

2. Li J.J. Name reactions. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. P. 14-16.
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793-809.
4. Perkel A.L., Buneeva E.L., Voronina S.G. // Oxidation Communications. 2000. V. 23. № 1. P. 12-28.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Шумкина Т.С., Котельникова Т.С., Ревков О.А. // Вестник КузГТУ. 2009. № 2. С. 64-70.
6. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Крутский Д.Л., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 2. С. 290-297.
7. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 287-294.
8. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Черяпкин А.Б., Степанова А.М., Перкель А.Л. // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов, 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. С. Е 14.
9. Боркина Г.Г. Воронина С.Г., Котельникова Т.С., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л., Пучков С.В., Шумкина Т.Ф. // Вестник КузГТУ. 2010. № 4. С. 94-103.
10. Шумкина Т.Ф., Воронина С.Г., Перкель А.Л. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 6. С. 629-634.
11. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СН-СВЯЗЕЙ СПИРТОВ, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.И. Арнацкая, Е.Г. Москвитина, И.М. Борисов, А.Л. Перкель

Показано, что влияние электроноакцепторных гидроксильной, ацилоксильной, карбоксильной, карбоксиалкильной функциональных групп на реакционную способность СН-связей этих соединений в реакциях с пероксильными радикалами связано с одновременным воздействием двух основных факторов. Сопряжение неподелённых пар или π -электронов с радикальным центром стабилизирует промежуточные углеродцентрированные радикалы и переходное состояние, увеличивая тем самым реакционную способность ближайших к функциональной группе СН-связей. Полярное влияние (индуктивный эффект + эффект поля) электроноакцепторных групп снижает реакционную способность СН-связей к атаке пероксильными пероксильными радикалами и воздействует на α -, β - и γ -положения.

Ключевые слова: спирты, сложные эфиры, карбоновые кислоты, жидкофазное окисление, реакционная способность.

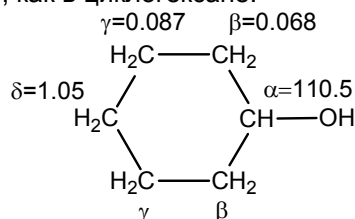
Процессы жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом, широко используемые в промышленности для получения ценных соединений, обладают, как правило, низкой селективностью [1,2]. Селективность процессов окисления во многом зависит как от реакционной способности имеющихся типов СН-связей субстрата, так и от реакционной способности пероксильных радикалов, участвующих в реакциях продолжения цепей. Длительное время считалось, что функциональные группы спиртов, кислот и их сложных эфиров оказывают влияние (главным образом, активирующее) только на реакционную способность ближайших к ней СН-связей, обеспечивая, тем самым, реализацию так называемого α -механизма, приводящего в конечном итоге к деструкции углеродной цепи [3-5]. Отклонения от α -

механизма связаны в частности, с вовлечением в радикально-цепной процесс более отдалённых от функциональной группы СН-связей реакционную способность которых принимали той же, что и в предельных углеводородах. Полученные относительно недавно сведения по реакционной способности СН-связей указанных выше кислородсодержащих соединений указывают на более сложный характер влияния электроноакцепторных функциональных групп. Целью настоящей работы является выявление особенностей влияния гидроксильной, карбоксильной и сложноэфирной групп на реакционную способность алифатических СН-связей при их взаимодействии с пероксильными радикалами.

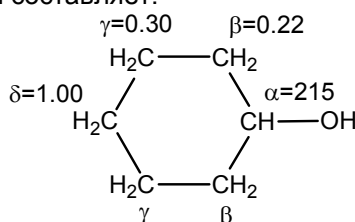
При изучении реакционной способности циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу [6] было показано, что

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СН-СВЯЗЕЙ СПИРТОВ, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

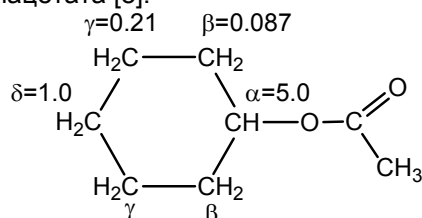
гидроксигруппа более чем в 100 раз увеличивает реакционную способность α -СН-связи и существенно снижает реакционную способность β - и γ -СН-связей, относительная реакционная способность которых составляет 0,068 и 0,087 соответственно. Реакционная способность δ -СН-связи остается примерно такой же, как в циклогексане:



