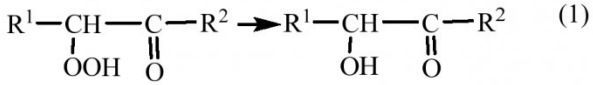
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.424.2

А. А. Акимов, А. Л. Перкель

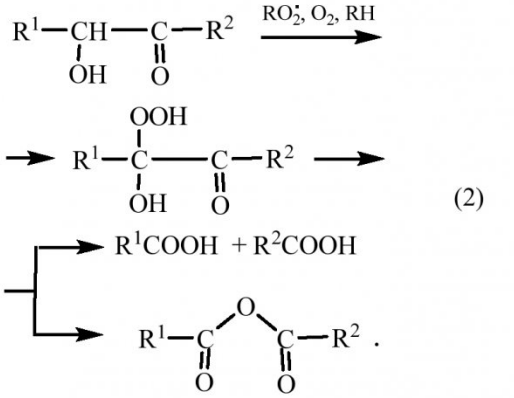
ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КУМИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ МЕТОДАМИ МАЛЫХ ДОБАВОК И ГОВАРДА-ИНГОЛЬДА

α-Кетоспирты, образующиеся при распаде α-кетогидропероксидов:



(1)

являются основными предшественниками деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления углеводородов, а также их кислородных производных, приводящей к карбоновым кислотам или их ангидридам [1]:



(2)

Известно, что α-кетоспирты относятся к числу легко окисляющихся органических соединений [1], но количественные данные о реакционной способности их α-СН-связей практически отсутствуют. При окислении бензил-*п*-хлорфенилкетона при 100 ºС [2] и бензилфенилкетона при 110 °С [3] реакционная способность α-СН-связи кетоспиртов по отношению к α-кетопероксильному радикалу в 13,6 и 16,4 раз выше, чем α-СН-связей соответствующих кетонов.

Целью настоящей работы явилось изучение реакционной способности бензоина (1.2-дифенил-2-гидроксиэтанона) по отношению к кумилпероксирадикалу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензоин фирмы “Sigma – Aldrich” (содержание основного вещества 99,9 %) для очистки от стабилизатора дважды перекристаллизовывали из этанола. Температура плавления, т. пл. 133,7 ºС, по справочным данным [4] 133 − 134 ºС.

Кумол технический очищали от примесей по методике [5] путем многократного встряхивания с концентрированной серной кислотой (х. ч.) до тех пор, пока кислотный слой перестанет окрашиваться в бурый цвет. Органический слой последовательно промывали водой, 6%-ым раствором $Na_2S_2O_5$ и 4% -ым раствором $KMnO_4$ в 8% -ом растворе NaOH. Затем снова промывали водой, сушили над безводным $MgSO_4$ и перегоняли при температуре 152 ºС. Справочное значение температуры кипения (т. кип.) 152,39 ºС [4]).

Гидропероксид кумила очищали по методике [6]. Реакционную массу из промышленного реактора, содержащую 67% гидропероксида, промывали два раза небольшими порциями 2 % -го раствора NaOH для удаления фенола и кислот. В охлажденную до 0 ºС смесь постепенно при перемешивании и охлаждении приливали 30 % раствор NaOH в количестве 110 % от теоретического. Реакционную смесь выдерживали при 0ºС в течение 30 − 40 мин и выпавшую соль гидропероксида отфильтровывали на воронке Бюхнера, трижды промывали небольшими порциями бензола. Соль в течение суток сушили на воздухе на фильтровальной бумаге. Для выделения свободного гидропероксида соль растворяли в небольшом количестве воды и интенсивно пропускали через раствор двуокись углерода. После отстаивания в течение шести часов гидропероксид отделяли, промывали водой, сушили над безводным $MgSO_4$.

Хлорбензол ч. очищали по методике [5] многократным встряхиванием его со свежими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней. Затем хлорбензол промывали водой, разбавленным раствором $NaHSO_3$, сушили безводным $CaCl_2$ в течение 24 час и перегоняли, т. кип. препарата составляла 131,5 ºС. Известное значение т. кип. 131,69 [4]. Инициатор азодиизобутиронитрил (АИБН) перекристаллизовывали из этанола до достижения кинетической степени чистоты.

Скорость окисления измеряли по скорости поглощения кислорода на манометрической установке. Опыты проводили в кинетической области протекания реакции при температуре 75 °С в присутствии АИБН.

Бензоин (после перевода в ацетат уксусным ангидридом) и бензил определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор по ионизации в пламени, на колонке 3×2000 мм, наполненной 5 % силикона OV-17 на хроматоне N-AW (0,16 – 0,25 мм), газ носитель аргон.

