

А. Д. Чепелева (студ.)¹, А. М. Гробов (к.х.н., доц.)¹,
В. А. Мачтин (к.х.н., доц.)², О. А. Ясинский (д.х.н., проф.)³

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА

¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, кафедра общей и физической химии
150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

² Ярославский государственный технический университет, кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

³ Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,
кафедра инженерной химии и естествознания,
190031, Г. Санкт-Петербург, Московский пр., 9; e-mail: oleg.yasinsk@yandex.ru, walker_79@mail.ru

N. D. Chepeleva, A. M. Grobov, V. A. Machtin, O. A. Yasinsky

FEATURES OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF METHYLVINYLPYRIDINE

¹ P.G. Demidov Yaroslavl' State University,
14 Sovetskaya str., Russia, 150003 Yaroslavl'; e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

² Yaroslavl State Technical University,
88, Moskovsky pr., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

³ Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University
9, Moskovskii Prospekt Str., 190031, S-Petersburg, Russia; e-mail: oleg.yasinsk@yandex.ru, walker_79@mail.ru

Представлены кинетические закономерности и состав продуктов окисления 2-метил-5-винилпиридина. Показано, что в отличие от 2- и 4-винилпиридина при окислении этого мономера существенную роль играет реакция отрыва атома водорода от СН-связи. Наряду с присоединением $\text{MO}_2\cdot$ к π -связи возможна их реакция с атомом водорода метильной группы.

Ключевые слова: винилпиридины; механизм процесса; радикально-цепное окисление.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №20-13-00148).

Как показано в наших предыдущих работах, механизм жидкофазного окисления винилпиридинов описывается известной кинетической схемой (схема 1) с доминирующей реакцией присоединения полипероксирадикала к двойной связи^{1,2}. При этом отмечалось, что при окислении 2-метил-5-винилпиридина не исключено и взаимодействие пероксирадикала с СН-связью группы CH_3 . Получение такой

The kinetic patterns and composition of the oxidation products of 2-methyl-5-vinylpyridine are presented. It is shown that, in contrast to 2- and 4-vinylpyridine, in the oxidation of this monomer, the reaction of the abstraction of a hydrogen atom from the CH-bond. Along with the addition of $\text{MO}_2\cdot$ to the π -bond, their reaction with the hydrogen atom of the methyl group is possible.

Key words: chain oxidation; mechanism of the process; vinyl pyridine.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant №20-13-00148).

информации важно для понимания влияния структуры гетероцикла на реакционную способность заместителя в пиридиновом кольце. Поэтому целью настоящей работы и явилось уточнение известного механизма кинетически и физико-химическими методами.

Дата поступления 22.04.20

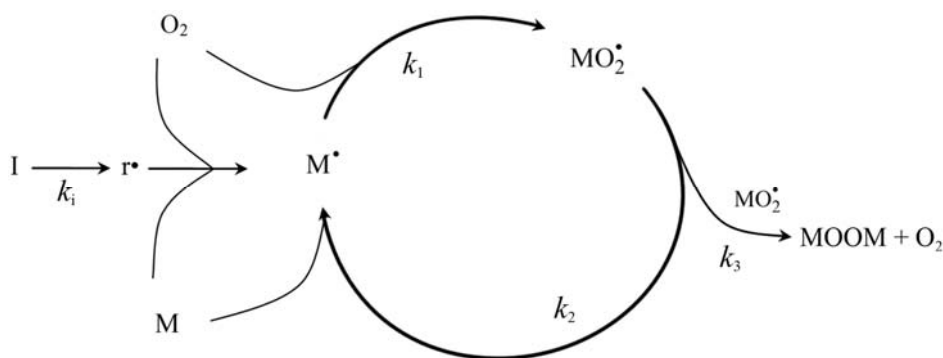


Схема 1.

Методика эксперимента

Субстратом окисления служил 2-метил-5-винилпиридин (МВП, ОАО НИИ «Ярсинтез»); растворителем — хлорбензол (Хб, Sigma).

Кинетическую чистоту субстрата окисления и растворителя контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Flexag и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (фирма PerkinElmer, USA). Концентрация основного компонента $\geq 99.6\%$.

Во всех экспериментах концентрация МВП в хлорбензоле составляла 50% об.

Инициатор АИБН (АО «ЭКОС-1», Россия) трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольмометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта ³.

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле ⁴:

$$W_i = 2[\text{InH}]_0 / \tau_{\text{ind}},$$

где τ_{ind} — длительность индукционного периода;
 $[\text{InH}]_0$ — концентрация фенольного ингибитора С-1.

Концентрацию гидропероксидов определяли методом иодометрического титрования, а полипероксидов — полярографически (полярограф LP 9) по известной методике ⁵.

Обработка кинетических данных проводилась по оптимизационной программе Кинетика 2012 ⁶.

Результаты и их обсуждение

Начальная скорость окисления (W_0) МВП постоянна во времени, не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне

20–100 кПа и прямо пропорциональна $[\text{M}]$ и $W_i^{0.5}$ (рис. 1).

