

А. В. Лещик (вед. инж.), А. Ю. Рябов (к.х.н., с.н.с.), Т. В. Петренко (к.х.н., с.н.с.),
А. Н. Очередыко (к.х.н., с.н.с.), Н. В. Сизова (к.х.н., с.н.с.), С. В. Кудряшов (д.х.н., в.н.с.)

СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория физико-химических методов исследования
634021, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: ms.leshzchik7@gmail.com*

A. V. Leshchik, A. Yu. Ryabov, T. V. Petrenko, A. N. Ochered'ko, N. V. Sizova, S. V. Kudryashov

COMPOSITION AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PRODUCTS OF BENZENE OXIDATION BY AIR IN A BARRIER DISCHARGE

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Prospekt Akademicheskii Str., 634021, Tomsk, Russia; e-mail: ms.leshzchik7@gmail.com*

Рассмотрены состав и антиоксидантные свойства продуктов окисления бензола воздухом в барьерном разряде. Образуются растворимые в бензоле и твердые продукты реакции. Основным продуктом является фенол (77.3% мас.) и двухатомные фенолы, в основном гидрохинон, пирокатехин и резорцин (в сумме не более 4% мас.). Твердые продукты окисления бензола (до 13% мас.) проявляют высокую антиоксидантную активность, которую оценивали по модельной реакции окисления кумола. Скорость окисления кумола составила $5.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, концентрация ингибирующих центров (4.9 моль/кг) сравнима с некоторыми промышленными антиоксидантами.

Ключевые слова: антиоксидантные свойства; барьерный разряд; ингибитор окисления; микрокалориметрия; окисление бензола; плазмохимия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ, проект FWRN-2021-0003.

Ранее была показана принципиальная возможность прямого окисления бензола чистым кислородом и кислородом воздуха в барьерном разряде^{1,2}. Метод позволяет получать в плазме барьерного разряда фенол и двухатомные фенолы.

The article considers the composition and antioxidant properties of the products of benzene oxidation by air in a barrier discharge. Benzene-soluble and solid reaction products are formed. The main product is phenol (77.3% wt.), and dihydric phenols, mainly hydroquinone, pyrocatechol, and resorcinol (no more than 4% wt. in total). Solid products of benzene oxidation (up to 13% wt.) exhibit high antioxidant activity, which was evaluated by the model reaction of cumene oxidation. The rate of cumene oxidation was $5.8 \cdot 10^{-6}$ mol/l·s, the concentration of inhibitory centers was 4.9 mol/kg, comparable with some industrial antioxidants.

Key words: antioxidant activity; barrier discharge; benzene oxidation; oxidation inhibitor; microcalorimetry; plasma chemistry.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FWRN-2021-0003.

Известно, что фенольные соединения являются наиболее распространенными антиоксидантами. Синтетические антиоксиданты хорошо рекомендовали себя для практического использования в нефтехимии и применяются для улучшения качества топлива, полимерных материалов, битумов^{3,4}.

Дата поступления 17.11.22

В настоящей работе рассмотрены состав и антиоксидантные свойства продуктов окисления бензола воздухом в барьерном разряде с целью расширения потенциальной области практического применения плазмохимических процессов для нефтехимического и органического синтеза.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на установке, детально описанной в работе ². Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составила ~10 кВ, частота повторений импульсов 400 Гц, активная мощность разряда ~1.5 Вт, время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора 10.5 с. Температура стенок реактора поддерживалась ~20 °С. Объемный расход воздуха составлял 60 мл/мин, бензола – 0.3 мл/мин.

Растворенные в бензоле продукты исследованы методом газовой хроматографии. Для исследования твердых продуктов (далее осадок) использовались оптические методы и элементный анализ. УФ-спектры регистрировали на UV/VIS-спектрофотометре UVIKON 943 (Kontron Instruments, Италия). Прибор имеет программное обеспечение, позволяющее получать производные (первого и второго порядка) спектра на основе метода полиномиального дифференцирования по Савицкому-Голею. ИК-спектры снимали при 400–4000 см⁻¹ на спектрофотометре NICOLET 5700 (Thermo Electron Corporation, USA). Элементный анализ выполнили на приборе Vario EL Cube (Elementar, Германия). Поверхность и размеры осадка исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (США).

