

УДК 547.565.2

ИНИЦИИРОВАННОЕ И ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1,1-ДИХЛОР-2-ВИНИЛ-2-МЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

© 2020 г. А. В. Байбуртли¹, Г. З. Раскильдина¹*, С. С. Злотский¹, Е. М. Плисс²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Башкортостан, 450062 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*E-mail: graskildina444@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 05.08.2019 г.

Принята к публикации 06.09.2019 г.

Исследовано инициированное и ингибированное окисление 2-винил-2-метил-*гем*-дихлорциклопропана. Установлено, что в процессе окисления продолжение цепей происходит за счет присоединения полипероксидного радикала к двойной связи. По активности изученный мономер близок к метакриловым эфирам. Изучено ингибирующее влияние фенольных, аминных антиоксидантов и стабильных нитроксильных радикалов на радикально-цепное окисление 2-винил-2-метил-*гем*-дихлорциклопропана и показано, что амины и нитроксилы многократно обрывают цепи за счет регенерации ингибитора.

Ключевые слова: инициированное и ингибированное окисление, радикально-цепное окисление, 2-винил-2-метил-*гем*-дихлорциклопропан, фенольные и аминные антиоксиданты, нитроксильные радикалы

DOI: 10.31857/S0028242120010037

В последние годы разработаны селективные методы синтеза монокарбенированных промышленных диенов – винилциклопропанов и винил-*гем*-дихлорциклопропанов [1, 2]. Эти соединения находят применение в качестве мономеров и сомономеров в процессах радикальной полимеризации, алкилировании, изомеризации и др. [3, 4]. В этой связи представляло интерес изучить кинетику и механизм инициированного и ингибированного окисления наиболее доступного производного изопрена – 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана, синтез которого описан нами ранее [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-2-винил-*гем*-дихлорциклопропан (ВМДХЦП) получен и очищен по известной методике [1]. Использованы коммерчески доступные¹ ингибиторы окисления: фенолы – 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (InHa), 2-карбокси-6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилбензохроман (InHb); ароматические амины – дифениламин (InHc), α -нафтиламин (InHd); стабильные нитроксильные радикалы ($>NO\cdot$) – 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-

пиперидин-1-оксил ($NO\cdot a$), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил ($NO\cdot b$).

Скорость поглощения кислорода измеряли с помощью компьютеризированного высокочувствительного микровольмометра, реакционный сосуд которого спроектирован таким образом, чтобы вводить в реакционную смесь дополнительные компоненты можно было в ходе опыта. Соответствующие экспериментальные методики описаны в работе [5].

За кинетической чистотой всех использованных субстратов и растворителя хлорбензола (ХБ) следили хроматографически с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Flexar и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (оба фирмы PerkinElmer, США). Во всех случаях концентрация основного компонента в субстратах окисления была не ниже 99%. Для всех исходных реактивов концентрация пероксидных соединений не превышала 1×10^{-6} моль/л.

Дополнительно концентрацию пероксидных соединений контролировали иодометрическим титрованием и полярографически (полярограф LP-10).

В качестве инициатора использовали трижды перекристаллизованный из этанола азодиизобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования (W_i) определяли в анаэробной среде по скорости

¹ Компания “Sigma-Aldrich” (www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html).

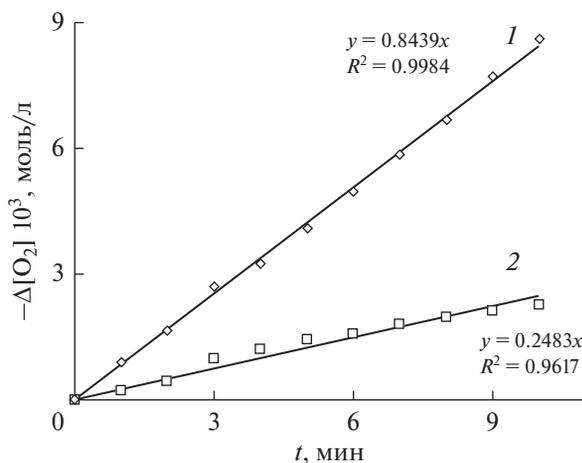


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода окисляющимся ВМДХЦП (М) при 343 К; $W_i = 1.1 \times 10^{-7}$ (1), $W_i = 1.1 \times 10^{-8}$ моль/(л с) (2).

