

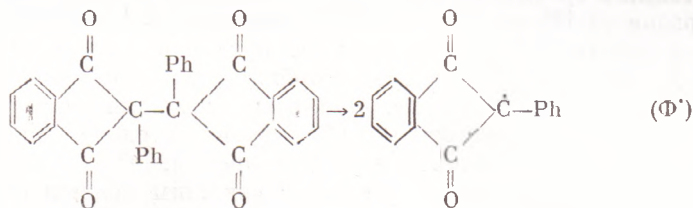
УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ГАГАРИНА, Л. М. ПИСАРЕНКО, Л. И. МУРЗА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА С РАДИКАЛАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ РАСПАДЕ 1,2-ДИФЕНИЛ-1,2-ДИФТАЛОИЛЭТАНА

Термический распад соединений $R_1-R_2 \rightarrow R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot}$ в среде реакционно-способных углеводородов сопровождается взаимодействием между свободными радикалами R_1^{\cdot} и R_2^{\cdot} и активными связями углеводорода. В реакциях радикального замещения ($R_1^{\cdot} + RH \rightarrow R_1H + R^{\cdot}$) или присоединения ($R_1^{\cdot} +$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \rightarrow R^{\cdot}$) происходит замена первичных радикалов на радикалы углеводорода. Эти реакции представляют собой необходимое звено в механизме пнициирования цепных процессов превращения углеводородов (окисление, полимеризация и т. д.) добавками веществ, распадающихся на свободные радикалы ⁽¹⁾. В настоящей работе анализируется кинетика взаимодействия этилбензола с первичными радикалами Φ^{\cdot} , образующимися при распаде 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($\Phi-\Phi$):



где Ph — бензольное кольцо.

Соединение $\Phi-\Phi$ получалось по методике ⁽²⁾. Его термический распад изучался в среде этилбензола или хлорбензола при 120°С в запаянных ампулах, из которых кислород был вытеснен путем продувания азота (о.ч.). В соединении $\Phi-\Phi$, подобно другим фенилированным этанам ⁽³⁾, связь С—С ослаблена вследствие сопряжения с бензольными кольцами. Для определения скорости образования радикалов Φ^{\cdot} при разрыве С—С-связи был использован стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил [$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO} \end{array}$]. Выбор этого соединения обусловлен тем обстоятельством, что иминоксилы являются акцепторами радикалов со свободной валентностью на атоме углерода ^(4, 5). Концентрация иминоксила определялась по спектрам э.п.р. этого соединения.

На рис. 1 приведены кинетические кривые (1–5) уменьшения концентрации [$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO} \end{array}$] при распаде димера $\Phi-\Phi$ в этилбензоле. Однако при использовании в качестве растворителя хлорбензола изменения концентрации [$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO} \end{array}$] не наблюдается (см. рис. 1, 6). Столь резкое различие в поведении [$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO} \end{array}$], несомненно, обусловлено тем, что этилбензол, в отличие от хлорбензола, содержит реакционноспособные С—Н-связи и означает, что акцептор свободных радикалов расходуется в реакции с алкильными радикалами R^{\cdot} , образующимися при взаимодействии первичных радикалов

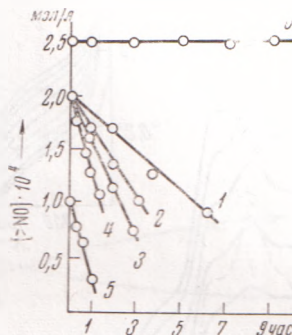
Φ^{\bullet} с этилбензолом:



Другим доказательством протекания реакции радикального замещения (10) является непосредственное обнаружение 2-фенилиндандиона-1,3, т. е. соединения ФН.