В условиях автоокисления этого же спирта при 130 °С реакционные цепи ведут гидропероксильный и 1-гидроциклогексилпероксильные радикалы [7]. Относительная реакционная способность СН-связей при этом составляет:



Аналогичные результаты были получены и при изучении реакционной способности СН-связей алкоксильной части молекулы циклогексилацетата [8]:



С целью определения относительной реакционной способности СН-связей бутановой кислоты была изучена кинетика накопления и состав продуктов её инициированного пероксидом кумила (0,006 М) окисления при 100 °С.

В составе продуктов окисления бутановой кислоты были обнаружены продукты, относящиеся к её окислению по всем типам СН-связей: по α -СН-связям: 2-гидрокси- и 2-гидропероксибутановые и 2-оксобутановая кислоты; по β -СН-связям: пероксид водорода, 2-бутеновая кислота, 2,3-эпоксибутановая кислота, 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота; по γ -СН-связям: γ -бутиролактон (4-гидропероксибутановая кислота) [9].

Кинетические кривые накопления суммарного содержания продуктов, образующих-

ся при окислении бутановой кислоты по α -, β - и γ -СН-связям представлены на рисунке 1. Обработкой кинетических кривых (рисунок 1) получены скорости окисления бутановой кислоты по каждому типу СН-связей. Из них и числа СН-связей рассчитана относительная реакционная способность СН-связей в α - и β -положениях по отношению к СН-связям в γ -положении:

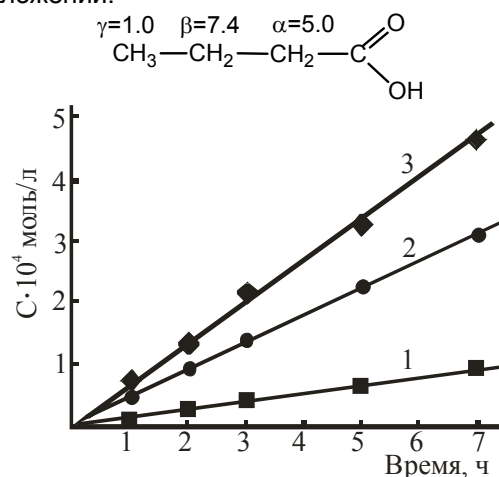


Рисунок 1. Кинетические кривые накопления продуктов при инициированном пероксидом кумила окислении бутановой кислоты при 100 °С, [ПК]=0.006: 1 – по γ -СН-связям; 2 – по α -СН-связям; 3 – по β -СН-связям.

Видно, что реакционная способность α -СН-связей в молекуле бутановой кислоты почти в 1.5 раза ниже, чем β -СН-связей.

С целью определения относительной реакционной способности СН-связей метилгексаноата в реакции с *трет*-бутилпероксильными радикалами был изучен состав продуктов кинетика их накопления в процессе инициированного 0.006 моль/л ПК окисления сложного эфира в присутствии 0.5 моль/л ТБГП при 100 °С. В составе продуктов окисления метилгексаноата были обнаружены продукты, относящиеся к его окислению по всем типам СН-связей: по α -СН-связям: метил-2-гидроксигексаноат; по β -СН-связям: метил-2-гексеноат, метил-2,3-дигидроксигексаноат, метил-2,3-эпоксигексаноат; по γ -СН-связям: метил-4-гидроксигексаноат; по δ -СН-связям: метил-5-гидроксигексаноат; по ϵ -СН-связям: метил-6-гидроксигексаноат. Кинетические кривые накопления вышеперечисленных продуктов приведены на рисунке 2. Обработкой кинетических кривых (рисунок 2) получены скорости окисления метилгексаноата по каждому типу СН-связей. Из них и числа СН-связей рассчитана относительная реакционная способность СН-связей в α - и β -

положениях по отношению к СН-связям в γ -положении:

