

УДК 547

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. РУБАЙЛО, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ $\alpha$ -ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСЕНИЛА

Изучение химических превращений промежуточных соединений в реакциях жидкофазного окисления позволяет объяснить многие особенности кинетики и механизма реакции при больших глубинах превращения углеводорода. Особый интерес представляют гидроперекиси в связи с их ролью инициаторов активных центров цепей окисления. Ранее было установлено, что  $\alpha$ -гидроперекись циклогексенила, являющаяся одним из первичных продуктов окисления циклогексена, подвергается дальнейшему окислению с образованием новых перекисных продуктов (<sup>1-3</sup>).

Целью настоящей работы является изучение механизма окисления, а также получение количественной характеристики иницирующей активности  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексенила (ГПЦГ) и продуктов ее окисления.

Окисление ГПЦГ, полученной по методу (<sup>1</sup>), проводилось в реакторе барботажного типа, скорость подачи кислорода 2 л/час, растворитель — хлорбензол. Концентрации гидроперекиси циклогексенила (ROOH), циклогексенола и циклогексенона определялись методом г.ж.х. (<sup>1</sup>), суммарное количество перекисных групп — иодометрическим титрованием, поглощение кислорода (при  $P_{O_2}=1$  атм.) измерялось на газометрической установке (<sup>4</sup>).

На рис. 1а приведены кинетические кривые расходования ГПЦГ (кривая 1), накопления суммарного количества перекисных групп (кривая 3) и текущие концентрации двойных связей (кривая 2) в процессе автоокисления ГПЦГ при 60°. Видно, что реакция сопровождается образованием новых перекисных групп. Отношение  $\beta = \Sigma[-O-O-] - [ROOH] / ([ROOH]_0 - [ROOH])$  позволяет оценить число этих групп, приходящихся в среднем на одну молекулу образующегося продукта. Величина  $\beta$  постоянна в ходе реакции и равна 1,8. Согласно ранее полученным данным, весь поглощенный кислород при окислении ГПЦГ содержится во вновь образующихся перекисных группах  $\Delta[O_2] = \Sigma[-O-O-] - [ROOH]_0$  и  $W_{O_2}/W_{ГП} = 0,8$ , где  $W_{O_2}$  и  $W_{ГП}$  — скорости поглощения кислорода и расходования ГПЦГ. Эти данные позволяют считать, что основное направление расходования ГПЦГ (~80%) связано с образованием новых перекисных связей при сохранении исходной группы ООН; направление реакции, в котором исходная гидроперекисная группа расходуется, составляет ~20%.

Для идентификации вновь образующейся перекисной связи проведены спектральные измерения в и.-к. области. На рис. 1б представлено изменение оптического поглощения проб оксидата по ходу реакции в максимуме полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями протона группы ООН при  $\lambda_{\max} = 3530$  см<sup>-1</sup>. И.-к. спектры снимались в разбавленных растворах ( $1:5 \cdot 10^3$ , растворитель CCl<sub>4</sub>), т. е. в условиях, когда ГПЦГ находится в мономерной форме, а димеры, образующиеся за счет образования водородных связей ( $\lambda_{\max} = 3400$  см<sup>-1</sup>), практически отсутствуют. Расчет текущих концентраций гидроперекисных групп проводился в соответствии с законом Ламберта — Бэра относительно концентрации групп ООН в нулевой пробе. Концентрации гидроперекисных групп, определенные по и.-к. спектрам (рис. 1а, 4) и методом иодометрического титрования (рис. 1а, 3) совпадают. Таким образом, в оксидате ГПЦГ имеются только гидроперекисные группы ООН.