На рис. 2 приведены спектры поглощения димера (кривая 0), продуктов его распада в этилбензоле (1—5, рис. 2а) и хлорбензоле (0—8, рис. 2б)

Рис. 1. Кинетические кривые расходования 2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-оксида в процессе распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($\Phi-\Phi$) в этилбензоле (1—5) и хлорбензоле (6) при $[\Phi-\Phi]_0$ (мол/л): $2 \cdot 10^{-4}$ (1, 6), $4 \cdot 10^{-4}$ (2), $6 \cdot 10^{-4}$ (3), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (4, 5); $t = 120^{\circ}C$

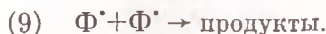


для различных моментов времени, а также 2-фенилиндандиона-1,3 (пунктир, рис. 2а). Все спектры снимались после растворения проб (1 мл) в 25% спиртовом растворе аммиака (1,5 мл). В этой среде ФН образует анион, имеющей характерный спектр с интенсивным максимумом при λ 336 мк ($\epsilon = 10^3$ л/моль·см) (7). Из рис. 2а видно, что продукты превращения $\Phi-\Phi$ в этилбензоле имеют полосы поглощения, характерные для ФН. Образование 2-фенилиндандиона-1,3 означает, что взаимодействие радикала Φ^{\bullet} с этилбензолом представляет собой отрыв атома водорода от реакционноспособных С—Н-связей углеводорода. В хлорбензоле, как видно из спектров поглощения (рис. 2б), ФН не образуется.

На рис. 2б сопоставлена кинетика увеличения суммарной оптической плотности продуктов распада $\Phi-\Phi$ в этилбензоле (D_{Σ} , кривая 1) и хлорбензоле (кривая 2) при λ 336 мк. Из этих данных следует, что коэффициент экстинкции продуктов рекомбинации радикалов Φ^{\bullet} , которые образуются в хлорбензоле и частично в этилбензоле, невелик. Поэтому можно полагать, что $D = D_{\Sigma} - D_0$ достаточно точно характеризует накопление ФН, где D_0 — поглощение димера при концентрации $[\Phi-\Phi]_0$.

Кинетические кривые образования ФН приведены на рис. 3. Согласно реакциям (10) и (11), скорость иницирования фенилэтильных радикалов $R^{\bullet}(w_1)$ равна скорости образования ФН (w_1) или расходования иминоксила (w_2), где $w_1 = d[\text{ФН}]/dt$, а $w_2 = -d[>NO]/dt$.

На рис. 4 приведены начальные значения $w_{1,0}$ и $w_{2,0}$ при различных $[\Phi-\Phi]_0$. Видно, что скорость иницирования радикалов увеличивается с ростом $[\Phi-\Phi]_0$, однако прямая пропорциональная зависимость отсутствует. Причиной этому является конкуренция реакции (10) и процесса гибели радикалов Φ^{\bullet} , в котором образуются продукты, отличные от исходного димера:



Из рис. 4 видно, что скорости $w_{1,0}$ и $w_{2,0}$ при одинаковой концентрации $[\Phi-\Phi]_0$ близки между собой.

* Для индекса констант скоростей (k_i) и порядкового номера реакции (i) использована нумерация, принятая в процессах ингибированного окисления углеводов (8).

Согласно представленному механизму, концентрация радикалов Φ^* изменяется в соответствии с уравнением:

$$d[\Phi^*]/dt = ek_p[\Phi - \Phi] - k_{10}[\Phi^*][\text{RH}] - k_3[\Phi^*]^2 = 0. \quad (1)$$

Здесь k_p — константа скорости термического распада димера, e — фактор, определяющий величину клеточного эффекта растворителя при распаде $\Phi - \Phi$. Анализ кинетики инициирования радикалов Φ^* проводится в приближении, что реакция $(\Phi^* + \text{R}^* \rightarrow \text{продукты})$ несущественна.

