

УДК 678.01:54+678.746

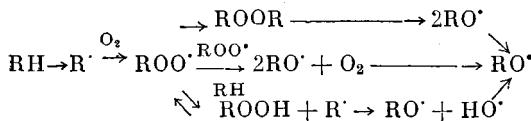
ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛЕНЭТИЛОВ
ДО ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ*Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боеv*

Образование алкилгидроперекисей при реакции алкилпероксирадикалов с донорами водородных атомов хорошо известно и происходит как в жидкой, так и в газовой фазах. Типичными примерами таких реакций является окисление тетралина [1] и кумола [2], в которых углеводороды ведут себя как доноры водорода



Согласно теории Семенова [3] реакции окисления углеводородов молекулярным кислородом происходят по цепному механизму, причем носителями цепи являются свободные радикалы, возникающие из первоначально образавшейся гидроперекиси при взаимодействии перекисных радикалов с молекулами углеводорода.

Вон с сотрудниками [4] предложил следующую схему для основного механизма низкотемпературного окисления парафиновых углеводородов:



При автоокислении углеводородов инициирование цепей осуществляется либо за счет гидроперекисей, образующихся при облучении УФ-светом, либо в результате введения веществ, служащих источниками свободных радикалов. Действие радикалов на C—H-связь зависит от положения атома углерода в молекуле. Оно убывает в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный [5].

С другой стороны, скорость автоокисления насыщенных углеводородов тем больше, чем менее разветвлен углеводород и чем большее число ароматических групп связано непосредственно с атомом углерода. Так, при проведении конкурирующих между собой реакций окисления тетралина, дифенилметана, кумола, этилбензола и толуола относительные реакционные способности составляли соответственно: 5,0 : 1, 2 : 1, 0 : 0,59 : 0,075 [5].

Введение второй и последующих алкильных групп в некоторых случаях повышает способность к окислению и в тем большей степени, чем менее симметрично строение молекулы [6]. Так, при окислении в одинаковых условиях толуола и *n*-ксилола удалось выделить только гидроперекись ксилола.

Известно также, что с введением метильной группы в молекулу изопропилбензола скорость образования гидроперекиси падает почти в два

раза [7], причем при 85° изопропильная группа окисляется в четыре раза легче метильной [8]. Окисление же 1-этил-4-изопропилбензола показало, что окисление в присутствии резината марганца и щелочных добавок идет по этильной группе [9].

Как видно из приведенных примеров, не всегда удается найти общие закономерности направленности реакций автоокисления и в каждом от-

дельном случае необходимо проводить экспериментальное исследование с целью выяснения механизма реакции.

Настоящая работа посвящена изучению процессов окисления в растворах и в расплаве некоторых полиариленэтилов до гидроперекисей. Окислению подвергали поликумуленэтил, продукты совместной поликонденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном и полифениленэтил, о строении и получении которых сообщалось нами ранее [10, 11].

Окисление полиариленэтилов в расплаве проводили следующим образом: 5 г соответствующего полиариленэтила помещали в круглодонную колбу емкостью 10 мл, добавляли 1 г переосажденной из бензоила и через реакционную массу в течение 8 час. продували кислород со скоростью 25 мл/мин; колбу термостатировали при 80° .



Рис. 1. Изменение содержания гидроперекисных групп в продукте совместной поликонденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном (молярное соотношение кумол: дибензил = 0,5) в зависимости от длительности окисления в расплаве

A — содержание гидроперекисных групп

ацетонового раствора перекиси бензоила и через реакционную массу в течение 8 час. продували кислород со скоростью 25 мл/мин; колбу термостатировали при 80° .