Ненасыщенные связи  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексенила в процессе

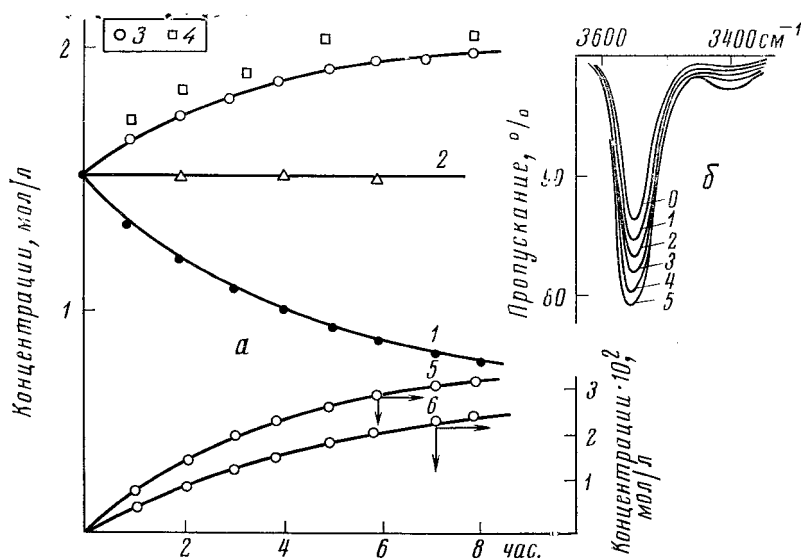
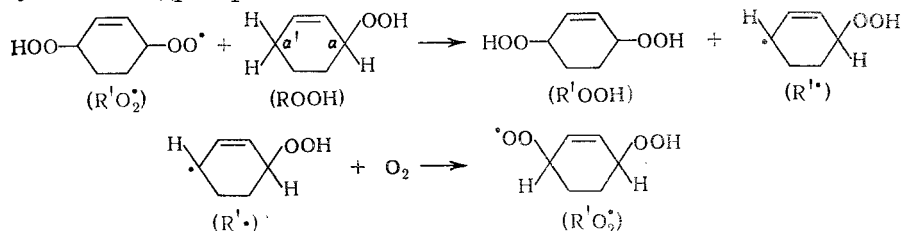


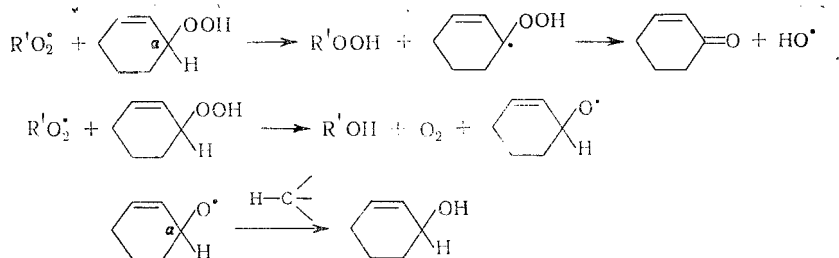
Рис. 1. *a* – кинетические кривые изменения концентрации ГПЦГ (1) и двойных связей (2), накопление суммы перекисных продуктов (3), концентрация гидроперекисных групп (4) в ходе автоокисления при 60°, 5 – накопление циклогексенола, 6 – накопление циклогексенона; *б* – изменение оптического поглощения проб оксидата в различные моменты по ходу реакции: 0 – исходная реакционная смесь, 1 – 1 час, 2 – 2, 3 – 3,5, 4 – 5, 5 – 8 час. Во всех случаях разбавление  $5 \cdot 10^2$  раз, растворитель –  $\text{CCl}_4$ ,  $l=2$  см

автоокисления (рис. 1*a*, 2), а также при инициированном окислении (<sup>1</sup>) не расходуются. Экспериментальные факты образования новых гидроперекисных групп и стабильности двойных связей подтверждают предложенный ранее механизм окисления ГПЦГ (<sup>1</sup>), согласно которому новые гидроперекисные группы образуются за счет окисления имеющихся в молекуле моногидроперекиси активных  $\alpha'$ -C—H-связей:



Таким образом, продуктом окисления ГПЦГ должна быть дигидроперекись, в которой группы OOH расположены симметрично по отношению C=C-связи.