Введем параметр $\beta = w_{10}/(w_{10} + w_9)$, где w_9 — скорость соответствующей реакции. Из уравнения (1) следует, что $\beta = k_{10}[\Phi^*][\text{RH}]/ek_p[\Phi - \Phi]$ и ско-

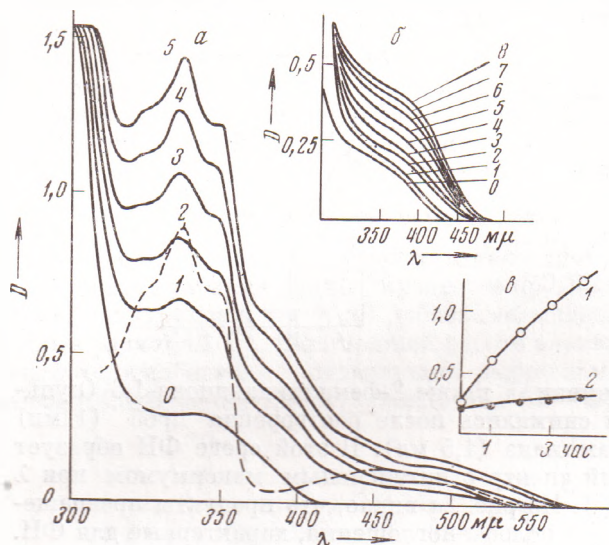


Рис. 2

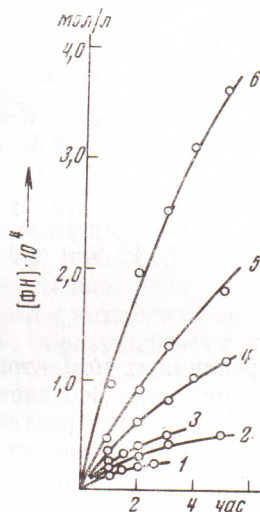


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения продуктов распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($3 \cdot 10^{-3}$ мол/л) в этилбензоле (а) и хлорбензоле (б). Цифры на кривых обозначают время отбора пробы в часах. Пунктир — спектр поглощения 2-фенилиндандиона-1,3 ($3,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л). в — кинетика увеличения оптической плотности (при 335 мμ) в этилбензоле (1) и хлорбензоле (2). Длина кюветы 0,5 см. Спектрофотометр «Perkin-Elmer»

Рис. 3. Кинетические кривые накопления 2-фенилиндандиона-1,3 в процессе распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана в этилбензоле при начальных концентрациях димера (мол/л): $5 \cdot 10^{-5}$ (1), $1,0 \cdot 10^{-4}$ (2), $2 \cdot 10^{-4}$ (3), $6 \cdot 10^{-4}$ (4), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (5), $3 \cdot 10^{-3}$ (6); $t = 120^\circ \text{C}$

рость образования ФН может быть представлена в виде: $w_1 = k_{\text{эф}}[\Phi - \Phi]$, аналогично $w_2 = k_{\text{эф}}[\Phi - \Phi]$, где $k_{\text{эф}} = \beta ek_p$ — эффективная константа скорости, β — вероятность образования радикалов R^* при распаде $\Phi - \Phi$ в среде углеводорода. По величине $w_{1,0}$ (рис. 3) и $w_{2,0}$ (рис. 1) определена $k_{\text{эф},0} = w_{1,0}/[\Phi - \Phi]_0 = w_{2,0}/[\Phi - \Phi]_0$. Из рис. 4 видно, что $k_{\text{эф},0}$ уменьшается с ростом концентрации димера, что обусловлено соответствующим изменением величины β_0 . Зависимость β_0 от констант скоростей реакций первичных радикалов Φ^* и концентраций $[\Phi - \Phi]_0$ может быть проанализирована на основании (1), которое после замены $[\Phi^*] = \beta ek_p[\Phi - \Phi]/k_{10}[\text{RH}]$ имеет вид

$$\beta^2 + A\beta/w_p - A/w_p = 0.$$

Решением этого уравнения является зависимость

$$\beta = A \{ \sqrt{1 + 4w_p/A} - 1 \} / 2w_p, \quad (2)$$

здесь

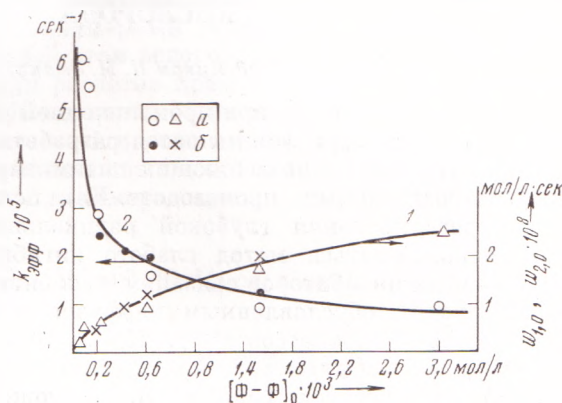
$$A = k_{10}^2[\text{RH}]^2/k_3, \quad w_p = ek_p[\Phi - \Phi].$$