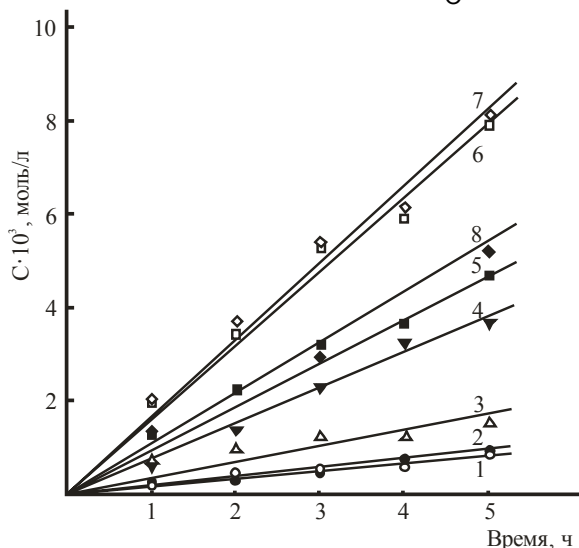
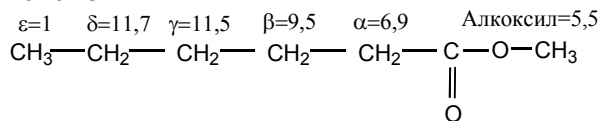


Рисунок 2. Кинетика накопления продуктов иницированного ПК окисления метилгексаноата (100 °С, [RH]=6.46 моль/л, [ПК]=0.006 моль/л, [ТБГП]=0.5 моль/л): 1 – метил-2,3-дигидроксигексаноат; 2 – метил-6-гидроксигексаноат; 3 – метил-2,3-эпоксигексаноат; 4 – метил-2-гексеноат; 5 – метил-2-гидроксигексаноат; 6 – метил-4-гидроксигексаноат; 7 – метил-5-гидроксигексаноат; 8 – гексановая кислота.

Окисление спирта, карбоновой кислоты алкоксильной и ацильной частей молекул сложного эфира представляет собой случай гомолитического замещения в углеводородной цепи, связанной с электроноакцепторным заместителем, лимитирующей стадией которого является отрыв атомов водорода электрофильными пероксильными радикалами. В этих случаях реакционная способность СН-связей зависит от трёх основных факторов: величины электронной плотности на атоме водорода атакующей СН-связи, степени стабилизации переходного состояния и устойчивости образующихся углеродцентрированных радикалов [4,10,11]. Первый фактор определяется полярным влиянием (индуктивный эффект + эффект поля) электроноакцепторного заместителя. Для реакций отрыва атомов водорода от α -СН-связей циклогексанола и алкоксильного фрагмента молекулы сложного эфира второй и третий факторы являются активирующими. В соответствии с принципом Хэммонда переходное состояние для менее активных, чем атом хлора, радикалов $\text{RO}_2\cdot$ Должно быть ближе к конечным

продуктам [10], а именно, углеродцентрированному радикалу, стабилизированному сопряжением с π -электронами или неподелённой парой электронов. В ацильной части молекулы сложного эфира и в карбоновой кислоте стабилизация α -углеродцентрированного радикала за счёт эффекта сопряжения проявляется в меньшей степени и наблюдается снижение реакционной способности СН-связей к атаке пероксильным радикалом по сравнению с СН-связями углеводов.

При атаке пероксильными радикалами β -, γ - и более отдалённых СН-связей функциональные группы не могут оказать стабилизирующее влияние на устойчивость переходного состояния и соответствующих радикалов. Поэтому в этих случаях реакционную способность определяет дезактивирующее воздействие электроноакцепторного заместителя [4,10,11].

