

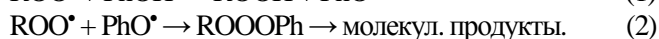
Катализ обрыва цепей окисления дигидробензолов 2,6-диметил-4-замещенными фенолами

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарникова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

2,6-Диметил-4-*R*-фенолы ($R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{трет.-C}_4\text{H}_9, \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$) катализируют обрыв цепей окисления дигидробензолов (циклогексадиена-1,3, дигидрофенантрена-9,10). Обоснован механизм катализа, измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3: $f = 3,0 (\text{CH}_3), 6,2 (n\text{-C}_3\text{H}_7), 9,5 (\text{iso-C}_3\text{H}_7), 21,0 (\text{трет.-C}_4\text{H}_9), 34,5 (\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2)$ при 50 °С.

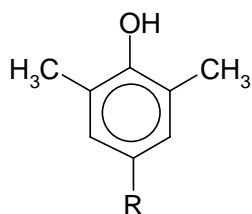
Фенолы (PhOH) широко используются в качестве стабилизаторов окисления нефтепродуктов и других органических материалов [1, 2]. В основе их антиокислительного действия лежат последовательные реакции обрыва цепей окисления [1]:



Согласно реакциям (1) и (2) стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $f = 2$ [1, 2].

В работе [3] нами приведены первые примеры многократного (*каталитического*) обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ионами постпереходных металлов фенолами ($f \gg 2$).

С целью поиска условий реализации катализа обрыва цепей окисления органических соединений в данной работе впервые исследованы 2,6-диметил-4-замещенные фенолы общей формулы

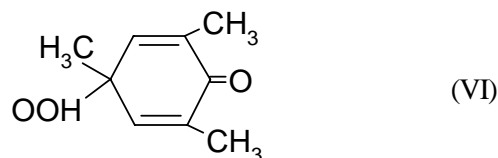


где $R = \text{CH}_3$ (I), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (II), $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{трет.-C}_4\text{H}_9$ (IV), $\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ (V).

Чистоту используемых соединений контролировали по данным температур плавления и тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюэнт – хлорбензол). Характерной особенностью строения исследуемых соединений (I) – (V) является то, что электронные свойства заместителей R (полярные, резонансные) близки [4], в то время как по объему они значительно различаются вследствие различного пространственно-строения [5].

В качестве субстратов окисления кислородом использовали дигидробензолы: циклогексадиен-1,3 и дигидрофенантрен-9,10 (RH). Носителями цепей окисления субстратов RH являются гидропероксильные радикалы HOO^\bullet [2, 3]. Скорость инициированного окисления RH (1,0 моль/л в растворе бензола) измеряли по поглощению кислорода (методика [1]) и независимо по накоплению H_2O_2 (метод йодометрии в сочетании с селективным разложением оксидата каталазой гриба *Penicilium Vitale* [3]). Как инициатор цепей окисления применялся азобис-*изо*-бутиронитрил [3]. Спектры ЭПР феноксильных радикалов регистрировали при -70 °С на приборе EX – 2542 (методика [1]).

Подтверждением протекания реакции (1) при стабилизации окисления циклогексадиена-1,3 фенолом (I) являются его расходование (метод ИК-спектроскопии [1]); контроль по частоте валентных колебаний OH-связи), накопление H_2O_2 (метод йодометрии [2]) и образование короткоживущих феноксильных радикалов (метод ЭПР [1]; константа СТВ с 2,6-протонами ядра $a_{2,6} = 6,1$ э). В оксидате идентифицирован хинолидный гидропероксид (VI) – продукт реакции (2):



Строение этого соединения подтверждено результатами элементного анализа, молекулярной массой и данными УФ-спектров (в растворе бензола спектр представляет собой широкую полосу с $\lambda_{\text{max}} \approx 250$ нм).

Наблюдаемый период тормозящего действия фенола (IV) в окисляющемся дигидрофенантрена-9,10 при 50 °С, измеренный по кинетике поглощения кислорода и в независимых опытах по скорости расходования фенола, в ≈ 10 раз превышает период торможения τ , вычисленный в соответствии с протеканием реакций

(1) и (2) [1] ($f = 2$): $\tau = 2 [\text{PhOH}]_0 / W_i$, где W_i – скорость иницирования цепей окисления.

Величины параметров f для исследуемых фенолов (I) – (V) при 50 °С приведены в таблице.

