

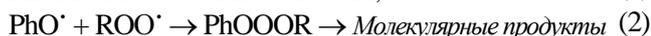
Катализ обрыва цепей окисления спиртов 4-трет-бутилкаликсаренами

Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева

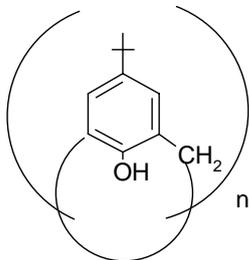
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

4-Трет-бутилкаликс[*n*]арены ($n = 6, 8$) катализируют обрыв цепей окисления *n*-октилового и бензильного спиртов. Обоснованы механизмы катализа и оценены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления при температуре 50–75 °С.

4-Трет-бутилкаликс[6]арен (PhOH) – представитель “корзиноподобных” полиядерных фенолов – ингибирует окисление базового смазочного масла на основе эстеров пентаэритрита, стехиометрически обрывая цепи окисления в реакциях с пероксильными радикалами ROO[•] [1]:

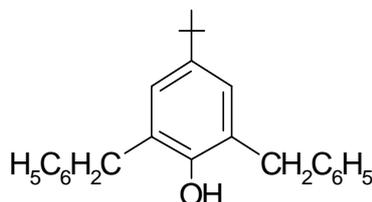


В течение исследований [1] нами впервые обнаружены каталитические свойства 4-трет-бутилкаликсаренов общей формулы:



$n = 6$ (I), 8 (II)

в обрыве цепей окисления спиртов. Эти свойства каликсаренов (I) и (II) сравнены с их моноядерным аналогом:



(III)

Каликсарены (I) и (II) синтезировали согласно методике [2], а их моноядерный аналог (III) – в соответствии с общей методикой алкилирования 4-алкилфенолов бензильным спиртом [3]. Элементный анализ и ИК-спектры соединений соответствовали формулам (I) – (III).

Характерной особенностью строения полиядерных фенолов (I) и (II), в отличие от их моноядерного аналога (III), является наличие в их молекулах прочной вну-

тритримолекулярной водородной связи ($-\text{OH} \cdots -\text{OH})_n$ [4].

В качестве субстратов окисления использовали *n*-октиловый и бензильный спирты (RH). Носителями цепей окисления этих субстратов являются гидропероксильные HOO[•] и α -оксипероксильные радикалы = C(OH)OO[•] [5].

Скорость инициированного окисления спиртов и их растворов в инертном к окислению растворителе – хлорбензоле – измеряли волнометрическим методом по поглощению O₂ (методика [5]). Источником термического инициирования цепей окисления выбран 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил [5]. Спектры ЭПР феноксильных радикалов, образующихся в оксидате RH из исследуемых фенолов, регистрировали при -70 °С на приборе EX-2542 по методике [6].

Исследуемые фенолы ингибируют окисление спиртов (рисунок). Подтверждением их участия в реакциях обрыва инициированного окисления является накопление пероксидных соединений: H₂O₂ и = C(OH)OOH (метод иодометрии [5]), а также образование феноксильных радикалов (метод ЭПР [7]). Из моноядерного фенола образуется феноксил с константой сверхтонкого взаимодействия с 2,6-протонами ядра $a_{2,6} = 5,4$ э (для сравнения отметим, что для 2,6-диэтил-4-трет-бутилфеноксила величина $a_{2,6} = 5,33$ э [7]). В спектрах ЭПР короткоживущих феноксилов, соответствующих полиядерным фенолам (I) и (II), отсутствует высокое разрешение, поэтому их количественную интерпретацию получить не удалось.

Наблюдаемый период индукции тормозящего действия моноядерного фенола (III) при 50–75 °С, измеренный по кинетике поглощения O₂, близок к периоду торможения τ , вычисленному в соответствии с реакциями (1) и (2) [5]:

$$\tau = f [\text{PhOH}]_0 / W_i,$$

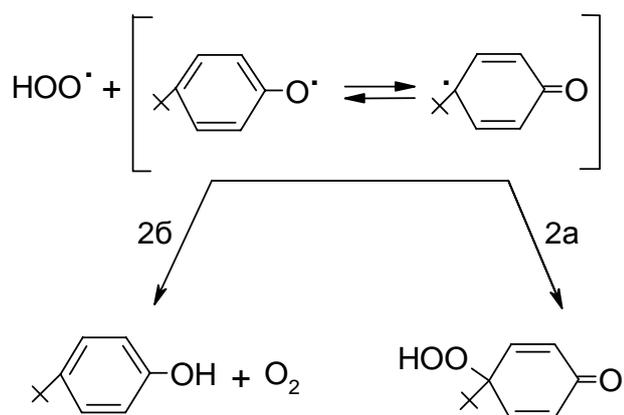
где W_i – скорость инициирования цепей окисления; f – стехиометрический коэффициент обрыва цепей.

При 50–75 °С величины f для фенола (III) близки и

их среднее значение равно $2,5 \pm 0,4$. Следовательно, мооядерный фенол практически однократно (стехиометрически) обрывает цепи окисления спиртов в реакциях (1) и (2).

