

Н. С. Пицын (студ.)¹, В. А. Мачтин (к.х.н., доц.)², А. М. Гробов (к.х.н., доц.)¹

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α -АКРИЛАТОВ

¹ Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
институт фундаментальной и прикладной химии

150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: walker_79@mail.ru

² Ярославский государственный технический университет,
кафедра общей и физической химии

150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

N. S. Pitsyn¹, V. A. Machtin², A. M. Grobov¹

FEATURES OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF α -ACRYLATES

¹ P.G. Demidov Yaroslavl' State University

14 Sovetskaya Str., 150003, Yaroslavl', Russia; ; e-mail: walker_79@mail.ru

² Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: macht-yar1@yandex.ru

Представлены кинетические закономерности и состав продуктов процесса окисления α -акрилатов: метилакрилата, метлметакрилата, метилэтакрилата, метилбутарилата, метилпропарилата и метилмиларилата, в хлорбензоле. Показано, что существенную роль при этом играет стадия отрыва атома водорода от СН-связи, что приводит к увеличению доли пероксильных радикалов участвующих в процессе рекомбинации. Данный результат, вероятнее всего, связан с тем обстоятельством, что радикалы вторичного строения гораздо активнее третичных в процессах взаимодействия. Это и приводит к отмененному падению способности к окислению исследуемых соединений, что отражается в уменьшении величины $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Ключевые слова: α -акрилаты; механизм процесса; радикально-цепное окисление.

Специфика окисления винильных соединений: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}_1)\text{X}_2$, где $\text{X}_1 = -\text{H}$ или $-\text{CH}_3$; $\text{X}_2 = -\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$ и т. п., определяется содержанием в их молекулах наряду с π -связью фрагментов С–Н. Это обуславливает возможность продолжения цепей путем присоединения и/или путем отрыва^{1–3}. В общем случае для обеих групп возможна конкуренция этих маршрутов. Основные кинетические закономерности и детальные механизмы окисления $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}_1)\text{X}_2$, достаточно подробно рассмотрены в многочисленных монографиях и обзорах^{1–6}. Исключение

The kinetic regularities and composition of the products of the oxidation of α -acrylates: methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl ethacrylate, methyl butarylate, methyl proparylate and methyl amylarylate in chlorobenzene are presented. It is shown that the stage of abstraction of a hydrogen atom from the CH bond plays a significant role in this case, which leads to an increase in the proportion of peroxy radicals involved in the recombination process. This result is most likely due to the fact that secondary structure radicals are much more active than tertiary ones in interaction processes. This leads to the noted decrease in the ability to oxidize the studied compounds, which is reflected in a decrease in the value of $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Key words: α -acrylates; process mechanism; radical chain oxidation.

составляют α -акрилаты, в которых кроме метильной группы имеются другие углеводородные фрагменты. В литературе удалось найти только одну публикацию⁷, в которой оценена возможность атаки по связи С–Н. Поскольку получение количественной информации в этом направлении актуально для установления детального механизма окисления непредельных соединений, в настоящей работе проведено кинетическое исследование конкуренции присоединения отрыва при окислении некоторых α -акрилатов.

Дата поступления 14.06.22

Методика эксперимента

Субстраты окисления (АО «ЭКОС-1», Россия): метилакрилат (МА), метлметакрилат (ММА), метилэтакрилат (МЭА), метилбутарилат (МБА), метилпропарилат (МПА) и метиламиларилат (МБА), растворитель – хлорбензол (ХБ, АО «ЭКОС-1»).

Кинетическую чистоту субстратов окисления и растворителей контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа CL-300 (PerkinElmer, USA) и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (PerkinElmer, USA). Концентрация основных компонентов $\geq 99.6\%$.

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

Кинетику поглощения кислорода изучали при 323 К с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольмометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта ⁸.

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле:

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

где τ_{ind} – длительность индукционного периода;
InH – фенольный ингибитор С-1.

Концентрацию гидропероксидов определяли методом иодометрического титрования, а полипероксидов – электрохимически (потенциостат-гальваностат Р-45Х, Electrochemical Instruments, Россия).

Обработка кинетических данных проводилась по ⁹.

