

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПЕРОКСИРАДИКАЛОВ С 1,4-ДИМЕТИЛТЕТРАЛИНОМ И 1,4-ДИМЕТИЛТЕТРАЛОЛОМ-1

Т.А. Федорова*, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

** Воронежское высшее военное авиационное инженерное училище (ВВВАИУ)*

Посредством хроматографического анализа продуктов совместного окисления смеси пространственных изомеров 1,4-диметилтетралина и 1,4-диметилтетралолола-1, а также последнего с цис-1,3-диметиллинданом установлено, что реакционная способность указанного тетралолола составляет в среднем 0,43 и 0,48 от таковой цис- и транс-1,4-диметилтетралина соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Оксипроизводные являются главным побочным продуктом, образующимся при автоокислении 1,4-диметилтетралина в жидкой фазе. При температуре реакции не выше 80°C и глубинах окисления до 60 мол. % концентрация их составляет 1–2%. При больших глубинах окисления и температурах из-за распада гидропероксидов количество оксипроизводных, в том числе 1,4-диметилтетралолола-1 возрастает до 10 и более мол. %. Поэтому для выяснения полной картины жидкофазного автоокисления необходимо определить относительную реакционную способность 1,4-диметилтетралолола-1. Это представляет и самостоятельный теоритический интерес, так как позволяет сравнить влияние НО- и НОО-групп на активность оставшегося α -водородного атома.

При помощи кинетических уравнений обратимо-последовательных реакций эта задача решена быть не может, так как оксипроизводные образуются по нескольким механизмам, количественно описать которые в целом нельзя. В связи с этим нами был выбран способ конкурентного замещения, который в общих чертах описан в работе [1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения смеси стереоизомеров 1,4-диметилтетралолола-1 120 граммов 1,4-диметилтетралина окислилось в присутствии карбоната натрия (2 грамма на моль) до 45 мол. %. Затем часть углеводорода (около 50 граммов) отгонялась в вакууме (1–2 мм р.с.). Сконцентрированный таким образом оксидат разбавлялся равным объемом пет-

ролейного эфира и промывался три раза пятипроцентным водным раствором гидроксида натрия для удаления дигидропероксида и оксипероксида, обладающих более выраженными кислотными свойствами, чем моногидропероксид. Общий объем щелочного раствора примерно равнялся объему органического слоя.

Дальнейшее концентрирование и очистка гидропероксида проводились через натриевую соль. К отмытому указанным выше способом оксидату при охлаждении и перемешивании прибавлялся по каплям насыщенный раствор NaOH до тех пор, пока количество осадка соли гидропероксида не переставало возрастать. Натриевая соль моногидропероксида сначала выпадала в виде аморфного осадка. По мере очистки от примесей последний приобретал кристаллический характер. Соль гидропероксида промывалась на фильтре холодным петролейным эфиром и затем разлагалась водой со льдом. Гидропероксид экстрагировался диэтиловым эфиром, экстракт промывался водой и сушился безводным сульфатом натрия. Растворитель отгонялся при 20–30°C при пониженном давлении. В остатке получалась бесцветная малоподвижная жидкость.

В результате трехкратного переведения гидропероксида в натриевую соль получено 6,2 продукта с содержанием основного вещества 99,8%. Из нее путем восстановления алюмогидридом лития или избытком сульфита натрия при 40–80°C получалась смесь стереоизомеров 1,4-диметилтетралолола-1. Газовохроматографический анализ давал один пик 1,4-диметил-1,2-дигидронафталина (оксипроизводное дегидратировалось в испарителе), что свидетельствовало о высокой степени чистоты 1,4-диметралолола-1.

Смесь диметилтетралина и его оксипроизводного в молярном отношении 1:2 окислилась в замкнутой системе кислородом с магнитной мешалкой или эксцентриком для сильного встряхивания жидкости и обеспечения ее контакта с кислородом. Поглощенный кислород замерялся бюреткой. Во избежание искажений, обусловленных возможностью образования оксидигидропероксида не только из монооксипроизводного, но и из диметилтетралина, глубина окисления не превышала 10 мол. %, а температура – 60°C. Отобранные пробы оксидата анализировались на содержание моно-, окси- и дигидропероксидов на диатомите, пропитанном гидроксидом натрия [2].

Конкурентное окисление 1,4-диметилтетралол-1 с 1,4-диметилтетралином или цис-1,3-диметилинданом проводилось в присутствии третичного бутилбензола, хлорбензола, п-дихлорбензола или дифенила, не реагирующих с пероксирадикалами и играющих роль вещества, по концентрации которого можно установить убыль реагирующих компонентов [1]. Глубины окисления при этом изменялись от 10 до 50 мол. %.

