

УДК 541.127; 547.53

Ингибирующее действие пероксида водорода в радикально-цепном окислении углеводородов молекулярным кислородом

И. А. Опейда, Р. Б. Шепарович

Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
ул. Научная, 3а, Львов 79060, Украина. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua; sheparoman@meta.ua

Обнаружено ингибирующее действие пероксида водорода в радикально-цепном аэробном окислении алкиларенов. Предложены кинетическая схема и уравнение, описывающее особенности кинетики окисления алкиларена в присутствии НООН. Показано, что замедляющее действие НООН уменьшается с увеличением константы скорости обрыва цепей пероксирадикалами окисляющегося субстрата. Методом РМ7 рассчитаны термодинамические характеристики элементарных реакций, объясняющие полученные результаты.

Ключевые слова: пероксид водорода, ингибитор, жидкофазное окисление, метод Говарда — Ингольда, гидропероксильный радикал, метод РМ7.

Самый простой из пероксидов — пероксид водорода известен прежде всего как высокоэффективный и экологически чистый окислитель [1, 2]. Этот важный продукт химической промышленности является одним из 100 наиболее востребованных химических веществ в мире [3]. Спектр его применения очень широк — от медицины, бытовой химии, металлургии, сельского хозяйства до производства ракетных топлив. Его роль велика в сложных биохимических процессах, происходящих в живом организме [4].

Наиболее часто НООН используется как компонент систем, инициирующих многочисленные радикально-цепные процессы полимеризации, окисления и деградации органических субстратов [5]. Вместе с тем известны факты, где стабильные N-окисильные радикалы только в присутствии НООН ингибируют окисление. Интенсивный обрыв цепей наблюдается в процессе окисления этилбензола при введении системы нитроксильный радикал + пероксид водорода + кислота [6]. Показано также, что стабильные нитроксильные радикалы в присутствии первичного или вторичного спирта и кислоты эффективно ингибируют окисление углеводородов, не расходуясь при этом [7].

Важно отметить экспериментальные данные, полученные при изучении окисления смесей органических веществ. В случае окисления смесей субстратов, одним из которых является вторичный или

первичный спирт, при индивидуальном окислении которых образуется НООН, наблюдается замедление скорости окисления [8, 9]. В частности, установлено при изучении окисления смеси хорошо окисляющихся веществ — кумола и бензилового спирта [10, 11], что добавление к кумолу небольших количеств бензилового спирта, который окисляется практически с такой же скоростью, как и кумол, сильно снижает скорость реакции, т. е. бензиловый спирт действует как ингибитор (рис. 1). При этом кинетика реакции не описывается классическим уравнением соокисления [12].

Этот факт является важным как в практическом отношении, показывая путь создания устойчивых к окислению смесей без применения добавок ингибиторов, так и в теоретическом, наводя на мысль об особом механизме окисления в такой системе. Эти особенности можно искать в механизме окисления спиртов, где важной является роль радикалов НОО', установленная в многочисленных исследованиях как экспериментально, так и теоретически [13—16].

Целью настоящей работы является исследование обнаруженного нами необычного явления — ингибирования пероксидом водорода радикально-цепного окисления углеводородов, анализ роли НООН в кинетике процесса с использованием идеи метода Говарда — Ингольда [17], где субстрат R₁H окисляется в присутствии гидропероксида другого суб-

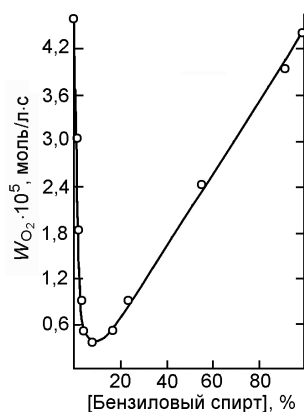


Рис. 1. Зависимость скорости соокисления смеси кумол — бензиловый спирт от состава [10].

страта R_2OON . При добавлении R_2OON пероксильные радикалы первого субстрата $R_1OO\cdot$ будут заменены на $R_2OO\cdot$ вследствие их реакции с R_2OON . Радикалы $R_2OO\cdot$ в дальнейшем принимают участие в реакции продолжения и обрыва цепи, что отражается на скорости реакции окисления.

