D - E)(E_A - E) - \beta_{DA}^2 = 0. \quad (2)$$

Далее, следуя Коунсону (13), можно показать, что это уравнение имеет приближенные корни

$$E_1 = E_D - \beta_{DA}^2 / (E_A - E_D), \quad (3)$$

$$E_2 = E_A + \beta_{DA}^2 / (E_A - E_D), \quad (4)$$

E_1 — энергия основного состояния к.п.з., а E_2 — возбужденного состояния, E_D — энергия верхнего занятого уровня донора, E_A — энергия нижнего свободного уровня акцептора.

Для C_A справедливо выражение

$$C_A \approx -\beta_{DA} / (E_A - E_D). \quad (5)$$

Энергия полосы поглощения к.п.з.

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 = I - Q + 2\beta_{DA}^2 / (I - Q) + C. \quad (6)$$

Здесь $I = (-E_D)$ — потенциал ионизации донора, $Q = (-E_A)$ — сродство к электрону акцептора, C — постоянная, введенная для учета других видов взаимодействия в ряду сходных по строению молекул. Если считать «резонансный» интеграл параметром, то уравнение (6), аналогично уравнению параболы, хорошо согласующееся с экспериментальными данными (14).

Для энергии стабилизации к.п.з. получается

$$\Delta E_{ст} = E_D - E_1 = \beta_{DA}^2 / (I - Q), \quad (7)$$

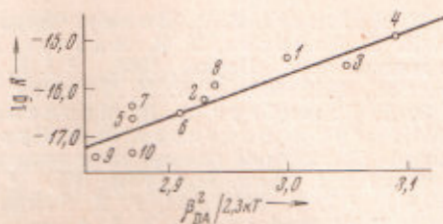
таким образом, для ряда сходных по строению молекул, чем меньше разность между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора, тем прочнее комплекс.

Помимо рассмотренного взаимодействия, значительную роль в стабилизации к.п.з. играет электростатическое взаимодействие частично разделенных зарядов. Величина перенесенного заряда в основном состоянии равна C_{Δ}^2 . Если обозначить $V_{\Delta\Delta}$ — энергию взаимодействия при полном переходе электрона от донора на орбиту акцептора, то для энергии стабилизации в основном состоянии справедливо выражение

$$\Delta E_{\text{ст}} = \frac{\beta_{\Delta\Delta}^2}{1-Q} + \frac{\beta_{\Delta\Delta}^2}{(1-Q)^2} V_{\Delta\Delta}. \quad (8)$$

Между константой взаимодействия перекисного радикала с ароматическим

Рис. 1. Зависимость тормозной способности молекул от величины энергии стабилизации: 1 — антрацен; 2 — 1,2-бензантрацен; 3 — 3,4-бензпирен; 4 — пирен; 5 — 1,2,3,4-добензантрацен; 6 — 1,2,5,6-добензантрацен; 7 — 1,2,7,8-добензантрацен; 8 — пирен; 9 — хризен; 10 — пичен



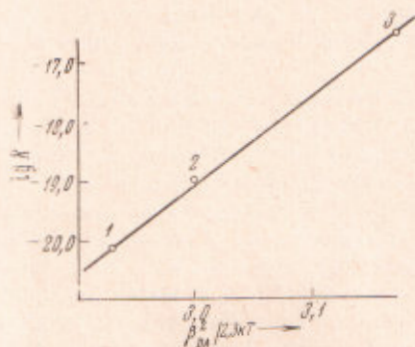
углеводородом и энергией стабилизации к.п.з., по-видимому, справедливо соотношение

$$\lg K = \Delta E_{\text{ст}} / 2,3k'T, \quad (9)$$

где k' — постоянная Больцмана.

Ориентировочно приняв средство перекисного радикала к электрону $Q = 3$ эв и рассчитав потенциалы ионизации ароматических углеводородов по формуле (15) (15), мы построили зависимость логарифма тормозной способности от величины энергии стабилизации, выраженной в единицах $\beta_{\Delta\Delta}^2 / 2,3 k'T$ (рис. 1). Электростатическое взаимодействие не учитывалось. Из рисунка следует, что для изученных в работе (3) углеводородов существует линейная зависимость между логарифмом константы скорости реакции перекисного радикала с полициклической молекулой и энергией стабилизации к.п.з. Наличие этой зависимости, с одной стороны, подтверждает образование комплекса с переносом заряда, а с другой, — позволяет предсказывать тормозную способность для других типов молекул ароматических углеводородов.

Рис. 2. Зависимость константы взаимодействия перекисного радикала с полициклическим углеводородом от величины, пропорциональной энергии стабилизации к.п.з. 1 — 1,2-бензантрацен; 2 — антрацен; 3 — тетрацен



В (16) были определены непосредственно константы скорости взаимодействия кумил- и тетралил-перекисных радикалов с α -бензантраценом, антраценом

и тетраценом при температуре 60° в растворе хлорбензола. Учтя, что реакционная способность тетралил- и кумил-пероксирадикалов одинакова, мы обработали результаты (16). На рис. 2 представлена зависимость логарифма константы взаимодействия перекисного радикала с полициклическим углеводородом от величины, пропорциональной энергии стабилизации к.п.з. Характер этой зависимости подтверждает высказанные выше соображения.

В ряде цитированных работ приводилась зависимость между константой скорости реакции радикала с полициклическими углеводородами и наибольшим индексом свободной валентности для некоторых атомов угле-

водорода. Наличие такой зависимости не противоречит найденной зависимости и до некоторой степени ее дополняет, так как дает указание о месте наиболее реакционного участка молекулы полициклического углеводорода.

Автор выражает благодарность В. Г. Плотникову и М. В. Базилевскому за советы при выполнении данной работы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
4 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. M. Kolthoff, E. A. Boyau, Chem. Rev., 42, 491 (1948). ² Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ³ J. R. Duwn, W. A. Waters, J. H. Roitt, J. Chem. Soc., 1954, 580. ⁴ A. H. Turner, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1956, 879. ⁵ Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль, ДАН, 136, 1130 (1964). ⁶ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962. ⁷ D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1953, 345. ⁸ J. C. W. Cheen, J. Phys. Chem., 69, 4317 (1965). ⁹ J. P. Wibaut, F. Z. Sikma, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 74, 761 (1952). ¹⁰ F. W. Nakagawa, L. J. Andrews, R. M. Keeffer, J. Am. Chem. Soc., 82, 269 (1960). ¹¹ T. Vzbaski, R. J. Cvetanovic, Canad. J. Chem., 38, 1053 (1960). ¹² R. L. Flurry, J. Phys. Chem., 69, 1927 (1965). ¹³ Г. Коулсон, Валентность, М., 1965, стр. 88. ¹⁴ Д. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, М., 1967, стр. 32. ¹⁵ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965, стр. 183. ¹⁶ L. R. Mahoney, J. Am. Chem. Soc., 86, 444 (1964).