

УДК 541.12.035 + 541.127.7 + 541.127.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ГАГАРИНА, О. Т. КАСАИКИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА АВТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В последнее время значительно возрос интерес к полиеновым соединениям в связи с синтезом полимеров с протяженной системой сопряженных ненасыщенных связей, обладающих рядом ценных свойств. Представляет большой интерес исследование окислительных превращений полиеновых углеводородов различных типов.

Реакционная способность соединений, содержащих ненасыщенные связи, зависит от типа цепи сопряжения, ее длины, характера заместителей. Полиены с открытой цепью без заместителей у сопряженных связей сравнительно легко разрушаются под действием различных факторов. Ароматические и алкилароматические заместители в основной цепи повышают устойчивость полиена по отношению к кислороду (¹, ²). В молекуле β -каротина содержится 11 сопряженных двойных связей, что дает возможность рассматривать его как модельное соединение полиенов карбоцепного типа сопряжения. Установлено, что окисление β -каротина является цепным процессом (³, ⁴). Однако кинетика окисления полиеновых углеводородов практически не изучалась.

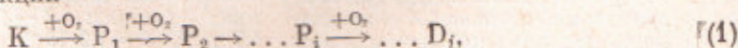
В связи с этим настоящая работа посвящена изучению кинетических особенностей процесса окисления полиненасыщенных углеводородов молекулярным кислородом на примере β -каротина.

В работе изучалось темновое окисление β -каротина в ароматических растворителях — бензоле и *m*-ксилоле при 50° С.

Концентрация полиена определялась по оптической плотности его бензольных растворов при $\lambda = 465$ мк. Поглощение кислорода измерялось на газометрической установке при $P_{O_2} = 760$ мм рт. ст.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования β -каротина (1) и поглощения кислорода (2) при окислении в бензоле и *m*-ксилоле. Видно, что в обоих растворителях процесс происходит с одинаковой скоростью.

Из сопоставления кинетических кривых 1 и 2 (рис. 1) следует, что максимальная скорость поглощения кислорода \sim в 3,5 раза превышает максимальную скорость расходования каротина. Поглощение кислорода продолжается также в течение длительного времени после исчезновения исходного полиена. Это означает, что расходование кислорода связано как с окислением каротина, так и промежуточных продуктов его превращения. Таким образом, окисление полиена представляет собою последовательность цепных реакций



где K — каротин, P_i — промежуточные, D_j — конечные продукты. Каждая из стадий в этой последовательности может представлять ряд параллельных превращений K и P_i .

На рис. 2 представлены кинетические кривые расходования β -каротина при различных начальных концентрациях. Следует отметить высокую интенсивность реакции по сравнению с процессами окисления моноолефинов и насыщенных углеводородов. Действительно, практически полное исчезновение каротина в разбавленных растворах и при невысокой темпе-

ратуре завершается в течение нескольких часов. Из рис. 2а видно, что момент достижения максимальной скорости (точка перегиба) приходится примерно на $1/3$ полной глубины превращения углеводорода. Из данных, приведенных на рис. 2б, нетрудно убедиться, что максимальная скорость

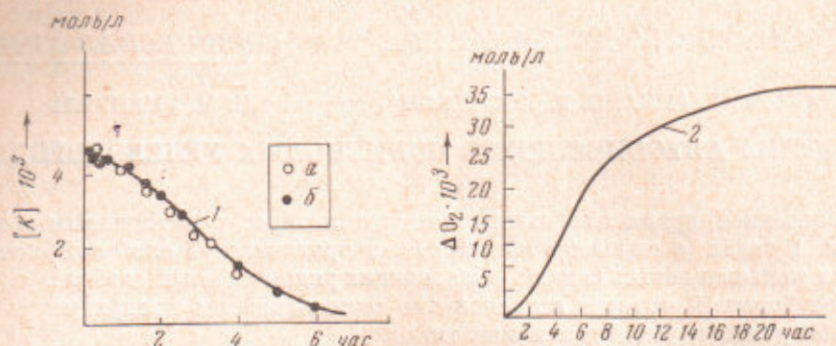


Рис. 1. 1 — расходование β -каротина при окислении в бензоле (а) и м-ксилоле (б), 2 — поглощение кислорода при окислении в бензоле и ксилоле. 1, 2 — $t = 50^\circ\text{C}$

связана с начальной концентрацией $[K]_0$ зависимостью $w_{\text{max}} \sim [K]_0^{1,4}$. Характерная особенность процесса состоит в том, что время практически полного израсходования углеводорода тем меньше, чем выше его начальная концентрация (кинетические кривые пересекаются) (рис. 2а).

