

М. А. Казнина (асп.)<sup>1</sup>, А. С. Копылова (студ.)<sup>1</sup>, А. М. Гробов (ст. преп.)<sup>1</sup>,  
И. В. Тихонов (н.с.)<sup>2</sup>, Е. М. Плисс (д.х.н., проф., зав. каф.)<sup>1</sup>

## Кинетика и механизм ингибированного стабильными нитроксильными радикалами окисления винилпиридинов

<sup>1</sup>Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,  
кафедра общей и физической химии

150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14; тел. (4852)797713, факс (4852)797751,  
e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

<sup>2</sup>Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН,  
лаборатория диагностики микро- и наноструктур;

150007, г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21; тел./факс: (4852)246552, e-mail: vtvimi@rambler.ru

## M. A. Kaznina<sup>1</sup>, A. S. Kopylova<sup>1</sup>, A. M. Grobov<sup>1</sup>, I. V. Tikhonov<sup>2</sup>, E. M. Pliss<sup>1</sup> Kinetics of mechanism of vinylpyridines' oxidation inhibited with stable nitroxide radicals

<sup>1</sup>Yaroslavl Demidov State University

14, Sovetskaya Str., 150000, Yaroslavl, Russia; ph. (4852)797713,  
fax (4852)797751, e-mail: physchem@uniyar.ac.ru

<sup>2</sup>Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology

21, Universitetskaya Str., 150007, Yaroslavl, Russia; ph./fax: (4852)246552, e-mail: vtvimi@rambler.ru

Установлено, что в окисляющихся винилпиридинах нитроксильные радикалы обрывают цепи по реакции как с алкильными, так и с пероксильными радикалами, что приводит к многократному обрыву цепей.

**Ключевые слова:** винилпиридин; гидроксиламин; окисление; стабильный нитроксильный радикал.

It was established that nitroxide radicals breaks chains by reactions both with alkyl and with peroxide radicals upon vinylpyridines oxidation that results to multiple chain termination.

**Key words:** vinylpyridine; hydroxylamine; oxidation; stable nitroxide radicals.

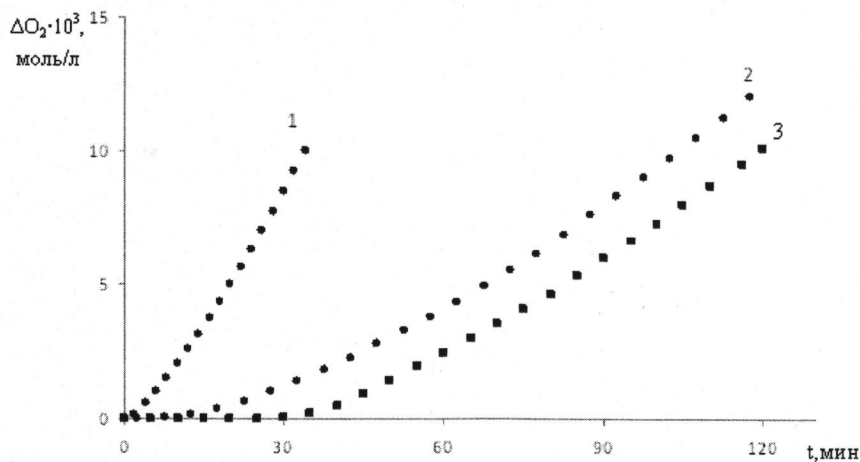
В настоящей работе исследовано влияние алифатических стабильных нитроксильных радикалов ( $>NO^{\bullet}$ ) и соответствующих им гидроксиламинов ( $>NOH$ ) на процессы окисления 2-винилпиридина (2ВП) и 4-винилпиридина (4ВП). В качестве  $>NO^{\bullet}$  использованы: 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил [ $>NO(I)$ ], 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-бензоат-1-оксил [ $>NO^{\bullet}(II)$ ], 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоксамид-1-оксил [ $>NO^{\bullet}(III)$ ], в качестве  $>NOH$  — 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин [ $>NOH(I)$ ], 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-бензоат [ $>NOH(II)$ ], 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1Н-пиррол-3-карбоксамид [ $>NOH(III)$ ].

