

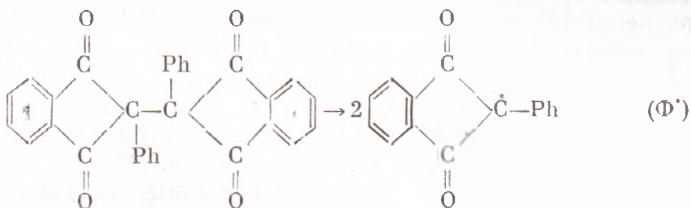
УДК 541.124.7

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 $R_i-R_j \rightarrow R_i^+ + R_j^-$ в среде реакционноспособных углеводородов сопровождается взаимодействием между свободными радикалами R_i^+ и R_j^- и активными связями углеводорода. В реакциях радикального замещения ($R_i^+ + RH \rightarrow R_iH + R_i^+$) или присоединения ($R_i^+ + >C=C< \rightarrow R_i^*$) происходит замена первичных радикалов на радикалы углеводорода. Эти реакции представляют собой необходимое звено в механизме инициирования 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^+ , образующимися при распаде 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($\Phi-\Phi$):

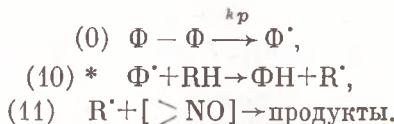


где Ph — бензольное кольцо.

Соединение $\Phi-\Phi$ получалось по методике ⁽²⁾. Его термический распад изучался в среде этилбензола или хлорбензола при 120°C в запаянных ампулах, из которых кислород был вытеснен путем продувания азота (о.ч.). В соединении $\Phi-\Phi$, подобно другим фенилированным этанам ⁽³⁾, связь C—C ослаблена вследствие сопряжения с бензольными кольцами. Для определения скорости образования радикалов Φ^+ при разрыве C—C-связи был использован стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил [$>\text{NO}$]. Выбор этого соединения обусловлен тем обстоятельством, что иминоксины 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 [$>\text{NO}$] при распаде димера $\Phi-\Phi$ в этилбензоле. Однако при использовании в качестве растворителя хлорбензола изменения концентрации [$>\text{NO}$] не наблюдается (см. рис. 1, 6). Столь резкое различие в поведении [$>\text{NO}$], несомненно, обусловлено тем, что этилбензол, в отличие от хлорбензола, содержит реакционноспособные C—H-связи и означает, что акцептор свободных радикалов расходуется в реакции с алкильными радикалами R^+ , образующимися при взаимодействии первичных радикалов

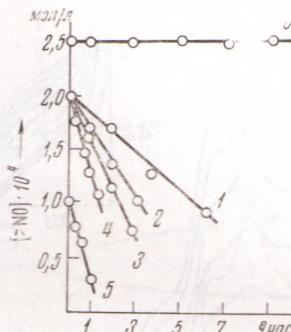
Φ^{\cdot} с этилбензолом:



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

На рис. 2 приведены спектры поглощения димера (кривая 0), продуктов его распада в этилбензоле (1—5, рис. 2a) 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); $t = 120^{\circ}\text{C}$

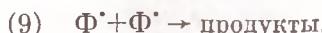


для различных моментов времени, а также 2-фенилинданиона-1,3 (пунктир, рис. 2a). Все спектры снимались после растворения проб (1 мл) в 25% спиртовом растворе аммиака (1,5 мл). В этой среде ФН образует анион, имеющий характерный спектр с интенсивным максимумом при $\lambda = 336 \text{ м}\mu$ ($\epsilon = 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$) (1). Из рис. 2a видно, что продукты превращения $\Phi - \Phi$ в этилбензоле имеют полосы поглощения, характерные для ФН. Образование 2-фенилинданиона-1,3 означает, что взаимодействие радикала Φ^{\cdot} с этилбензолом представляет собой отрыв атома водорода от реакционноспособных C—H-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 $\lambda = 336 \text{ м}\mu$. Из этих данных следует, что коэффициент экстинкции продуктов рекомбинации радикалов Φ^{\cdot} , 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 инициирования фенилэтильных радикалов $R^{\cdot}(w_i)$ равна скорости образования ФН (w_1) или расходования иминоксила (w_2), где $w_1 = d[\Phi H]/dt$, 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 инициирования радикалов увеличивается с ростом $[\Phi - \Phi]_0$, однако прямая пропорциональная зависимость отсутствует. Причиной этому является конкуренция реакции (10) и процесса гибели радикалов Φ^{\cdot} , 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 углеводородов (6).