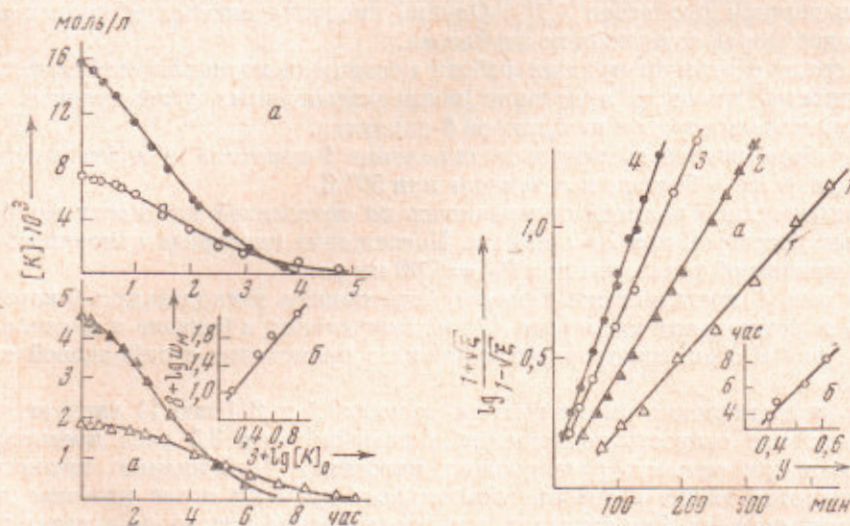


Рис. 2. а — кинетические кривые окисления β -каротина в м-ксилоле при различных начальных концентрациях полиена; б — зависимость максимальной скорости расходования каротина (в мол/л·сек) от его начальной концентрации (в мол/л)

Рис. 3. а — анаморфозы кинетических кривых расходования каротина при разных начальных концентрациях (мол/л): 1 — $1,82 \cdot 10^{-3}$, 2 — $4,7 \cdot 10^{-3}$, 3 — $7,2 \cdot 10^{-3}$, 4 — $1,57 \cdot 10^{-2}$. б — изменение времени израсходования β -каротина до концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л в зависимости от начальной концентрации; $y = (4 + \lg [K]_0) / 0,43 \sqrt{[K]_0}$

Рассмотрим закономерности расходования β -каротина в предположении, что свободные радикалы, участвующие в процессе, имеют близкую реакционную способность в элементарных реакциях продолжения цепи $k_{21} = k_2$ и рекомбинации $k_{612} = k_6$. Согласно теории, скорость расхода-

ния углеводорода в цепном процессе с квадратичным обрывом цепей равна:

$$-d[K]/dt = k_2[r^*][K] = a\sqrt{w_i}[K],$$

где K — углеводород (каротин); $[r^*] = \sqrt{w_i}/k_2$ — концентрация свободных радикалов, w_i — скорость образования свободных радикалов, $a = k_2/\sqrt{k_4}$.

Особенности кинетики окисления каротина можно объяснить участием промежуточных продуктов P_i в иницировании цепей окисления. Предположим, что P_1, \dots, P_k в последовательности реакций (1) образуются и расходуются в основном цепным путем, т. е.

$$d[P_1]/dt = (a[K] - a_1[P_1])\sqrt{w_i},$$

$$d[P_2]/dt = (a_1[P_1] - a_2[P_2])\sqrt{w_i},$$

$$d[P_i]/dt = (a_{i-1}[P_{i-1}] - a_i[P_i])\sqrt{w_i}.$$

Если одновременно с каротином претерпевают превращение P_1, \dots, P_k промежуточных продуктов и расходомением P_k можно пренебречь, то

$$d[P_1 + P_2 + \dots + P_k]/dt = d \sum_{i=1}^k [P_i]/dt = -d[K]/dt,$$

т. е. сумма концентраций промежуточных продуктов равна количеству из-

расходованного углеводорода $\sum_{i=1}^k [P_i] = [K]_0 - [K]$. В таком процессе

скорость образования свободных радикалов w_i растет вплоть до глубоких стадий превращения углеводорода

$$w_i = b_0[K] + \sum_{i=1}^k b_i[P_i] = b_0[K] + b([K]_0 - [K]), \quad (2)$$

где b_0 и b_i — кинетические параметры, определяющие реакцию способность углеводорода (K) и продуктов (P_i) в реакциях, приводящих к образованию свободных радикалов (распад, окисление); предполагается, что $b_1 = b_2 = \dots = b_i = b$.

