

УДК 547.39+544.424.2

Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель

## ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *транс*-2-ГЕКСЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПО ОТНОШЕНИЮ К КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ

Образование  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот и их эфиров в процессах жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом связано с вовлечением в радикально-цепной процесс насыщенных карбоновых кислот и их эфиров [1-3]. В условиях радикально-цепного процесса возможны дальнейшие превращения этих соединений, в том числе и по радикально-цепному механизму. Хотя сведений о реакционной способности ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров сравнительно мало и относятся они преимущественно к соединениям с изолированными двойными связями, например, к олеиновой кислоте и её эфирам [4], на основании имеющихся теоретических представлений о существенной активации СН-связей в а-положении к двойной связи [4-6] можно предполагать высокую вероятность вовлечения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров в радикально-цепной процесс даже при относительно низком их содержании в реакционной среде.

Цель настоящей работы – оценка реакционной способности *транс*-2-гексеновой кислоты и её метилового эфира по отношению к кумилпероксирадикалу. Предполагается, что полученные данные будут представлять интерес для теории и практики процессов окисления органических соединений молекулярным кислородом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*транс*-2-Гексеновую кислоту получали по реакции конденсации Кневенагеля из бутанового альдегида и пропандиовой кислоты в присутствии пиридина по методике [7]; очищали последовательной перекристаллизацией из воды и смеси (1:1) этанол – вода,  $T_{пп.}=32\text{ }^{\circ}\text{C}$  (известное значение  $32\text{--}33\text{ }^{\circ}\text{C}$  [8]).

Метиловый эфир *транс*-2-гексеновой кислоты получали согласно [7] экстрактивной этиерификацией.  $T_{кпп.}=168\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно (известное значение  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$  [9]).

Изопропилбензол (кумол) технический очищали по методике [10] многократным встраиванием с 10 %-ым олеумом «х.ч.» в серной кислоте до тех пор, пока кислотный слой переставал окрашиваться. Органический слой промывали последовательно дистиллированной водой, 6 %-ым раствором метабисульфита натрия, щелочным раствором перманганата калия (4%-ый раствор в 8%-ом растворе гидроксида калия) и снова водой. Очищенный изопропилбензол сушили над безводным сульфатом магния и перегоняли под вакуум-

мом при температуре  $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$  [11].

Инициатор азодинизобутиронитрил (АИБН) квалификации «ч.» очищали перекристаллизацией из этанола до достижения кинетической степени чистоты. Отфильтрованные кристаллы выдерживали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Окисление молекулярным кислородом проводили на манометрической установке в кинетической области поглощения кислорода при  $348\text{ K}$ . Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*транс*-2-Гексеновую кислоту и её метиловый эфир определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ): метиловый эфир *транс*-2-гексеновой кислоты – на колонке, содержащей 5 % силиконового каучука ХЕ-60 ( $2\times2000$  мм); *транс*-2-гексеновую кислоту (в виде метилового эфира её дубромпроизводного) – на колонке, содержащей 5 % силиконового каучука SP-2100 ( $2\times3000$  мм).

Скорость радикально-цепного окисления определяли по уравнению:

$$V_v = V_{o_2} - 0.5V_i \left( 3 - \frac{k'}{k_t} \right) + \frac{V_i}{2e}, \quad (1)$$

где  $V_{o_2}$  – скорость поглощения кислорода, моль/(л·с);  $V_i$  – скорость инициирования, моль/(л·с);  $k'$  и  $k_t$  – константы скорости реакций рекомбинации пероксирадикалов без обрыва и с обрывом цепи соответственно, л/(моль·с);  $e$  – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя ( $e=0.6$ ). Скорость инициирования вычисляли по формуле:

$$V_i = 2ek_d[\text{АИБН}], \quad (2)$$

где  $k_d$  – константа скорости распада инициатора АИБН, с<sup>-1</sup>.  $k_d$  определяли по известной зависимости [12]:

$$k_d = 0.85 \cdot 10^{15} \exp(-126950/RT). \quad (3)$$

По данным работы [13] при радикально-цепном окислении изопропилбензола отношение констант  $k'/k_t = 2.6 \pm 0.2$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения реакционной способности органических соединений по отношению к «стандартным» *трем*-бутил или кумилпероксирадикалам обычно используют метод Говарда-Ингольда или метод малых добавок [14]. Применение последнего для случая непредельных соединений более