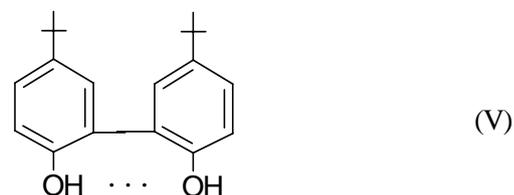
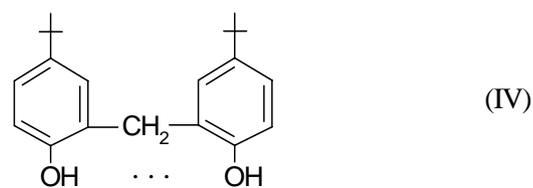
В отличие от мооядерного фенола каликсарены многократно участвуют в обрыве цепей окисления ($f \gg 2$). Так, при окислении бензилового спирта параметр f превышает значение 10 в расчете на одну OH-группу, т. е. выступает своеобразным катализатором обрыва цепей окисления исследуемых спиртов.

Согласно результатам работ [5, 8], взаимодействие гидропероксильного (или α -оксипероксильного) радикала с феноксильным радикалом возможно по двум параллельным маршрутам – (2а) и (2б):



Реализация маршрута (2а) ведет к стехиометрическому обрыву цепей ($f = 2$), а (2б) – к регенерации исходного фенола и, как следствие, к увеличению брутто-стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$). Полагаем, что наличие внутримолекулярной водородной связи в феноксилах, образующихся из каликсаренов, вызывает дополнительную локализацию неспаренного π -электрона на кооперативном $(-\text{OH} \cdots \text{O})_n$ центре и таким образом способствует увеличению вероятности реализации маршрута (2а) по сравнению с традиционным маршрутом (2б).

Подтверждения в пользу определяющей роли наличия внутримолекулярной связи в молекулах фенолов типа $(-\text{OH} \cdots -\text{OH})_n$ получены нами и для биядерных фенолов:



в окисляющемся *n*-октиловом спирте. При 75 °С величина $f = 28 \pm 4$ (IV); 51 ± 5 (V).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о новых возможностях поиска алкилфенолов в качестве стабилизаторов многократного (каталитического) действия в актах обрыва цепей окисления органических соединений среди полиядерных фенолов, имеющих внутримолекулярную водородную связь типа $(-\text{OH} \cdots -\text{OH})_n$.

Литература

1. Каменева Т.М., Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 28.
2. Gutsche C.D., Dhawan B., Mok H., Muthukrishnan R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, (103), 3782.
3. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.Л., Маслова И.П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*, Москва, Химия, 1981.
4. *Химия комплексов "гость-хозяин"*, Под ред. Э. Фегтле-Вебер, Москва, Мир, 1988.
5. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук.думка, 1995.
6. Походенко В.Д., *Феноксильные радикалы*, Киев, Наук.думка, 1969.
7. Рогинский В.А., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1985, (9), 1987.
8. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 24.

Поступила в редакцию 9 февраля 2001 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів 4-трет-бутилкаліксаренами

Г.О. Ковтун, Т.М. Каменєва

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

4-Трет-бутилкалікс[*n*]арени ($n = 6, 8$) каталізують обрив ланцюгів окиснення *n*-октилового та бензилового спиртів. Обґрунтовано механізм каталізу і оцінено стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення при 50–75 °С.

Catalysis of oxidation chains breaking of alcohols by 4-*tret*-butylcalixarens

G.O. Kovtun, T.M. Kameneva

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

4-*Tret*-butylcalix[*n*]arens ($n = 6, 8$) catalyze oxidation chains breaking of *n*-octanol and benzalcohol. The mechanism of catalysis has been substantiated and stoichiometry coefficients of oxidation chains breaking at 50–75 °C have been evaluated.

ПОДАРУЙ СОБІ ЧИСТУ ПИТНУ ВОДУ – ЗАПОРУКУ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я!

Розроблено високоефективний неорганічний коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” для очищення питної води. Реагент “Сизол-2500” може використовуватися під час очищення будь-яких природних вод на діючих системах водопідготовки без зміни існуючих технологій водоочищення. Готується на доступній вітчизняній сировині за нормальних температур і тиску.

В основу отримання реагенту “Сизол-2500” покладена принципова можливість одержання стабілізованих золь кремнезему (до 20 % SiO₂ і вище) в присутності каталітичних систем, тобто таких золь, в яких процеси агрегації-полімеризації або повністю виключаються з самого початку, або швидко припиняються. Разом з тим використані поліфункціональність кремнієвої кислоти та здатність її утворювати з металами зв'язок, подібний хелатному, що значно розширює діапазон практичного використання таких систем. Систематичні дослідження реагенту “Сизол-2500” визначили ряд його унікальних властивостей: коагулюючих, флокулюючих, іонообмінних, комплексо- і хелатоутворюючих.

Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку реагента та одержано дозвіл МОЗ України для його використання за призначенням. Розроблено Технічні умови на реагент і Технологічний регламент на процес його отримання та використання. Проведено дослідно-промислові випробування на Богуславській станції водопідготовки, які показали високу ефективність “Сизол-2500”.

Телефон: 559-04-95