

УДК 541.128 : 547.21

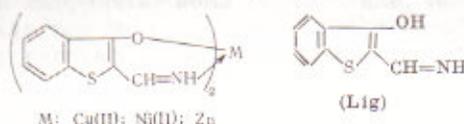
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. СМУРОВА, Т. В. СИРОТА, А. Б. ГАГАРИНА, В. П. ЛИТВИНОВ,
Э. Г. ОСТАПЕНКО, Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КРИТИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БИС-(3-ОКСИ-2-ИМИНОМЕТИЛБЕНЗО[*b*](ТИОФЕНАТА) МЕДИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Несколько лет назад в работах нашей лаборатории была открыта двойственная функция добавок соединений металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления углеводородов (¹⁻³). Соединения металлов в зависимости от концентрации могут оказывать как катализирующее, так и ингибирующее влияние на реакцию. Несмотря на большую принципиальную важность двойственной реакционной способности, кинетические особенности и механизм этого явления до сих пор полностью не выяснены.

В настоящей работе изучено влияние Cu(II)-; Ni(II)- и Zn-хелатов 3-окси-2-иминометилбензо[*b*]тиофена (этот лиганд в дальнейшем будем обозначать Lig) на процесс окисления *n*-декана. Окисление *n*-декана осу-



ществлялось при 120°С в токе кислорода (1,5 л/час). Кинетика реакции изучалась по накоплению гидроперекисей. Комплексные соединения были получены (⁴) путем обменной реакции между ацетатами соответствующих металлов и 3-окси-2-иминометилбензо[*b*]тиофеном. Все исследуемые соединения активно влияют на процесс окисления *n*-декана. Свободный лиганд и соответствующий хелат цинка являются ингибиторами реакции.

На рис. 1 представлены зависимости периода индукции τ — времени накопления $2 \cdot 10^{-4}$ мол/л гидроперекисей — от концентрации добавляемых соединений. Из рисунка видно, что τ возрастает (кривая 1) пропорционально концентрации свободного лиганда ($[Lig]/2$) и хелата цинка $Zn(Lig)_2$, как это должно наблюдаться при ингибировании медленно ускоряющихся цепных реакций (⁵). Сохранение в хелате цинка антиокислительной активности, присущей свободному лиганду, позволяет считать, что особенностью комплексных соединений металлов на основе 3-окси-2-иминометилбензо[*b*]тиофена является наличие в хелатном узле реакционного центра, способного реагировать с активными свободными радикалами, ведущими цепи окисления. Таким реакционным центром (или одним из них) может быть альдиминовая группа $CH=NH$, как это было установлено для некоторых шиффовых оснований (⁶).

Поведение хелата меди отчетливо выявляет наличие двойственной реакционной способности этого соединения. При небольших концентрациях ($5 \cdot 10^{-7}$ — $9 \cdot 10^{-5}$ мол/л) хелат меди значительно ускоряет реакцию. Из кинетических кривых, приведенных на рис. 2, видно, что после неболь-

ного периода автоускорения накопление гидроперекисей происходит с постоянной скоростью w , которая растет до некоторого максимального значения с увеличением начальной концентрации катализатора (рис. 2б). Практически аналогичное ускорение реакции имеет место при добавках хелата никеля в той же области концентраций ($7,2 \cdot 10^{-5}$ — $7,2 \cdot 10^{-5}$ мол/л).

Существенное изменение в развитии реакции происходит при дальнейшем увеличении количества хелата меди в углеводороде. При concentra-

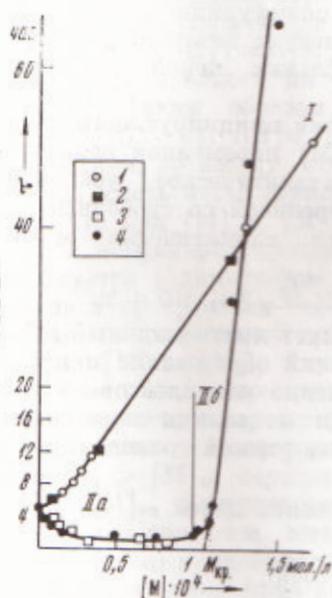


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления *n*-декана от концентрации: 1 — 3-окси-2-иминометилбензо [b] тиофена ($[Lig]/2$) и хелатов; 2 — $Zn(Lig)_2$; 3 — $Ni(Lig)_2$; 4 — $Cu(Lig)_2$

