

УДК 541.64:542.943

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ОЛИГООКСИАРИЛЕНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

*Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А.,  
Рагимов И. И., Лиогонъкий Б. И.*

Установлено, что реакция окисления олигооксиариленов в щелочной среде имеет первый порядок по олигооксиарилену и щелочи. Определены значения константы скорости и энергии активации реакции окисления олигооксиариленов в щелочных, спиртовой, водно-спиртовой и водной средах и предложен механизм реакции. Установлено, что олигогидрохинон является более реакционноспособным, чем олиго- $\alpha$ - и олиго- $\beta$ -нафтоловы и олигофенол при окислении в аналогичных условиях. Показано, что при окислении олигооксиариленов образуются промежуточные полирадикалы феноксильного, нафтоксильного и семихинонного типов.

Полифенолы и полигидрохиноны по своим свойствам существенно отличаются от своих мономерных аналогов. Уже первые исследования показали, что полиоксиарилены в отличие от соответствующих фенолов и гидрохинонов являются сильными кислотами [1]. Кроме того, ранее было показано, что полигидрохинон в отличие от гидрохинона образует стабильные полирадикалы семихинонного типа, способные длительное время существовать в свободном виде [2]. Такое отличие может быть обусловлено рядом причин: наличием полисопряжения, высокой локальной концентрацией гидроксильных групп, прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей и некоторой стерической затрудненности реакций по гидроксильным группам. Выяснение влияния каждого фактора на реакционную способность олигооксиариленов — трудная задача. В то же время эти исследования необходимы для направленного использования олигооксиариленов в качестве высокотемпературных невозгоняющихся ингибиторов — соединений, способных в широком интервале обратимо менять свои электрофизические свойства и обладающих биологической активностью.

Настоящая статья посвящена изучению окисления ряда олигооксиариленов: олигофенола, олигогидрохинона, олиго- $\alpha$ - и олиго- $\beta$ -нафтолов в щелочной среде.

Окисление олигооксиариленов (табл. 1) в растворе проводили в закрытой системе, состоящей из стеклянного реактора объемом 50 мл, снабженного магнитной мешалкой и соединенного с волюметром ДАГВ-70-2М при постоянном давлении кислорода, равном 98,066 кПа.

Растворителем служил этиловый спирт, дистиллированная вода и их смесь в равных объемных соотношениях. Волюметр и реактор были термостатированы в ультратермостате У-10. Необходимое количество раствора олигооксиарилена загружали в реактор, систему продували и заполняли кислородом. При достижении заданной температуры, не нарушая герметичности реакционной системы, к раствору олигооксиарилена добавляли 10%-ный раствор КОН. Далее фиксировали объем поглощенного кислорода в ходе окисления олигооксиариленов. Исходя из истинного объема поглощенного кислорода вычисляли содержание реагирующих звеньев олигооксиариленов. При этом допускали, что одна молекула кислорода реагирует с четырьмя нафтолевыми или фенольными и с двумя гидрохинонными звеньями.

Для определения значения константы скорости окисления олигооксиариленов реакции осуществляли при избытке щелочи по сравнению с концентрацией элементарных звеньев олигооксиариленов ( $[OAH]$ ) ( $[KOH]_0 : [OAH]_0 \geq 2$ ).

Окисление олигооксиариленов на начальных стадиях протекает с заметной постоянной скоростью (рис. 1). Скорость окисления увеличивается с повышением исходной концентрации олигооксиариленов и температуры. Порядок этой реакции по начальным концентрациям фенольных звеньев равняется единице: зависимости начальных скоростей  $w_0$  от на-

Таблица 1

## Некоторые характеристики исходных олигооксиариленов

Олигооксиарилены	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Гидроксильное число, %
Олигофенол	1200	920	1,30	18,9
Олиго- $\alpha$ -нафтол	1450	870	1,67	11,2
Олиго- $\beta$ -нафтол	1350	860	1,57	11,4
Олигогидрохинон	670	530	1,26	29,0