Скорость радикально-цепного окисления определяли по уравнению:

$$V_v = V_{O_2} + V_i\left(\frac{1}{2e} - 0{,}5\right), \qquad (3)$$

где V_{O_2} – скорость расходования кислорода, моль/(л·с); V_i – скорость инициирования, моль/(л·с);; $\left(\frac{1}{2e} - 0{,}5\right)$ – коэффициент, учитывающий выделения N_2 при распаде АИБН, нецепное поглощение O_2 в акте инициирования и выделение O_2 в акте рекомбинации двух пероксирадикалов с обрывом цепей; e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя, для АИБН e = 0,6.

Скорость инициирования вычисляли по формуле:

$$V_i = 2ek_i[\text{АИБН}], \qquad (4)$$

где $k_i = 1{,}58 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-128900/RT)$ – константа скорости инициирования, $с^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствие инициирующей добавки азосоединения (АИБН) окисление органических соединений молекулярным кислородом протекает как радикально-цепной процесс, включающий стадии:

$$\left.\begin{array}{l} R^{in}-N=N-R^{in} \longrightarrow N_2 + 2\dot{R}^{in} \\ \dot{R}^{in} + O_2 \longrightarrow R^{in}OO^{\bullet} \\ RH + R^{in}OO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + R^{in}OOH \end{array}\right\} \text{инициирование;} \qquad (5)$$

$$\left.\begin{array}{l} R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet} \\ RH + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOH + R^{\bullet} \end{array}\right\} \text{- рост цепей;} \qquad (6)\ (7)$$

$$2ROO^{\bullet} \longrightarrow \text{молекулярные продукты} \quad \text{- обрыв цепей.} \qquad (8)$$

В этих условиях скорость радикально цепного окисления (V_v) выражается известным уравнением:

$$V_v = k_p(2k_t)^{0,5}[RH]V_i^{0,5}, \qquad (9)$$

где k_p – константа скорости реакции (7), л/(моль · с); k_t – константа скорости реакции обрыва цепей, л/(моль · с).

Параметр окисления $k_p(2k_t)^{0.5}$, отражающий окисляемость органического соединения, несёт недостаточно полную информацию о реакционной способности СН-связей органического соединения. Более полную информацию даёт величина константы скорости роста (продолжения) цепей (k_p), но и она зависит от реакционной способности пероксильного радикала. Поэтому для получения сопоставимых данных для соединений различных классов изучают реакционную способность органических соединений в реакциях окисления по отношению к так называемым стандартным пероксильным радикалам. В качестве последних чаще всего используют трет-бутилпероксирадикал и кумилпероксирадикал.

Реакционную способность органических соединений по отношению к кумилпероксирадикалам определяют двумя основными методами: методом Говарда – Ингольда [7] и методом малых добавок [8]. Метод Говарда – Ингольда основан на изучении кинетики окисления соединения R_2H в присутствии кумилгидрогидропероксида (R_1OOH). При больших концентрациях R_1OOH происходит полное вымещивание пероксирадикалов окисляемого соединения ($R_2OO^{\cdot}$) на кумилпероксирадикалы ($R_1OO^{\cdot}$):

$$R^1OOH + R^2OO^{\bullet} \longrightarrow R^1OO^{\bullet} + R^2OOH \qquad (10)$$

Поскольку в этом случае обрыв цепей происходит в результате рекомбинации двух радикалов $R_1OO^{\cdot}$, то константу скорости реакции кумилпероксирадикала с окисляемым соединением (k_p) при этом рассчитывают по уравнению:

$$k_p = \frac{V_v\sqrt{2k_t}}{[R_2H]\sqrt{V_i}}, \qquad (11)$$

где $k_t = 10^{9,2\pm0,3}\ exp[(-6000 \pm 300)/RT]$ – константа скорости обрыва цепей кумилпероксирадикала $R_1OO^{\cdot}$, л/(моль · с); $[R_2H]$ – начальная концентрация вещества R_2H, моль/л.

Метод малых добавок основан на измерении расходования малой добавки одного вещества (R_2H) и скорости окисления (V_v) бинарной смеси $R_1H + R_2H$ ($[R_1H] > [R_2H]$). При этом величину константы скорости (k_p) можно рассчитать как

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

где

$$A = \frac{2[1 - exp(-k_i t/2)]}{k_i};$$

Таблица 1.Данные для определения константы скорости реакции кумилпероксирадикала с бензоином по методу малых добавок, 75 °С

№ опыта	Время окисления t, мин.	$[R_2H]_0$, моль/л	$[R_2H]_t$, моль/л	$V_i \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$V_v 10^5$, моль/(л·с)	v*	$k_p = k_p^H$** л/(моль·с)
1	125	0,0471	0,0387	0,050	0,606	12	85,2***
2	80	0,0314	0,0266	0,068	0,660	10	84,9

* – $v = V_v / V_i$ – длина цепи радикально-цепного окисления.