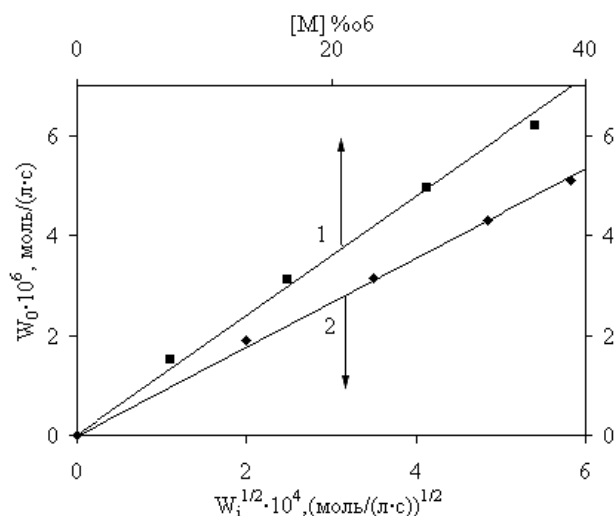


Рис. 1. Зависимость W_0 МВП от его концентрации в хлорбензоле (1) и $W_i^{0.5}$ (2, $[\text{МВП}]=2.0$ моль/л); 323 К, $W_i=3.3 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

Результаты анализа продуктов окисления, полученных автоокислением МВП при 323 К в течение 4-х ч, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Продукты окисления МВП		
$[\text{O}_2] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{ROOH}] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{MOOM}] \cdot 10^2$, моль/л
2.1	0.2	2.0

* — поглощение кислорода; ** — иодометрия;

*** — полярография

При аналогичном анализе для 2- и 4-винилпиридина ROOH практически не обнаружено ¹.

Эти результаты показывают, что наряду с присоединением $\text{MO}_2\cdot$ к π -связи возможна их реакция с атомом водорода метильной группы. Отсюда можно заключить, что вопрос о детальном механизме окисления винилпиридинов еще далеко не решен.

Литература

1. Казнина М.А., Гробов А.М., Тихонов И.В., Плисс Е.М., Русаков А.И. Кинетические закономерности и механизм окисления винилпиридинов // Баш. хим. ж.— 2011.— Т.18, №1.— С.95-97.
2. Казнина М.А., Гробов А.М., Тихонов И.В., Сирик А.В., Плисс Е.М., Русаков А.И. Реакционная способность винилпиридинов в реакциях с кумилпероксирадикалом // Баш. хим. ж.— 2011.— Т.18, №2.— С.12-14.
3. Denisov E.T. Afanas'ev I B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology.— CRC Press, 2005.— 992 p.
4. Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M. Substituted *p*-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene // International Journal of Chemical Kinetics.— 2002.— V.34, №3.— Pp.162-171.
5. Никаноров А.А., Плисс Е.М. Полярографическое определение поли- и гидропероксидов при их совместном присутствии.— Черкассы, 1984.— 12 с. Деп. в ВИНТИ №155-ХП-Д84.
6. Соколов А.В., Лошадкин Д.В., Попов С.В., Плисс Е.М. Кинетика 2012 — Программа для расчёта кинетических параметров химических и биологических процессов. Официальный бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности «программы для ЭВМ // Базы данных. Топологии интегральных микросхем».— 2013.— №3. http://www1.fips.ru/fips_servlet/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html.

References

1. Kaznina M.A., Grobov A.M., Tikhonov I.V., Pliss Ye.M., Rusakov A.I. *Kineticheskiye zakonomernosti i mekhanizm okisleniya vinilpiridinov* [Kinetic laws and mechanism of vinylpyridine oxidation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, vol.18, no.1, pp.95-97.
2. Kaznina M.A., Grobov A.M., Tikhonov I.V., Sirik A.V., Pliss Ye.M., Rusakov A.I. *Reaktsionnaya sposobnost' vinilpiridinov v reaktsiyakh s kumilperoksiradikalom* [Reactivity of vinylpyridines in reactions with cumylperoxyradical]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, vol.18, no.2, pp.12-14.
3. Denisov E.T. Afanas'ev I B. [Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology]. CRC Press, 2005, 992 p.
4. Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M. [Substituted *p*-hydroquinones as a chain-breaking antioxidant during the oxidation of styrene]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002, vol.34, no.3, pp.162-171.
5. Nikanorov A.A., Pliss Ye.M. *Polyarograficheskoye opredeleniye poli- i gidroperoksidov pri ikh sovmestnom prisutstvii* [Polarographic determination of poly- and hydroperoxides in their joint presence]. Cherkassy, VINITI Publ. 1984, 12 p.
6. Sokolov A.V., Loshadkin D.V., Popov S.V., Pliss Ye.M. *Kinetika 2012 — Programma dlya raschota kineticheskikh parametrov khimicheskikh i biologicheskikh protsessov. Ofitsial'nyy byulleten' federal'noy sluzhby po intellektual'noy sobstvennosti «programmy dlya EVM* [Kinetics 2012 — Program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes. Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property «Computer Programs»]. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem pDatabases. Topologies of Integrated Circuits], 2013, no.3. http://www1.fips.ru/fips_servlet/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html.