

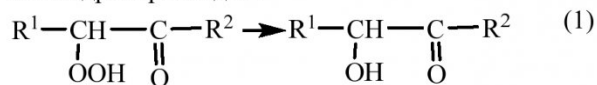
## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.424.2

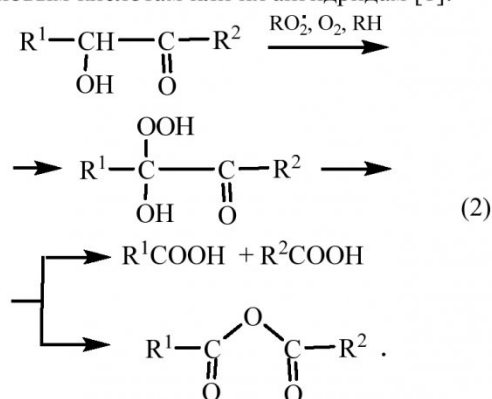
А. А. Акимов, А. Л. Перкель

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

$\alpha$ -Кетоспирты, образующиеся при распаде  $\alpha$ -кетогидропероксидов:



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



Известно, что  $\alpha$ -кетоспирты относятся к числу легко окисляющихся органических соединений [1], но количественные данные о реакционной способности их  $\alpha$ -СН-связей практически отсутствуют. При окислении бензил-*n*-хлорфенилкетона при 100 °С [2] и бензил-фенилкетона при 110 °С [3] реакционная способность  $\alpha$ -СН-связи кетоспиртов по отношению к  $\alpha$ -кетопероксильному радикалу в 13,6 и 16,4 раз выше, чем  $\alpha$ -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 °С, по справочным данным [4] 133 – 134 °С.

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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  и 4% -ым раствором  $\text{KMnO}_4$  в 8% -ом растворе  $\text{NaOH}$ . Затем снова промывали водой, сушили над безводным  $\text{MgSO}_4$  и перегоняли при температуре 152 °С. Справочное значение температуры кипения (т. кип.) 152,39 °С [4]).

Гидропероксид кумила очищали по методике [6]. Реакционную массу из промышленного реактора, содержащую 67% гидропероксида, промывали два раза небольшими порциями 2 % -го раствора  $\text{NaOH}$  для удаления фенола и кислот. В охлажденную до 0 °С смесь постепенно при перемешивании и охлаждении приливали 30 % раствор  $\text{NaOH}$  в количестве 110 % от теоретического. Реакционную смесь выдерживали при 0 °С 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  $\text{MgSO}_4$ .

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  $\text{NaHSO}_3$ , сушили безводным  $\text{CaCl}_2$  в течение 24 час и перегоняли, т. кип. препарата составляла 131,5 °С. 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:

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

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  $e = 0,6$ .

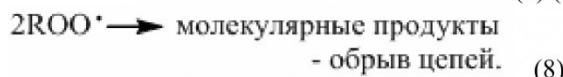
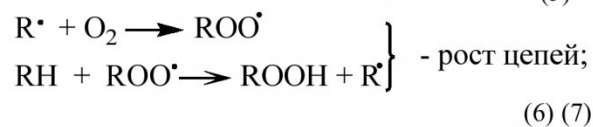
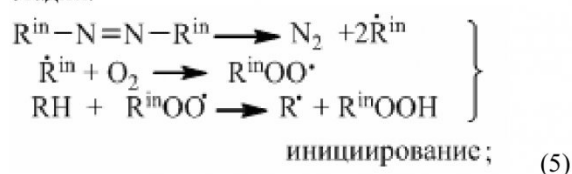
Скорость инициирования вычисляли по формуле:

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

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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



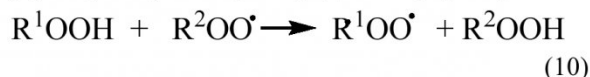
В этих условиях скорость радикально цепного окисления ( $V_v$ ) выражается известным уравнением:

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

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 кумилгидропероксида ( $R_1OOH$ ). При больших концентрациях  $R_1OOH$  происходит полное выменивание пероксирадикалов окисляемого соединения ( $R_2OO\cdot$ ) на кумилпероксирадикалы ( $R_1OO\cdot$ ):



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:

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

где  $k_t = 10^{9,2 \pm 0,3} \exp[(-6000 \pm 300)/RT]$  – 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

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

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 <sub>2</sub> H] <sub>0</sub> , моль/л	[R <sub>2</sub> H] <sub>t</sub> , моль/л	V <sub>i</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/(л·с)	V <sub>v</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/(л·с)	v*	k <sub>p</sub> = k <sub>p</sub> <sup>H</sup> ** 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.