** – парциальная константа скорости одной СН-связи.

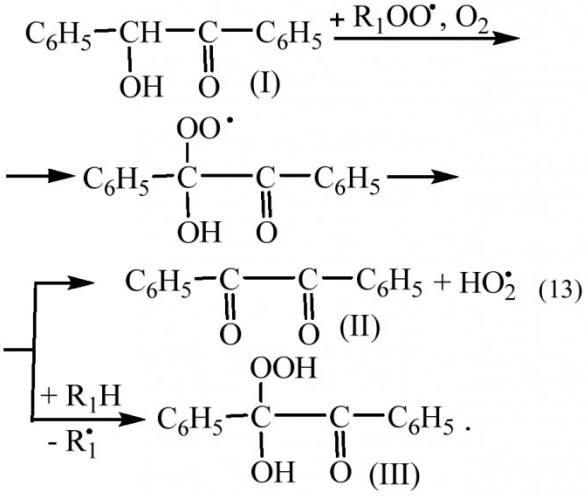
*** – рассчитано по накоплению бензила.

Таблица 2. Данные для определения константы скорости реакции кумилпероксирадикала с бензоином по методу Говарда – Ингольда, 75 °С

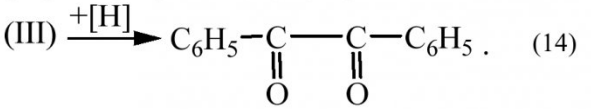
№ опыта	Время реакции t, мин	$[R_2H]_0$, моль/л	$[R_1OOH]$, моль/л	$V_i \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$V_v \cdot 10^5$, моль/(л·с)	v	$k_p = k_p^H$, л/(моль·с)
1	140	0,946	0,41	0,406	1,055	26	12,7

t – время реакции; k_{11} – константа скорости взаимодействия пероксирадикала $R_1OO^{\cdot}$ с R_1H, л/(моль · с), для кумола k_{11} = 1,4 [9]; $[R_2H]_0$ и $[R_2H]_t$ – начальная и текущая концентрации малой добавки, моль/л; $[R_1H]$ – начальная концентрация вещества R_1H.

При использовании метода малых добавок следить за расходованием окисляемого вещества можно как путём измерения концентрации последнего, так определяя продукты реакции. Если предположить, что пероксидные соединения в условиях эксперимента распадаются в незначительной степени, то основными органическими продуктами радикально-цепного окисления бензоина (I) являются бензил (II) и α-гидрокс-α-гидропероксикетон (III):



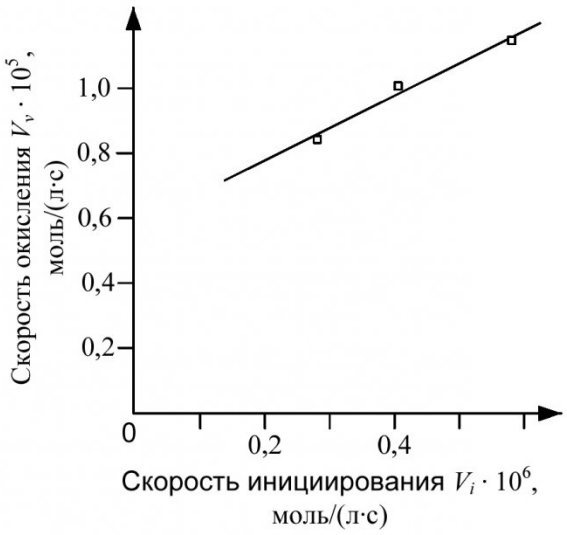
При восстановлении, например, трифенилфосфином, (III) превращается в бензил:



Поэтому определение расходования малой добавки бензоина можно проводить по накоплению бензила.

Опыты окисления малой добавки бензоина (R_2H) в кумоле (R_1H, $[R_1H]$ = 7,2 моль/л) проводили при 75 °С (инициатор АИБН).