В процессе окисления образуются небольшие количества циклогексенола и циклогексенона (рис. 1*a*, 5, 6). Наиболее вероятными путями их образования являются реакции с участием исходной OOH-группы в молекуле ГПЦГ:



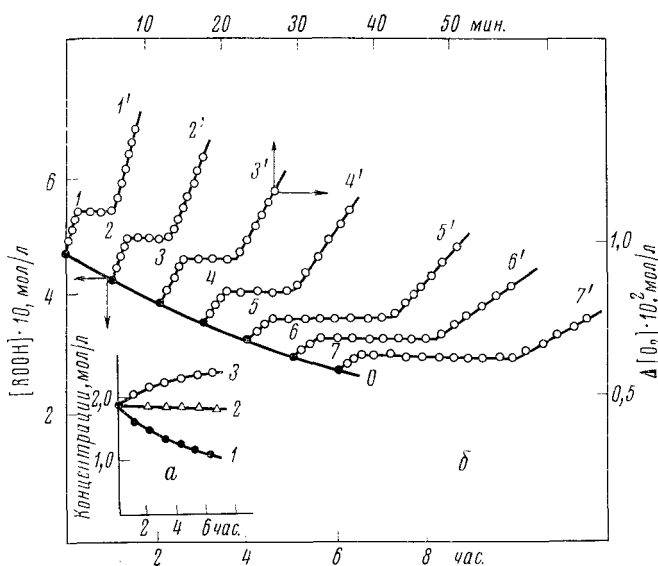


Рис. 2. *a* — кинетические кривые расходования гидроперекиси (1), двойных связей (2) и накопление перекисных продуктов (3) при 70°; *б* — кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления ГПЦГ в отсутствие (1–7) и в присутствии ингибитора: 1', 2' —  $[\text{InH}]_0 = 8,4 \cdot 10^{-5}$  мол/л, 3'–5' —  $[\text{InH}]_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$  мол/л, 6', 7' —  $[\text{InH}]_0 = 2,1 \cdot 10^{-5}$  мол/л. Кривая (0) — исходные концентрации ГПЦГ для каждой серии опытов

Одна из задач настоящей работы состояла в исследовании активности ГПЦГ и образующейся дигидроперекиси в образовании свободных радикалов. С этой целью проведена следующая серия опытов. Гидроперекись циклогексенила окислена в растворителе хлорбензоле при 70°. Кинетические кривые расходования ГПЦГ, изменения концентрации  $\text{C}=\text{C}$ -связей и накопления гидроперекисных групп приведены на рис. 2*a*. В ходе реакции отбирались пробы оксидата, разбавлялись хлорбензолом (1:4) и переносились в реакционный сосуд газометрической установки. На рис. 2*б* представлены кинетические кривые поглощения кислорода оксидатом, которые позволяют определить скорость окисления ГПЦГ ( $W_{\text{O}_2}$ ). Исходные концентрации ГПЦГ в каждой пробе представлены кинетической кривой 0 (рис. 2*б*). По истечении нескольких минут реакции в сосуд добавлялся ингибитор и измерялся период торможения. В качестве ингибитора использован симметричный димер 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоплэтан ( $\Phi_{\text{N}}-\Phi_{\text{N}}$ ). Из рис. 2*б* видно, что выход реакции из периода индукции очень резкий, скорость поглощения кислорода после окончания периода торможения не изменяется. Это характеризует  $\Phi_{\text{N}}-\Phi_{\text{N}}$  как сильный ингибитор процесса окисления ГПЦГ, как это имело место в случае этилбензола, кумола и циклогексена (<sup>5, 6</sup>). Скорость иницирования цепей рассчитывалась по формуле  $w_i = f[\text{InH}]_0/\tau$ , где  $[\text{InH}]_0$  — начальная концентрация ингибитора,  $\tau$  — период индукции,  $f=2$  для ингибитора  $\Phi_{\text{N}}-\Phi_{\text{N}}$  (<sup>5, 6</sup>).

Из приведенных в табл. 1 значений  $w_i$  следует, что скорость иницирования цепей уменьшается, в то время как суммарная концентрация гидроперекисных групп в оксидате возрастает. Вместе с тем наблюдается симбатное изменение  $w_i$  и концентрации ГПЦГ. Эти данные свидетельствуют о том, что основным иницирующим соединением является ГПЦГ, а дигидроперекись более устойчива к термическому распаду.

