

В. Л. РУБАЙЛО, А. Б. ГАГАРИНА

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСЕНИЛА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 VII 1974)

Перекисные соединения являются промежуточными продуктами цепного окисления углеводородов в жидкой фазе. Дальнейшие превращения перекисей в значительной степени опережают многие важные характеристики процесса окисления, такие как скорость реакции, кинетический закон расходования углеводорода, химический состав оксидата и т. п. (1). Детально исследована роль перекисей в ускорении цепных реакций вследствие образования свободных радикалов при распаде —О—О—связей: $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$; $ROOH + RH \rightarrow RO + H_2O + R^{\cdot}$.

Значительно меньше известно о химическом направлении и кинетических характеристиках превращения перекисей с участием свободных радикалов (цепной распад), а также о роли перекисей в развитии реакции на глубоких стадиях. В предыдущей работе (2) при анализе кинетики автоокисления циклогексена (ЦГ) при 100° до большой глубины превращения (~60%) было установлено, что доля перекисных соединений от количества израсходованного углеводорода $\Delta[ROOH]/\Delta[RH]$, в начале реакции равная 0,5, возрастает в ходе процесса. Высказано предположение, что рост этого отношения обусловлен дополнительным образованием перекисей при последующем окислении продуктов превращения циклогексена и, в частности, α -гидроперекисей.

Целью настоящей работы было исследование превращения α -гидроперекиси циклогексенила при взаимодействии со свободными радикалами в атмосфере кислорода и определение кинетических характеристик этого процесса.

α -Гидроперекись циклогексенила (α -ГП) получена путем автоокисления ЦГ при низкой температуре (50°) до небольшой глубины превращения (~1%), т. е. в условиях, когда это соединение является единственным продуктом реакции. Гидроперекись выделяли в виде ее натриевой соли и регенерировали действием CO_2 . Чистота α -ГП 97%, плотность 1,05 г/мл.

Окисление α -ГП осуществлялось при 35–55° в растворителе хлорбензоле при разбавлениях 8,5–35 (об.) с добавками азобисизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора свободных радикалов (3).

Из кинетических кривых, представленных на рис. 1а, видно, что α -ГП в этих условиях расходуетея с достаточно большой скоростью. При этом расходование α -ГП сопровождается увеличением количества перекисных групп в оксидате (кривые 1 и 2) и поглощением кислорода (кривые 1–4, рис. 2). Суммарная концентрация перекисей определялась иодометрическим титрованием, концентрация α -ГП — методом г.ж.х. (стеклянная колонка, насадка — газ — хром — Z, пропитка — β -cianoethylmethylsilicone oil ХЕ-60, газ-носитель — аргон).

Поглощение кислорода измерялось на манометрической установке при $P_{O_2} = 1$ атм. При анализе продуктов реакция проводилась в сосуде с барботажом кислорода.

С небольшой скоростью поглощение кислорода происходит также в отсутствие инициатора свободных радикалов (кривая 0, рис. 2).

Длина цепи инициированной реакции $\nu = W/w_i$ равна 10–50 звеньям в зависимости от начальной концентрации α -ГП, где W — скорость реакции, w_i — скорость инициирования цепей.

В инертной атмосфере (азот о.ч.) расходование α -ГП не наблюдается даже при добавках АИБН. Следовательно, термический распад, а также разложение с участием свободных радикалов не является сколько-нибудь существенным направлением превращения α -ГП в условиях опытов. На рис. 3 сопоставлено поглощение кислорода (кривая 1) и накопление перекисей (кривая 2) при окислении α -ГП.

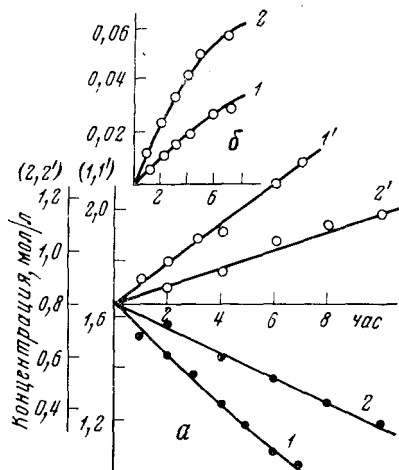


Рис. 1

Рис. 1. *a* — кинетические кривые расходования α -ГП (1, 2) и накопления суммы перекисей (1', 2') в процессе окисления при начальных концентрациях α -ГП в хлорбензоле (в мол/л): 1, 1' — 1,64, 2, 2' — 0,8, $w_i = 2,8 \cdot 10^{-7}$ мол/л-сек., $t = 55^\circ$; *b* — кривые накопления циклогексенона (1) и циклогексенола (2) при окислении α -ГП в концентрации 1,64 мол/л, $w_i = 2,8 \cdot 10^{-7}$ мол/л-сек.

