

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЦИКЛОГЕКСАНА МЕЖДУ СОБОЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Л. А. ТАВАДЯН, Т. К. НУБАРЯН, А. К. ТОНИКЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1986

Исследован состав продуктов реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана в жидкой фазе. Установлено три канала протекания данной реакции. Количественно определена доля реакции, протекающей с образованием пероксида водорода и циклогексанола в зависимости от температуры.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Реакции пероксильных радикалов между собой играют важную роль в окислительных превращениях органических соединений [1]. В работе [2] исследованы пути реакций между собой пероксильных радикалов этилбензола и толуола. С целью выяснения, насколько рассмотренные в работе [2] пути реакции имеют общий характер для реакций между собой пероксильных радикалов, в настоящей работе исследовали количественный состав продуктов реакции пероксильных радикалов циклогексана в интервале температур 240—350 К.

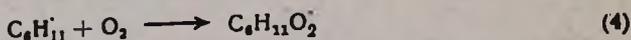
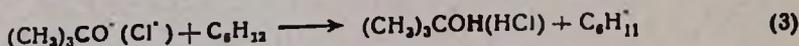
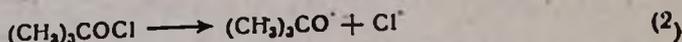
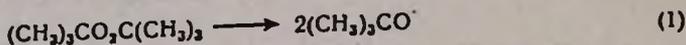
Экспериментальная часть

Использованные в работе циклогексан и хлорбензол очищены стандартными методами очистки органических растворителей [3]. Третбутилгипохлорид синтезирован по методике, описанной в работе [4].

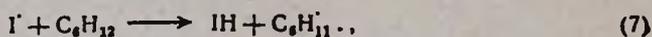
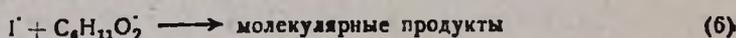
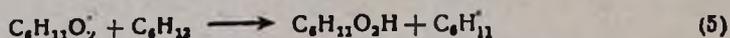
Фотолиз циклогексана в присутствии фотоинициаторов (третбутилгипохлорид, дитретбутилпероксид) проводили в термостатированной кювете из стекла «пирекс» с оптической длиной волны 2 см и объемом 5 см³. Для проведения экспериментов при температурах ниже комнатной термостатированная кювета была впаяна в вакуумную рубашку. Кювета облучалась фильтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500М длиной волны $\lambda > 320$ нм. Реактор продувался потоком воздуха со скоростью 3 л/ч. Скорость разложения третбутилгипохлорида и дитретбутилпероксида при концентрациях $2 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л более чем в 40 раз превышала скорость химических превращений фотоиницированных продуктов реакции циклогексана. Продукты фотопревращения циклогексана—циклогексанол, циклогексанон—анализировались методом газожидкостной хроматографии [5]. Содержание пероксида водорода в реакционной смеси определялось спектрофотометрически, при этом H₂O₂ экстрагировался водным раствором сульфата титана [6].

Обсуждение результатов

Для исследования механизма реакций между собой пероксильных радикалов особо важно определить количественный состав продуктов данной реакции. Пероксильные радикалы генерировались при фоторазложении третбутилгипохлорида и дитретбутилпероксида в присутствии циклогексана в атмосфере кислорода.



Подобраны условия (скорость иницирования радикалов, концентрация циклогексана, температура), при которых скорости дальнейших реакций пероксильных радикалов циклогексана между собой значительно превосходят скорости реакций пероксильных радикалов с углеводородом и радикалами инициатора.



т. е. выполняются следующие неравенства:

$$\frac{(2W_i k)^{1/2}}{k_5 [\text{C}_6\text{H}_{12}]} \gg 1; \quad \frac{k_6}{k_7 [\text{C}_6\text{H}_{12}]} \left(\frac{W_i}{2k} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (1)$$

где I^{\cdot} — радикал инициатора $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$ или Cl^{\cdot} , W_i — скорость зарождения радикалов, k — константа скорости реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана.

Для проверки выполнимости условия (1) использовались следующие значения констант скорости реакций и W_i : $W_i = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, $k = 1,6 \cdot 10^6$, $k_5 = 0,53$, $k_6 = 10^6$, $k_7 = 2,5 \cdot 10^4$ моль/л·с [7].

