

УДК 541.12.035+541.127.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОКСИЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Характерной чертой радикально-цепного окисления органических веществ является образование перекисных, карбонильных и других промежуточных соединений (P_i) (¹). Для протекания процесса весьма существенно, что многие из них принимают участие в вырожденном разветвлении цепей и суммарная скорость инициирования активных центров (w_i) изменяется по мере накопления промежуточных продуктов:

$$w_i = w_0 + \sum k_{di} P_i,$$

где w_0 — скорость зарождения цепей, k_{di} — константа (для процессов распада) или кинетический коэффициент, характеризующий активность радикалов в реакциях с участием P_i .

При анализе кинетики окисления полиненасыщенного углеводорода β -каротина (К) было высказано предположение, что в данном процессе осуществляется последовательное превращение

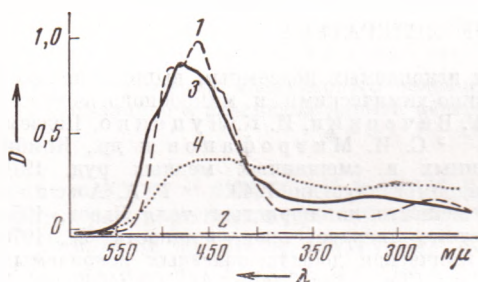
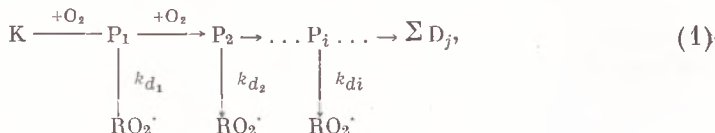


Рис. 1. Спектры поглощения растворенных в хлороформе β -каротина (1); йода (2); смеси β -каротина с йодом через 5 мин. (3) и через сутки контакта (4)

(эстафета) промежуточных кислородсодержащих соединений, активных в реакциях образования свободных радикалов (²).



где ΣD_j — конечные продукты окисления полиена. При эстафетном разветвлении цепей скорость инициирования увеличивается на всем протяжении реакции, вплоть до полного израсходования углеводорода (³).

Многочисленными исследованиями доказана определяющая роль гидроперекисей (ROOH) и перекисей (ROOR') в разветвлении кинетических цепей при окислении различных органических веществ (¹). В связи с этим представляется необходимым проанализировать образование перекисных продуктов в окислении β -каротина и их роль в развитии реакции.

Исследовалось темновое окисление молекулярным кислородом полностью транс- β -каротина, растворенного в m -ксилоле, при 50°C . Методика проведения опытов, определения концентрации β -каротина и поглощения кислорода описаны ранее (²). Накопление эпокси-групп в продуктах окисления β -каротина анализировалось с использованием метода гидрохлорирования окисного цикла (⁴).

Особое внимание было уделено анализу перекисных соединений. Ранее отмечались экспериментальные трудности определения перекисного кисло-

рода иодометрическим методом в продуктах окисления дегидрохлорированного поливинилхлорида, обусловленные взаимодействием иода с ненасыщенными связями ⁽⁵⁾.

О характере этого взаимодействия можно судить на основании данных, представленных на рис. 1. При добавлении иода спектр β -каротина изменяется. Максимум поглощения смещается в область больших длин волн (рис. 1, 3), что характерно для образования донорно-акцепторных комплексов ⁽⁶⁾.

Об обратимом взаимодействии иода с сопряженными $C=C$ -связями свидетельствует тот факт, что иод, добавленный к β -каротипу, в начальные

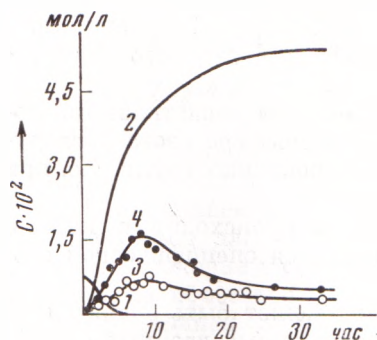


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые расходования β -каротина (1); поглощения кислорода (2), накопления эпоксигрупп (3), перекисных групп (4), $t=50^\circ C$

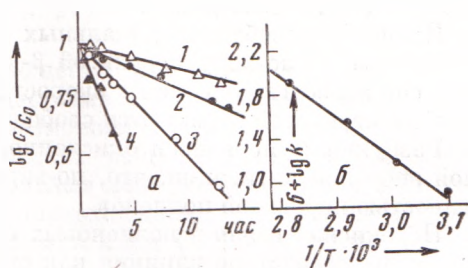


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика распада перекисных групп в окисленном β -каротине *a* — анаморфозы кинетических кривых распада перекисных соединений в координатах $\lg C/C_0-t$ при различных температурах: 1 — 50° , 2 — 60° , 3 — 70° , 4 — 85° ; C — концентрация перекисей; начальная концентрация $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л; *b* — температурная зависимость эффективной константы распада

моменты времени их контакта может быть полностью оттитрован тиосульфатом натрия. Со временем происходит необратимое связывание иода. Через сутки иод тиосульфатом натрия уже не титруется и, как видно из рис. 1, 4, поглощение в видимой области заметно уменьшается, а в у.ф. части спектра усиливается, т. е. иод присоединяется к двойным связям и система сопряжения укорачивается.