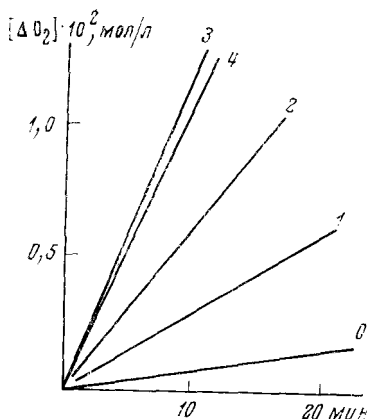


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе инициированного окисления α -ГП (1–3) и циклогексена (4) и окисления α -ГП без инициатора (0) при начальных концентрациях окисляющихся соединений (мол/л): 1, 02 (0, 3), 0,5 (2), 0,25 (1), 5,0 (4), $w_i = 4,4 \cdot 10^{-7}$ мол/л-сек., $t = 55^\circ$

Из кинетических зависимостей, представленных на рис. 1–3, следует, что скорости расходования α -ГП ($W_{гп}$), накопления перекисей ($W_{о-о}$) и поглощения кислорода ($W_{о_2}$) изменяются пропорционально начальной концентрации α -ГП и между ними имеют место соотношения: $W_{о-о}/W_{гп} = 0,8$; $W_{о-о}/W_{о_2} = 0,8$ и, следовательно, $W_{о_2} = W_{гп}$. На рис. 1б приведены кривые накопления циклогексенона (1) и циклогексенола (2) при окислении α -ГП.

Эти данные характеризуют основные особенности реакции, заключающиеся в том, что окисление α -ГП происходит с сохранением перекисной группы ($-OON$) и основное количество поглощенного кислорода содержится во вновь образующихся перекисях.

Важный вывод о механизме реакции следует из анализа двойных связей методом озонирования (4). Из кривой 3 рис. 3 видно, что $C=C$ -связи практически не расходуются и, следовательно, не принимают непосредственного участия в реакции. Это означает также, что окисление α -ГП представляет собой взаимодействие перекисных радикалов с реакционноспособными $C-H$ -связями.

Представлялось интересным сопоставить окисляемость α -гидроперекиси циклогексенила и циклогексена. На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая (4) поглощения кислорода при инициированном окислении

циклогексена в хлорбензоле. Количественной характеристикой реакционной способности соединения может служить величина кинетического параметра $a = k_2/\sqrt{k_6} = W/C\sqrt{w_i}$, где k_2 и k_6 — соответственно константы скорости продолжения и обрыва цепей, C — концентрация вещества (4). На рис. 4 приведена зависимость $W/\sqrt{w_i}$ от начальной концентрации гидроперекиси, построенная по данным рис. 1—3. Параметр $a_{гп}$, определенный из наклона прямой, равен $a_{гп} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ (л/моль·сек)^{1/2}. Соответствующий параметр для циклогексена равен $5,6 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2} (растворитель — хлорбензол, $t = 55^\circ$).

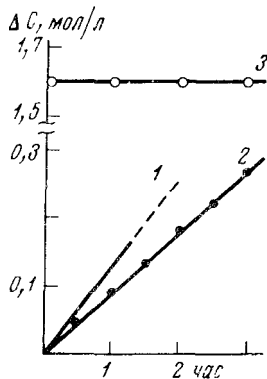


Рис. 3

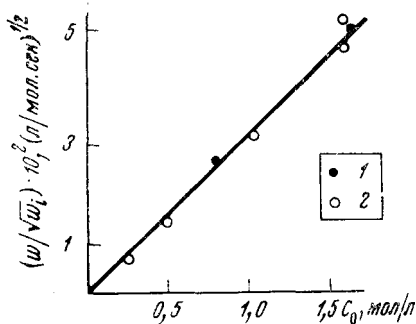


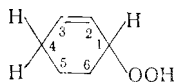
Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода (1), накопления перекисей (2) и изменения концентрации ненасыщенных связей (3) в процессе окисления α -ГП (1,64 мол/л) при $w_i = 5,3 \cdot 10^{-7}$ мол/л·сек., $t = 55^\circ$

Рис. 4. Зависимость величины $W/\sqrt{w_i}$ от начальной концентрации α -ГП. Скорость реакции определена по расходу α -ГП (1) и по поглощению кислорода (2)

Таким образом, реакционная способность α -ГП в 5 раз выше, чем циклогексена. Была определена температурная зависимость параметра $a_{гп}$ в интервале $35-55^\circ$. Величина $E_2 - \frac{1}{2}E_6$ для α -ГП равна 4,8 вместо 7,2 ккал/моль для циклогексена (5). Уменьшение температурного коэффициента указывает на то, что в молекуле гидроперекиси имеются менее прочные связи, чем в циклогексене, и увеличение параметра a , по-видимому, обусловлено соответствующим изменением константы скорости продолжения цепей.