Антиоксидантную активность исследовали с помощью дифференциального высокочувствительного микрокалориметра МКПД-2, созданного в ИХН СО РАН ⁵, на модельной реакции окисления кумола (кислород, T = 60 °С, скорость инициирования $w_i = 6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с). В качестве инициатора использовали азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

Результаты и их обсуждение

Состав растворенных в бензоле продуктов реакции приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав растворенных в бензоле продуктов реакции ²

Продукты	Содержание, % мас.
Фенол	77.3
Двухатомные фенолы:	
Гидрохинон	В сумме не более 4
Пирокатехин	
Другие	19.3

Основным продуктом окисления является фенол (до 77.3% мас.). содержание двухатомных фенолов гидрохинона и пирокатехина не превышает 4% мас. Также были обнаружены *o*-гидроксифенил, бифенил, и другие неидентифицированные соединения с низкой интенсивностью хроматографических пиков (19.3% мас.).

С течением времени в реакционной смеси происходило выпадение осадка, количество которого не превышало 13% мас. от общей массы продукта реакции. Осадок представляет собой сферические частицы (рис. 1) диаметром 1–5 мкм, и имеет сложную структуру.

Можно отметить, что осадок плохо растворяется в этиловом спирте и ацетоне, и полностью растворяется только в диметилформамиде (ДМФА) и в щелочном растворе. Элементный состав осадка приведен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты элементного анализа

Среда	C, % мас.	H, % мас.	N, % мас.	O, % мас.
Воздух	61.21	4.83	2.17	31.70

Как видно из табл. 2, в состав полученного осадка входят в основном кислородсодержащие соединения и в незначительном количестве азотсодержащие. Для более тщательного исследования были сняты ИК-спектры, и использован метод второй производной УФ-спектров, позволяю-

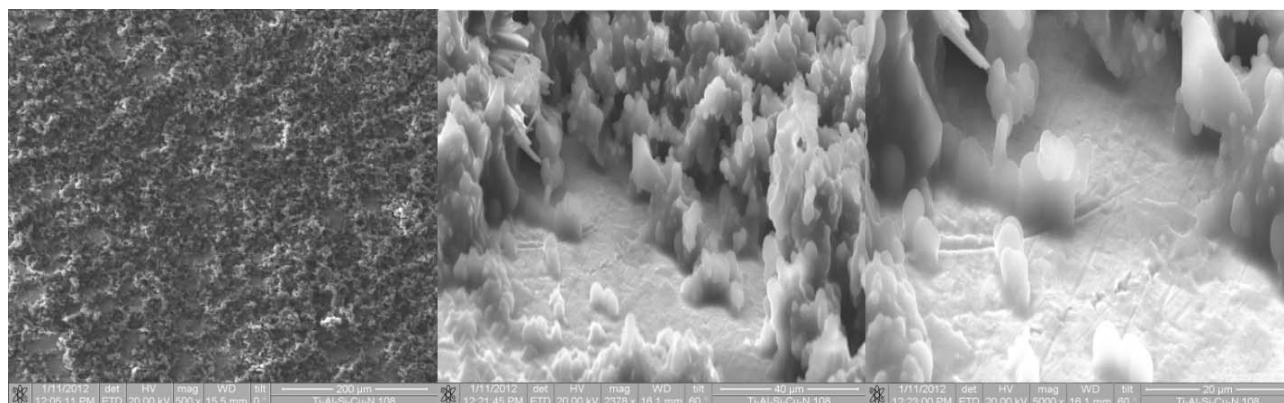


Рис. 1. Структура осадка. Сканирующий электронный микроскоп

ций разрешить сильно перекрывающиеся спектральные линии ⁶.

На основании анализа ИК-спектра осадка (рис. 2), а также графического изображения второй производной УФ-спектра (рис. 3, 4) и учитывая растворимость соединений, можно предположить, что осадок содержит резорцин, фенохинон, гидрохинон, бензохинон, либо олигомеры гидрохинона и бензохинона.

