

УДК 541.128.4

ХИМИЯ

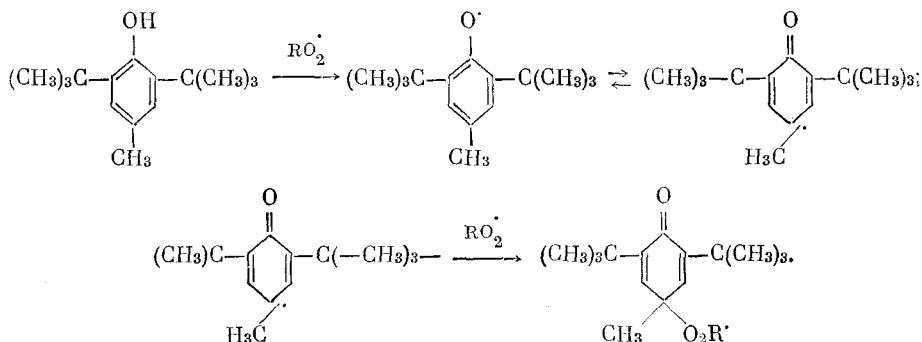
К. И. ИВАНОВ, Т. Н. КУЛИКОВСКАЯ, В. К. САВИНОВА,
Е. С. ПАНФИЛОВА, В. П. ЖАХОВСКАЯ, М. Г. СЕМЕНОВА

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2,6-ДИТРЕТИЧНОГО БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ RO^{\bullet} РАДИКАЛОВ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 11 II 1972)

Химическая сторона механизма действия ингибиторов цепных радикальных реакций окисления углеводородов, т. е. направление и детали химических превращений, претерпеваемых ингибиторами в ходе торможения ими окислительного процесса, остаются пока мало изученными. В первую очередь это относится к взаимодействию ингибиторов со свободными радикалами — наиболее активными промежуточными продуктами реакции окисления.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что известный ингибитор 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол) очень слабо (на 25% за 10,5 час.) реагирует при 170° в растворе этилбензола с третичной гидроперекисью кумила и чрезвычайно быстро (полностью в течение 3 час.) разрушается в этих же условиях под действием кумилпероксирадикалов (¹). В работах Кемпбелла и Бузера, а также Куймана и Хаммонда с сотрудниками (²⁻⁴) было установлено, что реакция ионола с перекисными радикалами RO_2^{\bullet} протекает преимущественно по схеме



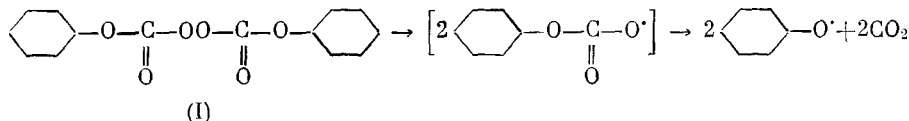
Но взаимодействие ингибиторов со свободными радикалами других типов, промежуточно возникающими в ходе окисления, не было изучено. Особый интерес в этом отношении представляют радикалы RO^{\bullet} , преимущественно образующиеся (^{5, 6}) при термическом распаде вторичных гидроперекисей, которые, в свою очередь, являются первоначальными молекулярными продуктами окисления нормальных алканов, алкенов, алкинов, ряда цикланов и некоторых других типов углеводородов кислородом воздуха (⁷⁻¹⁰). Следует полагать, что при происходящем (по мере роста глубины окисления этих углеводородов) изменении состава свободных радикалов в результате распада накопившихся гидроперекисей и окисления других молекулярных продуктов реакции RO^{\bullet} -радикалам начинает принадлежать все возрастающая роль в развитии окислительного процесса.

В настоящей работе исследовано непосредственное взаимодействие ионола в бензольном растворе с циклогексилоксирадикалами



направление которого, как следовало ожидать, может быть аналогичным реакции его с радикалами RO_2^{\bullet} .