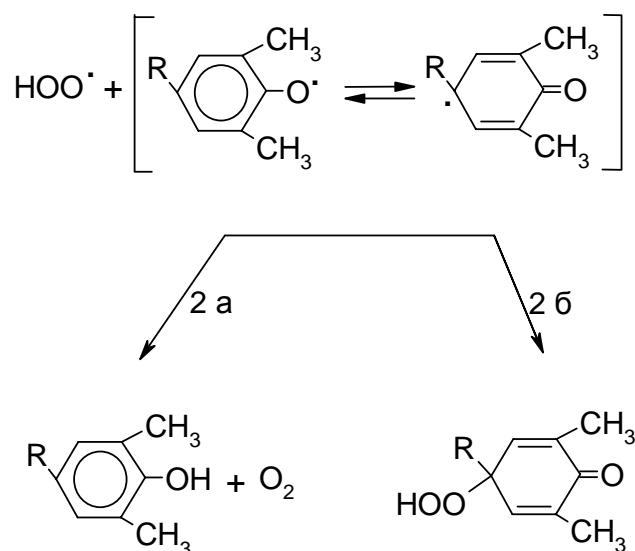
Стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексана-1,3 при 50 °С 2,6-диметил-4-R-фенолами, полученные по данным кинетики поглощения кислорода, и стерические константы Чартона V_R заместителей 4-R

4-R	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	<i>трет.</i> -C ₄ H ₉	<i>трет.</i> -C ₄ H ₉ CH ₂
f	3,0 ± 0,1	6,2 ± 0,2	9,5 ± 1,0	21,0 ± 2,0*	34,5 ± 3,0
V_R [5]	0,52	0,68	0,76	1,24	1,34

*Значение $f = 22 \pm 2$ измерено по скорости расходования фенола (IV).

Из анализа этих данных видно, что исследуемые фенолы многократно участвуют в обрыве цепей окисления дигидробензолов ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-R-заместителей: (V) > (IV) > (III) > (II) > (I), который совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-R-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R [5].

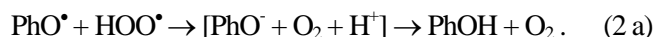
Согласно выводам [3], взаимодействие гидропероксильного и феноксильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам – (2 а) и (2 б):



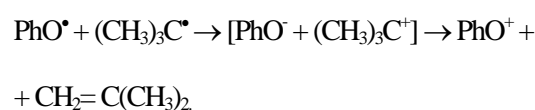
Реализация маршрута (2 б) ведет к однократному обрыву цепи ($f = 2$), а маршрута (2 а) – к регенерации исходного фенола и, как следствие, – к возрастанию стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$). Можно полагать, что расширение пространственного

объема 4-R-заместителя препятствует протеканию реакции (2 б) и таким образом способствует, регенерации фенола по реакции (2 а).

Элементарный акт реакции (2 а), по-видимому, является одноэлектронным переносом от гидропероксильного радикала (как более электроноакцепторной частицы) к феноксильному радикалу с последующим превращением между возникающими протоном H^+ и анионом PhO^- :



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [6]. Так, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным и *трет.*-бутильным радикалами:



Таким образом, полученные результаты создают принципиально новую возможность использовать алкилфенолы в качестве стабилизаторов окисления каталитического действия при стабилизации окисления кислородом органических соединений и материалов на их основе, носителями цепей которых являются гидропероксильные радикалы.

Литература

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
2. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
4. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.
5. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, (6), 1552.
6. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

Поступила в редакцию 22 января 2001 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення дигідробензолів 2,6-диметил-4-заміщеними фенолами

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

2,6-Диметил-4-R-феноли (R = CH₃, *n*-C₃H₇, *ізо*-C₃H₇, *трет.*-C₄H₉, *трет.*-C₄H₉CH₂) каталізують обрив ланцюгів окиснення дигідробензолів (циклогексадієну-1,3, дигідрофенантрєну-9,10). Обґрунтовано механізм каталізу, виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3: $f = 3,0$ (CH₃), 6,2 (*n*-C₃H₇), 9,5 (*ізо*-C₃H₇), 21,0 (*трет.*-C₄H₉), 34,5 (*трет.*-C₄H₉CH₂) при 50 °С.

Dihydrobenzols oxidation chain breaking catalysis by 2,6-dimethyl-4-substituted phenols

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

2,6-Dimethyl-4-R-phenols (R = CH₃, *n*-C₃H₇, *ізо*-C₃H₇, *трет.*-C₄H₉, *трет.*-C₄H₉CH₂) catalyze oxidation chains breaking for dihydrobenzols (cyclohexadiene-1,3, dihydrophenantrene-9,10). The mechanism of such catalysis has been substantiated. The stoichiometric coefficients of the cyclohexadiene-1,3 oxidation chains breaking by $f = 3,0$ (CH₃), 6,2 (*n*-C₃H₇), 9,5 (*ізо*-C₃H₇), 21,0 (*трет.*-C₄H₉), 34,5 (*трет.*-C₄H₉CH₂) has been measured at 50 °C

НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ !

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу “ВІЯ”, що розміщені в спеціальних конструкціях – “Вежах”.

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри “Вежа”, де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03