В этом состоит отличие анализируемого нами процесса от цепной реакции с одним промежуточным продуктом $RH \rightarrow P \rightarrow D$, когда неизбежно уменьшение w_i в ходе реакции из-за расходования промежуточного продукта P : $w_i = b_0[RH] + b[P] = b_0[RH] + b([RH]_0 - [RH] - [D])$, где $[RH]$ — углеводород, $[P] = [RH]_0 - [RH] - [D]$, D — конечный продукт. С учетом выражения (2) для изменения w_i в ходе окисления уравнение для скорости расходования каротина имеет вид

$$-d[K]/dt = a[K]\sqrt{b_0[K] + b([K]_0 - [K])} \quad (3)$$

или

$$d\xi/d\tau = (1 - \xi)\sqrt{\xi_0 + \xi},$$

где $\xi = 1 - [K]/[K]_0$; $\tau = a\sqrt{(b - b_0)[K]_0} \cdot t$ — безразмерные переменные, $\xi_0 = b_0/(b - b_0)$. Уравнение (3) определяет положение точек перегиба на кинетических кривых и соотношение между максимальной скоростью и начальной концентрацией углеводорода, совпадающие с экспериментальными зависимостями.

Действительно, $d^2\xi/d\xi^2 d\tau = 0$ при $\xi_{\max} = (1 - 2\xi_0)/3 \approx 1/3$, так как из автокаталитического характера процесса следует, что $b \gg b_0$, т. е. $\xi_0 \ll 1$ и

$(-d[K]/dt)_{\max} = \text{const}[K]_0^{1/2}$. Интегрирование уравнения (3) приводит к зависимости

$$\ln \frac{\sqrt{1+\xi_0} + \sqrt{\xi_0+\xi}}{\sqrt{1+\xi_0} - \sqrt{\xi_0+\xi}} = \sqrt{1+\xi_0} \cdot \tau + C.$$

При $\xi_0 \ll 1$ $C = 0$, и для значений $t > t_1$, когда $\xi \gg \xi_0$, это уравнение принимает вид

$$\ln \left[\frac{1 + \sqrt{\xi}}{1 - \sqrt{\xi}} \right] = \tau \quad (4)$$

или

$$\ln \left(1 + \sqrt{1 - [K]/[K]_0} \right) / \left(1 - \sqrt{1 - [K]/[K]_0} \right) = c\sqrt{[K]_0}t, \quad (4a)$$

где $c = a\sqrt{b - b_0}$.

Из рис. 3а видно, что кинетические кривые расходования каротина спрямляются в координатах, соответствующих уравнению (4).

Из уравнения (4а) можно оценить время t , в течение которого углеводород расходуется практически до конца, т. е. до небольшой концентрации $[K]_p \ll [K]_0$:

$$t \approx \frac{\ln 4}{c} \frac{[K]_p}{\sqrt{[K]_0}}$$

Отношение t_1/t_2 , где t_1 и t_2 — время достижения концентрации $[K]_p$ при различных начальных концентрациях $[K]_{01} > [K]_{02}$ равно

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{(\ln 4 [K]_{02}/[K]_p + \ln \alpha)}{\ln 4 [K]_{02}/[K]_p},$$

где $\alpha = [K]_{01}/[K]_{02} > 1$. Из этого выражения видно, что $t_1/t_2 < 1$ при всех значениях $\alpha > 1$, т. е. время полного израсходования углеводорода тем меньше, чем выше его начальная концентрация. На рис. 3б представлена зависимость времени, в течение которого концентрация каротина уменьшается до значения $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л, от начальной концентрации каротина, хорошо согласующаяся с выражением (5).

Это рассмотрение объясняет большую «устойчивость» β -каротина (в смысле времени его полного израсходования) в разбавленных растворах, нежели в концентрированных.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 59. ² А. А. Берлин, Р. М. Асеева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 667. ³ S. Isoe, S. B. Nason, T. Sakai, Tetrahedron Lett., № 4, 279 (1969). ⁴ Э. В. Алексеев, А. Б. Гагарина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2474.