Можно ожидать, что при добавлении к окисляемому углеводороду пероксида водорода будут образовываться радикалы $HOO\cdot$, участие которых в реакциях продолжения и обрыва цепей в процессе окисления приведет к изменению скорости окисления.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали кумол (ТСИ, >99,0 %); тетралин («Укроргсинтез»); *o*-ксилол («Реахим», «ч.»); ацетонитрил (ACN) («Sigma-Aldrich», >99,9 %); азобисдиизобутиронитрил (AIBN) («Sigma-Aldrich», «х. ч.»); бензиловый спирт (Bn) (ТСИ, >98,0 %); пероксид водорода медицинский (35 %).

Кинетику процесса окисления исследовали по поглощению кислорода газовольюметрически на установке, аналогичной описанной в работе [18], по кинетическим кривым графически определяли скорость процесса окисления. Скорость перемешивания обеспечивала течение реакции в кинетической области. Растворителем во всех опытах был ацетонитрил при соотношении объемных концентраций углеводород : растворитель 1 : 1.

Измерения осуществляли таким образом: в реактор объемом 5 мл помещали 2 мл смеси окисляемого субстрата (1 мл) и ACN (1 мл), в котором предварительно растворяли AIBN и пероксид водорода. Концентрация AIBN сохранялась постоянной (5 мМ), а концентрация пероксида водорода варьировалась от 0 до 0,1 М. После этого реактор заполняли кислородом под давлением 760 мм рт. ст., предварительно

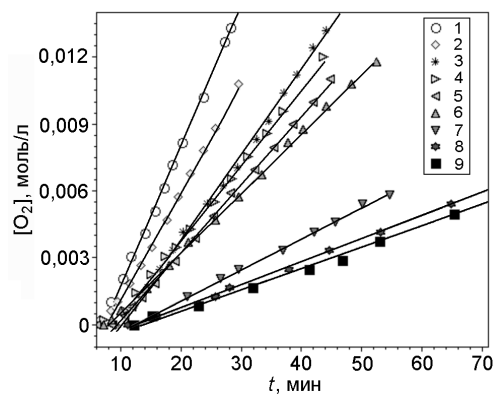


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола в растворе ацетонитрила (кумол : ацетонитрил = 1 : 1, [AIBN] = 0,05 моль/л, 70 °С) в присутствии $HOON$ разной концентрации: 1 — 0; 2 — $5,2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1,0 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 6 — $3,1 \cdot 10^{-3}$; 7 — $1,0 \cdot 10^{-2}$; 8 — $5,1 \cdot 10^{-2}$; 9 — $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

выкачав из него воздух, и выдерживали 5 мин для выравнивания температуры. Окисление проводили при 70 °С.

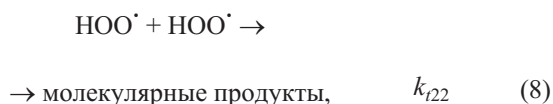
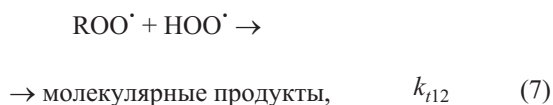
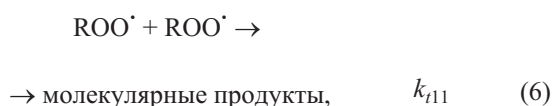
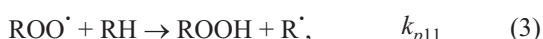
Результаты и обсуждение

Кинетику реакции изучали в присутствии «низкотемпературного» инициатора азобисдиизобутиронитрила. Это, с одной стороны, позволяет провести реакцию при сравнительно низкой температуре (70 °С), при которой пероксидные продукты реакции еще не разлагаются и не принимают участие в стадии инициирования, с другой стороны, проведение радикально-цепного окисления в условиях, когда скорость инициирования сохраняется постоянной, существенно упрощает анализ кинетической схемы.

