

УДК 541.15+547.538

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Н. КОМАРОВ, Н. М. БАРАНОВА

ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЛКЕНИЛБЕНЗОЛОВ, ИНИЦИИРОВАННОМ γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 VI 1971)

Высокая проникающая способность, образование в качестве первичных частиц ионов, возбужденных молекул, атомов и свободных радикалов, независимость их выходов от температуры открывают широкие возможности для использования ионизирующей радиации в качестве инициатора цепных реакций жидкофазного окисления молекулярным кислородом и позволяют использовать радиационное иницирование как метод исследования механизма этих процессов. Можно привести немало

примеров радиационного иницирования окисления различных углеводородов (¹⁻⁵), их кислород- (^{6, 7}), азот- (⁸) и галоидпроизводных (⁹), но в случае алкенилбензолов оно, по существу, не использовалось (^{10, 11}). Между тем работы в этом направлении представляют

не только значительный теоретический интерес, но и имеют большое прикладное значение, так как в благоприятном случае открывают перспективу получения ряда ароматических альдегидов, широко используемых в пищевой и парфюмерной промышленности (ванилина, гелиотропина и т. п.), путем прямого окисления кислородом воздуха соответствующих алкенилбензолов (¹²).

В настоящей работе на примере изо-эвгенола, изо-сафирола и стерола исследовалось жидкофазное окисление алкенилбензолов в отсутствие растворителя и в растворе уксусной кислоты при 23°, иницированное γ -излучением (мощность дозы $5,9 \cdot 10^{15}$ эв/мл·сек). Окисление проводилось в стеклянном реакторе барботажного типа, в который помещалось 30 мл алкенилбензола или его раствора в ледяной уксусной кислоте (1:5 по объему) и через который барботировался кислород со скоростью 7,2 л/час. Анализ продуктов окисления проводился при помощи газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.), а также химическими методами, включающими выделение и идентификацию образовавшихся продуктов.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления гелиотропина и расходования изо-сафирола в ходе окисления последнего в отсутствие растворителя и в растворе уксусной кислоты, а на рис. 2 представлена хроматограмма реакционной смеси через 24 час после начала окисления в растворе. Из этих данных видно, что при окислении в растворе практически весь изо-сафирола при конверсии его до ~50% превращается в гелиотропин и ацетальдегид. В незначительных количествах обнаружена окись изо-сафирола, а также трех веществ, идентифицировать которые пока не удалось (пики 7, 8 и 9). В отсутствие растворителя окисление изо-сафирола протекает довольно медленно, причем преобладающую долю в продуктах

Таблица 1

Анализируемый раствор	Содержание продуктов окисления в расчете на бензальдегид	
	мол·10 ²	%
Исходный оксидат	3,12	100
Конденсат	0,26	8,25
Метанольный экстракт	0,09	2,86
Раствор полиперекиси	2,80	88,89

составляет полимерная перекись. Использование в качестве растворителя уксусной кислоты не только ускоряет процесс, но и практически полностью направляет его в сторону образования гелиотропина и ацетальдегида, образующихся с одинаковыми скоростями. Как видно из рис. 1, при переходе к раствору скорость окисления, несмотря на значительное разбавление, возрастает примерно в 17 раз.

Таким образом, несмотря на невысокую температуру проведения реакции и наличие в молекуле изо-сафрولا весьма реакционноспособной ал-

лильной группы, окисление его в растворе уксусной кислоты происходит минуя обычную при жидкофазном окислении стадию образования перекисей⁽¹³⁾, сразу приводя к

