

УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ГАГАРИНА, Л. М. ПИСАРЕНКО, Н. М. ЕВТЕЕВА,
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

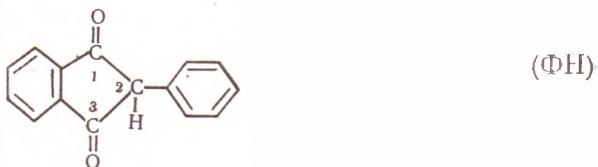
ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ РАДИКАЛОМ ИНГИБИТОРА
2. ФЕНИЛИНДАНДИОНА-1,3 В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ
ЭТИЛБЕНЗОЛА

Основной стадией в механизме торможения цепных реакций добавками ингибиторов является реакция между перекисными радикалами RO_2^\cdot и подвижными связями молекул ингибиторов (InH):



В этой реакции радикального замещения свободная валентность не исчезает, поэтому наибольший эффект торможения данным ингибитором может быть достигнут в том случае, если последующие превращения радикалов In^\cdot не приводят к образованию активных центров, способных возбуждать цепную реакцию (передача цепи) (1). Вторичные реакции радикалов In^\cdot могут вносить значительный вклад в уменьшение эффективности сильных ингибиторов с повышением температуры. Однако экспериментальных данных о путях превращения этих радикалов в среде окисляющихся углеводородов при высоких температурах немного (2-4).

Настоящая работа посвящена исследованию свойств радикалов Φ^\cdot , образующихся из 2-фенилиндандиона-1,3 в процессе окисления этилбензола с добавками этого ингибитора. В отличие от фенолов и ароматических аминов, имеющих подвижные O—H- и N—H-связи, 2-арилиндандионы-1,3 содержат реакционноспособную C—H-связь в положении 2 инданового кольца:



Установлено, что свободный радикал α,α -дифенилпикрилгидразил отрывает атом водорода от C—H-связи, что было обнаружено по образованию соответствующего гидразина (5). Аналогично происходит реакция с перекисными радикалами, вследствие которой 2-арилиндандионы-1,3 тормозят окисление углеводородов:

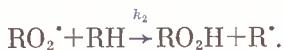


В настоящей работе исследовано торможение процесса окисления этилбензола добавками 2-фенилиндандиона-1,3 при 60° и 120° С и определена константа скорости реакции (7) для этих температур.

На рис. 1 представлено поглощение кислорода в инициированном окислении этилбензола при 60° С и то же в присутствии 2-фенилиндандиона-1,3. В качестве инициатора использован азобisisобутиронитрил (АИБН), скорость инициирования цепей вычислялась по (6) и была равна

* Для индекса констант скоростей (k_i) и порядкового номера реакции (i) использована нумерация, принятая в процессах ингибионного окисления углеводородов (2).

$w_i = 1,4 \cdot 10^{-7}$ мол/л сек. Видно, что с увеличением концентрации $[\text{ФН}]_0$ скорость поглощения O_2 уменьшается. Величина k_7/k_2 определена по зависимости скорости реакции от концентрации ингибитора ⁽⁴⁾: $w_{\text{н.о.}} = w_i k_7 [\text{RH}] / f k_7 [\text{ФН}]_0$, где $w_{\text{н.о.}}$ — начальная скорость окисления этилбензола при концентрации ингибитора $[\text{ФН}]_0$; $[\text{RH}] = 8,2$ мол/л — концентрация этилбензола, k_2 — константа скорости реакции продолжения цепей:



Стехиометрический коэффициент f обрыва цепей для 2-фенилиндандиона-1,3 согласно ⁽⁵⁾ равен единице.