Таблица 2

## Некоторые кинетические показатели окисления олигооксиариленов кислородом в щелочной среде \*

Опыт, №	Олигооксиарилены	Растворитель	T, K	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/л·с	$k^{**} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	E, кДж/моль
1	Олигофенол	Вода	303	0,3	0,4	113
2			308	0,6	0,7	
3			313	1,3	1,4	
4	Олигофенол	Вода + спирт	303	0,4	0,5	107
5			308	0,9	1,2	
6			313	1,7	2,1	
7	Олиго- $\beta$ -нафтол	Вода + спирт	303	0,9	0,9	101
8			308	2,0	1,8	
9			313	4,2	3,3	
10	Олиго- $\beta$ -нафтол	Спирт	303	1,5	1,3	92
11			308	2,6	2,3	
12			313	4,8	4,0	
13	Олиго- $\alpha$ -нафтол	Вода + спирт	304	2,0	1,7	91
14			308	3,3	3,1	
15			313	5,4	4,8	
16	Олиго- $\alpha$ -нафтол	Спирт	303	3,0	2,5	82
17			308	5,1	4,2	
18			313	6,9	6,1	
19	Олигогидрохинон	Вода	308	4,7	5,2	35
20			318	6,1	7,3	
21			325	8,5	10,7	
22	Олигогидрохинон	Вода + спирт	308	6,3	7,9	25
23			318	8,5	10,0	
24			328	11,8	14,2	
25	Олигогидрохинон	Спирт	305	9,8	12,1	19
26			315	12,7	15,3	
27			325	17,0	19,2	

\*  $[OOA]_0$ , моль/л:  $9,1 \cdot 10^{-2}$  (опыты 1—6);  $11,7 \cdot 10^{-2}$  (опыты 7—18);  $9,2 \cdot 10^{-2}$  (опыты 19—27);  $[KOH]_0$ , моль/л:  $11,9 \cdot 10^{-2}$  (опыты 1—18);  $17,9 \cdot 10^{-2}$  (опыты 19—27).

\*\*  $k$  являются брутто-константами скорости реакции.

чальных концентраций фенольных звеньев описываются прямыми линиями, проходящими через начало координат (рис. 2). Несколько иная зависимость  $w_0$  наблюдается от начальной концентрации щелочи: до определенного значения концентрации щелочи эта зависимость линейна, а дальнейший рост  $[KOH]_0$  не оказывает существенного влияния на скорость процесса.

Значения константы скорости были определены по уравнению первого порядка на начальных участках кинетических кривых при постоянном давлении кислорода, равном 9,8066 кПа, и избыточной концентрации щелочи. Из зависимости  $\lg k$  от температуры определяли значения энергии активации окисления олигооксиариленов. Результаты представлены в табл. 2.

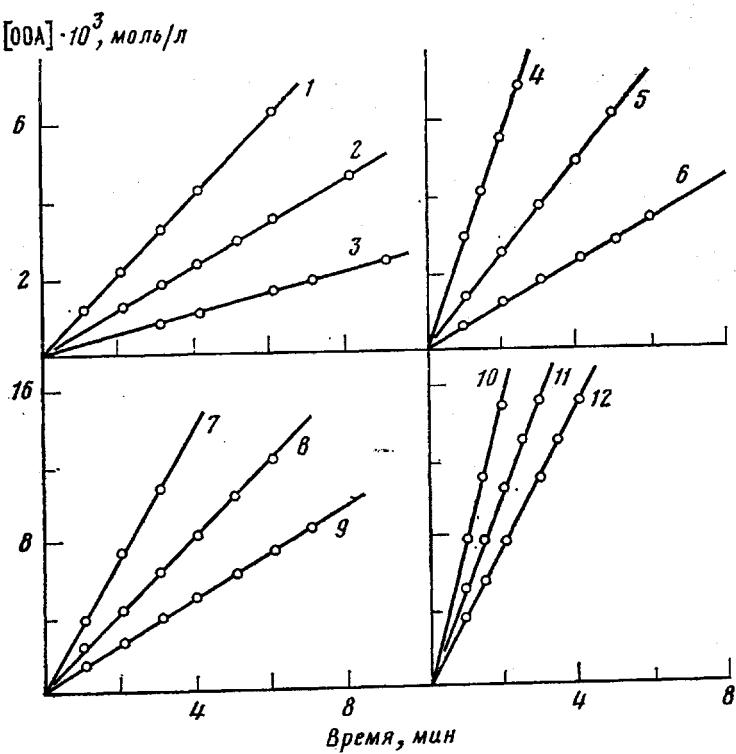


Рис. 1. Кинетические кривые окисления олигофенола (1–3), олиго- $\beta$ -нафтола (4–6), олиго- $\alpha$ -нафтола (7–9) и олигогидрохинона (10–12) в спиртово-водно-щелочной среде.  $[OOA]_0 \cdot 10^3$ , моль/л: 9,1 (1–3), 11,7 (4–9); 9,2 (10–12);  $[KOH]_0 \cdot 10^2$ , моль/л: 11,9 (1–9); 17,9 (10–12);  $T$ , К: 303 (3, 6, 9); 308 (2, 5, 8, 12); 313 (1, 4, 7); 318 (11), 328 (10)