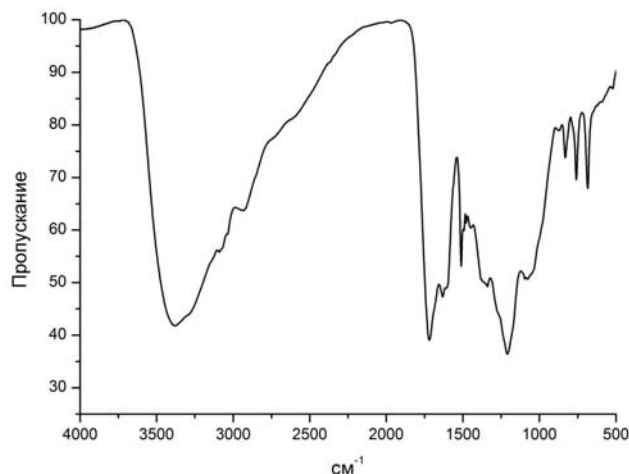


Рис. 2. ИК-спектр осадка

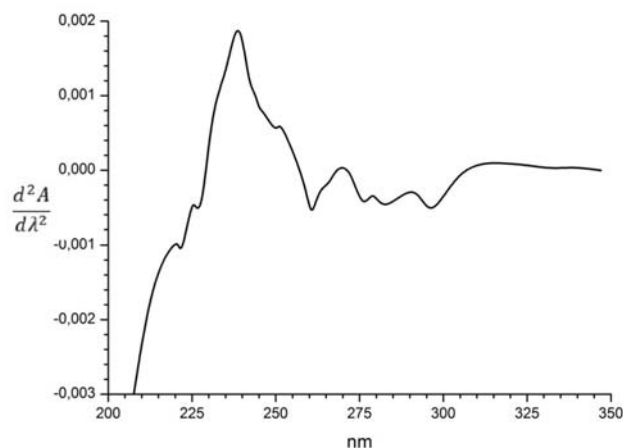


Рис. 3. Графическое изображение второй производной УФ-спектра осадка, растворенного в этаноле

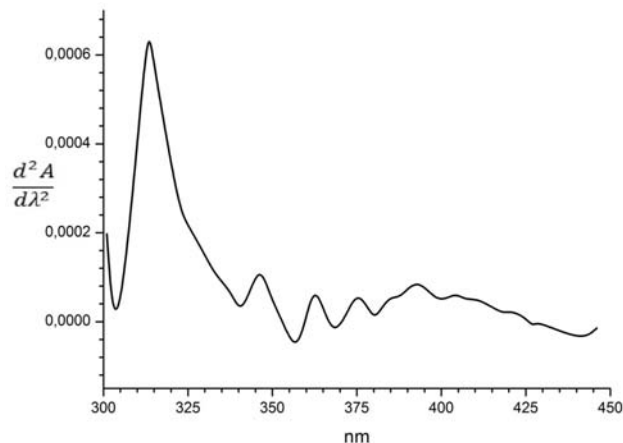


Рис. 4. Графическое изображение второй производной УФ-спектра осадка, растворенного в ДМФА

Это можно объяснить следующим: гидрохинон и резорцин плохо растворимы в бензоле, фенохинон также не растворяется в бензоле и имеет красноватую окраску. Фенохинон – это комплекс, состоящий из одной молекулы бензохинона и двух молекул фенола. При растворении в спирте возможна его диссоциация на фенол и бензохинон. В нашем случае бензохинон может образоваться при дальнейшем окислении гидрохинона.