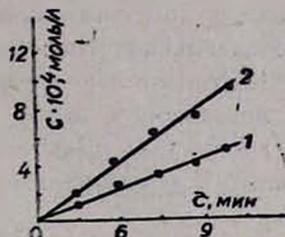
Для k_6 приведено максимальное значение константы скорости реакции наиболее активных радикалов между собой [7].

Ввиду выполнения неравенства (1) можно сделать вывод о том, что химические превращения образовавшихся пероксильных радикалов циклогексана обусловлены реакциями между собой.

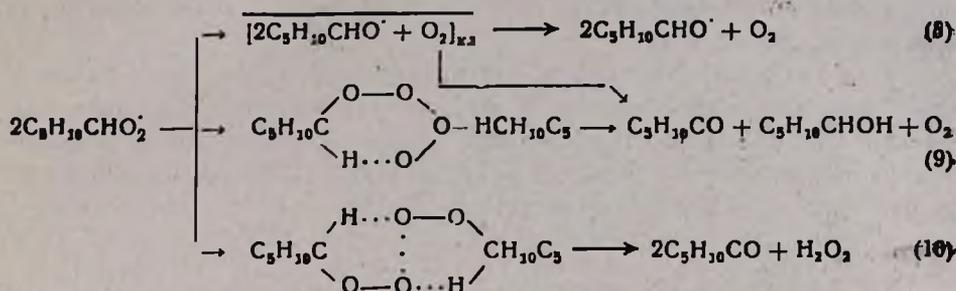
Как видно из рисунка, основными продуктами реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана являются циклогексанол и циклогексанон. Отношение скоростей образования циклогексанона и циклогексанола зависит от температуры реакции (табл.). При температурах выше 273 К скорость образования циклогексанола превышает скорость образования циклогексанона, тогда как при низких температурах — наоборот. Относительное увеличение выхода циклогексанона (при взаимодействии между собой пероксильных радикалов циклогексана)

при температурах ниже 273 К сопровождается образованием пероксида водорода. Пути реакции, подтвержденные в реакции между собой пероксильных радикалов алкилароматических углеводородов [2], хорошо

Рис. Кинетические кривые образования продуктов реакции фотоокисления циклогексана при 343 К. $[C_6H_{12}] = 5.4$, $[(CH_3)_2COC] = 1.6 \cdot 10^{-2}$, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda > 320$ нм, растворитель—хлорбензол. 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол.



объясняют наблюдаемый количественный состав продуктов при взаимодействии между собой пероксильных радикалов циклогексана.



При температурах ниже 273 К наблюдаемый избыток циклогексанола и наличие пероксида водорода связаны с протеканием реакции (10). Пероксид водорода образуется в несколько меньших количествах (20÷30%), чем это соответствует стехиометрии реакции (10). Стехиометрическое количество пероксида водорода рассчитывалось по уравнению (II), при этом учитывалось, что при низких температурах в реакциях, протекающих параллельно реакции (10), циклогексанон и циклогексанол образуются в равных количествах (см. ниже).

$$W_{(H_2O_2)стех} = (W_{>CO} - W_{>CHON})/2 \quad (II)$$

где $W_{>CO}$, $W_{>CHON}$, $W_{(H_2O_2)стех}$ — скорости образования циклогексанола, циклогексанола и стехиометрического количества пероксида водорода.

Таблица

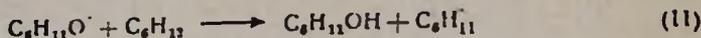
Влияние температуры на соотношение скоростей образования циклогексанола, циклогексанола и на α при фотоокислении циклогексана в жидкой фазе.

$[C_6H_{12}] = 5.4$, $[(CH_3)_2COC] = [(CH_3)_2CO_2C(CH_3)_3] = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, растворитель—хлорбензол

Температура, К	243	241	269	273	283	298	323	343
$W_{>CHON}/W_{>CO}$	0,43	0,50	0,60	0,69	1,20	1,45	1,75	1,90
α	$0,40 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$	—	—	—	—

Реакцией (9), описанной в работах [8, 9], объясняется наблюдаемый при $T=303\text{ K}$ изотопный эффект реакций между собой пероксильных радикалов насыщенных углеводородов при замене α -водорода на дейтерий. Реакцией (10) невозможно объяснить изотопный эффект, поскольку при этих условиях ее вклад в суммарную реакцию между собой пероксильных радикалов циклогексана невысок (табл.).