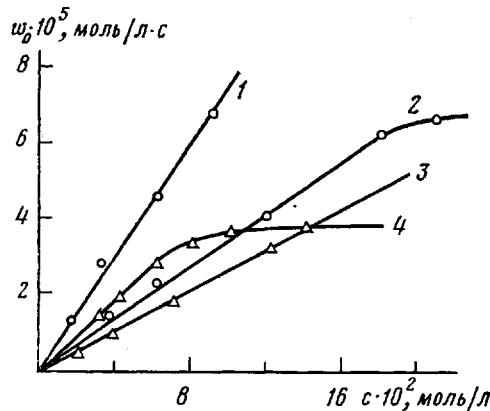


Рис. 2. Зависимость  $w_0$  от исходной концентрации олигоксиарилена (1, 3) и щелочи (2, 4) при окислении олигогидрохинона (1, 2) и олиго- $\alpha$ -нафтола (3, 4) в спиртово-водно-щелочной среде при 308 К.  $[OOA]_0 \cdot 10^2$ , моль/л: 9,2 (2); 11,7 (4);  $[KOH]_0 \cdot 10^2$ , моль/л: 20,8 (1); 11,9 (3)

Как видно, значения констант скоростей достаточно высоки и заметно увеличиваются в ряде олигофенол — олиго- $\beta$ -нафтол — олиго- $\alpha$ -нафтол — олигогидрохинон, что хорошо согласуется с уменьшением энергии разрыва связи О—Н в ряде соответствующих индивидуальных фенолов [3]. При этом значения энергии активации меняются в довольно широком интервале — 113–19 кДж/моль.

В реакции окисления кислородом в щелочной среде олигогидрохинон проявляет наибольшую активность. Это, по-видимому, обусловлено тем, что определяющим фактором реакционной способности при окислении гидрохинонных звеньев является влияние второй гидроксильной группы, а система полисопряжения играет значительно меньшую роль в увеличе-

Таблица 3

Некоторые кинетические показатели окисления фенолов кислородом в водно-щелочной среде\*

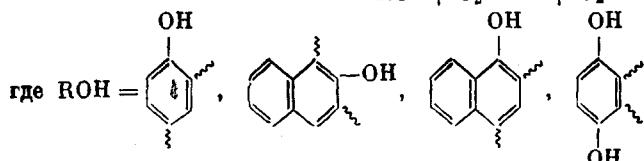
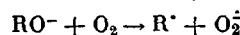
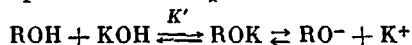
Опыт, №	Фенолы	T, K	$w_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	E, кДж/моль
1	Фенол	332	0,0050	0,0013	134
2		337	0,0078	0,0016	
3		342	0,0220	0,0042	
4		348	0,0480	0,0082	
5	$\beta$ -Нафтол	333	0,4200	0,053	113
6		338	0,7500	0,13	
7		348	1,2000	0,16	
8	$\alpha$ -Нафтол	338	0,5200	0,066	110
9		343	1,0000	0,11	
10		348	1,8000	0,23	
11	Гидрохинон	303	5,9000	7,2	34
12		308	6,9000	9,0	
13		316	8,7000	12,3	
14		321	10,1000	15,7	

\* Начальная концентрация фенолов, моль/л: 0,50 (опыты 1—4); 0,81 (опыты 5—10) и 0,10 (опыты 11—14); [KOH]<sub>0</sub>, моль/л: 0,40 (опыты 1—4); 0,38 (опыты 5—10) и 0,36 (опыты 11—14).

нии реакционной способности. Аналогичное влияние, т. е. увеличение значения  $k$  и уменьшение значения  $E$ , обнаружено также при окислении индивидуальных фенолов в ряде фенол —  $\beta$ -нафтол —  $\alpha$ -нафтол — гидрохинон (табл. 3).

