

УДК 541. 422.542.943

С.Г. Стёпин

Кинетические закономерности окисления 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола

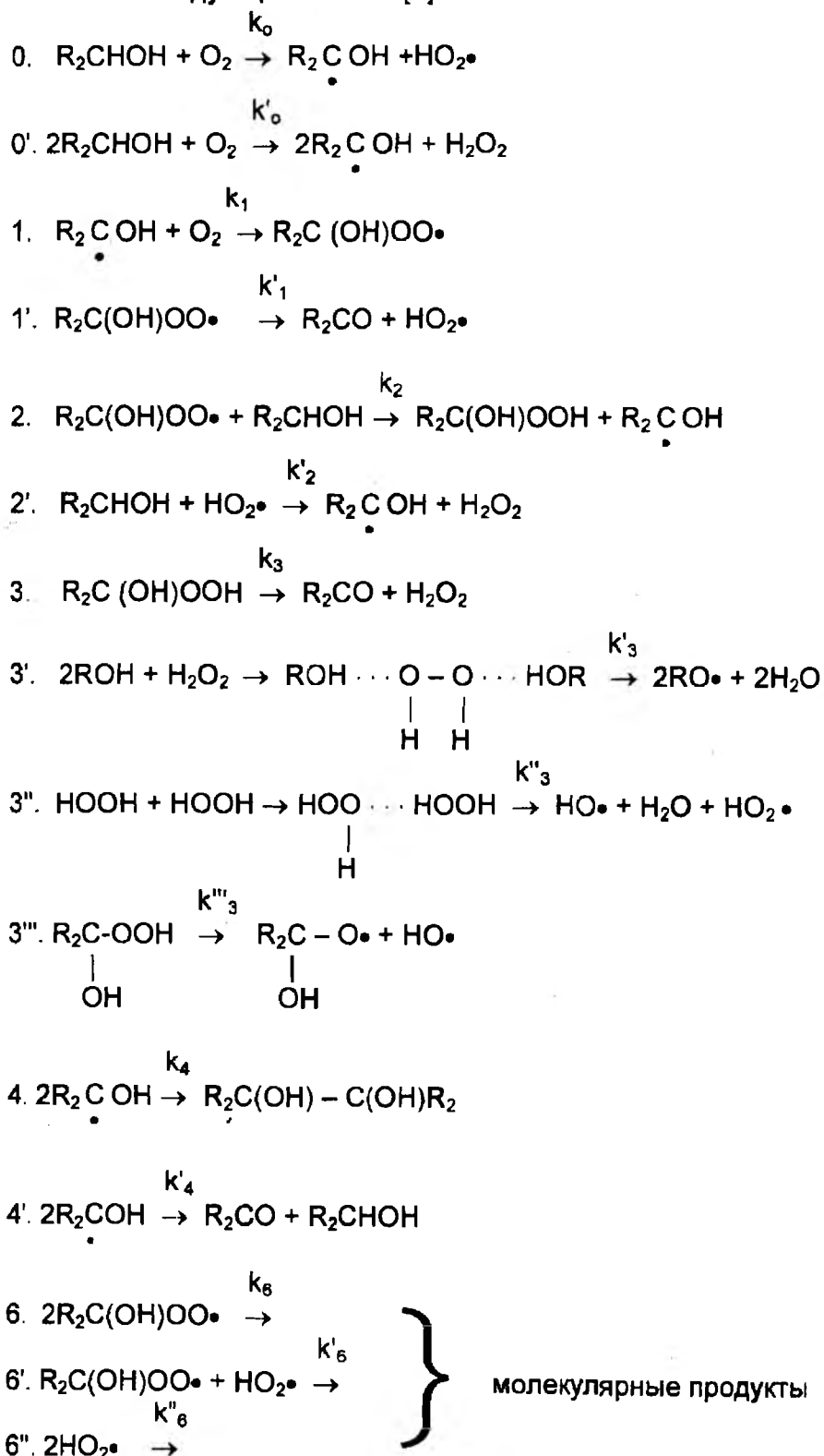
Жидкофазное окисление органических соединений является самым экономичным способом получения кислородсодержащих соединений. Первичные продукты жидкофазного окисления ацетиленовых соединений – ацетиленовые гидропероксиды используются в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров [1], являются промежуточными продуктами синтеза антипиренов [2], вулканизирующих агентов для полиэтилена, инициаторов отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [3].

Ацетиленовые пероксиды продуцируются животными и растительными организмами. Ацетиленовый пероксид родофитин обнаружен в морских водорослях типа *Laurencia* [4]. Пероксидные интермедиаты, образующиеся в результате биохимических процессов окисления ацетиленовых соединений являются биологически активными ингибиторами ферментов каскада арахидоновой кислоты [5]. Понимание процессов окисления ацетиленовых соединений позволяет рационально конструировать структуры потенциальных противовоспалительных и противоаллергических лекарственных препаратов.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности окисления вторичного енинового спирта – 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола.