Растворимость бензоина в неполярных органических растворителях сравнительно низкая, что существенно затрудняет определение



Зависимость скорости окисления смеси бензоина и кумилгидропероксида от скорости

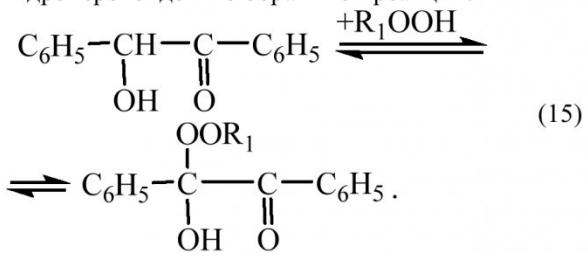
константы скорости реакции по методу Говарда – Ингольда. В качестве инертного растворителя использовали хлорбензол. Максимальная растворимость бензоина в хлорбензоле в присутсвии кумилгидропероксида близка к 1,0 моль/л.

Для оценки константы скорости реакции кумилпероксирадикала с бензоином методом

Говарда-Ингольда изучено влияние скорости инициирования на скорость радикально-цепного окисления раствора бензоина ([R_2H] = 0,946 моль/л) в хлорбензоле в присутствии гидропероксида кумила ([R_1OOH] = 0,41 моль/л, 75 °С) (рисунок).

Обработкой зависимости, представленной на рисунке, с использованием данных табл.2. рассчитана константа скорости реакции взаимодействия кумилпероксирадикала с бензоином (табл.2).

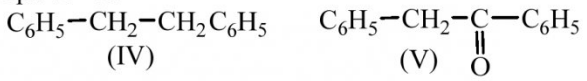
Из табл. 1 и 2 видно, что значения k_p, полученные по методу малых добавок существенно выше, чем по методу Говарда – Ингольда. Это обстоятельство может быть следствием взаимодействия бензоина с гидропероксидом по обратимой реакции:



(15)

Скорость реакции (15) в условиях метода Говарда – Ингольда существенно выше, чем при реализации метода малых добавок. Реакция (15) может приводить к снижению эффективной концентрации бензоина и, тем самым, к снижению k_p. Таким образом, метод малых добавок даёт, по-видимому, при окислении бензоина более надёжные результаты.

Сопоставление полученной величины k_p^H (среднее значение k_p^H = 85 л/(моль·с)) с имеющимися в литературе сведениями для дибензила (IV) k_p^H = 1,6 л/(моль·с) [10] и бензилфенилкетона (V) k_p^H = 12 л/(моль·с) [11] при 75 °С.



свидетельствует о том, что СН-связь бензоина в 53 раза более реакционноспособна, чем СН-связь дибензила и 7 раз активнее, чем СН-связь бензилфенилкетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г.* Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии. 1994. Т.63. №9. С.793–809

2. *Ревков О.А., Воронина С.Г,. Перкель А.Л.* Кинетика и механизм окисления бензил-*п*-хлорфенилкетона //Кинетика и катализ. 2007. Т.48. № 1. С. 22-31

3. *Ревков О.А., Воронина С.Г,. Перкель А.Л.* Окисление бензилфенилкетона с короткими цепями // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2005. № 4.2. С. 51-59.

4. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. А. А. Потехина, Л.: Химия, 1984. 520 с.

5. *.Вайсбергер А., Проскауэр Э. П., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Изд-во иностр. лит., М.: 1958. 205 с.

6. *Карножицкий В.* Органические перекиси. Изд-во иностр. лит., М.: 1961. 251 с.

7. *Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U.* Intern. Oxydation Symp., San Francisco, 1967. v. 1, p. 3.

8. *Опейда И. А., Тимохин В. И., Симонов М. А., Романцевич А. М.* Определение константы скорости реакции взаимодействия пероксирадикала с молекулами органических соединений // Кинетика и катализ, 1983. т. 24, № 6, с. 1499 – 1503.

9. *Кучер Р. В., Опейда И. А.* Изучение совместного окисления этилбензола дифенилметаном и изопропилбензолом // Нефтехимия, 1970, т. 10, № 1, с. 54 – 58.

10. *Тимохин В. И., Кравчук Н. А.* Определение элементарных констант скоростей реакций окисления некоторых органических соединений // Деп. ВИНИТИ №1537-85. 13 с.

11. *Симонов М. А., Романцевич А. М., Мироненко Н. И.* Реакционная способность молекул ароматических альдегидов и кетонов в реакциях с кумилпероксирадикалом. – Тез. докл. VI Всесоюзной научной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе “Окисление – 86”.– Львов, 1986. с. 144.

Авторы статьи:

Акимов
Александр Александрович
- аспирант каф. технологии основного органического синтеза
Тел. 3842-58-10-55

Перкель
Александр Львович
- докт. хим. наук, проф., зав.каф. технологии основного органического синтеза
Email : pal.toos@kuzstu.ru