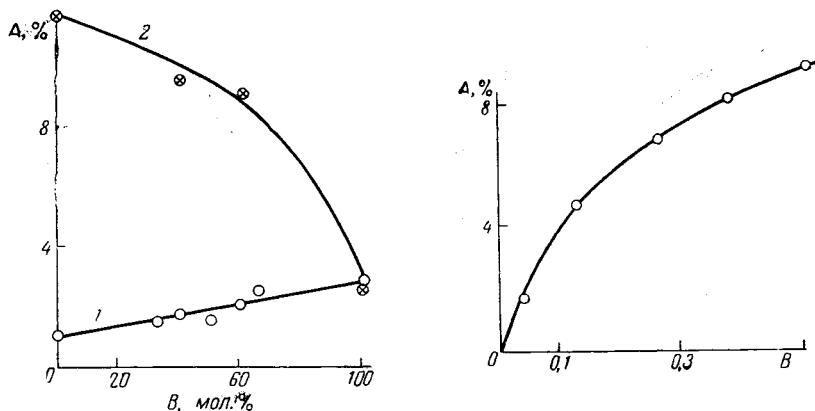


Рис. 2. Окисление полиариленэтилов: 1 — в расплаве; 2 — в растворе в кумоле

A — содержание гидроперекисных групп, B — содержание кумола в смеси ароматических углеводородов, взятых для реакции совместной поликонденсации с дихлорэтаном. Продолжительность окислени во всех опытах — 8 час.

Рис. 3. Зависимость содержания гидроперекисных групп (A) в полиариленэтиле (молярное соотношение кумол: дибензил = 1) при окислении его в кумоле от содержания перекиси бензоила в реакционной смеси (B) Продолжительность окисления во всех опытах — 8 час. B — г — перекиси бензоила/г полиариленэтила

На рис. 1 показано изменение содержания гидроперекисных групп во времени при окислении полиариленэтила, полученного совместной поликонденсацией кумола и дибензила с дихлорэтаном (молярное соотношение кумол: дибензил = 0,5).

С увеличением доли кумола в реакционной смеси при совместной поликонденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном содержание гидро-

перекисных групп в окисленном полиариленэтиле возрастает, достигая максимального у поликумиленэтила (рис. 2, кривая 1).

Обратная картина наблюдалась при окислении полиариленэтилов в растворе в кумоле по методике, описанной нами ранее [12]. 4 г полимера и 1,5 г переосажденной перекиси бензоила растворяли в 90 мл кумола, и через перемешиваемую реакционную смесь пропускали кислород со скоростью 25 мл/мин при 80° в течение 8 час. Полимерную гидроперекись выделяли как описано в [12]. В этом случае имело место увеличение содержания гидроперекисных групп при уменьшении доли изопропильных групп в полиариленэтиле; максимальное содержание гидроперекисных групп наблюдалось при окислении полифениленэтила.

Сравнительное окисление поликумиленэтила в хлорбензоле, толуоле и изопропилбензole показало, что окисление в растворах в хлорбензоле и в толуоле идет значительно хуже, чем в кумоле.

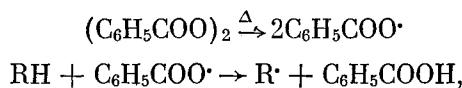
Растворитель	хлорбензол	толуол	кумол
Содержание гидроперекисных групп в поликумиленэтиле, %	0,76	0,83	2,70

Из взятых растворителей кумол обладает наибольшей константой передачи цепи.

При окислении полиариленэтилов в расплаве на стенках выводной трубы всякий раз конденсировались белые игольчатые кристаллы, имеющие т. пл. 120—121° (по литературным данным т. пл. бензойной кислоты равна 122,5°).

ИК-спектр этих кристаллов в четыреххлористом углероде дал сильные полосы поглощения при частоте 1690 cm^{-1} , характерной для ароматических кислот, и при частоте 1285 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний C—O или деформационных колебаний OH [13].

Образование бензойной кислоты в процессе окисления полиариленэтилов позволяет изобразить первую стадию автоокисления полиариленэтилов следующим образом:



где RH — окисляемый полиариленэтил.

Как уже упоминалось выше, следующим этапом образования гидроперекиси является присоединение к углеводородному радикалу молекулы кислорода с последующей передачей образовавшемуся пероксирадикалу протона носителем цепи. Донором протонов у полиариленэтилов, окисляемых в расплаве, может быть изопропильная группа, содержащая третичный атом водорода. Поскольку изопропильная группа является «отростком» от основной цепи, то это, очевидно, облегчает ее взаимодействие с радикалом. Однако малая подвижность полимерных цепей затрудняет акт передачи протона образовавшемуся радикалу, а уменьшение содержания изопропильных групп в молекулах полигидрофенола приводит к снижению общего количества образующихся гидроперекисных групп. Таким образом, при окислении полиариленэтилов в расплаве фактором, определяющим скорость и общее содержание гидроперекисных групп, является подвижность полимерных цепей и содержание изопропильных групп в окисленном полиариленэтиле.