Величина $w_{\text{н.о.}}$ определялась по поглощению кислорода в начале процесса: $w_{\text{н.о.}} = (d[\text{O}_2]/dt)_0 = 1,17 w_i$. Поправка учитывает поглощение кисло-

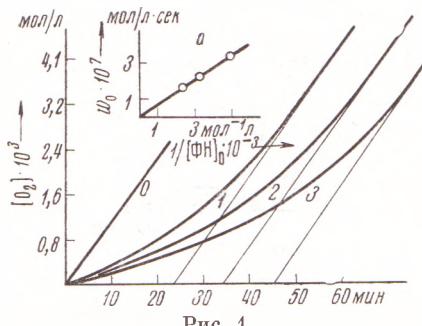


Рис. 1

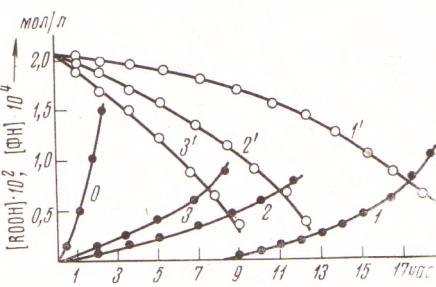


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении этилбензола (0) и то же с добавками 2-фенилиндандиона-1,3 (мол/л): 1 - $2 \cdot 10^{-4}$, 2 - $3 \cdot 10^{-4}$, 3 - $4 \cdot 10^{-4}$, $t = 60^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм; a — построенная по этим данным зависимость начальной скорости поглощения кислорода $w_{\text{н.о.}}$ от обратной концентрации ингибитора $1/[\text{ФН}]_0$

Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при автоокислении этилбензола (1-3) и расходовании 2-фенилиндандиона-1,3 (ФН) (1'-3'). Окисление без добавок (0); в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ФН (1, 1') и то же при добавках 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтата (в моль/л): $2 \cdot 10^{-4}$ (2, 2'), $6 \cdot 10^{-4}$ (3, 3'), $t = 120^\circ\text{C}$

рода в стадии инициирования цепей ($2w_i$) и выделение азота ($w_i/1,2$) при распаде АИБН.

Из приведенной на рис. 1а зависимости $w_{\text{н.о.}}$ от $1/[\text{ФН}]_0$ следует, что $k_7/k_2 = w_i [\text{RH}] / \text{tg} \varphi = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^4$, где $\text{tg} \varphi$ — наклон прямой к оси абсцисс. Ингибирующее действие 2-фенилиндандиона-1,3 в процессе автоокисления этилбензола при более высокой температуре (120°C) исследовано ранее ⁽⁸⁾. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые накопления гидроперекисей без ингибитора (0) при добавке ФН (1) и расходования ФН в этом процессе (1'). Одновременный контроль за накоплением перекисей и расходованием ингибитора позволяет использовать формулу ⁽¹⁾:

$$k_7/k_2 = ([\text{RH}]/[\text{ROOH}]) \cdot \ln ([\text{ФН}]_0/[\text{ФН}]).$$

Было найдено ⁽⁸⁾, что при 120°C $k_7/k_2 = 1,56 \cdot 10^3$.

Величина k_2 для этилбензола была определена в работе ⁽⁷⁾, что позволяет вычислить константу скорости реакции 7):

$$k_{7,60^\circ} = (4,55 \pm 0,13) \cdot 10^4 \text{ л/мол·сек}, \text{ и } k_{7,120^\circ} = 2,80 \cdot 10^4 \text{ л/мол·сек}.$$

Таким образом, k_7 для 2-фенилиндандиона-1,3 уменьшается с ростом температуры. Это означает, что при повышенной температуре величина k_7 отражает не только истинную скорость реакции 7), но и вторичные превращения Φ^{\cdot} , которые приводят к кажущемуся уменьшению скорости взаимодействия RO_2^{\cdot} с ингибитором.

С целью исследования свойств радикалов Φ^{\cdot} были проведены опыты с добавками к этилбензолу 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($\Phi-\Phi$), являющегося дополнительным источником радикалов Φ^{\cdot} по сравнению с реакцией 7): $\Phi-\Phi \rightarrow \Phi^{\cdot} + \Phi^{\cdot}$.