Результаты и их обсуждение

Кинетические закономерности процесса. Скорость иницированного окисления α -акрилатов (W), как и других винильных мономеров, зависит от $[\text{O}_2]$ в диапазоне (0.2–1.0) моль/л, прямо пропорциональна $[\text{M}]$ и $W_i^{0.5}$. Типичные зависимости приведены на рис. 1.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что процесс протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепей (схема 1), для этой схемы справедливо уравнение

$$W = k_2 \cdot k_3^{-0.5} \cdot [\text{M}] \cdot W_i^{0.5},$$

в соответствии с которым рассчитаны значения $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ (табл. 1).

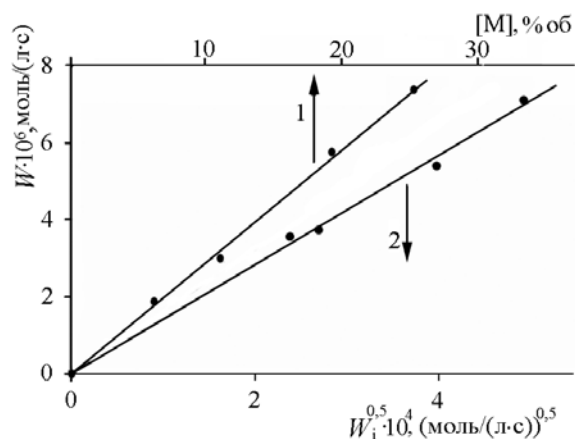


Рис. 1. Зависимость скорости окисления (W_0) МЭА от его концентрации при $W_i = 3.3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (1) и от $(W_i)^{1/2}$ (2) в ХБ, 323 К

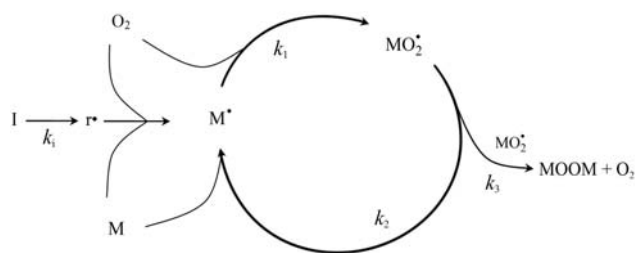


Схема 1

Таблица 1

Значения $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ для α -алкилакрилатов (323 К)

$10^3 \cdot k_2 \cdot k_3^{-0.5}$, [л·(моль/с)] ^{0.5}					
МА	ММА	МЭА	МПА	МБА	МБА
0.4 ¹	1.4 ¹	1.5±0.1	1.5±0.1	1.3±0.1	0.9±0.1

Анализ продуктов окисления. Поскольку для окисления МЭА, МПА, МБА и МБА можно предполагать атаку по связи С–Н с образованием гидропероксидов, проведен анализ продуктов окисления (табл. 1).

Таблица 2

Продукты окисления α -акрилатов (323 К, $W_i = 3.3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с; длительность опыта – 2 ч)

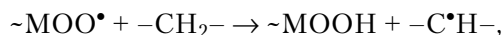
α -Акрилат (М)	$[\text{O}_2] \cdot 10^2$, моль/л	$[\sim\text{MOOH}]^{**} \cdot 10^2$, моль/л	$[\sim\text{MOOM}]^{***} \cdot 10^3$, моль/л
МА	0.4	<0.01	3.4
ММА	2.5	<0.01	2.4
МЭА	2.6	0.07	2.5
МБА	2.4	0.07	2.5
МПА	2.3	0.05	2.2
МБА	1.7	0.09	1.8

*поглощение кислорода;

**иодометрия;

***потенциометрия

Как видно из табл. 2, при окислении МЭА, МПА, МБА и МАА, кроме ожидаемого $\sim[\text{MOOM}]^-$, образовалось ощутимое количество $[\sim\text{MOOH}]$, причем с увеличением длины углеводородного фрагмента количество гидропероксида растет. Приходится констатировать, что в процессе окисления заметная роль принадлежит реакции:



с последующим образованием пероксирадикала $-\text{C}(\text{OO}^\bullet)\text{H}$.