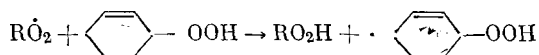
В молекуле α -гидроперекиси циклогексенила, структурная формула которой приведена ниже, имеется $(\alpha-C-H)_1$ -связь при атоме углерода, имеющем гидроперекисную группу и две эквивалентных $(\alpha-C-H)_4$ -связи в положении 4 циклогексенового кольца:



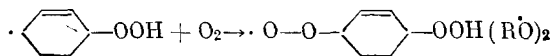
Влияние перекисной группы $-OOH$ может проявляться в повышении реакционной способности $(\alpha-C-H)_4$ -связей и в активации $(\alpha-C-H)_1$ -связи аналогично влиянию оксигруппы в спиртах на активность соответствующего атома водорода. Однако взаимодействие радикала RO_2 с $(\alpha-CH_1)$ связью приводит к деструкции молекулы гидроперекиси по реакции:



Поскольку основное количество поглощенного кислорода содержится во вновь образующихся перекисных группах, можно предполагать, что основным направлением процесса являются следующие реакции:



Присоединение кислорода к аллильному радикалу приводит к образованию перекисного радикала, ведущего цепь окисления:



Этот радикал при отрыве атома водорода в реакции продолжения цепи дает дигидроперекись следующего строения: $HOO-\text{Cyclohexene}-OOH$. Помимо радикалов $\dot{R}O_2$, в системе могут присутствовать в значительном количестве циклогексенилпероксирадикалы, образующиеся в результате обменной реакции атома водорода между радикалом $\dot{R}O_2$ и атомом водорода гидроперекисной группы ($-\text{OOH}$). Циклогексенилпероксирадикалы, принимая участие в реакции продолжения цепи, регенерируют исходную гидроперекись. Другой возможностью их исчезновения в системе является участие в акте рекомбинации с образованием спирта и кетона согласно общепринятому механизму (6). Из данных по сохранению числа двойных связей в системе следует, что присоединение свободных радикалов к ненасыщенным связям в условиях опыта не имеет места. Накопление спиртов в системе может происходить также по реакции, предложенной Дином и Скирроу (7). Однако имеющиеся данные не позволяют оценить вклад каждого из этих направлений в накопление указанных продуктов.

При оценке изменения реакционной способности $(\alpha-C-H)_1$ -связи по сравнению с $C-H$ -связями циклогексена следует учитывать различие физических свойств этих соединений. Молекулы α -ГП полярны, ассоциированы за счет водородных связей, что должно влиять на активность перекисных радикалов, образующихся при ее окислении.

Имеются следующие данные для обсуждения роли специфической сольватации при окислении α -ГП. Как следует из рис. 4, величина параметра $a_{\text{гп}}$ не зависит от начальной концентрации гидроперекиси. Добавление уксусной кислоты к растворам α -ГП в хлорбензоле не меняет скорости поглощения кислорода. Таким образом, изменение состава среды не влияет на скорость реакции. Эти факты могут свидетельствовать о том, что в перекисном радикале $\dot{R}O_2$, ведущем цепи окисления α -ГП, существует, скорее всего, внутримолекулярная водородная связь.

Активность такого радикала должна быть меньше, чем циклогексилперокси-радикала (8). Тем не менее, α -гидроперекись циклогексена является более реакционноспособным соединением, чем циклогексен, по-видимому, вследствие снижения прочности $(\alpha-C-H)_1$ -связи под влиянием гидроперекисной группы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, 1965, стр. 149, 155. ² В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, т. 15, № 4, 891 (1974). ³ З. И. Кулицики, Л. Я. Терман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 253. ⁴ Е. М. Бражников, Д. М. Лисицын и др., Авт. свид. 257125, 1968; Бюлл. изобр., № 35 (1969). ⁵ L. Bateman, G. Gee, Trans. Farad. Soc., v. 47, 155 (1951). ⁶ T. Mill, R. S. Stringham, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 1062 (1968). ⁷ M. H. Dean, G. Skirrow, Trans. Farad. Soc., v. 54, 849 (1958). ⁸ Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1973, стр. 164.