Из рис. 2 видно, что добавки $\Phi-\Phi$ приводят к увеличению скорости реакции, как это должно наблюдаться при дополнительном инициировании цепей.

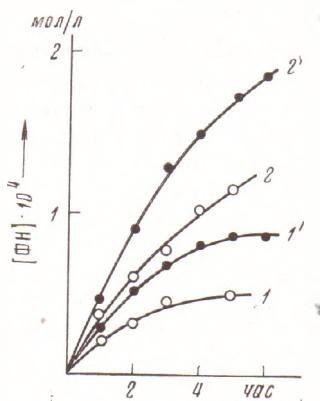


Рис. 3

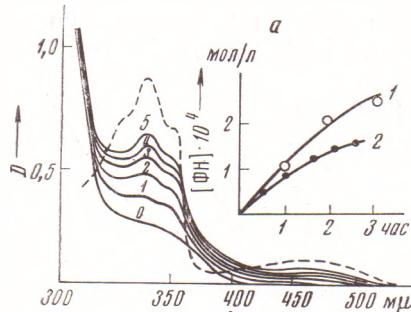


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения продуктов распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л (1–5) в окисляющем этилбензоле в присутствии ионола ($5,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л); пунктир – поглощение 2-фенилиндандиона-1,3 ($3,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л), 0 – исходного димера. Время отбора пробы (в часах): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5. Длина кюветы 0,5 см. а – кинетические кривые накопления 2-фенилиндандиона-1,3 при распаде 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($3 \cdot 10^{-3}$ мол/л): 1 – в этилбензоле в атмосфере азота (о.ч.), 2 – в условиях процесса окисления при добавке ионола ($5,1 \cdot 10^{-4}$ мол/л).

Ранее (9) была исследована кинетика термического распада димера $\Phi-\Phi$ в этилбензоле в атмосфере инертного газа. Установлено, что свободные радикалы Φ^{\cdot} отрывают атом водорода от молекулы этилбензола:



Об этой реакции свидетельствует образование 2-фенилиндандиона-1,3, который идентифицирован среди продуктов превращения $\Phi-\Phi$ в этилбензоле. Об образовании фенилэтильных радикалов R^{\cdot} можно было судить по расходованию 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления ФН при распаде димера в чистом (1 и 2) и окисленном этилбензоле (1' и 2') в атмосфере азота. Из сопоставления этих кривых следует, что реакция



развивается с большей скоростью, чем реакция 10). Реакции 10) и 7-) имеют место также и в атмосфере кислорода. На рис. 4 приведены спектры поглощения димера, 2-фенилиндандиона-1,3 и продуктов распада $\Phi-\Phi$ (1–5) в процессе окисления этилбензола с добавками 2,6-дигтетбутил-4-метилфенола (ионола) для различных моментов времени. Спектральные измерения и определение концентрации ФН проводились аналогично (9). Видно, что продукты распада $\Phi-\Phi$ имеют полосы поглощения, характерные для ФН. На рис. 4а сопоставлено накопление ФН при распаде $\Phi-\Phi$ в этилбензоле в инертной атмосфере и в кислороде в присутствии ионола. Образование 2-фенилиндандиона-1,3 в этих условиях означает, что ради-

калы Φ^{\cdot} не взаимодействуют с кислородом. Небольшая разница в накоплении ФН обусловлена частичным его расходованием в процессе окисления этилбензола.

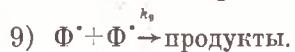
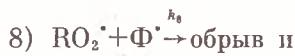
Итак, увеличение скорости окисления этилбензола при добавках $\Phi-\Phi$, обнаружение радикалов R^{\cdot} и 2-фенилиндантиона-1,3 при распаде $\Phi-\Phi$ в этилбензоле (⁹) являются доказательствами активности свободных радикалов Φ^{\cdot} при $t > 100^{\circ}$. В реакциях 7) и 10) происходит передача цепи радикалами Φ^{\cdot} при окислении этилбензола, заторможенными добавками 2-фенилиндантиона-1,3.