Данные по поглощению кислорода, представленные на рис. 2, показывают, что прибавление небольших количеств $HOON$ в реакционную смесь приводит к снижению скорости инициированного окисления кумола. При $[HOON] = 0,01$ моль/л скорость окисления уменьшается более чем в 5 раз, вместе с тем при увеличении концентрации $HOON$ выше 0,01 М скорость реакции снижается в существенно меньшей степени, выходя на определенную предельную скорость. Ингибирующее влияние $HOON$ на скорость реакции можно объяснить следующим образом. В данном случае процесс окисления кумола осложняется тем, что образующиеся при окислении кумола радикалы $C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$, взаимодействуя с $HOON$, вымениваются на $HOO\cdot$, которые в дальнейшем участвуют в реакциях обрыва цепей, константа же скорости обрыва цепей радикалами $HOO\cdot$ на несколько порядков выше, чем радикалами $C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$ [19]. Интересно отметить, что радикалы $HOO\cdot$ играют существенную роль

и в реакции радикально-цепного окисления молекулярным кислородом 1,2-замещенных этилена, где обрыв цепи происходит не как рекомбинация полипероксильных радикалов $M_nOO\cdot$, а как диспропорционирование двух радикалов $HOO\cdot$ [20].

Учитывая вышеизложенные факты, схему реакции окисления углеводорода RH с учетом быстрой реакции $ROO\cdot$ с $HOOH$ можно записать следующим образом:



где RH — углеводород; $R\cdot$ — С-центрированные радикалы $C_6H_5(CH_3)_2C\cdot$, $CH_3C_6H_4C\cdot H_2$, $C_6H_4C\cdot HC_3H_6$ (тетралил), $PhC\cdot H(OH)$; $ROO\cdot$ — $C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$, $CH_3C_6H_4CH_2OO\cdot$, $C_6H_4C(OO\cdot)HC_3H_6$ и $C_6H_5(OH)NCOO\cdot$.

Проанализируем схему окисления с учетом участия реакций $HOO\cdot$ в процессе при давлениях кислорода, когда все радикалы $R\cdot$ превращаются в $ROO\cdot$. Для радикалов, участвующих в реакции окисления, условиями стационарности будут равенства скоростей их образования и расходования. При этом скорость инициирования равна скорости обрыва цепей пероксирадикалами. Приняв для упрощения, что в нашем случае для констант обрыва цепей пероксирадикалами выполняется соотношение $k_{i12} \cong (k_{i11}k_{i22})^{1/2}$, наблюдаемое при соокислении многих субстратов [19], можем записать

$$W_i^{1/2} = (2k_{i11})^{1/2}[ROO\cdot] + (2k_{i22})^{1/2}[HOO\cdot]. \quad (9)$$

При условии длинных цепей справедливым будет уравнение

$$k_{p12}[ROO\cdot][HOOH] = k_{p21}[HOO\cdot][RH]. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) позволяют получить для концентраций $[ROO\cdot]$ и $[HOO\cdot]$

$$[ROO\cdot] = W_i^{1/2}(2k_{i22})^{-1/2} \times \{k_{p12}[HOOH]/k_{p21}[RH] + (k_{i11}/k_{i22})^{1/2}\}^{-1}, \quad (11)$$

$$[HOO\cdot] = W_i^{1/2}(2k_{i22})^{-1/2} \times \{1 - (k_{i11}/k_{i22})^{1/2}\{k_{p12}[HOOH]/k_{p21}[RH] + (k_{i11}/k_{i22})^{1/2}\}^{-1}\}. \quad (12)$$

Скорость окисления в условиях длинных цепей (W) будет описываться уравнением

$$W = k_{p11}[ROO\cdot][RH] + k_{p21}[HOO\cdot][RH], \quad (13)$$

$$W = \frac{W_i^{1/2}[RH](k_{p11} - k_{p21}(k_{i11})^{1/2}(k_{i22})^{-1/2})}{k_{p21}^{-1}k_{p12}(2k_{i22})^{1/2}[RH]^{-1}[HOOH] + (2k_{i11})^{1/2}} + k_{p21}(2k_{i22})^{-1/2}W_i^{1/2}[RH]. \quad (14)$$

Уравнение (14) имеет два крайних случая. При $[HOOH] = 0$ получим

$$W_0 = \frac{k_{p11}W_i^{1/2}[RH]}{(2k_{i11})^{1/2}}. \quad (15)$$

Это классическое уравнение для скорости окисления индивидуального вещества [19].