Ранее показано, что первичными продуктами окисления ениновых спиртов являются нестабильные оксигидропероксиды, которые быстро распадаются с образованием соответствующих ениновых кетонов и пероксида водорода [6].

Известно, что жидкофазное окисление вторичных насыщенных спиртов протекает по более сложному механизму, чем окисление углеводородов и описывается следующей схемой [7].

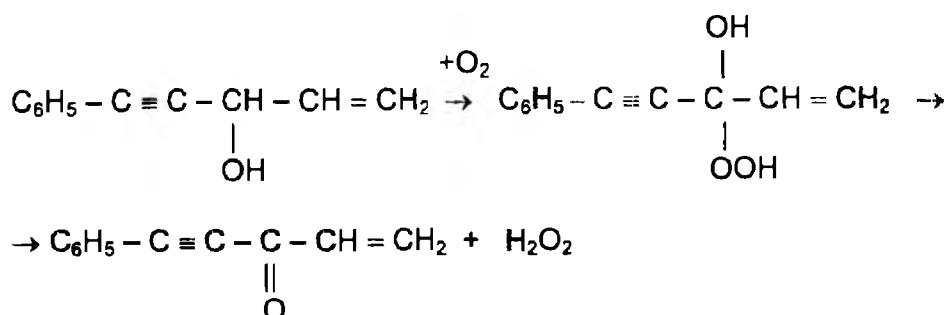


Данные по перекрёстному обрыву цепей по реакции 5 отсутствуют.

В отсутствии инициатора вторичные спирты окисляются автоускоренно за счёт распада пероксида водорода по реакции 3', на более глубоких стадиях

окисления становятся заметными реакции бимолекулярного распада пероксида водорода 3'' и инициирования за счёт распада оксигидропероксида 3'''.

Окисление 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола протекает аналогичным образом и приводит к образованию нестабильного 3-гидроперокси-1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ола который распадается на 1-фенил-4-пентен-1-ин-3-он и пероксид водорода.



Количество поглощённого кислорода на начальных стадиях окисления практически равно количеству образующихся пероксидных соединений.

Кинетические кривые неиницированного окисления енинового спирта при 87,5 - 97,5°С носят типичный S – образный характер (рис. 1), что свидетельствует о радикально-цепном окислении с вырожденным разветвлением цепей и описывается зависимостью, которая позволяет определить эффективные константы скорости окисления ($K_{\text{эфф.}}$) [7] :

$$[\text{ROOH}]^{0.5} = 0,5 K_{\text{эфф.}} [\text{RH}] \tau$$

где $K_{\text{эфф.}} = K_p \cdot K_i^{0.5} / K_0^{0.5}$; $[\text{ROOH}]$ – суммарная концентрация пероксида водорода и гидроксигидропероксида; $[\text{RH}]$ – концентрация енинового спирта; K_p – константа скорости элементарного акта роста цепи; K_i – эффективная константа скорости инициирования цепей, включающая константы k'_3 и k''_3 ; K_0 – эффективная константа скорости обрыва цепей, включающая константы k_6 – k''_6 .

Значения эффективных констант скоростей окисления енинового спирта при различных температурах определены графическим методом по зависимости $[\text{ROOH}]^{0.5} - \tau$.

Температурная зависимость эффективной константы скорости окисления, определённая обработкой уравнения Аррениуса методом наименьших квадратов после приведения его к линейной зависимости $y = ax + b$ имеет вид

$$K_{\text{эфф.}} = 5,6 \cdot 10^{10} \exp (-106\,000 / RT) \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для определения отношения констант скоростей $K_p / K_0^{0.5}$ проведено окисление енинового спирта в присутствии инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН), скорость инициирования для которого известна. Кинетические кривые инициированного окисления енинового спирта описываются линейной зависимостью (рис. 2), что позволяет определить скорости инициированного окисления.

$$W_0 = K_p / K_0^{0.5} [\text{RH}] W_i^{0.5}$$

где W_0 – скорость окисления, W_i – скорость инициирования за счёт распада АИБН.