Относительное увеличение скорости образования циклогексанола с повышением температуры, по-видимому, обусловлено протеканием реакции (8). Дальнейшее превращение алкоксильного радикала приводит к образованию циклогексанола.



С повышением температуры относительная скорость образования радикалов $C_6H_{11}O^{\cdot}$ растет, по-видимому, по двум причинам: возрастают как вероятность их выхода из «клетки» растворителя, так и вероятность протекания реакции (8).

При температурах ниже комнатной реакции (8) и (9) неразличимы, поскольку образующиеся в реакции (8) алкоксильные радикалы практически полностью подвергаются диспропорционированию в «клетке» растворителя [10], и вклад реакции (10) (α) можно вычислить по выражению, предложенному в работе [2].

$$\alpha = k_{10} / (k_8 + k_9 + k_{10}) = \frac{W_{>CO} / W_{>CNOH} - 1}{W_{>CO} / W_{>CNOH} + 1}$$

Как видно из таблицы, вклад реакции (10) с повышением температуры падает.

ՀԵՂՈՒԿ ՅԱԶՈՒՄ ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԱՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԲԱՎԱԴՅԱՆ, Տ. Կ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ, Հ. Դ. ՏՈՆԻԿՅԱՆ և **Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ**

Ուսումնասիրվել է հեղուկ ֆազում ցիկլոհեքսանի գերօքսիդային ռադիկալների միջև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը: Յույց են տրված տվյալ ռեակցիայի երեք ուղիները: Քանակապես որոշել է շրածնի գերօքսիդ և ցիկլոհեքսանոն առաջացնող ռեակցիայի բաժինը կախված շերմաստիճանից:

THE PRODUCTS OF INTERACTION OF PEROXY-RADICALS OF CYCLOHEXANE IN LIQUID PHASE

L. A. TAVADIAN, T. K. NUBARIAN, H. Gh. TONIKIAN and

A. B. NALBANDIAN

The composition of interaction products of peroxy-radicals of cyclohexane in liquid phase has been investigated. Three possible routs of the reaction have been established. The share of the reaction, resulting hydrogen peroxide and cyclohexanone, has been determined quantitatively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

11. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
12. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 1, с. 63.
13. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
14. Под ред. Казанского В. Б. — Синтезы орг. препаратов, сб. 4, М., ИЛ, 1953.
15. Sütegi L., Kende I., Nemeth A., Gal D. — Magy. Kem. Folyorat, 1971, vol. 77, p. 571.
16. Moore P. W. — Polarographic determination of Hydrogen peroxide in irradiated water and a comparison with colorimetric methods, Sydney, 1965.
17. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 200, 211.
18. Russel G. A. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 47, p. 3871.
19. Howard J. A., Ingold K. U. — J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, p. 1058.
20. Bartlett P. D., Günther P. J. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3288.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 347—351 (1987 г.)

УДК 541.127:541.14

К МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ЦИКЛОГЕКСАНА С ГИДРОПЕРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Л. А. ТАВАДЯН, А. К. ТОНИКЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

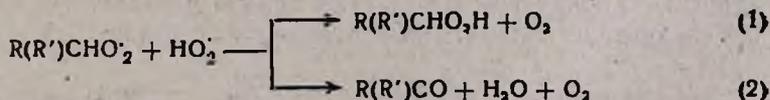
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1986

Исследован состав продуктов и измерено значение константы скорости реакции пероксильного радикала циклогексана с гидропероксильным радикалом. Показано, что при взаимодействии алкилпероксильного радикала с гидропероксильным радикалом доля реакции с образованием карбонильного соединения возрастает с повышением значения константы скорости реакции алкилпероксильных радикалов между собой.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В работе [1] нами было показано, что реакция пероксильного радикала этилбензола и толуола с гидропероксильным радикалом протекает по двум направлениям:



Целью настоящей работы является исследование возможности протекания реакций (1) и (2) при взаимодействии пероксильного радикала насыщенного углеводорода—циклогексана—с гидропероксильным радикалом.

Экспериментальная часть

Использованные в работе циклогексан и хлорбензол очищали стандартными методами очистки органических растворителей [2], 9,10-ан-