Если же концентрация пероксида водорода достаточная для того, чтобы все $ROO\cdot$ заменились на $HOO\cdot$, то предельная скорость окисления (W_∞) определяется как

$$W_\infty = \frac{k_{p21}W_i^{1/2}[RH]}{(2k_{i22})^{1/2}}. \quad (16)$$

Это основное уравнение метода Говарда — Ингольда [21], широко используемое для определения перекрестных констант скорости $k_{p_{ij}}$ ($i \neq j$) по измерению W_∞ . Отметим, что уравнение (14) охватывает весь диапазон изменения концентраций добавленного $HOOH$ и описывает все случаи: когда добавляются гидропероксиды и скорость возрастает с добавлением гидропероксида (например, кумил- или

Скорости окисления субстратов в отсутствие (W_0) и в присутствии 0,1 М пероксида водорода (W)

Пероксирадикал	$W_0 \cdot 10^6$, моль/л·с	$W \cdot 10^6$, моль/л·с	W_0/W	K_p , 303 °C [26]
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	11	1,6	6,9	$1,5 \cdot 10^4$
$C_6H_4COO\cdot HC_3H_6$	13,8	5,9	2,3	$3,8 \cdot 10^6$
$CH_3C_6H_4CH_2OO\cdot$	1,2	1,1	1,1	$1,5 \cdot 10^8$
$HOO\cdot$				$1 \cdot 10^8 \sim 1 \cdot 10^9$

трет-бутил гидропероксидов к толуолу) или уменьшается, как в нашем случае, когда добавляем НООН.

Уравнение (14) позволяет предсказать зависимость ингибирующего действия НООН от структуры окисляющегося субстрата. Чем выше константа скорости обрыва цепей (k_{11}) пероксирадикалами субстрата, тем слабее будет ингибирующее действие пероксида водорода в окислении. Это подтверждается прямым экспериментом (таблица). Важной особенностью уравнения (14) является то, что оно линеаризуется в координатах

$$1/(W - W_\infty) = a[НООН] + b. \quad (17)$$

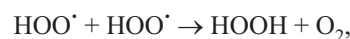
Экспериментальные данные по зависимости скорости окисления кумола от [НООН] (рис. 3) хорошо описываются уравнением (14) (линия, полученная аппроксимацией; программа QtiPlot издание 2011) и спрямляются в координатах уравнения (17), что можно рассматривать как подтверждение правильности сделанных при выводе уравнения (14) допущений.

Квантовохимическая оценка реакций $HOO\cdot$ в обрыве цепей. Энергии активации (E), или логарифмы констант скорости ($\lg k$) реакций отрыва Н-атома О-центрированными радикалами (пероксильными и N-оксильными), хорошо описываются уравнением Поляни [22, 23], представленным в виде соответствующих зависимостей от энтальпии реакции (ΔH):

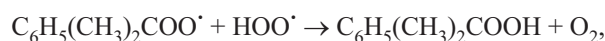
$$E \propto \Delta H \text{ или } \lg k \propto \Delta H. \quad (18)$$

Таким образом, реакционную способность радикалов в реакции с НООН можно оценить по величине энтальпий таких реакций. Для этого необходимо знать стандартные энтальпии образования ΔH_{298}^0 химических частиц, которые принимают в них участие. Величины ΔH_{298}^0 можно рассчитать, используя параметризованный, с учетом новых экспериментальных данных, метод РМ7 (МОРАС2016) [24], который

для частиц, содержащих С, Н, N и О, дает ΔH_{298}^0 практически с точностью эксперимента. Сравнение результатов вычислений с экспериментальными значениями для наших частиц, взятыми из WebBook [25], это подтверждает. Используя вычисленные величины ΔH_{298}^0 рассчитаны $\Delta \Delta H_{298}^0$ реакций обрыва цепей радикалами $HOO\cdot$:



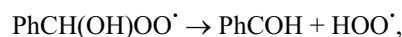
$$\Delta \Delta H_{298}^0 = -36,6 \text{ ккал/моль},$$



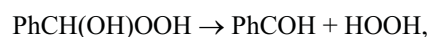
$$\Delta \Delta H_{298}^0 = -32,0 \text{ ккал/моль},$$

$\Delta \Delta H_{298}^0$ имеют отрицательное значение, т. е. все они термодинамически выгодны.