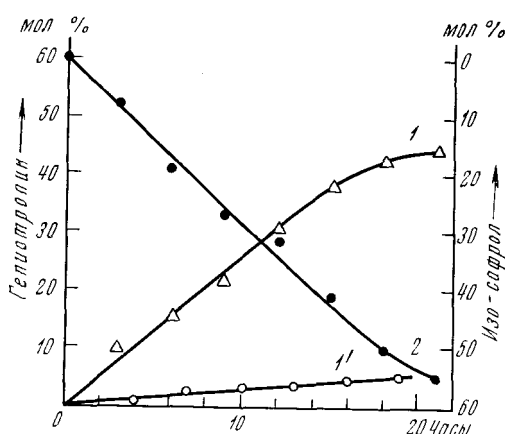


Рис. 1

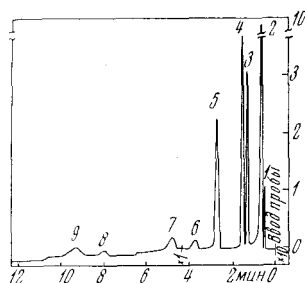


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления гелиотропина (1) и расходования изо-сафрولا (2) при окислении его в отсутствие растворителя (1') и в растворе уксусной кислоты (1, 2)

Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси через 21 час после начала окисления изо-сафрولا в растворе уксусной кислоты: 1 — ацетальдегид, 2 — уксусная кислота, 3 — цис-изо-сафрол, 4 — транс-изо-сафрол, 5 — гелиотропин, 6 — окись изо-сафрولا, 7, 8, 9 — неидентифицированы

гелиотропину и ацетальдегиду. В отсутствие инициатора и при инициировании обычными радикальными инициаторами (перекисями бензоила и трет.-бутила, диазодиизобутиронитрилом, ацетатом кобальта) окисления его в этих условиях не наблюдается.

Окисление других алкенилбензолов в растворе уксусной кислоты протекает аналогично (рис. 3), причем скорость процесса существенно зависит, по-видимому, как от характера заместителей в бензольном ядре, так и от характера боковой цепи, хотя окислению во всех случаях подвергается только боковая цепь. Так, скорость окисления изо-сафрولا, боковая цепь которого аналогична боковой цепи изо-эвгенола, а в 3,4-положении вместо 3-метокси-4-окси находится метилendioкси-группа, несколько выше, чем изо-эвгенола (см. рис. 1 и 3), в то время как стирол, боковая цепь которого представляет группу $\text{CH}_2=\text{CH}$, окисляется значительно медленнее.

Что касается их окисления в отсутствие растворителя, то, как видно из рис. 3, в случае изо-эвгенола оно быстро останавливается. Основным продуктом окисления его в этих условиях является полимерная перекись. По мере накопления ее резко возрастает вязкость реакционной смеси и значительно ухудшается диспергирование в ней барботируемого кислорода, что и приводит, по-видимому, к остановке процесса. Выделить эту перекись из окисленного изо-эвгенола описанными методами пока не удалось^(14, 15). Однако изучение полимерных перекисей стирола и изо-сафрولا, выделенных из оксида в чистом состоянии, показывает, что при хроматографировании выше 100° они количественно разлагаются до бензальдегида и

НСНО, и гелиотропина и ацетальдегида соответственно. Поэтому весь ванилин или, по крайней мере, его большая часть, который обнаруживается при окислении изо-эвгенола в отсутствие растворителя с помощью г.ж.х. (рис. 3, кривая 2'), в действительности является продуктом разложения его полимерной перекиси и возникает в процессе хроматографирования последней*.

По окончании окисления основная часть не вошедшего в реакцию стирола путем переоконденсации при температуре $\leq 50^\circ$ и давлении 5 мм отделялась от образовавшихся продуктов, а из остатка метанолом высаживалась полимерная перекись стирола^(14, 15), которая после удаления спирта растворялась в бензале. Поскольку жидкие продукты окисления могут содержаться только либо в конденсате или метанольном экстракте^(14, 15), такая обработка дает возможность оценить выход бензальдегида, образующегося непосредственно в процессе окисления. Результаты одного из опытов приведены в табл. 1, которая показывает, что, в соответствии с^(10, 11), при радиационном иницировании окисления стирола в отсутствие растворителя основная часть его превращается в полимерную перекись, а конверсия в бензальдегид не превышает 8—11%.