Таблица 1. Данные опытов соокисления кумола с транс-2-гексеновой кислотой

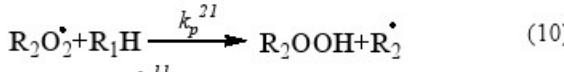
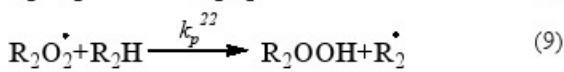
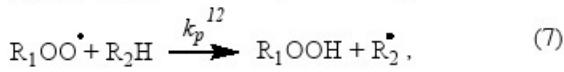
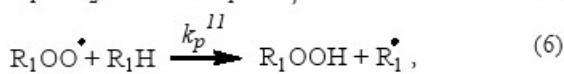
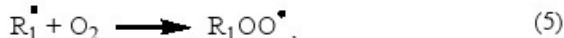
№	Время окисления, мин	[АИБН]×10 <sup>2</sup> , М	[R <sub>2</sub> H]×10 <sup>2</sup> , М	Расход R <sub>2</sub> H, %	V <sub>v</sub> ×10 <sup>5</sup> , моль/л× сек	k <sub>p</sub> <sup>12</sup> , л/моль× сек
1	85	5	4,2	25	5,98	11,26
2	30	8	4,9	11	6,78	10,76
3	45	6	3,0	12	5,10	10,68
4	30	8	2,5	12,5	7,88	10,23
5	40	5	2,1	13	6,80	10,52
<i>k<sub>p</sub><sup>12</sup> cp ± Δ, л/моль×с (n=5, P=0,95)</i>						10,7±0,5
<i>s<sub>r</sub></i>						0,04

Таблица 2. Данные опытов соокисления кумола с метиловым эфиром транс-2-гексеновой кислоты

№	Время окисления, мин	[АИБН]×10 <sup>2</sup> , М	[R <sub>2</sub> H]×10 <sup>2</sup> , М	Расход R <sub>2</sub> H, %	V <sub>v</sub> ×10 <sup>5</sup> , моль/л× сек	k <sub>p</sub> <sup>12</sup> , л/моль× сек
1	80	8	6,06	9,6	6,08	3,70
2	95	5	6,06	14	4,62	6,40
3	100	2	6,06	11	3,25	6,80
4	80	8	2,90	20	7,48	7,14
5	90	5	2,90	14	5,92	5,15
6	100	2	2,90	6	4,05	2,92
<i>k<sub>p</sub><sup>12</sup> cp ± Δ, л/моль×с (n=6, P=0,95)</i>						6,4±1,4
<i>s<sub>r</sub></i>						0,14

предпочтительно, поскольку он позволяет избежать присутствия высоких концентраций гидропероксидных групп, способных взаимодействовать с двойными связями.

Процесс соокисления кумола (R<sub>1</sub>H) и малой добавки органического соединения (R<sub>2</sub>H) может быть представлен кинетической схемой [14]:



Если измерять расходование R<sub>2</sub>H и скорость окисления (V<sub>v</sub>) бинарной смеси ([R<sub>1</sub>H]+[R<sub>2</sub>H]) (при [R<sub>1</sub>H] >> [R<sub>2</sub>H]), то величину константы скорости продолжения цепей при этом можно рассчитать по известному уравнению [13]:

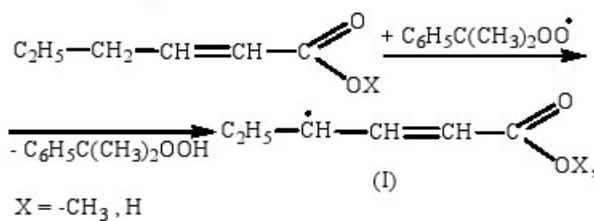
$$k_p^{12} = \frac{k_p^{11}[R_1H]\ln([R_2H]_t/[R_2H]_0)}{2([R_2H]_0 - [R_2H]_t) - AV_v}, \quad (14)$$

где A =  $\frac{2[1 - \exp(-k_d t / 2)]}{k_d}$ ; t – время реакции,

с; k<sub>p</sub><sup>11</sup> – константа скорости взаимодействия пероксирадикала R<sub>1</sub>OO<sup>·</sup> с R<sub>1</sub>H, л/(моль·с), для изопропилбензола k<sub>p</sub><sup>11</sup> = 1,4 [15]; [R<sub>1</sub>H] – начальная концентрация вещества R<sub>1</sub>H (изопропилбензола), М; [R<sub>2</sub>H]<sub>0</sub> и [R<sub>2</sub>H]<sub>t</sub> – начальная и текущая концентрации малой добавки, М.