расходования стабильного нитроксильного радикала $\text{NO}^{\bullet}\text{a}$ по соотношению $W_i = [\text{NO}^{\bullet}\text{a}]/\tau_{\text{ind}}$, где τ_{ind} – время полного израсходования $\text{NO}^{\bullet}\text{a}$. За концентрацией $\text{NO}^{\bullet}\text{a}$ следили методом спектроскопии ЭПР (спектрометр CMS 8400 X-диапазона, центр поля 3362 Гс, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 2 Гс, ослабление микроволновой мощности 5 мВт).

Квантово-химические расчеты осуществляли в программе NWChem методом функционала плотности (DFT) в базе сс-pVDZ [6]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неингибированное окисление. Кинетика поглощения кислорода ВМДХЦП имеет линейный характер (рис. 1), при этом скорость инициированного окисления W_0 не зависит от давления в диапазоне 20–100 кПа и прямо пропорциональна концентрации мономера и корню квадратному из скорости инициирования (см. рис. 1 и 2).

На низких глубинах превращения ($\leq 5\%$) хроматографический и иодометрический анализ гидропероксидных групп не обнаруживает ($[\text{ROOH}] \leq 1 \times 10^{-5}$ моль/л). При этом $[\sim\text{MO}-\text{OM}\sim]$ практически совпадает с количеством поглощенного кислорода: 2.11 и 1.95×10^{-2} моль/л соответственно; 343 К, $W_i = 1.1 \times 10^{-7}$ моль/л с.

Таким образом, на малых глубинах превращения (конверсия ВМДХЦП $\leq 1\%$) справедлив известный механизм процесса с продолжением цепей за счет присоединения полипероксидного радикала MO_2^{\bullet} к двойной связи [7] по схеме:

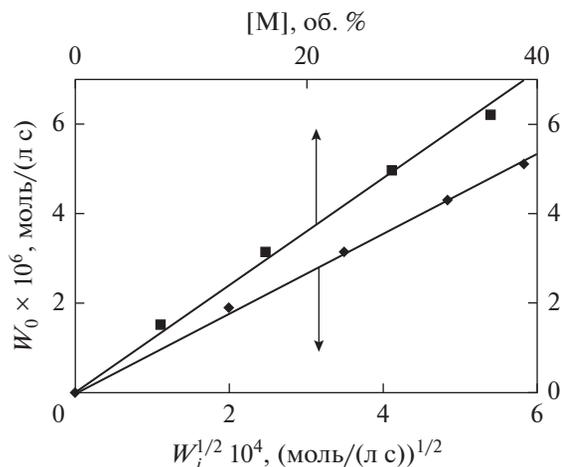
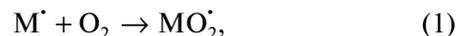


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (W_0) мономера от $W_i^{1/2}$ (1) и его концентрации (2) в хлорбензоле (323 К, $W_i = 3.3 \times 10^{-7}$ моль/л с).



где I – инициатор, M – ВМДХЦП.

Отсюда $W_0 = k_2(2k_3)^{-0.5} [M] W_i^{0.5}$, где $[M]$ – концентрация мономера, моль/л; k_2 и k_3 – константы скорости роста и обрыва цепи соответственно, л/моль с; W_i – скорость инициирования, моль/л с, что позволило определить значения параметра $k_2(2k_3)^{-0.5} = 5.3 \times 10^{-3}$ [л/(моль с)]^{0.5} при $T = 323$ К. Близкие значения в ряду винильных мономеров известны для метакриловых эфиров, например, для хлорэтилметакрилата 5.1×10^{-3} [л/(моль с)]^{0.5} [8]. Отметим, что эта величина для стирола составляет 2.9×10^{-2} [л/(моль с)]^{0.5} [7].

Можно полагать, что прочности двойных связей в ВМДХЦП и акриловых эфирах близки. На это также указывают рассчитанные методом DFT B3LYP/6-31G* [6] энергии π -связей в ВМДХЦП: 104.4 кДж/моль и хлорэтилметакрилате 105.1 кДж/моль, тогда как эта величина для стирола равна 89.7 кДж/моль.