Кинетику поглощения кислорода регистрировали методом микроволнометрии; за кинетикой изменения концентрации [ $>NO^{\bullet}$ ] следили методом ЭПР (спектрометр ADANI CMS 8400).

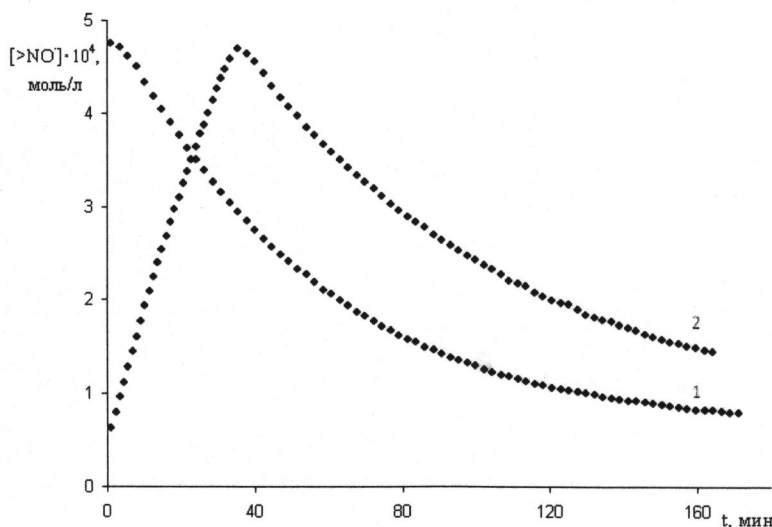
Установлено, что при введении в окисляющиеся винилпиридины как ( $>NO^{\bullet}$ ), так и соответствующего ( $>NOH$ ) скорость окисления падает с увеличением [ $>NO^{\bullet}$ ]<sub>0</sub>, и при малой доле квадратичного обрыва сохраняется ниже значения  $W_0$  в течение длительного времени, превышающего теоретический период индукции (рис. 1).

На рис. 2 приведены полученные методом ЭПР кинетические зависимости расходования  $>NO^{\bullet}$  и накопления его из соответствующего  $>NOH$  при окислении стирола при  $P_{O_2}=20$  кПа.

Дата поступления 26.03.12



**Рис. 1.** Кинетика поглощения кислорода при окислении 2ВП:  $[2VP] = 1.8$  моль/л,  $P_{O_2} = 20$  кПа,  $W_i = 2.4 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), 323 К. 1 – без ингибитора; 2 –  $[>NO^*(I)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $[>NOH(I)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.



**Рис. 2.** Кинетика расходования  $>NO^*(I)$  и накопления его из  $>NOH(I)$  при окислении 2ВП:  $[2VP] = 1.8$  моль/л,  $P_{O_2} = 20$  кПа,  $W_i = 2.4 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), 323 К. 1 – без ингибитора; 2 –  $[>NO^*(I)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $[>NOH(I)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Видно, что введенный гидроксилламин быстро превращается в  $>NO^*$ , причем его максимальная концентрация практически совпадает с  $[>NO^*]_0$ . Существенно, что в дальнейшем скорости расходования введенного и образовавшегося из гидроксилламина  $>NO^*$  близки (рис. 2, кривые 1 и 2).

На основании полученных результатов сделан вывод, что в окисляющихся винилпиридинах нитроксильные радикалы обрывают цепи по реакции как с алкильными, так и с

пероксильными радикалами, что приводит к многократному обрыву цепей, как это происходит в окисляющихся (мет)акрилатах и стироле<sup>1,2</sup>.

#### Литература

1. Плисс Е. М., Гробов А. М., Постнов М. Г., Лошадкин Д. В., Тихонов И. В., Русаков А. И. // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №2. – С.14.
2. Плисс Е. М., Гробов А. М., Постнов М. Г., Лошадкин Д. В., Тихонов И. В., Русаков А. И. // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №2. – С.25.

**Работа выполнена на оборудовании Научно-образовательного центра «Физическая органическая химия» и Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» при поддержке Минобрнауки (государственные контракты № 02.740.11.0636 от 29.03.2010 и № 16.552.11.7006 от 29.04.2011).**