На ряду с реакционной способностью СН-связей окисляемых соединений, на селективность процесса оказывает влияние реакционная способность пероксильных радикалов ведущих цепей. Известно, что при радикально-цепном окислении вторичных и первичных спиртов в реакции продолжения цепей участвуют два сорта радикалов: гидропероксильный и α -гидроксигидропероксильный. С использованием метода селективного ингибирования [12-14], основанного на способности нитробензола селективно взаимодействовать с гидропероксильными радикалами позволило определить активность указанных выше радикалов при окислении циклогексанола. При иницированном пероксидом кумила окислении этого спирта (100 °С, о-дихлорбензол) в присутствии ингибиторов (ионол и нитробензол) определены относительный вклад и относительная реакционная способность гидропероксильных и 1-гидроксициклогексилпероксильных радикалов в реакции роста цепей и константы скорости реакции их взаимодействия со спиртом. Установлено, что в условиях эксперимента реакционная способность радикалов $\text{HO}_2\cdot$ в реакциях продолжения цепей почти в 50 раз выше реакционной способности 1-гидроксициклогексилпероксильных радикалов [15].

Полученные данные по реакционной способности СН-связей спиртов, карбоновых кислот и их сложных эфиров, а также результаты определения реакционной способности гидропероксильного радикала могут быть использованы при прогнозировании состава продуктов жидкофазного окисления указанных выше соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975., с. 334.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе – М.: Наука, 1965. С. 375.
3. Бунеева Е.И., Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. –1990. – Т.31, №6. – С.1330-1383.
4. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. Прикл. Химии. – 1999. – Т.72, №9. – С. 1409-1419.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. – 1994. – Т.63, №9. – С.793-809.
6. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2002. –Т.43, №6. – С.813-820.
7. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Журн. Прикл. Химии. – 2002. –Т. 75, №2. –С. 256-262.
8. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №6. – С.1-8.
9. Непомнящих Ю.В., Боркина Г.Г., Пучков С.В., Перкель А.Л. // Вестник КузГТУ.– 2011, № 2. – С.81-90.
10. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. с. 658
11. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. с. 606
12. Борисов И.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. – 1999. –Т.39, №6. – С. 471-472.
13. Борисов И.М., Денисов Е.Т., Шарафутдинова З.Ф. // Нефтехимия. – 2000. –Т.40, №3. – С. 190-192.
14. Непомнящих Ю.В., Носачева И.М., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45, № 5. – С.814-821.
15. Москвитина Е.Г., Пучков С.В., Борисов И.М. // Материалы XII Всеросс. науч.-практич. конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» Томск. – 2011. – С.171-173.

ТЕКСТУРА И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Квон С.С., Бервено В.П., Наймушина Т.М.

Анализировали изменение электропроводности, диаметра и текстуры углеродного моноволокна (УВ) из каменноугольного пека при окислении в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП) в зависимости от его длительности. Установили, что при окислении УВ в НТКП проявляются два текстурных фрагмента – тонкая оболочка и сравнительно гомогенное ядро. Окисление УВ происходит с поверхности. Скорость реакции окисления УВ выше, чем диффузии кислорода в его матрицу. Неоднородность электропроводности по длине УВ при сохранении постоянным его диаметра определяется включениями высокомолекулярных примесей аренов пека.

Ключевые слова: углеродное волокно, окисление, электропроводность, диаметр, текстура, низкотемпературная кислородная плазма.

Углеродное моноволокно из каменноугольного пека (УВ) используется как электропроводящий носитель, на поверхность которого, при нагреве до 1400 – 1700 °С из паров карбидообразующего соединения осаждается карбид кремния [1,2]. Карбидокремниевые волокна используются как армирующий наполнитель металломатричных композитов, применяемых при экстремальных по температуре и окислительному воздействию условиях, в частности в ракетных двигателях [3]. Важнейшими условиями формирования структурно однородного карбидокремниевого покрытия УВ является стабильность температуры поверхности по его длине в процессе нанесения SiC покрытия, гомогенность химического состава и рельефа УВ. Температура УВ, при пропускании через него тока, опреде-

ляется диаметром поперечного сечения и удельной электропроводностью углеродной матрицы. Удельная электропроводность углеродной матрицы, в свою очередь, связана с гомогенностью текстуры волокна по его длине.

Нами было выявлено, что изменение температуры по длине волокна при его омическом нагреве не всегда совпадает с колебаниями его диаметра. Требовалось выяснить, являются ли причиной этих колебаний электропроводности УВ металлические включения, или сгустки более высокомолекулярной части пека.

Известно, что при взаимодействии низкотемпературной кислородной плазмы (НТКП) с углеродными материалами в результате различия скорости окисления неод-