Согласно представленному механизму, концентрация радикалов Φ^{\cdot} изменяется в соответствии с уравнением:

$$d[\Phi^{\cdot}]/dt = ek_p[\Phi - \Phi] - k_{10}[\Phi^{\cdot}][RH] - k_9[\Phi^{\cdot}]^2 = 0. \quad (1)$$

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

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

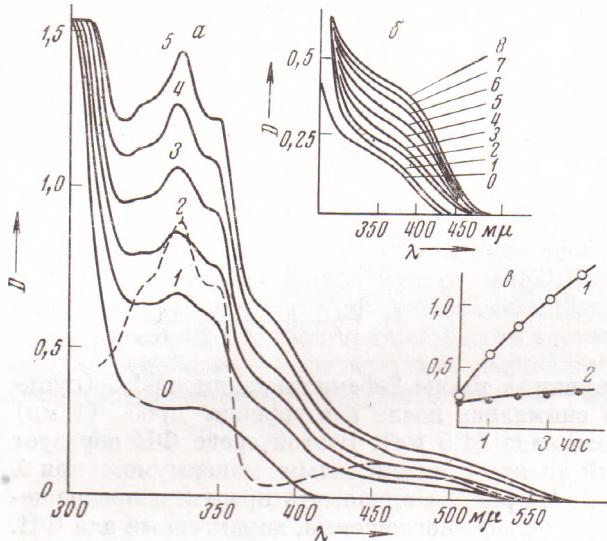


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения продуктов распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($3 \cdot 10^{-3}$ мол/л) в этилбензоле (a) и хлорбензоле (b). 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 мкм) 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 Φ^{\cdot} может быть представлена в виде: $w_1 = k_{\phi\Phi}[\Phi - \Phi]$, аналогично $w_2 = k_{\phi\Phi}[\Phi - \Phi]$, где $k_{\phi\Phi} = \beta e k_p$ — эффективная константа скорости, β — вероятность образования радикалов R^{\cdot} при распаде $\Phi - \Phi$ в среде углеводорода. По величине $w_{1,0}$ (рис. 3) и $w_{2,0}$ (рис. 1) определена $k_{\phi\Phi,0} = w_{1,0}/[\Phi - \Phi]_0 = w_{2,0}/[\Phi - \Phi]_0$. Из рис. 4 видно, что $k_{\phi\Phi,0}$ уменьшается с ростом концентрации димера, что обусловлено соответствующим изменением величины β_0 . Зависимость β_0 от констант скоростей реакций первичных радикалов Φ^{\cdot} и концентраций $[\Phi - \Phi]_0$ может быть проанализирована на основании (1), которое после замены $[\Phi^{\cdot}] = \beta e k_p [\Phi - \Phi]/k_{10} [RH]$ 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

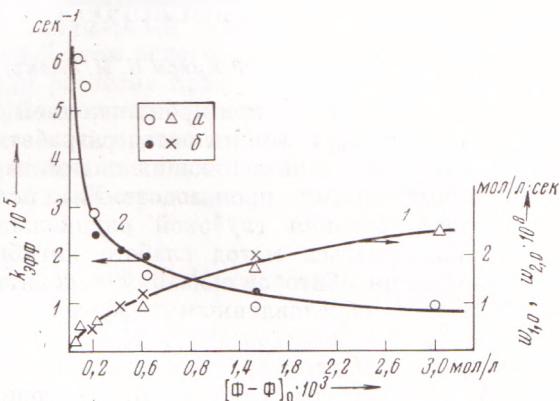
$$A = k_{10}^2 [RH]^2 / k_9, \quad w_p = ek_p [\Phi - \Phi].$$

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

Выполнение неравенства $k_{10}^2 [\text{RH}]^2 / k_9 \gg w_p$ — это 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 $k_{10}/\sqrt{k_9} = w_{i,0}/[\text{RH}] \sqrt{w_p - w_{i,0}}$. Эта формула легко может быть получена из

Рис. 4. Изменение скорости инициирования фенилэтильных радикалов (1) и эффективной константы скорости (2) в зависимости от начальной концентрации димера; определено по скорости образования 2-фенилиндандиона-1,3 (a) и по расходованию иминоксила (b)



уравнения (1) после замены: $w_p = ek_p[\Phi - \Phi]_0$ и $w_{i,0} = k_{10}[\Phi^\cdot][\text{RH}]$. Среднее значение $k_{10}/\sqrt{k_9}$, согласно данным рис. 4, равно $(8,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ (л/моль·сек)^½.

На рис. 4 кривая 2 представляет собой теоретическую зависимость $k_{\text{эфф.} 0}$, рассчитанную для полученных выше значений ek_p и $k_{10}/\sqrt{k_9}$, $[\text{RH}] = 8,2$ мол/л, при этом β_0 вычислялась по уравнению (2). Из рис. 4 видно, что изменение $k_{\text{эфф.} 0}$ с концентрацией димера хорошо согласуется с теоретически найденной зависимостью.

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

Что касается характеристики 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана как инициатора активных свободных радикалов R[·] в углеводородах, то помимо найденной зависимости величины $k_{\text{эфф.}}$ от концентрации димера, следует учитывать, что в реакции радикала Φ^\cdot с углеводородом наряду с активным радикалом R[·] образуется 2-фенилиндандион-1,3, который является ингибитором процессов окисления⁽⁸⁾. Поэтому $\Phi - \Phi$ — соединение с двойственной реакцией 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, Teirahedron, v. 18, 809 (1963). ³ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 66. ⁴ Э. Г. Розанцев, Стабильные иминоксильные радикалы, М., 1970, стр. 77. ⁵ М. С. Хлоплянкина, А. Л. Буниченко 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. Б. Гагарина, Л. М. Писаренко, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 212, № 3 (1973).