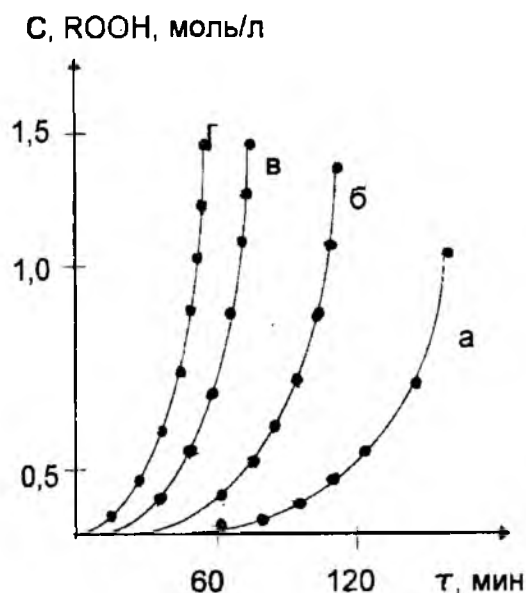


Рис. 1. Кинетические кривые не-инициированного окисления енинового спирта: а – 87,5°C, б – 90°C, в – 95°C, г – 97,5°C

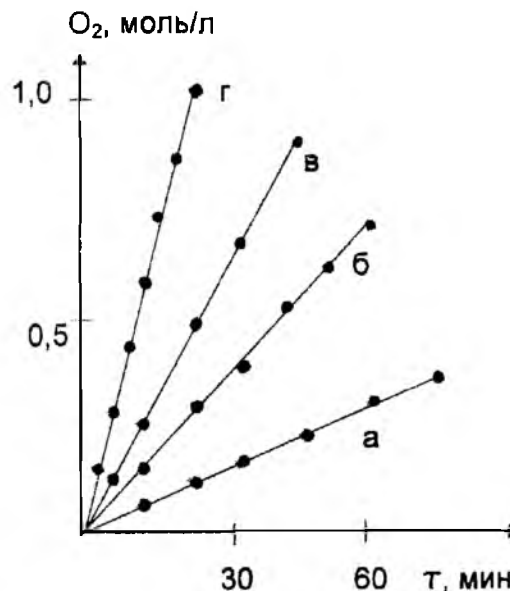


Рис. 2. Кинетические кривые окисления енинового спирта в присутствии $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л АИБН: а – 70°C, б – 75°C, в – 80°C, г – 85°C

Отношение констант $K_p/K_0^{0.5}$ рассчитано по вышеприведённой формуле, с использованием известных значений W_u и определённых графическим методом значений W_0 (рис. 2).

Температурная зависимость отношения констант $K_0/K_p^{0.5}$ имеет вид:

$$K_0/K_p^{0.5} = 2,2 \cdot 10^8 \exp(-72\,000/RT) \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-0.5}$$

Для определения значений K_u по рассчитанным значениям $K_{эфф.}$ и $K_0/K_p^{0.5}$ проведено преобразование уравнения Аррениуса, описывающего температурную зависимость $K_{эфф.}$

$$K_{эфф.} = A_{эфф.} \exp(-E_{эфф.}/RT) = \frac{A_p \cdot A_u}{A_0^{0.5}} \exp\left(-\frac{E_p + 0,5E_u - 0,5E_0}{RT}\right)$$

где E_p , E_u , E_0 – соответственно энергии активации элементарных актов роста, инициирования и обрыва цепей; $E_{эфф.}$ – эффективная энергия активации; A_p , A_u , A_0 , $A_{эфф.}$ – соответствующие значения предэкспоненциальных множителей.

Отсюда

$$E_{эфф.} = 0,5 E_u + (E_p - 0,5 E_0)$$

$$A_{эфф.} = A_p \cdot A_u^{0.5} / A_0^{0.5}$$

Температурная зависимость константы скорости инициирования K_u рассчитана по вышеприведённым формулам.

$$K_u = 6,5 \cdot 10^4 \exp(-68\,000/RT) \text{ с}^{-1}$$

Инициированное окисление енинового спирта в присутствии АИБН протекает с гораздо меньшей скоростью, чем окисление близкого по структуре угле-

водорода – 1-фенил-4-пентен-1-ина [8]. Отношение констант скоростей элементарных актов продолжения цепей к корню квадратному обрыва цепей, которое характеризует склонность органических соединений к окислению для енинового спирта в 15 раз меньше, чем для соответствующего углеводорода и составляет при 70°C $2,33 \cdot 10^{-3}$ и $3,48 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$ соответственно. Такое различие в реакционной способности, по-видимому, связано с тем, что в оксиперекисном радикале существует внутримолекулярная водородная связь, которая снижает его активность по сравнению с алкилпероксирадикалом. При атаке связи С–Н оксиперекисным радикалом возникает дополнительное отталкивание между атомами водорода связи С–Н и атомами гидроксильной группы. Кроме того, водородная связь лишает подвижности пероксидную группу, что приводит к дополнительному снижению энтропии при образовании активированного комплекса. Аналогичная зависимость известна для оксиклоргексилпероксирадикалов, реакционная способность которых примерно на порядок ниже, чем циклогексилпероксирадикалов [7].