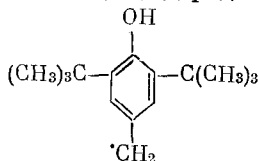
Циклогексилоксирадикалы получались в результате термического разложения дициклогексилпероксидикарбоната (I)*, которое, по данным А. Г. Разуваева с сотрудниками⁽¹¹⁾, протекает в бензоле без участия растворителя по схеме:



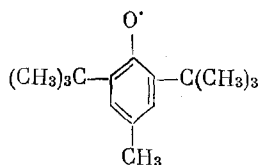
Источник радикалов (1 г I, перекристаллизованного из водного метанола, т. пл. 48°; содержание активного кислорода 99,8% теории) вносился порциями в течение 15 мин. в нагретый до 70° раствор 1,5 г ионола в 8 мл бензола (0,7 мол/л) при размешивании реакционной смеси током чистого аргона, не содержащего кислорода. По истечении 2 час. раствор, уже не дававший реакцию на перекиси с НУ и крахмалом, охлаждали и от него отгоняли в вакууме при комнатной температуре растворитель. Темно-желтый остаток после охлаждения частично закристаллизовывался. Кристаллы отсасывали на стеклянном фильтре и отмывали холодным этанолом от следов непрореагировавшего ионола (0,14 г). Фильтрат, представлявший собой желтую густую жидкость, был подвергнут перегонке. Отогнанная легкая фракция (0,3 г) оказалась циклогексанолом (температура плавления 3,5-динитробензойного эфира 112,5°; смешанная проба с эталонным динитробензоатом циклогексанола, плавившимся при 112,5°, депрессии не дала). Остаток вновь закристаллизовался. Кристаллы, которые плавилась, так же как и выпавшие до отгонки легкой фракции при 174°, были объединены с последними (общий выход 59% на прореагировавший ионол), поскольку представляли собой одно и то же вещество (температура плавления смешанной пробы депрессии не дала). Полученные после перекристаллизации из смеси этанола с бензолом (8:1) светло-желтые кристаллы плавилась при 176°; в и.-к. спектре дали полосу поглощения 2,7μ, характерную для фенольного гидроксила; их молекулярный вес 432, что отвечает димеру исходного соединения. Смешанная проба с 1,2-бис-(3,5-дитретичный бутил-4-гидроксифенил)-этаном (II), синтезированным окислением ионола двуокисью свинца по Куку⁽¹²⁾ (т. пл. 174°), плавилась при 175,5°, т. е. не показала депрессии.

То же вещество II было получено и идентифицировано как главный продукт в другом опыте, проведенном в атмосфере воздуха при механическом перемешивании смеси бензольного раствора ионола с I при тех же остальных условиях.

Следует полагать, что по аналогии с данными, полученными при окислении ионола двуокисью свинца⁽¹³⁾, радикалы



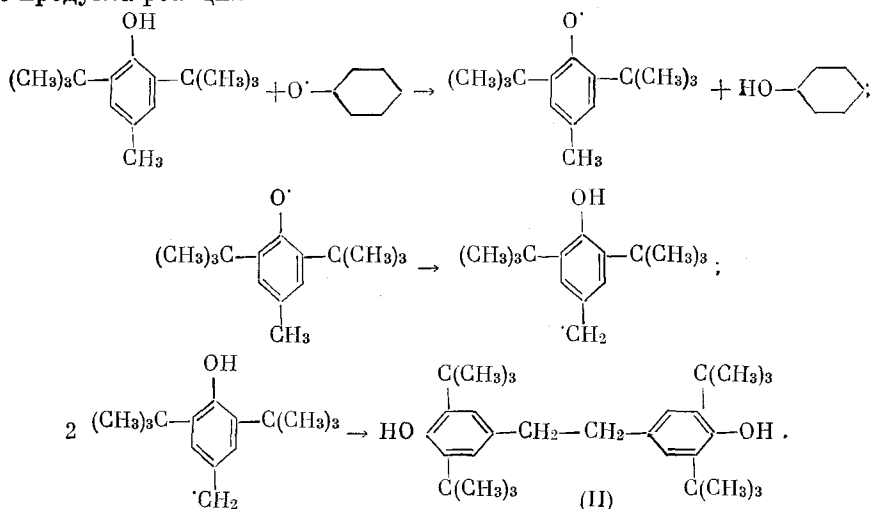
рекомбинация которых приводит к образованию II — не являются первичными, а появляются при изомеризации первоначально возникающих и в наших условиях радикалов



* Выражаем признательность В. А. Додонову за любезное предоставление препарата I.