Поскольку необратимое присоединение иода к двойным связям происходит относительно медленно, представлялось целесообразным определять перекиси в окисленном полиене путем обратного титрования тиосульфата натрия. Последний мгновенно восстанавливает свободный иод, и тем самым предотвращается возможность его присоединения к полиену.

Следует отметить, что в кислой среде тиосульфат натрия может восстанавливать перекиси и без иодистого калия в том же стехиометрическом соотношении. Однако реакция протекает количественно не для всех типов перекисей. Так, гидроперекись кумила и перекись бензоила восстанавливаются полностью, а в окисленном *n*-декане и β -каротине имеются перекиси, не взаимодействующие с тиосульфатом натрия непосредственно. Поэтому в пробу окисленного β -каротина вводили тиосульфат натрия, хлороформ с уксусной кислотой (1:1), твердую уголекислоту и спиртовой раствор иодистого калия. Избыток тиосульфата оттитровывался иодом в присутствии крахмала через 6—8 час.

Из рис. 2 видно, что эпоксиды и перекиси образуются в параллельных реакциях и являются промежуточными продуктами. Накопление перекисных и эпоксигрупп в продуктах окисления продолжается и после того, как весь исходный полиен израсходовался. Это подтверждает высказанные ранее соображения о многостадийности окислительных превращений полие-

на (1), в результате которых образуются сложные полифункциональные соединения.

Был исследован также термический распад перекисей β -каротина как возможный путь образования свободных радикалов. Распад перекисей осуществлялся в запаянных вакуумированных ампулах в среде окисленного β -каротина при температурах 50–85° С. Из рис. 3а видно, что кинетические кривые расходования перекисных групп спрямляются в полулогарифмических координатах, т.е. разложение перекисей происходит по кинетическому закону реакции первого порядка $P = P_0 e^{-k_d t}$, где $P = \sum P_i$ — суммарная концентрация перекисных соединений, k_d — эффективная константа скорости распада.

На рис. 3б представлена температурная зависимость эффективной константы скорости этого процесса, из которой следует, что $k_d = 3,5 \cdot 10^6 \exp(-17300/RT) \text{ сек}^{-1}$.

Ингибитор свободнорадикальных реакций *N*-фенил- β -нафтиламин, добавленный к раствору перекисей β -каротина, в атмосфере азота расходуетея со скоростью, близкой к скорости распада перекисных групп, т.е. при распаде перекисей образуются свободные радикалы.

Разрушение перекисей окисленного β -каротина происходит с небольшой энергией активации, что, по-видимому, является специфической особенностью перекисей полиенов.

Перекисная связь в полиеновых соединениях может быть значительно ослаблена вследствие влияния как системы сопряженных двойных связей, так и других кислородсодержащих функциональных групп. Подобное воздействие карбонильной группы наблюдается в α -кетогидроперекисях. Например, энергии активации термического разложения перекисей циклогексаноны и циклододеканоны составляют соответственно 20,4⁽⁷⁾ и 18,7 ккал/моль⁽⁸⁾, в то время, как для перекисей циклогексана⁽⁹⁾ и циклододекана⁽¹⁰⁾ они существенно выше и равны соответственно 34 и 26 ккал/моль.

Таким образом, в процессе окисления углеводов с сопряженными $C=C$ -связями в параллельных реакциях образуются перекиси и окиси, составляющие часть продуктов превращения полиена. Одной из причин неустойчивости полиенов в атмосфере кислорода является образование перекисных продуктов, которые быстро распадаются при невысоких температурах и могут служить эффективными инициаторами активных центров цепей окисления.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ² А. Б. Гагарина, О. Т. Касаикина, Н. М. Эмануэль, ДАН, 195, № 2, 387 (1970). ³ А. Б. Гагарина, О. Т. Касаикина, Н. М. Эмануэль, ДАН, 212, № 2 (1973). ⁴ D. Swern, F. W. Findley, Anal. Chem., 19, 414 (1947). ⁵ А. А. Берлин, Р. М. Асеева, в сборн. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, М., 1969. ⁶ J. H. Lupinski, J. Phys. Chem., 67, 12, 2725 (1963). ⁷ Е. Т. Денисов, Л. И. Денисова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1731. ⁸ Г. Е. Баева, И. Б. Бланштейн и др., Журн. орг. хим., 7, 3, 497 (1971). ⁹ J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 77, 246 (1955). ¹⁰ И. В. Березин, В. Г. Быковченко, Нефтехимия, 3, 376 (1963).