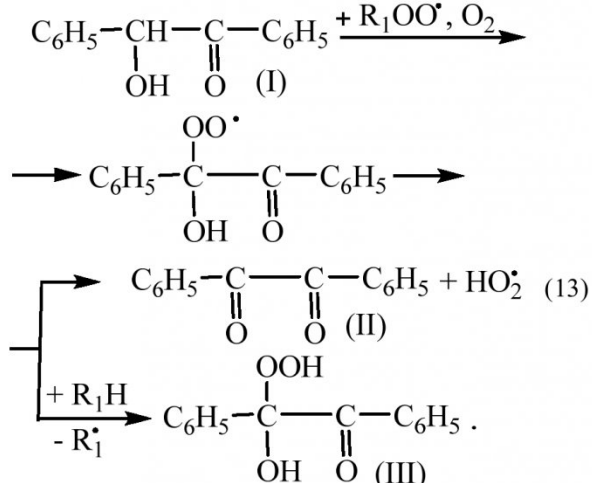
\*\*\* – рассчитано по накоплению бензила.

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

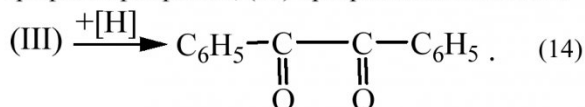
№ опыта	Время реакции t, мин	[R <sub>2</sub> H] <sub>0</sub> , моль/л	[R <sub>1</sub> OOH], моль/л	V <sub>i</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/(л·с)	V <sub>v</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/(л·с)	v	k <sub>p</sub> = k <sub>p</sub> <sup>H</sup> , л/(моль·с)
1	140	0,946	0,41	0,406	1,055	26	12,7

t – время реакции; k<sub>11</sub> – константа скорости взаимодействия пероксирадикала R<sub>1</sub>OO· с R<sub>1</sub>H, л/(моль · с), для кумола k<sub>11</sub> = 1,4 [9]; [R<sub>2</sub>H]<sub>0</sub> и [R<sub>2</sub>H]<sub>t</sub> – начальная и текущая концентрации малой добавки, моль/л; [R<sub>1</sub>H] – начальная концентрация вещества R<sub>1</sub>H.

При использовании метода малых добавок следить за расходом 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):



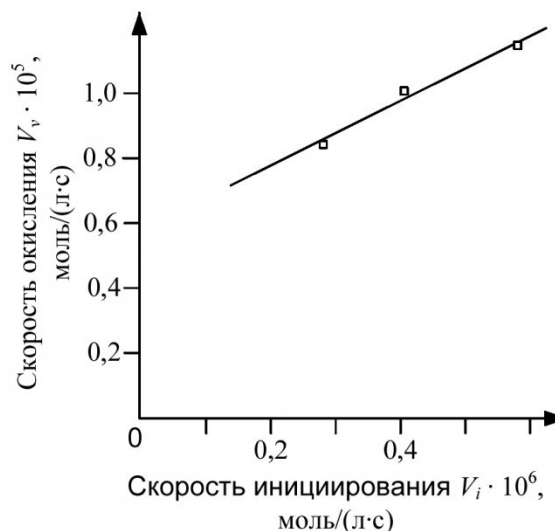
При восстановлении, например, трифенилфосфином, (III) превращается в бензил:



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

Опыты окисления малой добавки бензоина (R<sub>2</sub>H) в кумоле (R<sub>1</sub>H, [R<sub>1</sub>H] = 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

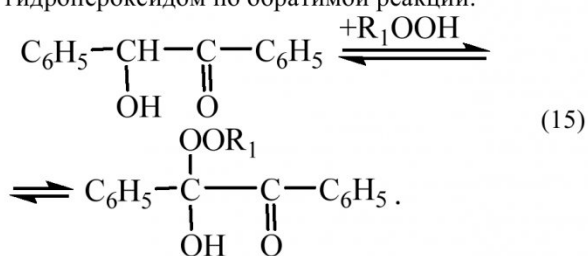
константы скорости реакции по методу Говарда – Ингольда. В качестве инертного растворителя использовали хлорбензол. Максимальная растворимость бензоина в хлорбензоле в присутствии кумилгидропероксида близка к 1,0 моль/л.

Для оценки константы скорости реакции кумилпероксирадикала с бензоином методом

Говарда-Ингольда изучено влияние скорости иницирования 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,  $75^\circ\text{C}$ ) (рисунок).

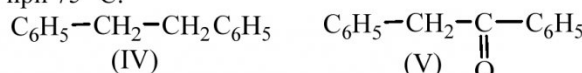
Обработкой зависимости, представленной на рисунке, с использованием данных табл.2. рассчитана константа скорости реакции взаимодействия кумилпероксирадикала с бензоином (табл.2).

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:



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  $75^\circ\text{C}$ .



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-*n*-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. Oxidation 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. ВИНТИ №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](mailto:pal.toos@kuzstu.ru)