

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

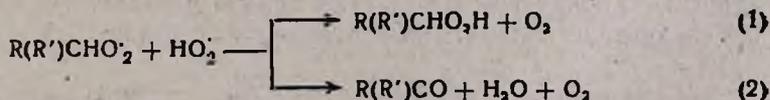
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

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.

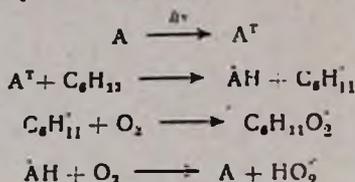
Экспериментальная часть

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

трахинон предварительно подвергался возгонке в вакууме. Фотосенсибилизированное окисление циклогексана проводили в реакторе, описанном в работах [1, 3]. Реактор облучался светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500М длиной волны $\lambda > 380$ н.м. Продукты фотосенсибилизированного превращения циклогексана определялись по методике, описанной в работе [3]. Гидропероксид циклогексана определялся в виде соответствующего спирта после добавления в отобранную пробу трифенилфосфина.

Обсуждение результатов

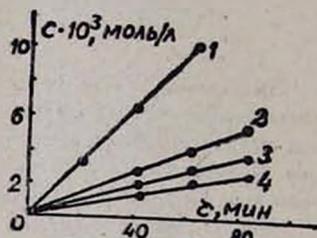
Пероксильный радикал циклогексана и гидропероксильный радикал получали по методике, разработанной в работе [1], с помощью фотоокислительного превращения циклогексана в присутствии фотосенсибилизатора—9,10-антрахинона.



где А — 9,10-антрахинон, А* — возбужденное триплетное состояние 9,10-антрахинона, АН — 7-антрахиноновый радикал.

Как показано в [1, 3], при температуре ниже 320 К химические превращения радикалов, образующихся при фотосенсибилизированном окислении циклогексана, обусловлены реакциями между собой [1, 3].

Рис. Кинетические кривые образования продуктов реакции фотосенсибилизированного 9,10-антрахиноном окисления циклогексана при 249 К. $[A] = 7,5 \cdot 10^{-4}$, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$, $[C_6H_{12}] = 4$ моль/л, $\lambda > 380$ н.м, растворитель—хлорбензол. 1 — гидропероксид циклогексана, 2 — циклогексанон, 3 — пероксид водорода, 4 — циклогексанол.



Из табл. 1 и рисунка видно, что продуктами фотосенсибилизированного окисления циклогексана являются циклогексанон, циклогексанол, гидропероксид циклогексана и пероксид водорода. Согласно результатам, полученным в [1, 3], в данной реакционной системе возможны следующие квадратичные реакции радикалов:

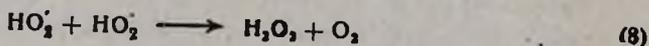
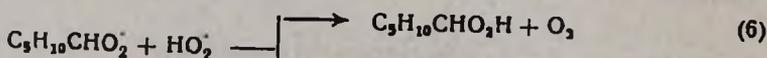
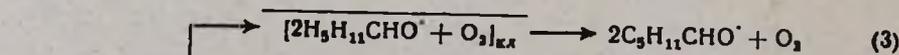


Таблица 1

Скорости образования продуктов реакции фотосенсибилизированного 9,10-антрахиноном окисления циклогексана в концентрации 4 моль/л в хлорбензольном растворе. $[A] = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda > 380$ нм, $[O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

T, K	$W_{>CHO, H} \cdot 10^6$, моль/л·с	$W_{>CO} \cdot 10^6$, моль/л·с	$W_{>CHOH} \cdot 10^6$, моль/л·с	$W_{H_2O_2} \cdot 10^6$, моль/л·с	$\frac{k_6}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}}$	$\frac{k_7}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}}$	$k_8 \cdot 10^{-8}$, моль/л·с	α [3]
249	2,73	1,04	0,58	0,77	$3,62 \pm 0,60$	$< 0,20$	$1,15 \pm 0,19$	$0,40 \pm 0,05$
273	5,91	1,92	1,43	1,51	$3,72 \pm 0,65$	$< 0,25$	$1,18 \pm 0,21$	$0,19 \pm 0,02$
298	4,55	1,25	1,62	—	$3,64 \pm 0,70$	$< 0,30$	$1,16 \pm 0,22$	$0,02 \pm 0,005$

Примечание. Величина k_6 вычислена, основываясь на значениях $k_3 + k_4 = 1,6 \cdot 10^6$ [5] и $k_8 = 6,3 \cdot 10^8$ л/моль·с [6].