В том случае, если радикалы ингибитора участвуют в передаче цепей окисления, измеряемая на опыте константа скорости реакции 7) является эффективной величиной $k_{7,\text{эф}}$. «Структура» эффективной константы $k_{7,\text{эф}}$ может быть представлена на основании следующего анализа. Для случая, когда ингибитор обрывает все цепи окисления, т. е. рекомбинацией перекисных радикалов можно пренебречь, изменение концентрации RO_2^{\cdot} и радикалов ингибитора Φ^{\cdot} описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} d[\text{RO}_2^{\cdot}]/dt = w_i + k_{10}[\Phi^{\cdot}][\text{RH}] + k_{7-}[\Phi^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}\text{H}] - \\ - k_7[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{FH}] - k_8[\Phi^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}] = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} d[\Phi^{\cdot}]/dt = k_7[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{FH}] - k_{10}[\Phi^{\cdot}][\text{RH}] - \\ - k_{7-}[\Phi^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}\text{H}] - k_8[\Phi^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}] - k_9[\Phi^{\cdot}]^2 = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где w_i — скорость образования перекисных радикалов при зарождении цепей и распаде перекисей. В этих уравнениях наряду с реакциями 7), 10), 7-) учтены реакции:



Введем параметры $\beta = (w_{10} + w_{7-})/w_7$ — вероятность передачи цепи радикалами ингибитора, $\alpha = w_8/w_7$ и $\delta = w_9/w_7$ — соответственно вероятность гибели радикалов ингибитора при взаимодействии с RO_2^{\cdot} и друг с другом; w_j — скорость соответствующей реакции. Из уравнения (2) следует, что $\alpha + \beta + \delta = 1$. Расходование ингибитора происходит со скоростью $-d[\text{FH}]/dt = w_7 - w_{10} - w_{7-} = k_{7,\text{эф}}[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{FH}]$, где $k_{7,\text{эф}} = (1 - \beta)k_7$ — эффективная константа скорости обрыва цепей. Согласно уравнению (1) концентрация радикалов RO_2^{\cdot} и, следовательно, скорость реакции равны:

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = w_i/f k_{7,\text{эф}}[\text{FH}],$$

$$d[\text{RO}_2^{\cdot}\text{H}]/dt = k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}] = k_2[\text{RH}]w_i/f k_{7,\text{эф}}[\text{FH}],$$

где $f = w_i/(-d[\text{FH}]/dt) = (1 + \alpha - \beta)/(1 - \beta)$ — стехиометрический коэффициент обрыва цепей, т. е. число перекисных радикалов, погибающих в расчете на одну молекулу ингибитора.

Если β достаточно велика и возрастает с ростом температуры, то $k_{7,\text{эф}}$ уменьшается по сравнению с истинным значением константы скорости реакции 7), что очевидно, имеет место в случае ингибитора 2-фенилиндантиона-1,3.

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», 1965, стр. 32, 238, 253, 255. ² Е. Т. Денисов, Усп. хим., т. 42, 361 (1973). ³ Г. В. Карпухина, З. К. Майзус и др., ЖФХ, т. 44, 1377 (1970). ⁴ L. R. Mahoney, F. C. Ferris, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 2345 (1963). ⁵ Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖХХ, т. 34, 3851 (1964); Журн. орг. хим., т. 3, 734 (1967). ⁶ З. И. Кулицки, Л. М. Терман и др., Изв. АН СССР. ОХН, 1962, 253. ⁷ В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникова, Кинетика и катализ, т. 3, 870 (1962). ⁸ А. Б. Гагарина, Л. М. Писаренко, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 212, № 3 (1973). ⁹ А. Б. Гагарина, Л. М. Писаренко и др., ДАН, т. 215, № 4 (1974).