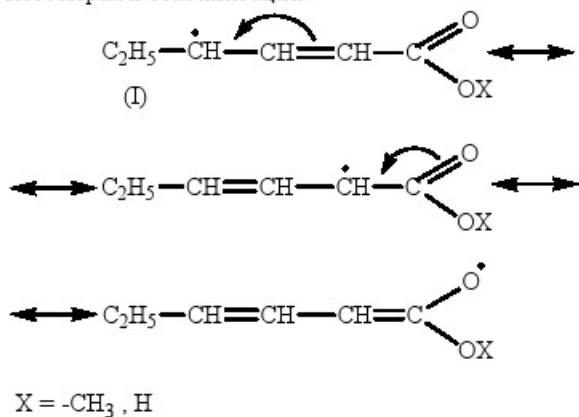
Опыты по окислению изопропилбензола в присутствии малых добавок транс-2-гексеновой кислоты и её метилового эфира проводили при 348 К, в качестве инициатора использовали АИБН. Начальная концентрация изопропилбензола составляла [R<sub>1</sub>H] = 7,2 М, за расходованием малой добавки следили путём измерения её концентрации. Экспериментальные данные, необходимые для расчета константы скорости продолжения цепей при соокислении транс-2-гексеновой кислоты или её метилового эфира с кумолом приведены в табл. 1 и 2.

Если предположить, что окисление транс-2-гексеновой кислоты и метил-транс-2-гексеноата происходит преимущественно по СН-связям в α-положении к двойной связи:



то парциальные константы скорости взаимодействия кумилпероксирадикалов с этими СН-связями

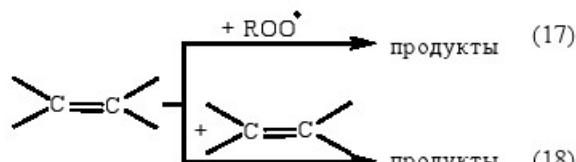
составят  $(5,4 \pm 0,2)$  л/ моль $\times$  сек и  $(3,2 \pm 0,7)$  л/ моль $\times$  сек соответственно. Известное значение парциальной константы скорости отрыва атома водорода кумилпероксирадикалом от  $\alpha$ -СН-связи молекулы циклогексена при этой же температуре составляет 1,8 [7]. Сопоставление этой величины с приведенными выше значениями парциальных констант для *транс*-2-гексеновой кислоты и метил-*транс*-2-гексеноата свидетельствует о том, что функциональные группы в изучаемых соединениях повышают реакционную способность СН-связей в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Вероятно, это связано с дополнительной стабилизацией углеродцентрированного радикала (I) за счёт участия карбоксильной и сложноэфирной групп в его мезомерной стабилизации:



При этом полученные данные показывают, что активирующее воздействие карбоксильной группы выше, чем сложноэфирной.

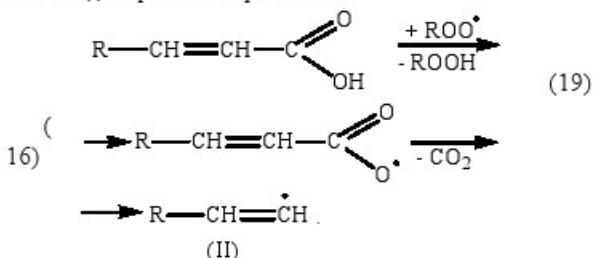
При интерпретации полученных данных необходимо также учитывать, что использованные в расчётах данные по изменению содержания окисляемых веществ могут содержать погрешности, связанные с возможностью расходования *транс*-2-гексеновой кислоты и метил-*транс*-2-гексеноата по другим, помимо реакции (15), направлениям. Во-первых, ненасыщенная кислота и её эфир (как, впрочем, и циклогексен в работе [16]) способны присоединять пероксильные радикалы по двойной

связи и полимеризоваться:



Применение метода малых добавок снижает вероятность полимеризационных процессов. Кроме того, наличие электроноакцепторных функциональных групп должно снизить вероятность атаки двойной связи электрофильными пероксильными радикалами по сравнению с циклогексеном.