Из вышеприведенной схемы реакций (3—9) относительные скорости образования продуктов в квадратичных реакциях радикалов описываются уравнениями [1]:

$$\frac{W_{>CO}}{W_{>CNOH}} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} + \frac{k_7}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}} (1 - \alpha)^{-1/2} \quad (I)$$

$$\frac{W_{>CNO, H}}{W_{>CNOH}} = \frac{k_9}{[(k_3 + k_4) k_8]^{1/2}} (1 - \alpha)^{-1/2} \quad (II)$$

где $W_{>CO}$, $W_{>CNOH}$, $W_{>CNO, H}$ — скорости образования циклогексана, циклогексанола и гидропероксида циклогексана, соответственно, а $\alpha = k_5/(k_3 + k_4 + k_5)$.

Уравнения (I) и (II) получены с учетом того, что реакции (3) и (4) при температурах ниже комнатной неразличимы, поскольку образующиеся в реакции (3) алкоксильные радикалы практически полностью подвергаются диспропорционированию в «клетке» растворителя [4].

Используя уравнения (I) и (II) и определенные в работе [3] значения α , вычислены относительные константы скорости реакций (табл. 1).

Как видно из табл. 1, реакция пероксильного радикала циклогексана с гидропероксильным радикалом, главным образом, протекает по каналу (6) с образованием гидропероксида и кислорода. Степень точности метода определения относительных констант скоростей позволяет только определить верхний предел вероятности протекания реакции (7). Доля реакции (7) для пероксильного радикала циклогексана значительно меньше в случае, когда в реакции участвуют пероксильные радикалы толуола и этилбензола. Последний факт коррелируется с меньшим значением константы скорости реакции между собой пероксильных радикалов циклогексана, протеканию которой, как и реакции (7), предшествует взаимодействие свободных валентностей радикалов (табл. 2).

Таблица 2
Значения величины $k_7/(k_6 + k_7)$ для реакции гидропероксильного радикала с пероксильным радикалом различных углеводородов

Пероксильный радикал углеводорода	$k_7/(k_6 + k_7)$	k_p [5], л'моль.с
Толуол	0,50	$1,5 \cdot 10^6$
Этилбензол	0,25	$2 \cdot 10^7$
Циклогексан	$< 0,07$	$1,6 \cdot 10^6$

k_p — суммарная константа скорости реакции между собой алкилпероксильных радикалов.

ՀԵՎՈՒԿ ՏԱԶՈՒՄ ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԱՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԵՎ
ՀԻԴՐՈՎԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԻՌԱԴԻԿԱԼԻ ՄԻՋԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԱԲԵՐՑԱԼ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ, Հ. Գ. ՏՈՆԻԿԻԱՆ և **Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ**

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի գերօքսիդային ռադիկալի և հիդրօքսիլրօքսիդային ռադիկալի միջև ռեակցիայի արգասիքների բաղադրությունը և շահվել է այդ ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքը: Ցույց է տրված, որ ալկիլգերօքսիդային ռադիկալի և հիդրօքսիլրօքսիդային ռադիկալի փոխազդեցության պրոցեսում կարբոնիլային միացություն առաջացնող ռեակցիայի բաժինը մեծանում է ալկիլգերօքսիդային ռադիկալների միջև ռեակցիայի արագության հաստատունի մեծացման հետ:

ON THE MECHANISM OF THE REACTION OF PEROXY
RADICAL OF CYCLOHEXANE WITH HYDROPEROXY RADICAL
IN LIQUID PHASE

L. A. TAVADIAN, H. Gh. TONIKIAN and **A. B. NALBANDIAN**

The composition of the reaction products of peroxy radical of cyclohexane with hydroperoxy radical has been investigated. The rate constant of the reaction has been determined. It has been shown, that the contribution of the reaction between alkylperoxy and hydroperoxy radicals, resulting carbonyl compounds, increases with the increase of the rate constant of the reaction between alkylperoxy radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 1, с. 63.
2. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
3. Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 343.
4. Bartlett P. D., Günther P. J. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 3288.
5. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолятических жидкофазных реакций, М., Наука, 1971, с. 393.
6. Howard J. A., Ingold K. U. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 785.