Как мы видим, окисление алкенилбензолов, иницированное γ -излучением, в отсутствие растворителя по существу ничем не отличается от их обычного окисления⁽¹⁴⁻¹⁶⁾, в то время как в растворе уксусной кислоты меняется не только скорость, но и направление процесса в целом. В расчете на энергию, поглощаемую всей системой, радиационно-химический выход при окислении стирола в растворе составляет 60, а в случае изо-эвгенола возрастает до 95 молекул на 100 эв поглощенной энергии. Таким образом, во всех случаях имеет место цепной, по-видимому, неразветвленный процесс.

Реакция продолжения цепей, определяющая скорость такого процесса, при свободнорадикальном окислении алкенилбензолов может осуществляться различными путями: путем присоединения радикалов RO_2 по двойной связи, путем абстракции этими радикалами атомов H боковой цепи и, наконец, путем разрыва двойной связи. Последний процесс требует значительной энергии активации и при окислении ниже 200° маловероятен⁽¹³⁾. Следовательно, если окисление алкенилбензолов в растворе уксусной кислоты представляет собой свободнорадикальный процесс, то он осуществляется наименее энергетически выгодным путем, что вряд ли возможно. Более разумно предположить, что присутствие растворителя дает возможность использовать в качестве начальных активных центров другие первичные частицы, которые наряду со свободными радикалами гене-

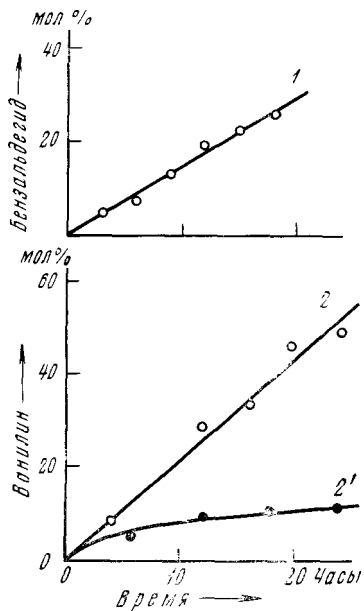


Рис. 3. Кинетические кривые накопления бензальдегида (1) и ванилина (2) при окислении стирола и изо-эвгенола в отсутствие растворителя (1, 2) и в растворе уксусной кислоты (1', 2)

* В этой связи нам представляется, что ароматические альдегиды, образование которых констатируется в⁽¹²⁾ при окислении ряда алкенилбензолов под действием ионизирующей радиации, на самом деле являются продуктами разложения полиперекисей, образующихся при окислении, и возникают в процессе хроматографирования последних, так как в⁽¹²⁾ продукты из реакционной смеси не выделялись и их наличие установлено только с помощью г.ж.х.

пируются излучением (ионы, возбужденные молекулы), так что окисление может осуществляться по цепному нерадикальному механизму, энергетические соотношения в котором могут быть совершенно иными.

Авторы выражают благодарность А. Д. Якушевой и В. Д. Атарику за помощь при выполнении работы.

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

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, ДАН, **111**, 1286 (1956). ² М. А. Проскурнин, Ю. Л. Хмельницкий и др., ДАН, **112**, 886 (1957). ³ Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг и др., ДАН, **119**, 1183 (1958). ⁴ Н. А. Бах, Тун Тянь-чжень, ДАН, **129**, 694 (1959). ⁵ R. Montarnal, M. Brun, Large Radiat. Sources in Industry, IAEA, Vienna, **2**, 1960, p. 29. ⁶ П. Н. Комаров, Е. В. Барелко, М. А. Проскурнин, Нефтехимия, **3**, 609 (1963). ⁷ П. Н. Комаров, Нефтехимия, **5**, 863 (1965). ⁸ А. П. Подсобляев, Н. А. Бах, ЖФХ, **38**, 1318 (1964). ⁹ В. А. Полуэктов, Ю. Я. Мехрюшев, ДАН, **189**, 1268 (1969). ¹⁰ В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Покриян, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1100. ¹¹ D. E. van Sickle, J. K. Costleman et al., Nucl. Sci. Abs., **24**, 7447 (1970). ¹² S. Kinoshita, T. Sunada, Pat. Japan 22463, 1965; Chem. Abstr., **64**, 3618 (1966). ¹³ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Деписов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ¹⁴ F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2465 (1958). ¹⁵ A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1017 (1956). ¹⁶ F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2500 (1958).