О присутствии фенохинона могут свидетельствовать полосы в ИК-спектрах осадка (рис. 2), которые характерны для фенола и бензохинона ($1209, 1600, 3400 \text{ см}^{-1}$ и $1714-1720, 3260 \text{ см}^{-1}$ соответственно), а также наличие полос поглощения в УФ-спектре в области 248 и 270 нм. Полосу в области $1720-1730 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ концевых звеньев молекул полигидрохинона. Наиболее интенсивная полоса в спектре 1200 см^{-1} может принадлежать валентным колебаниям $\text{C}-\text{OH}$ связи олигомера. Уширение полосы в области 1600 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{C}$ сопряженных ароматических колец, зависит от роста количества ароматических колец, включенных в цепь сопряжения. Наличие полос поглощения в области 295, 325, 357 нм (рис. 4) в УФ-спектре осадка, снятом в ДМФА, также может свидетельствовать в пользу предположения о содержании в осадке полигидрохинона. В случае образования полигидрохинона с большим молекулярным весом, возможно появление полос выше 357 нм. Полосы поглощения в области 276.282 и 296 нм в УФ-спектре (рис. 3) могут свидетельствовать о присутствии в осадке резорцина и гидрохинона.

По результатам элементного анализа (табл. 2) в состав осадка, помимо вышеперечисленных соединений, могут в незначительном количестве входить соединения, содержащие азот. Однако пока не удалось точно их идентифицировать.

Фенольные соединения в составе полученных продуктов указывают на вероятную антиоксидантную активность и возможность использования их в качестве ингибиторов ⁷. Микрокалориметрический метод позволяет определять эффективность различных ингибиторов в модельных реакциях окисления органических соединений, например, кумола. В качестве ингибиторов использовали как растворимые в бензоле продукты, так и осадок. Однако продукты, не растворимые в бензоле, не обладали антиоксидантной активностью. Кривые тепловыделения модельной реакции окисления кумола (а) и в присутствии осадка (б) представлены на рис. 5.

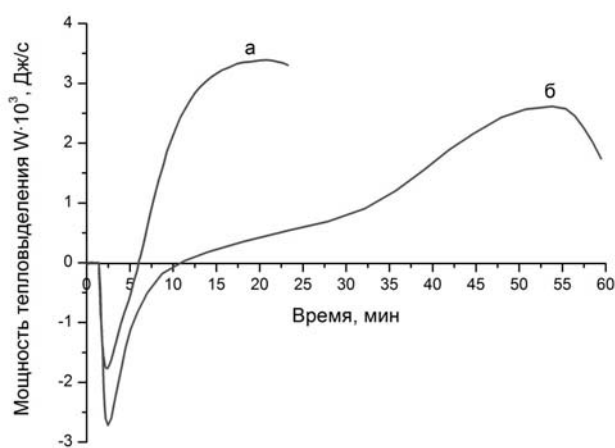


Рис. 5. Кинетические кривые тепловыделения модельной реакции окисления кумола: а – без добавления осадка; б – в присутствии осадка

В начале измерений наблюдается эндотермический эффект растворения инициатора, после которого кривая регистрирует тепловыделение реакции окисления. В присутствии осадка (кривая б) реакция окисления кумола имеет выраженный период индукции, в течение которого реакция замедляется. По окончании периода индукции τ концентрация ингибитора становится равной нулю, после чего скорость окисления реакции увеличивается.

Скорость окисления w_{ok} (моль/л·с) жидкофазной реакции описывается уравнением ⁸:

$$w_{ok} = \frac{W}{\Delta H \cdot V} \quad (1)$$

где W – мощность тепловыделения модельной реакции окисления кумола (рис. 5);

ΔH – энтальпия процесса окисления (равна 111 кДж/моль);

V – объем реакционной смеси (в данном эксперименте 4 мл).

Как видно из рис. 5, мощность тепловыделения модельной реакции окисления кумола без до-

бавления осадка (кривая а) составляет $3.4 \cdot 10^{-3}$ Дж/с, а в присутствии исследуемого объекта $2.3 \cdot 10^{-3}$ Дж/с (кривая б).

Расчетная скорость окисления кумола в присутствии осадка составила $5.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, что на 25% меньше скорости окисления кумола для холостого опыта ($8.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с).

Период индукции τ рассчитан по методике, подробно рассмотренной в работах ^{9, 10}. Период индукции τ с добавлением осадка составил 35 мин.