Ингибированное окисление. Кинетические кривые окисления ВМДХЦП для антиоксидантов разных классов вид зависимостей значительно различается. Для фенолов (рис. 3) наблюдается “классический” индукционный период: $\tau_{\text{экср}} = \tau_{\text{теор}} = f[\text{InH}]/W_i$ (где стехиометрический коэф-

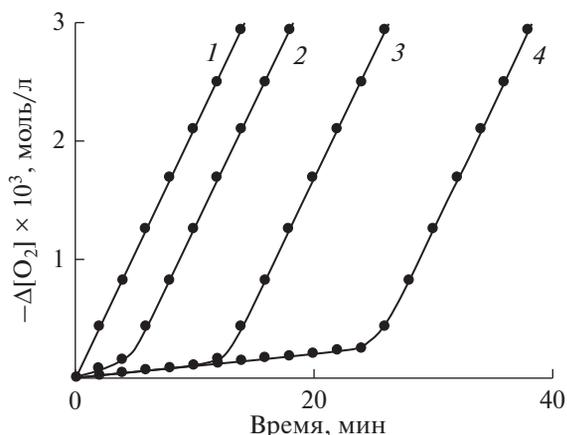


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении ВМДХЦП в присутствии InNa. [InNa] = 0 (1); 1.9×10^{-5} (2); 3.7×10^{-5} (3); 5.5×10^{-5} (4) моль/л, $W_i = 1.4 \times 10^{-7}$ моль/л с.

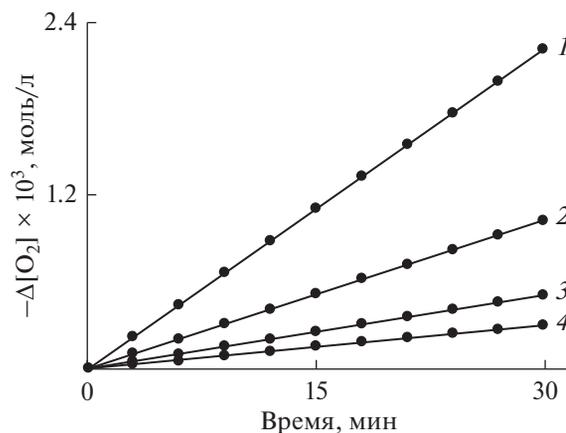
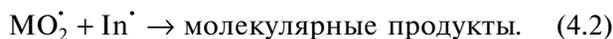
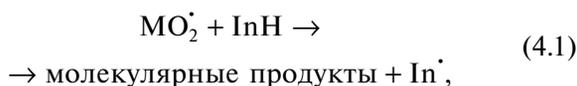


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода при окислении ВМДХЦП в присутствии 10^4 [ДФА] = 0 (1); 0.4×10^{-4} (2); 0.9×10^{-4} (3); 1.8×10^{-4} (4) моль/л, $W_i = 8.4 \times 10^{-7}$ моль/л с.

фициент ингибирования $f = 2$ [1]) с выходом после его окончания на скорость неингибированного окисления W_0 (рис. 3). Отметим, что в этих условиях W не зависит от $[O_2]$ в диапазоне парциальных давлений кислорода 20–100 кПа.

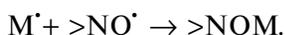
Эти факты свидетельствуют, что фенолы тормозят окисление по стандартным реакциям [7]:



Иная ситуация реализуется для окисления в присутствии ароматических аминов и $>NO^{\cdot}$. Скорость поглощения кислорода в начальный период постоянна во времени (типичная зависимость представлена на рис. 4).

Существенно, что в режиме линейного обрыва W в присутствии ароматических аминов практически не зависит от $[O_2]$ в диапазоне парциальных давлений кислорода 20–100 кПа. В этих же условиях W для $>NO^{\cdot}$ при уменьшении $[O_2]$ падает в 1.5–2 раза.