Для накопления экспериментального материала, чтобы избежать трудоемкой процедуры, описанной выше, 1,4-диметилтетралин окислялся при 50 – 60 °С до глубины около 20 мол. %, часть углеводорода отгонялась в вакууме, дигидропероксид отмывался щелочью, гидропероксид восстанавливался в оксипроизводное сульфитом, а концентрация 1,4-диметилтетралол-1 определялась хроматографически по выходу 1,4-диметил-1,2-дигидронафталина. При этом по отсутствию диметилнафталина хорошо контролируется качество отмывки.

Такой продукт использовался для определения отношений констант скоростей 1,4-диметилтетралина и его оксипроизводного хроматографическим методом после добавления одной из указанных выше инертных добавок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определяемый при помощи абсорбционного хроматографического анализа выход моно- и оксигидропероксидов дает возможность рассчитать усредненные отношения констант скоростей смесей стереоизомеров интересующих нас соединений. При этом при глубине окисления выше 4 мол. % из количества 1,4-диметилтетралина надо вычитать не только количество моногидропероксида, но и дигидропероксида, а расчет вести по логарифмической формуле, так как уже при глубине окисления 4 мол.

% отклонение, обусловленное неучетом изменений количества оставшихся реагентов дает ошибку в 1 отн. %. Логарифмическая формула, естественно,

примет вид $r = \frac{k_2}{k_1} = \lg(\sigma - \omega) / \sigma / \lg(\tau - \mu - \delta) / \tau$,

где k_2 – константа скорости реакции 1,4-диметилтетралол-1, а k_1 – 1,4-диметилтетралина с пероксирадикалами, σ – количество 1,4-диметилтетралол (спирта), τ – 1,4-диметилтетралол в исходной смеси, μ , ω и δ – количества образовавшихся моно-, окси- и дигидропероксидов.

Дальнейшие вычисления вызывают некоторые неудобства и трудности, особенно в случае продолжения процесса после отбора проб, но они легко преодолимы, если знать точные начальные массы компонентов, массы отбираемых проб и поглощенного на каждом этапе кислорода.

Метод, основанный на способности 1,4-диметилтетралол-1 количественно превращаться в 1,4-диметил-1,2-дигидронафталин и использовании добавки не реагирующего с пероксирадикалами вещества [1], лишен этих недостатков. Отбираемые микроскопические пробы не надо взвешивать, достаточно знать лишь соотношения площадей или даже высот хроматографических пиков. Фактически необходимо установить лишь убыль количества углеводорода и его оксипроизводного. Сама собой напрашивается идея ликвидировать любым путем все гидропероксиды и затем проанализировать смесь оставшегося углеводорода, его оксипроизводного и инертного вещества методом ГЖХ при использовании сорбита на кизельгуре. Это может быть достигнуто за счет образования кислых эфиров серной кислоты при действии сернистого ангидрида в различных растворителях [3,4]. Наилучшими являются пиридин и диоксан [4]. Однако в дальнейшем оказалось, что в этом нет необходимости. Все гидропероксиды давали нелетучие продукты и прочно удерживались на колонке. Лишь много дней спустя из такой колонки начинали выходить какие-то горбы. Тогда насадку колонки необходимо было менять, но это гораздо удобней химических методов уничтожения гидропероксидов.

Поскольку отношение констант скоростей реакций пероксирадикалов с 1,4-диметилтетралином и 1,3-диметилинданом известны [1], относительную реакционную способность 1,4-диметилтетралина можно найти, окисляя его смеси с цис-1,3-диметилинданом. При этом можно не опасаться образования оксигидропероксидов при больших глубинах окисления.

В целом все хроматографические методы дают значение τ в пределах $0,45 \pm 0,02$. при этом реакционная способность 1,4-диметилтетралола-1 по сравнению с цис-1,4-диметилтетралином составляет в среднем 0,43, а по сравнению с транс-изомером – 0,48. Это близко значению k_2/k_1 для последовательных реакций при автоокислении м- и п-диалкилбензолов, где оно равно 0,5 [2].

Тот факт, что гидроксил оказывает меньшее влияние на реакционную способность оставшегося α -водородного атома, чем более объемная и электроотрицательная НОО-группа, легко объясним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.А. Федорова, В.И. Селеменов, Г.В. Славинская. Конденсированные среды и межфазовые границы. 2005. Т. 7, №1. С. 64.
2. Р.Н. Волков, О.В. Сигов, В.Н. Радугина, К.К. Горикова, Н.С. Дризо, Т.А. Федорова, Е.Н. Харьянов. Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия. 1969. С. 388.
3. Дж. Митчелл, Д. Смит. Акватметрия. ИЛ. 1952. С. 144.
4. О.В. Сигов, Р. Н. Волков, Т.Е. Рогозина. Заводская лаборатория. 1971. №8. С. 1043.