Очевидно, что доля этих радикалов в реакции продолжений цепей невелика, а вот в процес-

сах рекомбинации (и кросс-рекомбинации) может быть ощутима. Действительно, при переходе от МЭ к МАА заметно уменьшается величина $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$ (табл. 1). Этот результат, вероятнее всего, связан с тем обстоятельством, что вторичные радикалы $-(\text{OO}^\bullet)\text{H}$ гораздо активнее третичных в процессах взаимодействия; значения k_3 для них различаются практически на порядок: 10^7 и 10^6 л(моль/с) соответственно¹. Это и приводит к отмеченному падению $k_2 \cdot k_3^{-0.5}$.

Авторы выражают благодарность профессору Е.М. Плисс за плодотворную дискуссию.

Литература

1. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. – CRC Press, 2005. – 982 p.
3. Плисс Е.М., Злотский С.С., Сафиуллин Р.Л. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbruchen, Germany, 2012. – 130 p.
4. NIST Standard Reference Database 17. NIST Chemical Kinetics Database. – Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.5. Data Version. Gaithersburg. 2012.
5. Плисс Е.М., Русаков А.И., Мендкович А.С., Сирик А.В. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц. – М.: Мир, 2012. – 251 с.
6. Рубайло В. Л., Маслов С. А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. – М.: Наука, 1989. – 222 с.
7. Ясинский О.А., Гробов А.М., Сирик А.В. Корреляционный анализ некоторых реакций радикального присоединения // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2001. – Т.44, №4. – С.135-136.
8. Loshadkin D., Pliss E., Roginsky V. 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.
9. Соколов А.В., Попов С.В., Плисс Е.М., Лошадкин Д.В. «Кинетика 2012» – программа для расчета кинетических параметров химических и биохимических процессов // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». – 2013. – №3.

References

1. Mogilevich M.M., Pliss Ye.M. *Okisleniye i okislitel'naya polimerizatsiya nepredel'nykh soyedineniy* [Oxidation and oxidative polymerization of unsaturated compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 240 p.
2. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. CRC Press, 2005, 982 p.
3. Pliss Ye.M., Zlotskiy S.S., Safiullin R.L. *Ingibirovannoye okisleniye nepredel'nykh soyedineniy. Kinetika, mekhanizm, svyaz' struktury s reaktivnost'yu* [Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, relationship between structure and reactivity]. Germany, LAP LAMBERT, 2012, 130 p.
4. [NIST Standard Reference Database 17. NIST Chemical Kinetics Database]. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.5. Data Version. Gaithersburg. 2012.
5. Pliss Ye.M., Rusakov A.I., Mendkovich A.S., Sirik A.V. *Effekty sol'vatatsii v zhidkofaznykh reaktsiyakh neytral'nykh i otritsatel'no zaryazhennykh paramagnitnykh chastits* [Solvation effects in liquid-phase reactions of neutral and negatively charged paramagnetic particles]. Moscow, Mir Publ., 2012, 251 p.
6. Rubaylo V. L., Maslov S. A. *Zhidkofaznoye okisleniye nepredel'nykh soyedineniy* [Liquid-phase oxidation of unsaturated compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1989, 222 p.
7. Yasinskiy O.A., Grobov A.M., Sirik A.V. *Korrelyatsionnyi analiz nekotorykh reaktsiy radikal'nogo prisoedineniya* [Correlation analysis of some reactions of radical addition]. *ChemChemTech* [Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya], 2001, vol.44, no.4, pp.135-136.
8. Loshadkin D., Pliss E., Roginsky V. [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.
9. Sokolov A.V., Popov S.V., Pliss Ye.M., Loshadkin D.V. «Kinetika 2012» – programma dlya rascheta kineticheskikh parametrov khimicheskikh i biokhimicheskikh protsessov [«Kinetics 2012» – a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biochemical processes]. *Ofitsial'nyi byulleten' Federal'noy sluzhby po intellektual'noy sobstvennosti «Programmy dlya EVM. Bazy dannykh. Topologii integral'nykh mikroskhem»* [Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property «Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits»], 2013, no.3.