Методом РМ7 вычислены $\Delta \Delta H_{298}^0$ реакций образования $HOO\cdot$ и $HOON$ при окислении бензилового спирта — распад оксигидропероксида и оксипероксильного радикала:



$$\Delta \Delta H_{298}^0 = 13,6 \text{ ккал/моль},$$



$$\Delta \Delta H_{298}^0 = 12,5 \text{ ккал/моль}.$$

Эндотермичность этих процессов компенсируется выигрышным изменением энтропии реакции. С использованием метода РМ7 (МОРАС2016) представляется возможным оценить изменение энтропии при протекании этих реакций. Для распада радикала оно составляет +45,3 кал/(К·моль), а для молекулы +39,5 кал/(К·моль). Энтропийные вклады ($T\Delta S$) в свободную энергию реакций при 298 К будут соответственно равны для радикала –13,5 ккал/моль, а для оксигидропероксида –11,8 ккал/моль, т. е. практически компенсируют $+\Delta \Delta H_{298}^0$. Это делает их протекание даже при температуре 298 К достаточно термодинамически выгодным. Можно ожидать при этой температуре примерно одинаковой скорости распада оксипероксирадикала и оксигидропероксида. Вследствие высокой скорости реакций пероксильных радикалов кумола с образовавшимся НООН и с учетом образования $HOO\cdot$ при распаде гидрокси-пероксильного радикала можно предположить, что доля реакций обрыва с участием радикалов $HOO\cdot$

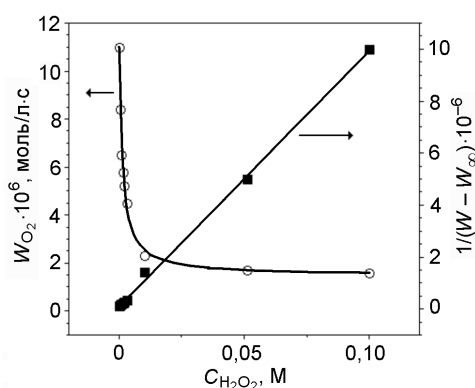


Рис. 3. Зависимость скорости окисления кумола от концентрации добавленного пероксида водорода и линеаризация этой зависимости в координатах $1/(W - W_\infty) - [HOON]$.

будет существенной, и это будет приводить к резкому снижению (рис. 3) скорости окисления кумола в присутствии малых количеств бензилового спирта.

Таким образом, впервые экспериментально показано и теоретически обосновано ингибирующее действие $HOON$ в радикально-цепном процессе окисления молекулярным кислородом. Предложена кинетическая схема процесса и уравнение, количественно описывающее кинетику окисления в присутствии $HOON$, экспериментально изученную на примере кинетики окисления кумола. Это объясняет особенности соокисления кумола с бензиловым спиртом, т. е. ингибирующий эффект спирта, участием радикалов $HOO\cdot$ в обрыве цепей. Получено уравнение, описывающее как ингибирующее, так и ускоряющее действие гидропероксидов при окислении углеводородов, а также объясняющее экспериментальный факт — уменьшение ингибирующего действия $HOON$ с увеличением константы скорости обрыва цепей пероксирадикалами окисляющегося субстрата. Методом РМ7 рассчитаны термодинамические характеристики отдельных элементарных стадий процесса, анализ которых подтверждает правильность сделанных допущений и выводов.

