

УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

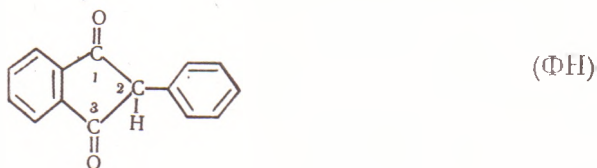
ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ РАДИКАЛОМ ИНГИБИТОРА 2. ФЕНИЛИНДАНДИОНА-1,3 В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

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 возобновить 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:

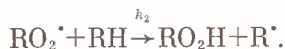


В настоящей работе исследовано торможение процесса окисления этилбензола добавками 2-фенилиндандиона-1,3 при 60° и 120° С и определена константа скорости реакции (7) для этих температур.

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

* Для индекса констант скоростей (k_i) и порядкового номера реакции (i) использована нумерация, принятая в процессах ингибированного 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 (¹): $w_{п,0} = w_i k_2 [\text{РН}] / f k_7 [\text{ФН}]_0$, где $w_{п,0}$ — начальная скорость окисления этилбензола при концентрации ингибитора $[\text{ФН}]_0$; $[\text{РН}] = 8,2$ 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 $w_{п,0}$ определялась по поглощению кислорода в начале процесса: $w_{п,0} = (d[\text{O}_2]/dt)_0 - 1,17 w_i$. Поправка учитывает поглощение кисло-

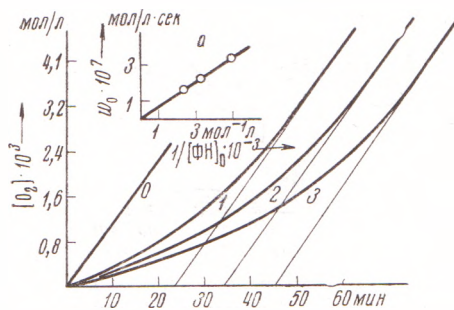


Рис. 1

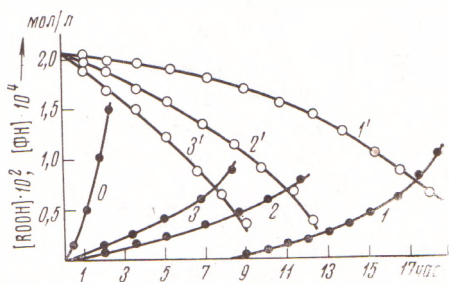


Рис. 2

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 — $4 \cdot 10^{-4}$, 3 — $4 \cdot 10^{-4}$, $t = 60^\circ \text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 1$ атм; а — построенная по этим данным зависимость начальной скорости поглощения кислорода $w_{п,0}$ от обратной концентрации ингибитора $1/[\text{ФН}]_0$.

Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при автоокислении этилбензола (1—3) и расходования 2-фенилиндандиона-1,3 (ФН) (1'—3'). Окисление без добавок (0); в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ мол/л ФН (1, 1') и то же при добавках 1,2-дифенил-1,2-дифталойлэтана (в мол/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 ($w/1,2$) при распаде АИБН.

Из приведенной на рис. 1а зависимости $w_{п,0}$ от $1/[\text{ФН}]_0$ следует, что $k_7/k_2 = w_i [\text{РН}] / \text{tg } \varphi = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^4$, 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):

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

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):

$$k_{7,600} = (4,55 \pm 0,13) \cdot 10^4 \text{ л/мол} \cdot \text{сек}, \text{ и } k_{7,1200} = 2,80 \cdot 10^4 \text{ л/мол} \cdot \text{сек}.$$

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 Ф^* , которые приводят к кажущемуся уменьшению скорости взаимодействия RO_2^* 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 иницировании цепей.

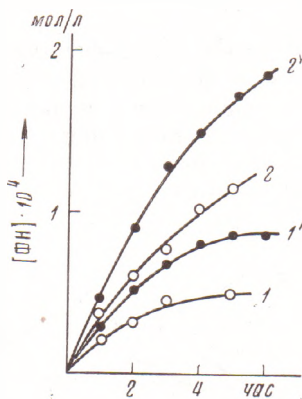


Рис. 3

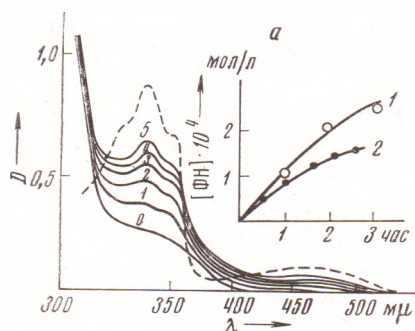


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые накопления ФН при распаде 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана ($\Phi-\Phi$) в этилбензоле (1, 2) и то же в присутствии $1,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л гидроперексидов этилбензола (1', 2'). Концентрации димера (в мол/л) $1 \cdot 10^{-4}$ (1, 1'), $6 \cdot 10^{-4}$ (2, 2')

Рис. 4. Спектры поглощения продуктов распада 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтана $3 \cdot 10^{-3}$ мол/л (1—5) в окисляющемся 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 (°) 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-дитретбутил-4-метилфенола (ионола) для различных моментов времени. Спектральные измерения и определение концентрации ФН проводились аналогично (°). 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^{\bullet} не взаимодействуют с кислородом. Небольшая разница в накоплении ΦH обусловлена частичным его расходом в процессе окисления этилбензола.

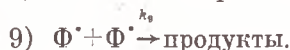
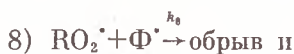
Итак, увеличение скорости окисления этилбензола при добавках $\Phi-\Phi$, обнаружение радикалов R^{\bullet} и 2-фенилиндандиона-1,3 при распаде $\Phi-\Phi$ в этилбензоле ⁽⁹⁾ являются доказательствами активности свободных радикалов Φ^{\bullet} при $t > 100^{\circ}$. В реакциях 7—) и 10) происходит передача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

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

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

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^{\bullet} и друг с другом; w_7 — скорость соответствующей реакции. Из уравнения (2) следует, что $\alpha + \beta + \delta = 1$. Расходование ингибитора происходит со скоростью $-d[\Phi\text{H}]/dt = w_7 - w_{10} - w_{7-} = k_{7, \text{эф}}[\text{RO}_2^{\bullet}][\Phi\text{H}]$, где $k_{7, \text{эф}} = (1 - \beta)k_7$ — эффективная константа скорости обрыва цепей. Согласно уравнению (1) концентрация радикалов RO_2^{\bullet} и, следовательно, скорость реакции равны:

$$[\text{RO}_2^{\bullet}] = w_i / f k_{7, \text{эф}}[\Phi\text{H}],$$

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

где $f = w_i / (-d[\Phi\text{H}]/dt) = (1 + \alpha - \beta) / (1 - \beta)$ — 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-фенилиндандиона-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. Мусеев, ЖОХ, т. 34, 3851 (1964); Журн. орг. хим., т. 3, 734 (1967). ⁶ З. И. Кулицики, Л. М. Терман и др., Изв. АН СССР. ОХН, 1962, 253. ⁷ В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз, 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).