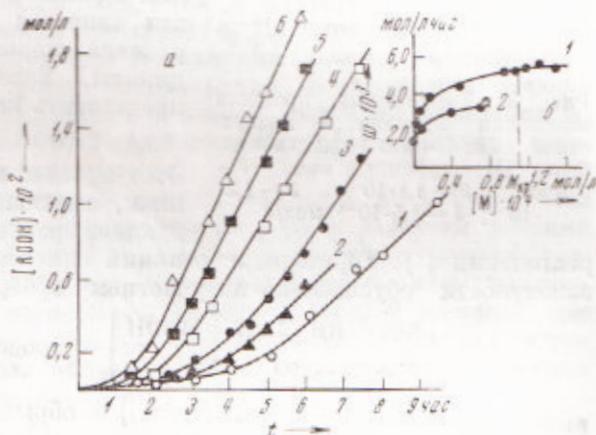


Рис. 2. а — Кинетические кривые накопления гидроперекисей при окислении *n*-декана (при $120^\circ C$) без добавки катализатора (1) и в присутствии бис-(3-окси-2-иминометилбензо [b] тиофената) меди: 2 — $5,0 \cdot 10^{-7}$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-6}$; 4 — $4,9 \cdot 10^{-6}$; 5 — $1,52 \cdot 10^{-5}$; 6 — $9,0 \cdot 10^{-5}$ мол/л; б — зависимость стационарной скорости накопления гидроперекисей от концентрации хелатов меди (1) и никеля (2)

циях выше $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л в течение определенного периода времени, зависящего от концентрации хелата, наблюдается торможение процесса окисления (рис. 3). По окончании периодов торможения скорость реакции быстро нарастает до максимальной величины, характерной для катализированной реакции (рис. 2б). К сожалению, никелевый комплекс имеет предел растворимости в углеводороде в условиях опытов и поведение этого соединения при концентрациях выше $8 \cdot 10^{-5}$ мол/л не могло быть исследовано.

Полученные данные по влиянию хелатов меди и никеля совмещены на рис. 1 в виде зависимости τ от концентрации этих соединений (кривые *IIa* и *IIб*). Эта зависимость отчетливо отражает двойственную функцию бис-(3-окси-2-иминометилбензо [b] тиофената) меди, которая становится особенно отчетливой при сопоставлении с аналогичным комплексным соединением, образованным непереходным металлом цинком (кривая 1). При небольших концентрациях хелата меди τ уменьшается (кривая *IIa*), что связано с его инициирующим влиянием на реакцию, несмотря на наличие в хелатном узле групп, способных тормозить процесс окисления.

Последующее увеличение τ (кривая IIб) свидетельствует о том, что хелат меди является более сильным ингибитором, нежели входящий в его состав лиганд. Из рис. 1 видно, что при $[\text{Cu}(\text{Lig})_2] > 1,3 \cdot 10^{-4}$ мол/л периоды торможения становятся много больше, чем в присутствии эквивалентного количества свободного лиганда. Это, безусловно, свидетельствует об

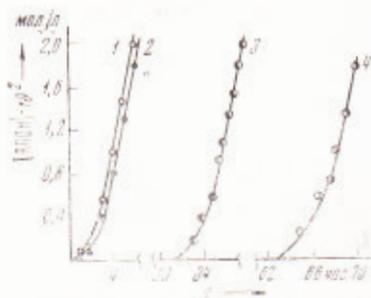
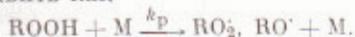


Рис. 3. Торможение процесса окисления *n*-декана в присутствии бис-(3-окси-2-иминотиметилбензо [b] тиофената) меди: 1 — $9,9 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1,2 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-4}$ мол/л

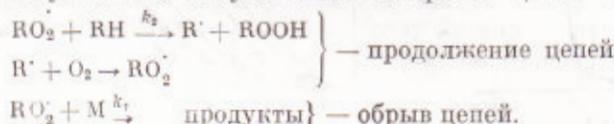
участии меди в торможении процесса окисления. По-видимому, бис-(3-окси-2-иминотиметилбензо [b] тиофенат) меди можно рассматривать как полифункциональный ингибитор, одна молекула которого участвует в обрыве нескольких цепей окисления $m > 1$.

Одним из путей инициирующего влияния металлов (M) переменной валентности является каталитическое ускорение распада гидроперекисей на свободные радикалы, которое схематически можно представить как



Этот процесс может иметь сложный механизм, включающий образование и последующее разложение комплексов между

реагентами (7). Торможение реакций окисления металлами переменной валентности обусловлено их участием в обрыве цепей окисления (8)



Резкая остановка процесса окисления в присутствии хелата меди свидетельствует о том, что ингибирующее влияние этого соединения имеет ярко выраженный критический характер. Из рис. 1 (кривая IIб) видно, что увеличение τ происходит по разным законам при концентрациях меньше и больше $\sim 1,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л ($[\text{M}]_{\text{кр}}$). При $[\text{M}] < [\text{M}]_{\text{кр}}$ периоды торможения невелики и растут нелинейно с концентрацией ингибитора, в то время как при $[\text{M}] > [\text{M}]_{\text{кр}}$ периоды торможения резко увеличиваются практически пропорционально количеству ингибирующей добавки.

Аналогичная резкая остановка процесса окисления наблюдалась в той же реакции при добавках стеарата (1), ацетилацетоната (9) меди, перманганата калия (3) и при окислении 2,4,6,10-тетраметилпентадекана в присутствии бис-(*N*-бутилсалицилальдимида) кобальта (10). В каждом случае соединения металлов выполняли двойственную функцию. Так же, как и другие предельные условия в цепных разветвленных реакциях (критические размеры реакционного сосуда, давление и др. в процессах газофазного окисления углеводородов), существование критических концентраций ингибиторов обусловлено изменением режима развития реакции при переходе через эти концентрации (5, 11).