Зная величину периода индукции τ (с) и скорость инициирования, можно рассчитать исходную концентрацию антиоксиданта $[InH]_0$ в смеси (моль/л) по формуле:

$$f \cdot n \cdot [InH]_0 = \tau w_i, \quad (2)$$

где n – количество функциональных ингибирующих групп в молекуле ингибитора (для фенола = 1);

f – коэффициент ингибирования, равный числу обрываемых одной ингибирующей группой цепей, вступившей в реакцию (для фенола = 2);

w_i – скорость инициирования модельной реакции окисления ($6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с) ^{11–13}.

Исходная концентрация осадка в кумоле 0.0153 г/л. Как показали расчеты, концентрация антиоксиданта в осадке равна 4.9 моль/кг. Для сравнения, концентрация известного фенольного антиоксиданта ионола составляет ~8.3 моль/кг.

В дальнейшем при подборе оптимальных условий плазмохимической обработки бензола можно попытаться увеличить антиоксидантную активность получаемых продуктов ^{14–16}.

Таким образом, метод окисления бензола воздухом в барьерном разряде позволяет рассматривать его в качестве способа получения не только фенола и двухатомных фенолов, но и соединений, перспективных для применения в соответствующих областях промышленности и проявляющих антиоксидантную активность.

Литература

1. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*. – 2000. – Т.34, №2. – С.145-148.
2. Очередыко А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т.56, №4. – С.300-304.
3. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
4. Анисимов И. Г., Бадыштова К. М., Бнатов С. А. и др. *Топлива, смазочные материалы, технические жид-*

References

1. Kudryashov S.V., Shchegoleva G.S., Sirotkina E.E., Ryabov A.Yu. [Oxidation of Hydrocarbons in a Barrier Discharge Reactor]. *High Energy Chemistry*, 2000, vol.34, no.2, pp.112-115.
2. Ocheredko A. N., Kudryashov S. V., Ryabov A. Yu., and Leshchik A. V. [Direct Oxidation of Benzene to Phenol in a Dielectric-Barrier Discharge Reactor]. *High Energy Chemistry*, 2022, vol.56, no.4, pp.284-288.
3. Gorbunov B. N., Gurvich Ya. A., Maslova I. P. *Khimiya i tekhnologiya stabilizatorov polimernykh materialov* [Chemistry and technology of stabilizers of polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 368 p.
4. Anisimov I. G., Badyshtova K. M., Bnatov S. A. et al. *Topliva, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti*.