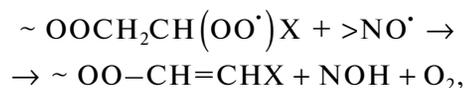
В присутствии стабильных нитроксильных радикалов скорость окисления снижается в 1.5–2 раза при уменьшении концентрации O_2 . В соответствие с [7, 9] это указывает, что обрыв цепи осуществляется не только по реакции с MO_2^{\cdot} , но и за счет быстрой реакции углерод-центрированных радикалов M^{\cdot} со стабильными радикалами:



Для фенольных антиоксидантов **IIa,b** $\tau_{\text{эксп}} = \tau_{\text{теор}}$, тогда как в присутствии аминов **IIc** и **IId** и нитроксильных **IIe** и **IIf** скорость окисления после окончания индукционного периода достаточно долго остается меньше W_0 и $\tau_{\text{эксп}} > \tau_{\text{теор}}$.

Из известных представлений о механизме ингибированного окисления [7, 10–12] следует, что эти антиоксиданты многократно обрывают цепи. На это указывают рассчитанные значения (табл. 1) кинетических коэффициентов ингибирования ($f_{\text{кин}}$).

Полученных экспериментальных данных явно недостаточно, чтобы объяснить причину регенерации. В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что многократный обрыв осуществляется по реакции диспропорционирования пероксильного радикала субстрата $\sim OOSH_2CH(OO^{\cdot})X$ и $>NO^{\cdot}$, как доказано для метакриловых эфиров и стирола [9, 10]:

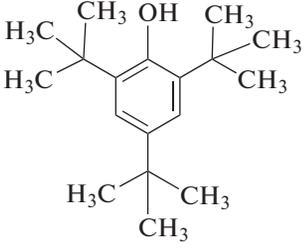
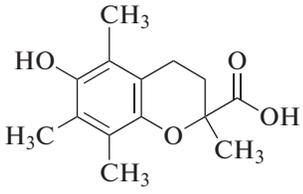
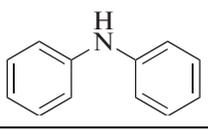
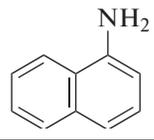
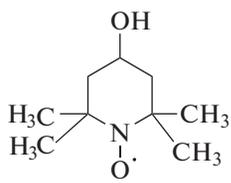
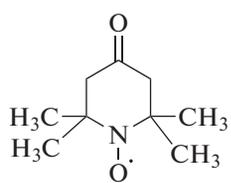


где $X = -C_6H_5, -COOCH_3, -CN$ и т.п.

Загадочным остается пока и механизм регенерации ароматических аминов

Очевидно, что для столь сложного мономера, как ВМДХЦП требуется дополнительное углубленное кинетическое, квантово-химическое исследование и подробный анализ состава продуктов окисления. Подобная работа запланирована авторами.

Таблица 1. Значения кинетических коэффициентов ингибирования ($f_{\text{кин}}$) для окисления ВМДХЦП в присутствии InH, 323 К

InH	$f_{\text{кин}}$
	2.1
	1.9
	>5
	>5
	>8
	>9

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет финансирования гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-33-50026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Байбуртли Алсу Ваидовна, аспирант, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6819-2198>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, к.х.н., доцент, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., зав. каф., ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

Плисс Евгений Моисеевич, д.х.н., профессор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 220.
2. *Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С.* Успехи химии гем-дигалогенциклопропанов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 89 с.
3. *Брусенцова Е.А., Колесов С.В., Воробьева А.И., Злотский С.С., Хамидуллина А.Р., Муслухов Р.Р., Спирихин Л.В., Заиков Г.Е.* // Журнал общей химии. 2008. Т. 78 (140). № 5. С. 783.
4. *Брусенцова Е.А., Злотский С.С., Хамидуллина А.Р.* // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 9. С. 106.
5. *Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E.* // Int. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. P. 162.
6. *Beke A.D.* // Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
7. *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 с.
8. *Lednev S., Sirick A., Pliss E., Rusakov A., Shvyrkova N., Ivanov A.* // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015. V. 116. № 1. P. 43.
9. *Pliss E.M., Tikhonov I.V., Rusakov A.I.* Kinetics and Mechanism of Reactions of Aliphatic Stable Nitroxide Radicals in Chemical and Biological Chain Processes. In: Nitroxides – Theory, Experiment and Applications; Kokorin A.I., editor. InTech: Rijeka; 2012. Chapter 9. P. 263.
10. *Pliss E.M., Soloviev M.E., Tikhonov I.V., Loshadkin D.V., Buchachenko A.L.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2016. V. 10. № 3. P. 417.
11. *Denisov E. Afanas'ev I.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC Press, 2005. 992 p.