В работе [7] приведены значения констант скоростей инициирования в окисляющемся циклогексаноле; k'_3 – константа скорости инициирования за счет распада пероксида водорода, k'''_3 – константа скорости инициирования за счет распада оксигидропероксида

$$k'_3 = 0,9 \cdot 10^7 \exp(-98\,300/RT) \text{ с}^{-1}$$

$$k'''_3 = 2,2 \cdot 10^4 \exp(-67\,800/RT) \text{ с}^{-1}$$

Обращает на себя внимание существенное отличие энергии активации и предэкспоненциального множителя для k'_3 и близкое значение этих параметров для k'''_3 и K_i .

Для подтверждения предположения, что инициирование в окисляющемся ениновом спирте происходит в основном за счет распада енинового оксигидропероксида, была предпринята попытка раздельного определения содержания пероксида водорода и енинового оксигидропероксида, которая не увенчалась успехом из-за нестабильности оксигидропероксида.

1-фенил-4-пентен-1-ин-3-ол получен магниорганическим синтезом из фенилацетиленилмагнийбромидом и акролеина [6].

Исследование кинетических закономерностей окисления проводили волюметрическим методом в термостате со встряхивающим устройством "МАТ" производства ВНР, сухим кислородом в "утке" объемом 30 мл, колебания температуры не превышали 0,1°C. Неинициированное окисление енинового спирта с целью определения эффективных констант скоростей проводили при 87,5; 90; 95; 97,5°C. Для определения отношения констант скоростей продолжения цепей к корню квадратному обрыва цепей, окисление енинового спирта проводили при 70; 75; 80; 85°C в присутствии $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л АИБН.

АИБН очищали последовательной перекристаллизацией из этанола, ацетона "осч" и бензола "хч" для криоскопии. Скорость инициирования рассчитывали по формуле:

$$W_i = 2 \beta K_i [\text{АИБН}],$$

где W_i – скорость инициирования, β – эффективность инициирования, K_i – константа скорости инициирования, $[\text{АИБН}]$ – концентрация азодиизобутиронитрила.

Константу инициирования для АИБН рассчитывали по формуле [9] (энергия активации приведена в кал/моль).

$$K_i = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30\,800/RT) \text{ с}^{-1}$$

Эффективность инициирования – β – определённая методом ингибиторов [10] при 60°C в присутствии гидрохинона оказалась равной 0,55. Концентрация АИБН 0,1 моль/л, концентрация гидрохинона $1,818 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Гидрохинон очищали двукратной перекристаллизацией из воды и возгоняли в вакууме.

Содержание пероксидов в оксидах определяли методами иодометрического и станнометрического титрования.

Обработку результатов кинетических измерений проводили методами математической статистики на ЭВМ. Уравнение Аррениуса преобразовано к виду $y = ax + b$, где $y = \ln K$, $x = 1/T$, $b = \ln A$, $a = -E/R$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Степин С.Г., Чирко А.И., Тищенко И.Г.** Иницирующая активность ацетиленовых гидроперекисей процесса полимеризации стирола // Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1979, №5. С. 81-84.
2. **Тищенко И.Г., Степин С.Г.** Бифункциональные хлорсодержащие ацетиленовые перекиси // Доклады АН БССР, 1979, Т. 23, №5. С. 455-457.
3. **Антоновский В.Л.** Органические перекисные инициаторы. М.: "Химия", 1972. - 448 с.
4. **Sakemi Sh., Higa T., Anthoni U., Christophersen C.** Antitumor cyclic peroxides from the spoge Placortis Lita // Tetrahedron, 1987, V. 43, № 1. P. 263-268.
5. **Заболотский Д.А., Мягкова Г.И., Евстигнеева Р.П.** Ингибиторы липоксигеназной трансформации полиеновых кислот // Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 5. С. 827-861.
6. **Степин С.Г., Тищенко И.Г.** Автоокисление ацетиленов и их производных. XXV. 1-фенил-4-гексен-1-ин-3-ол и 1-фенил-4-гексен-1-ин-3-ол // ЖОрХ, 1986. Т. 22, вып. 9. С. 1972-1975.
7. **Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е.** Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Мн.: Наука и техника, 1975. – 336 с.
8. **Чирко А.И., Тищенко И.Г., Степин С.Г.** Автоокисление ацетиленов. XVI. 1-фенил-4-пентен-1-ин // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 3. С. 23-26.
9. **Van Hook J.P., Tobolsky A.V.** Initiation efficiency of 2,2-azidiisobutyronitrile in polimerisation of styren and methacrilate // J. Am. Chem. Soc., 1958, V. 80. P. 779-785.
10. **Цепалов В.Ф., Коцюба Е.М.** Определение скорости образования радикалов при распаде инициатора азобисизобутиронитрила в реакциях окисления углеводов в присутствии ингибитора гидрохинона // Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 6. С. 220-226.

S U M M A R Y

Kinetics of liquid – phase oxidation of 1-phenyl-4-penten-1-yn-3-ol has been studied. Constants of speeds of oxidation initiation have been determined.