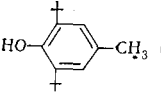
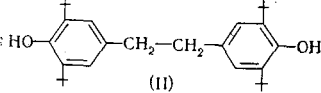
О первичном образовании феноксирадикалов и склонности их к подобного рода перегруппировкам свидетельствуют также последние исследования Г. А. Разуваева с сотрудниками (¹³, ¹⁴) реакций отличных от ионола полностью или частично экранированных фенолов с радикалами RO[•], в ходе которых наблюдалась миграция к феноксильному кислороду из *o*-положения группы Si(CH₃)₃ или водорода, если оно было свободно (в *n*-положении находился третичный бутильный радикал).

Таким образом, взаимодействие ионола с RO[•]-радикалами, начинающееся, как и при реакции с радикалами RO₂[•], с отрыва водорода от фенольного гидроксила, в дальнейшем развивается по иному механизму. Возникающий феноксильный радикал не переходит преимущественно в хиноидную форму, реагируя со вторым радикалом RO[•], а изомеризуется с образованием оксibenзильного радикала. Последующая рекомбинация пар возникающих радикалов приводит к образованию II в качестве главного продукта реакции



Как показывают данные табл. 1, вещество II также является активным ингибитором, тормозящим даже более интенсивно, чем ионол, окисление нефтяных углеводородов. В табл. 1 приведены результаты окисления нефтяного глубокорафинированного (белого) медицинского масла (доочищенного непосредственно перед опытом щелочью и силикагелем от ингибирующих и ускоряющих окисление примесей) в условиях стан-

Таблица 1

Исходное масло	Ингибитор	Концентрация, вес. %	Результаты после окисления	
			кислотное число, мг OH/г	осадок, %
Чистое белое масло $d_{4^{20}}^0$ 0,8825 v_{50} 32,5 сст	Не добавлялся	0,0	19,90	0,0
	 (ионол)	0,2	0,16	0,0
	 (II)	0,2	0,04	0,0

дартного метода (ГОСТ 981-55) оценки окисляемости нефтяных масел, а именно: барботирование кислородом 30 г масла в течение 14 час. при 117° в стеклянном приборе в присутствии железа и меди с контролем процесса по кислотному числу, являющемуся главным показателем окисляемости нефтяных масел при взаимодействии с молекулярным кислородом в этих условиях.

Полученные результаты могут быть привлечены для объяснения некоторых особенностей действия ионола на окисление углеводородов, наблюдаемых на практике, а именно: 1) необходимости применения ионола, в отличие от большинства ингибиторов, в повышенных концентрациях, что, по-видимому, связано со способностью молекулы его дезактивировать лишь один радикал $RO\cdot$ из образующихся во все возрастающем количестве по мере развития процесса окисления; 2) того обстоятельства, что ионол все же сохраняет свойство эффективного замедлителя окисления углеводородов, в частности, в развивавшейся реакции, что объясняется тем, что продукт его взаимодействия с радикалами $RO\cdot$ также является активным ингибитором окисления.

Всесоюзный теплотехнический институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Москва

Поступило
2 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Иванов, Е. Д. Вилянская, ДАН, 121, № 1, 110 (1958). ² T. W. Campbell, G. M. Corringier, J. Am. Chem. Soc., 74, 1469 (1952). ³ A. F. Bickel, E. C. Kooyman, J. Chem. Soc., 1953, 3211. ⁴ C. E. Boozer, G. S. Hammond et al., J. Am. Chem. Soc., 77, № 12, 3233 (1955). ⁵ К. И. Иванов, В. К. Савинова и др., Нефтехимия, 6, № 4, 587 (1966). ⁶ К. И. Иванов, В. К. Савинова и др., Нефтехимия, 9, № 2, 237 (1969). ⁷ К. И. Иванов, Промежуточные продукты реакции автоокисления углеводородов, М., 1949. ⁸ К. И. Иванов, Сборн. Проблемы окисления углеводородов, 3. Изд. АН СССР, 1954. ⁹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1967. ¹⁰ К. И. Иванов, А. И. Чирко и др., Журн. орг. хим., 3, 2120 (1967); 4, 44 (1968); 7, 1820 (1971). ¹¹ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Л. М. Терман, ДАН, 136, 628 (1961). ¹² C. D. Cook, J. Org. Chem., 18, № 3, 261 (1953). ¹³ Г. А. Разуваев, И. Л. Хржановская, ЖОХ, № 3 (1972). ¹⁴ Г. А. Разуваев, Н. Н. Вавилина, ЖОХ, № 3 (1972). ¹⁵ В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, А. И. Бродский, ДАН, 145, № 4, 815 (1962).