Литература

1. Jones C. W. Applications of hydrogen peroxide and derivatives. — Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1999.
2. Schrader S., Dehmlow E. V. // Org. Prep. and Proc. Int. — 2000. — **32**, N 2. — P. 123—152.
3. The 100 most important chemical compounds: A reference guide / Ed. by R. L. Myers. — Westport etc. : Greenwood press, 2007.
4. Hydrogen peroxide metabolism in health and disease / Ed. by M. C. M. Vissers, M. Hampton, A. J. Kettle. — Boca Raton : CRC press, 2017.
5. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S. Handbook of free radical initiators. — New York : John Wiley & Sons, 2005.
6. Гольденберг В. И., Денисов Е. Т., Ермакова Н. А. // Изв. АН СССР. — 1990. — **39**, № 4. — С. 738—743.
7. Гольденберг В. И., Каткова Н. В., Денисов Е. Т. // Изв. АН СССР. — 1988. — **37**, № 2. — С. 287—293.
8. Ukegawa K., Kamiya Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1976. — **49**, N 6. — P. 1632—1637.
9. Ingold K. U. // Can. J. Chem. — 1956. — **34**, N 5. — P. 600—608.
10. Кучер Р. В., Опейда И. А., Мыцык Н. П., Шендрик А. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 1974. — **10**, № 6. — С. 812—816. — [Theor. Exp. Chem. — 1976. — **10**, N 6. — P. 668—671 (Engl. Transl.)].
11. Дубина В. Н., Шендрик А. Н., Качурин И. О., Опейда И. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1990. — **26**, № 5. — С. 606—610. — [Theor. Exp. Chem. — 1990. — **26**, N 5. — P. 570—575 (Engl. Transl.)].
12. Кучер Р. В., Опейда И. А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. — К. : Наук. думка, 1989.
13. Denisov E. T., Mitsukevich N. I., Agabekov V. E. Liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds. — New York : Consultants Bureau, 1977.
14. Tomas A., Villenave E., Lesclaux R. // J. Phys. Chem. A. — 2001. — **105**, N 14. — P. 3505—3514.
15. da Silva G., Bozzelli J. W. // Chem. Phys. Lett. — 2009. — **483**, N 1—3. — P. 25—29.
16. Hermans I., Müller J. F., Nguyen T. L. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2005. — **109**, N 19. — P. 4303—4311.
17. Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U. // Adv. Chem. Series. — 1968. — **75**, N 1. — P. 6—23.
18. Kasperczyk K., Orlinska B., Zawadiak J. // Open Chem. — 2014. — **12**, N 11. — P. 1176—1182.
19. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. — Boca Raton : CRC press, 2005.
20. Pliss E. M., Machtin V. A., Grobov A. M. et al. // Int. J. Chem. Kinet. — 2017. — **49**, N 3. — P. 173—181.
21. Howard J. A., Chenier J. H. B. // Int. J. Chem. Kinet. — 1974. — **6**, N 4. — P. 527—530.
22. Korcek S., Chenier J. H. B., Howard J. A., Ingold K. U. // Can. J. Chem. — 1972. — **50**, N 14. — P. 2285—2297.
23. Опейда И. А., Литвинов Ю. Е., Куц О. В. и др. // Журн. физ. химии. — 2016. — **90**, № 11. — С. 1618—1625.
24. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. — 2013. — **19**. — P. 1—32.
25. The NIST chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/>
26. Landolt-Börnstein - Group II: molecules and radicals / Ed. H. Fischer. — Vol. 13D. — Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag, 1984.

Поступила в редакцию 11 октября 2018 г.

В окончательном варианте 31 октября 2018 г.

Інгібуюча дія пероксиду водню в радикально-ланцюговому окисненні вуглеводнів молекулярним киснем

Й. О. Опейда, Р. Б. Шепарович

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, Львів 79060, Україна. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua; sheparoman@meta.ua

Виявлено інгібуючу дію пероксиду водню в радикально-ланцюговому аеробному окисненні алкіларенів. Запропоновано кінетичну схему процесу і рівняння, що описує особливості кінетики окиснення алкіларену в присутності НООН. Встановлено, що уповільнююча дія НООН зменшується зі збільшенням константи швидкості обриву ланцюгів пероксирадикалами субстрату. Методом РМ7 розраховано термодинамічні характеристики окремих елементарних реакцій процесу, що пояснюють одержані результати.

Ключові слова: пероксид водню, інгібітор, рідиннофазне окиснення, метод Говарда — Інгольда, гідропероксильний радикал, метод РМ7.

Inhibitory Effect of Hydrogen Peroxide in the Radical Chain Oxidation of Hydrocarbons by Molecular Oxygen

I. A. Opeida, R. B. Sheparovych

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str., 3a, Lviv 79060, Ukraine. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua; sheparoman@meta.ua

The inhibitory effect of hydrogen peroxide in the radical chain aerobic oxidation of alkylarenes was found. A kinetic scheme of the process and an equation describing features of the kinetics of oxidation in the presence of HOOH are proposed. It was shown that the retarding effect of HOOH decreases with an increase in the rate of chain termination by peroxy radicals of the oxidizing substrate. Using the PM7 method, the thermodynamic characteristics of elementary steps of oxidation were calculated, explaining the obtained results.

Key words: hydrogen peroxide, inhibitor, liquid-phase oxidation, Howard–Ingold method, hydroperoxyl radical, PM7 method.