Накопление гидроперекисей в периодах торможения при линейном обрыве цепей с участием ингибиторов [In] описывается уравнением

$$d[\text{ROOH}] / dt = \nu w_0 + \varphi [\text{ROOH}],$$

где w_0 — скорость зарождения цепей, $\nu = k_2[\text{RH}] / mk_1[\text{In}]$ — длина цепи, $\varphi = k_p(\nu v - 1/\delta)$ — фактор автоускорения, k_p и δ — соответственно константа скорости распада гидроперекисей на свободные радикалы и вероятность этого процесса, n — число свободных радикалов, образующихся при распаде молекулы перекиси. При $\varphi > 0$ ($\nu v > 1/\delta$) гидроперекиси накапливаются с автоускорением $[\text{ROOH}] = \nu w_0 e^{\varphi t} / \varphi$ ($\varphi = \text{const}$,

$\phi t > 1$). При $\phi < 0$ ($\nu v < 1/\delta$) процесс развивается медленно в рамках квазистационарного режима $d[\text{ROOH}]/dt = 0$; $[\text{ROOH}] = \nu w_0 / |\phi|$. Величина критической концентрации ингибитора определяется из условия $\nu v = 1/\delta$ ($\phi = 0$) и равна

$$[\text{In}]_{\text{кр}} = k_2[\text{RH}]n\delta / mk_7.$$

Двойственное влияние соединений металлов переменной валентности следующим образом отражается на изменении фактора автоускорения реакции. Участие металла в обрыве цепей приводит к уменьшению длины цепи $\nu = k_2[\text{RH}] / mk_7[\text{M}]$; в то же время k_p — константа скорости распада гидроперекисей на свободные радикалы — растёт, например, $k_2 = k[\text{M}]$. Таким образом для ϕ имеет место зависимость $\phi = k[\text{M}] (\nu v - 1/\delta) = kk_2[\text{RH}]n / mk_7 - k_7[\text{M}] / \delta$. Если реакция протекает с автоускорением, то между периодом индукции и фактором автоускорения должна иметь место зависимость $\tau = \text{const} / \phi$. Из выражения для ϕ следует, что при $[\text{M}] < [\text{M}]_{\text{кр}}$ периоды торможения должны увеличиваться мало и непропорционально росту концентрации металла, что хорошо согласуется с характером возрастания периодов индукции окисления *n*-декана в присутствии бис-(3-окси-2-иминометилбензо[*b*]тиофената) меди вблизи его критической концентрации.

При $[\text{M}] > [\text{M}]_{\text{кр}}$ иницирующее влияние металла не должно быть существенным; в этом режиме определяющую роль в развитии реакции играет первичное зарождение цепей w_0 . Обычно в процессах жидкофазного окисления углеводородов скорость зарождения цепей мала, поэтому при $[\text{M}] > [\text{M}]_{\text{кр}}$ периоды торможения велики. С другой стороны, при $[\text{M}] < [\text{M}]_{\text{кр}}$ в автоускоренном режиме катализированный распад гидроперекиси с участием металла приводит к быстрому развитию реакции (k_p — велика) и периоды торможения резко уменьшаются.

Таким образом, ярко выраженный критический характер торможения процессов окисления в присутствии соединений металлов переменной валентности, определяется сочетанием ингибирующей и иницирующей функций этих соединений. С использованием формулы для критической концентрации ингибитора и экспериментального значения $[\text{M}]_{\text{кр}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л можно найти соотношение параметров, характеризующих эффективность хелата меди как ингибитора

$$mk_7 / nk_2\delta = [\text{RH}] / [\text{M}]_{\text{кр}} = 4,7 \cdot 10^4,$$

где $[\text{RH}] = 5,2$ мол/л — концентрация углеводорода. Каждый из кинетических параметров — k_7 , m , δ может определять высокую эффективность бис-(3-окси-2-иминометилбензо[*b*]тиофената) меди как антиоксиданта.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 33, 877 (1959); Сборн. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ² Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 2499 (1956). ³ В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 2, 229 (1962). ⁴ В. П. Литвинов, Э. Г. Остапенко, Я. Л. Гольдфарб, Авт. свид. СССР, № 269165 от 21/11—1969; Бюлл. изобр., № 15 (1970). ⁵ А. В. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 135, 354 (1961); Усп. хим., 35, 4, 619 (1966). ⁶ Л. М. Постников, Н. Г. Зарубин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 260. ⁷ З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 40, № 2, 322 (1956). ⁸ В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 188, 616 (1969). ⁹ N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, Angew. Chem., 3, 91 (1969). ¹⁰ C. Copping, N. Uri, Disc. Farad. Soc., 46, 202 (1968). ¹¹ Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер и др., ДАН, 151, 148 (1963).