Во-вторых, карбоновые кислоты способны в реакциях радикально-цепного окисления подвергаться декарбоксилированию:



При инициированном пероксидом кумила окислении насыщенных карбоновых кислот (бутановой и гексановой) доли вступивших в реакцию (19) кислот составляют 24 % и 16 %, соответственно [3, 17]. Необходимо также учесть что  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновые кислоты вступают в реакцию (19) труднее, чем насыщенные, поскольку вероятность декарбоксилирования карбоновых кислот связана с устойчивостью углеводородных радикалов (II). Известно [18], что винильные радикалы, образование которых предполагает декарбоксилирование  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, существенно менее устойчивы, чем алкильные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непомнящих, Ю.В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, № 5. - С. 814-821.
2. Непомнящих, Ю.В. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель, О.И. Арнацкая // Кинетика и катализ. - 2012. - Т.53, № 2. - С. 163-169.
3. Непомнящих, Ю. В. Идентификация и количественное определение продуктов инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты / Ю. В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, С. В. Пучков, А. Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2011. - № 2. - С. 81-90.
4. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. - Минск: Наука и техника, 1975. - 334 с.
5. Landolt-Börnstein. Radical Reaction Rates in Liquids. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 2 (Atomic and Molecular Physics) / Ed. H. Fischer. - Berlin:

- Springer-Verlag, Vol. 13. Subv. d, 1984. - 431p.
6. Кучер, Р.В. Реакционная способность непредельных соединений в реакции с пероксирадикалами / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин // Нефтехимия. - 1986. - С. 736 - 744.
  7. Органикум II. Практикум по органической химии. В 2 т. Т.2 / Г. Беккер [и др.]. - М.: Мир, 1979. - 442с.
  8. Справочник химика. В 7 т. Т.2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского. - Л.: Химия, 1971.- 1168с.
  9. Войткевич, С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. - М.: Пищевая промышленность, 1994. - 593с.
  10. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. П. Проксаэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. - М.: Изд-во иностр. лит., 1958. - 205 с.
  11. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А.А. Потекина. - Л.: Химия, 1984. - 500 с.
  12. Денисов, Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалёв. - М.: Химия, 1983. - 272 с.
  13. Акимов, А.А. Реакционная способность 2-гидроксциклогексонона по отношению к кумилпероксирадикалу / А.А. Акимов, А.Л. Перкель // Ползуновский вестник. - 2009. - №3. - С. 63-66.
  14. Опейда, И.А. Определение константы скорости реакции взаимодействия пероксирадикала с молекулами органических соединений / И.А. Опейда, В.И. Тимохин, М.А. Симонов, А.М. Романцевич // Кинетика и катализ. - 1983. - т. 24, № 6. - С.1499 – 1503.
  15. Кучер, Р.В. Совместное окисление циклогексана и некоторых органических соединений / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин, Н.А. Кравчук, А.П. Покуца, Р.И. Флюнт, Д.С. Луцик // Нефтехимия. - 1987. -Т. 27, № 5. - С. 661-668.
  16. Hajdu, I.P. On the induced decomposition  $\alpha$ -phenylethylhydroperoxide by peroxy radicals / I.P. Hajdu, I. Nemes, D Gal, V.L. Rubaylo, N.M. Emanuel // Canadian Journal of Chemistry. - 1977. - Vol.55, P. 2677 – 2684.
  17. Непомнящих, Ю.В. Особенности кинетики и механизма окисления карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям / Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. - Кемерово, 2009. - 20 с.
  18. Могилевич, М.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М.М. Могилевич, Е.М. Плисс. - М.: Химия, 1990. - 240 с.

Авторы статьи:

Боркина  
Галина Глебовна,  
-ведущий инженер каф. технологий основного органического синтеза КузГТУ  
Email: [borkina82@mail.ru](mailto:borkina82@mail.ru)

Непомнящих  
Юлия Викторовна,  
канд.хим.наук, доцент каф. технологий основного органического синтеза КузГТУ  
Тел. 3842-39-63-35.

Перкель  
Александр Львович,  
докт.хим.наук, профессор каф. технологий основного органического синтеза КузГТУ  
Email: [paltoos@kustu.ru](mailto:paltoos@kustu.ru)