- кости. Ассортимент и применение / Под ред. В.М.Школьников. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
5. А.с. №1437696 СССР. Дифференциальный микрокалориметр / Великов А. А., Вичутинский А. А. // Б. И. – 1988. – №42.
6. Перфильев В. А., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. Использование производной спектроскопии для изучения и анализа веществ в растворах сложного состава // Журнал аналитической химии. – 1985. – Т.40, №8, pp.1349-1363.
7. Самович С. Н., Куриленко А. А., Едимечева И. П., Шадыро О. И. Влияние бензохинонов на свободно-радикальные процессы окисления различных органических субстратов // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: матер. Междунар. науч. конф. Ч. 1. – Минск: Изд. центр БГУ, 2016. – С.169-172.
8. Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана // Известия АН. Сер. Хим. – 2010. – №3. – С.507-511.
9. Великов А. А., Сизова Н. В. Определение констант скоростей вторичного ингибирования жидкофазных радикальных реакций смолисто-асфальтовыми веществами // Нефтехимия. – 2002. – Т.42, №1. – С.55-60.
10. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
11. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. – Boca Rato: CRC Press, 2005. – 982 p.
12. Великов А. А., Карпицкий В. И., Сизова Н. В., Метод калориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29, №2. – С.321-325.
13. Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Гимадиева А. Р., Сафиуллин Р. Л. Влияние янтарной кислоты на антирадикальные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Кинетика и катализ. – 2019. – Т.60, №6. – С.763-769.
14. Фенольные соединения: свойства, активность, инновации: сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». – М.: ИФР РАН, 2018. – 625 с.
15. Крысин А.П., Фадеева В.П. Никуличева О.Н. Нefeldов А.А. Решение алгоритма: фенольные антиоксиданты – путь к улучшению механических свойств полимерных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №2. – С.149-155.
16. Смирнова А. И., Осовская И. И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты. – СПб.: ГТУРП, 2015. – 31 с.
- Assortiment i primeneniye [Fuels, lubricants, technical fluids. Assortment and application]. Ed. Shkolnikov V.M. Moscow, Tekhinform Publ., 1999, 596 p.
5. Velikov A. A., Vichutinsky A. A. *Differentsial'nyy mikrokalorimetr* [Differential microcalorimeter]. Author's certificate of the USSR no.1437696, 1988.
6. Perfil'ev V. A., Mishchenko V. T., Poluektov N. S. *Ispol'zovaniye proizvodnoy spektroskopii dlya izucheniya i analiza veshchestv v rastvorakh slozhnogo sostava* [Use of derivative spectroscopy for the study and analysis of substances in solutions of complex composition]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1985, vol.50, no.8, pp.1349-1363.
7. Samovich S. N., Kurylenko A. A., Edimecheva I. P., Shadyro O. I. *Vliyaniye benzokhinonov na svobodnoradikal'nyye protsessy okisleniya razlichnykh organicheskikh substratov* [Influence of benzoquinones on free radical processes of oxidation of various organic substrates]. *Molekulyarnyye, membrannyye i kletochnyye osnovy funktsionirovaniya biosistem: mater. Mezhdunar. nauch. konf.* [Molecular, membrane and cellular bases of functioning of biosystems: Proc. of the Int. sci. conf.]. Part 1. Minsk, BSU Publ., 2016, pp.169-172.
8. Yakupova L.R., Ivanova A.V., Safiullin R.L., Gimadiev A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B. [Inhibiting Effect of 6-Methyluracil Derivatives on the Free-Radical Oxidation of 1,4-Dioxane]. *Russian Chemical Bulletin*, 2010, vol.59, no.3, pp.517-521.
9. Velikov A.A., Sizova N.V. [Determination of Rate Constants for Secondary Inhibition of Liquid-Phase Radical Reactions by Resin-Asphaltene Materials]. *Petroleum Chemistry*, 2002, vol.42, no.1, pp.51-56.
10. Emanuel N. M., Denisov E. T., Mayzus Z. K. *Tsepnnyye reaksii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze* [Chain reactions of hydrocarbon oxidation in liquid phase]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 375 p.
11. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. Boca Rato, CRC Press, 2005, 982 p.
12. Velikov A. A., Karpitsky V. I., Sizova N. V. [Method of calorimetry in liquid-phase oxidation of hydrocarbons]. *Kinetics and catalysis*, 1988, vol.29, no.2, pt.1, pp. 277-281.
13. Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Gimadiev A.R., Safiullin R.L. [Effect of Succinic Acid on the Antiradical Properties of 5-Hydroxy-6-Methyluracil]. *Kinetics and Catalysis*, 2019, vol.60, no.6, pp.783-789.
14. *Fenol'nyye soyedineniya: svoystva, aktivnost', innovatsii: sbornik nauchnykh statey po materialam X Mezhdunarodnogo simpoziuma «Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty»* [Phenolic compounds: properties, activity, innovations: Proc. of the X Int. Symposium «Phenolic compounds: fundamental and applied aspects»]. Moscow, IFR RAN Publ., 2018, 625 p.
15. Krysin A.P., Fadeeva V.P. Nikulichева O.N. Nefeldov A.A. *Resheniye algoritma: fenol'nyye antioksidanty – put' k uluchsheniyu mekhanicheskikh svoystv polimernykh materialov* [Algorithm solution: phenolic antioxidants - a way to improve the mechanical properties of polymeric materials]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2018, vol.26, no.2, pp.149-155.
16. Smirnova A. I., Osovskaya I. I. *Funktsional'nyye materialy v proizvodstve plastmass: Antioksidanty* [Functional materials in the production of plastics: Antioxidants]. St. Petersburg, GTURP Publ., 2015, 31 p.