Из выражения (2) следует, что при небольших концентрациях инициатора, когда $4w_p/A \ll 1$, $\beta_0 \rightarrow 1$ и, следовательно $k_{эф, 0} \rightarrow ek_p$. На основании данных рис. 4, можно полагать, что предельное значение $k_{эф, 0} \approx 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ при $[\Phi-\Phi]_0 \rightarrow 0$ является константой скорости распада $\Phi-\Phi$ на свободные радикалы.

Выполнение неравенства $k_{10}^2[RH]^2/k_p \gg w_p$ — то условие, при котором первичные радикалы инициатора практически полностью вымениваются на радикалы углеводорода.

По величине $w_{i, 0} = w_{1, 0} = w_{2, 0}$ (рис. 4) определено соотношение констант $k_{10}/\sqrt{k_p} = w_{i, 0}/[RH]\sqrt{w_p - w_{i, 0}}$. Эта формула легко может быть получена из

Рис. 4. Изменение скорости иницирования фенолэтильных радикалов (1) и эффективной константы скорости (2) в зависимости от начальной концентрации димера; определено по скорости образования 2-фенилиндандиона-1,3 (а) и по расходу иминоксила (б)



уравнения (1) после замены: $w_p = ek_p[\Phi-\Phi]_0$ и $w_{i, 0} = k_{10}[\Phi^*][RH]$. Среднее значение $k_{10}/\sqrt{k_p}$, согласно данным рис. 4, равно $(8,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$.

На рис. 4 кривая 2 представляет собой теоретическую зависимость $k_{эф, 0}$, рассчитанную для полученных выше значений ek_p и $k_{10}/\sqrt{k_p}$, $[RH] = 8,2 \text{ мол/л}$, при этом β_0 вычислялась по уравнению (2). Из рис. 4 видно, что изменение $k_{эф, 0}$ с концентрацией димера хорошо согласуется с теоретически найденной зависимостью.

Установленные здесь закономерности образования фенолэтильных свободных радикалов при распаде $\Phi-\Phi$ могут иметь общее значение для понимания механизма иницирования цепей в углеводородах добавками соединений, распадающихся на свободные радикалы (инициаторы цепных процессов).

Что касается характеристики 1,2-дифенил-1,2-дифталонэтаната как инициатора активных свободных радикалов R^* в углеводородах, то помимо найденной зависимости величины $k_{эф}$ от концентрации димера, следует учитывать, что в реакции радикала Φ^* с углеводородом наряду с активным радикалом R^* образуется 2-фенилиндандион-1,3, который является ингибитором процессов окисления⁽⁸⁾. Поэтому $\Phi-\Phi$ — соединение с двойственной реакционной способностью и его суммарная эффективность должна определяться сочетанием этих двух функций.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1964, стр. 191.
- ² F. M. Beringer, S. A. Galton, S. J. Huang, Tetrahedron, v. 18, 809 (1963).
- ³ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 66.
- ⁴ Э. Г. Розанцев, Стабильные иминоокисные радикалы, М., 1970, стр. 77.
- ⁵ М. С. Хлопянкина, А. Л. Бучаченко и др., Кинетика и катализ, т. 6, в. 3, 394 (1965).
- ⁶ Е. Т. Денисов, Усп. хим., т. 42, в. 3, 261 (1973).
- ⁷ Я. Линаберг, О. Нейланд и др., ДАН, т. 154, 1385 (1964).
- ⁸ А. В. Гагарина, Л. М. Писаренко, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 212, № 3 (1973).