При окислении полиариленэтилов в растворителе, имеющем большую константу передачи цепи, донором протонов является сам растворитель, что позволяет значительно увеличить содержание гидроперекисных групп в продукте окисления (рис. 2, кривая 2).

Увеличение количества вводимого в реакционную среду источника свободных радикалов при прочих постоянных условиях также позволяет

изменить содержание гидроперекисных групп, образующихся за одно и то же время окисления полиариленэтилов (рис. 3).

Подвижность протонов метиленовых групп в молекуле полифениленэтила увеличивается в результате влияния соседних бензольных ядер. Хок и Ланг [2, 14] считают, что Н-атом, находящийся в α -положении к бензольному кольцу, активируется в результате сопряжения с ароматическим ядром аналогично активации Н-атома, находящегося в α -положении к двойной связи в олефинах.

Влияние ароматического ядра на подвижность протона подчас сильнее, чем наличие третичного углеродного атома. Так, дифенилметан окисляется легче, чем изопропилбензол. С другой стороны, индукционный эффект ароматического ядра на каждый α -углеродный атом уменьшается с введением новых алкильных заместителей в ядро, а ослабление индукционного эффекта уменьшает подвижность Н-атома метиленовой группы. Поэтому при совместном присутствии в бензольном ядре метильных групп и групп с α -углеродными третичными атомами наблюдается понижение скорости автоокисления диалкилбензола и уменьшение максимальной концентрации гидроперекиси в реакционной массе [7].

Этим же, очевидно, объясняется увеличение концентрации гидроперекисных групп в полиариленэтиле с уменьшением содержания изопропильных групп в полимерной цепи.

Содержание гидроперекисных групп определяли по формуле

$$I = \frac{b \cdot T \cdot 100}{a \cdot c},$$

где I — число гидроперекисных групп, приходящееся на каждые 100 элементарных звеньев полимера; b — количество водного раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, мл; T — титр тиосульфата, г/мл; a — навеска окисленного полимера, г; c — отношение грамм-эквивалента тиосульфата натрия к молекулярному весу элементарного звена.

Молекулярный вес элементарного звена полифениленэтила равен 208, продукта совместной поликонденсации кумола и дигензила с дихлорэтатом (статистический) — 177,5 и поликумиленэтила — 147.

Выводы

1. Изучены процессы автоокисления полиариленэтилов в расплаве и в растворах.
2. Показано, что в растворе в кумоле окисление полиариленэтилов до гидроперекисей идет более глубоко, чем в расплаве.
3. Сравнительное окисление поликумиленэтила в хлорбензоле, толуоле и изопропилбензоле показало, что окисление в растворах в хлорбензоле и толуоле идет значительно хуже, чем в кумоле, обладающем наибольшей константой передачи цепи.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
22 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hartmann, M. Seibert, Helv. chim. acta, 15, 1390, 1932.
2. H. Hock, S. Lang, Ber., 77, 257, 1944.
3. Н. Н. Семенов, Химическая кинетика и цепные реакции, ОНТИ, 1934; Успехи химии, 20, 705, 1951; 22, 527, 1953.
4. E. R. Bell, I. H. Raley, E. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, Disc. Faraday Soc., 10, 242, 1951.
5. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. иностр. лит., 1960.
6. С. Л. Сосип, А. М. Сладков, Успехи химии, 23, 377, 1954.

7. В. В. Федорова, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, 1959.
 8. G. S. Serif, C. F. Hunt, A. N. Borgs, Canad. J. Chem., **31**, 1929, 1953.
 9. G. A. Russel, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1047, 1956.
 10. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **7**, 2096, 1965.
 11. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боеv, Высокомолек. соед., **8**, 153, 1966.
 12. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., **7**, 1753, 1965.
 13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
 14. H. Hock, S. Lang, Ber., **76**, 169, 1943.
-

OXIDATION OF SOME POLYARYLENETHYLES TO HYDROPEROXIDES

H. S. Kolesnikov, A. E. Chuchin, B. I. Boev

Summary

It were studied the autoxidation of some polyarylenethylenes to hydroperoxides in melt and in solutions. It was shown that the most deep oxidation takes place when using cumene as solvent which has high shain transfer constant.