Высокая скорость термического распада группы ООН гидроперекиси циклогексенила связана с наличием  $\text{C}=\text{C}$ -связи в молекуле. Введение второй гидроперекисной группы в молекулу ГПЦГ с образованием сим-

Таблица 1

Величины кинетических параметров в процессе автоокисления  
гидроперекиси циклогексенила

| $[\text{ROOH}]$ ,<br>мол/л | $w_i \cdot 10^7$ ,<br>мол/л·сек | $k_3 \cdot 10^6$ ,<br>л/моль·сек | $k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^2$ ,<br>(л/моль·сек) <sup>1/2</sup> | $[\text{ROOH}]$ ,<br>мол/л | $w_i \cdot 10^7$ ,<br>мол/л·сек | $k_3 \cdot 10^6$ ,<br>л/моль·сек | $k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^2$ ,<br>(л/моль·сек) <sup>1/2</sup> |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0,47                       | 5,3                             | 2,35                             | 4,1                                                          |                            |                                 |                                  |                                                              |
| 0,44                       | 4,5                             | 2,40                             | 4,2                                                          | 0,33                       | 1,6                             | 1,52                             | 3,1                                                          |
| 0,40                       | 3,7                             | 2,33                             | 3,6                                                          | 0,31                       | 0,75                            | 0,765                            | 3,0                                                          |
| 0,37                       | 2,8                             | 2,03                             | 3,2                                                          | 0,30                       | 0,52                            | 0,573                            | 3,0                                                          |

метричной дигидроперекиси приводит, вероятно, к снижению индукционного влияния двойной связи на каждую из ООН-групп и вследствие этого к повышению их термической стабильности.

На начальных стадиях реакции, когда влияние продуктов реакции невелико, полученные значения  $w_i$  характеризуют активность ГПЦГ. Поскольку в исследуемом интервале концентрации гидроперекиси циклогексенила инициирование цепей осуществляется по реакции второго порядка<sup>(2)</sup>, был определен параметр  $k_3 = w_i / (\text{ROOH})^2$ . Константа  $k_3$  является эффективной величиной  $k_3 = K k_3'$ , где  $K$  — константа ассоциации молекул гидроперекиси за счет образования водородных связей,  $k_3'$  — константа скорости распада образуемого комплекса на свободные радикалы. Как следует из табл. 1, величина  $k_3$  постоянна в начале реакции и при конверсиях ГПЦГ более 20% уменьшается, что обусловлено, по-видимому, образованием более устойчивых комплексов ГПЦГ с дигидроперекисью. Специальными опытами показано, что спирты и кетоны, образующиеся в реакции, не влияют на скорость образования свободных радикалов из ГПЦГ.

По значениям величин  $W_{O_2}$  и  $w_i$  определен кинетический параметр  $k_2/\sqrt{k_6} = W_{O_2} / [\text{ROOH}] w_i$ , характеризующий активность пероксирадикалов из ГПЦГ в реакции отрыва водорода  $\alpha$ -С—Н-связи (продолжение цепи) и в реакции обрыва цепи. Параметр  $k_2/\sqrt{k_6}$  изменяется в ходе окисления в пределах  $(4-3) \cdot 10^{-2}$  (л/моль·сек)<sup>1/2</sup>. Для циклогексена этот параметр существенно меньше:  $k_2/\sqrt{k_6} = 8,7 \cdot 10^{-3}$  (л/моль·сек)<sup>1/2</sup>. Вместе с этим в процессе окисления ГПЦГ не наблюдается расходования двойных связей (рис. 1а и 2а), в то время как для циклогексена реакция продолжения цепи, приводящая к исчезновению С=С-связей, составляет примерно 30% от суммарной скорости расходования углеводорода. Эти данные позволяют считать, что гидроперекисная группа, находящаяся в  $\alpha$ -положении к двойной связи, приводит к стабилизации С=С-связи и значительному уменьшению ее активности в реакции с пероксирадикалами. Активность  $\alpha'$ -С—Н-связей при этом увеличивается.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально доказано, что вторичное окисление  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексенила с образованием дигидроперекисей приводит к уменьшению скорости инициирования цепей в суммарном процессе окисления циклогексена; также установлено, что группа —ООН в молекуле  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексенила существенным образом изменяет реакционную способность связей С—Н и С=С по сравнению с этими же связями в циклогексене.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
10 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, ДАН, т. 219, 663 (1974). <sup>2</sup> В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 225, № 3 (1975). <sup>3</sup> В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 225, № 4 (1975). <sup>4</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965. <sup>5</sup> Л. М. Писаренко, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 221, 640 (1975). <sup>6</sup> В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 225, № 5 (1975).