Замена воды этиловым спиртом при остальных равных условиях приводит к ускорению процесса окисления олигооксиариленов, т. е. увеличиваются значения константы скорости и уменьшаются значения энергии активации. Это наиболее ощутимо при окислении олигогидрохинона, более реакционноспособного из рассматриваемых олигооксиариленов. Это явление, с одной стороны, связано с улучшением растворимости промежуточных и конечных продуктов реакции в этаноле по сравнению с водой, с другой стороны, молекулы воды с гидроксильными группами олигооксиариленов образуют более прочные ассоциаты, чем молекулы этанола [4], и это, по-видимому, в определенной степени стерически и энергетически затрудняет реакцию окисления.

Согласно работе [5], фенолы при комнатной температуре и в отсутствие катализаторов практически не окисляются молекулярным кислородом. Однако они в щелочных средах реагируют с кислородом с образованием соответствующих промежуточных радикалов. У олигофенолов радикалы образуются в элементарных звеньях фенольного типа



Скорость расхода фенольных звеньев при начальной стадии окисления описывается следующим уравнением:

$$-d[\text{OOA}]/dt = k_1 [\text{RO}^-] [\text{O}_2] \quad (1)$$

Если учесть, что в сильнощелочных растворах кислотно-основное равновесие у фенолов устанавливается мгновенно, то

$$-d[\text{OOA}]/dt = K' k_1 [\text{OOA}] [\text{KOH}] [\text{O}_2] \quad (2)$$

При избытке  $[KOH]_0$  и постоянном давлении кислорода

$$-d[OOA]/dt = k[OOA], \quad (3)$$

где  $k = K' \cdot k_1 \cdot [O_2]$ .

Экспериментально полученные данные находятся в хорошем согласии с уравнениями (2) и (3).

С целью проверки выдвинутого предположения реакции окисления олигооксиариленов проводили в ампулах непосредственно в резонаторе спектрометра РЭ-1307 при аналогичных условиях. При этом были зафиксированы сигналы ЭПР, которые относили к замещенным радикалам феноксильного, нафтоксильного и семихинонного типов в зависимости от природы олигооксифенилена. Например, в начале окисления олигонафтолов интенсивность этих сигналов возрастает до определенного времени. Далее наблюдается незначительное понижение и стабилизация интенсивности этих сигналов, но их форма остается почти неизменной. Предварительные расчеты показывают, что через 5–10 мин после начала реакции окисления олигонафтолов концентрация радикальных центров составляет  $4,7 \cdot 10^{-5} - 8,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л в спиртово-щелочной среде ( $[OOA]_0 = 0,12$  моль/л;  $[KOH]_0 = 0,12$  моль/л, 308 К).

Сравнение кинетических параметров реакции окисления олигооксиариленов и соответствующих индивидуальных фенолов в щелочной среде позволяет предполагать, что эти реакции протекают по близким механизмам. Увеличение значения константы скорости и уменьшение энергии активации при окислении олигофенола и олигонафтолов по сравнению с фенолом и нафтолями, по-видимому, связаны с влиянием полисопряжения в олигомерах, вследствие которого реакция окисления энергетически облегчается и стабильность промежуточных полирадикалов феноксильного и нафтоксильного типов увеличивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рагимов А. В., Садых-заде С. И., Сулейманова С. С., Лиогонъкий Б. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1222.
2. Видади Ю. А., Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Мамедов Ф. Ш., Лиогонъкий Б. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 135.
3. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 3, с. 361.
4. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 279.
5. Стригун Л. М., Вартанян Л. С., Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1968, вып. 6, с. 969.

Институт хлорорганического  
синтеза АН АзССР  
Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.X.1981

#### REGULARITIES OF OXIDATION OF OLIGOXYARYLENES IN ALKALINE MEDIUM

Ragimov A. V., Mamedov B. A., Guseinov S. A.,  
Ragimov I. I., Liogon'kii B. I.

#### Summary

The reaction of oxidation of oligooxyarylenes in alkaline medium has been found to have the first order towards oligooxyarylene and alkali. The values of the rate constant and of activation energy of this reaction in alkaline, alcohol, water-alcohol and aqueous media were determined, and mechanism of the reaction was proposed. Oligohydroquinone was found to be more reactive, than oligo- $\alpha$ - and oligo- $\beta$ -naphtols and oligophenol under oxidation in analogous conditions. The formation of intermediate polyradicals of phenoxyl, naphtoxyl and semiquinone type during oxidation of oligooxyarylenes was shown.