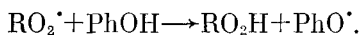


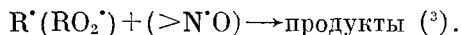
А. Б. ГАГАРИНА, Л. М. ПИСАРЕНКО, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ,
ГЕНЕРИРУЕМЫХ ПРИ РАСПАДЕ ИХ ДИМЕРА, В РЕАКЦИЯХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Ингибиторы окисления углеводородов принадлежат к соединениям различных классов. По механизму обрыва цепей они могут быть разделены на две основные группы. Одну из них составляют ингибиторы, имеющие слабо-связанный атом водорода. К ним относятся экранированные фенолы (PhO—H), ароматические амины (Am—H), недавно исследованные 2-арил-индандионы-1,3 (Ф—H) ^(1, 2) и др. Элементарный акт обрыва цепей этими ингибиторами представляет собой реакцию радикального замещения:



Другую группу ингибиторов составляют стабильные нитроксиды ($>N^*O$), которые обрывают цепи путем присоединения радикалов:



В настоящей работе описан новый тип ингибитора, отличающийся по строению и особенностям механизма действия от рассмотренных выше групп соединений. При изучении свойств 2-арил-индандионов-1,3 как ингибиторов окисления углеводородов ⁽¹⁾ нами установлено, что симметричный димер 1,2-бис-(*n*-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтан (ФФ) эффективно тормозит инициированное окисление этилбензола и кумола. Кинетика реакции изучалась по поглощению кислорода при постоянном давлении $P_{O_2} = 1$ ата.

В качестве инициатора использован азобисизобутиронитрил (АИБН) ⁽⁴⁾. Скорость инициирования цепей $w_i = 1,5 \cdot 10^{-7}$ (в этилбензоле) и $3 \cdot 10^{-8}$ мол./л/сек (в кумоле). Димер ФФ получен из 2-(*n*-диметиламинофенил)-индандиона-1,3 по методу ⁽⁵⁾. На рис. 1а, б видно, что при добавках к углеводородам димера поглощение кислорода практически полностью прекращается. Резкое изменение скорости реакции по окончании периодов торможения свидетельствует о сильном уменьшении концентрации перекисных радикалов при концентрациях димера, во много раз меньших, чем исходные. Период торможения не зависит от времени введения ингибитора, следовательно, взаимодействие с гидроперекисями не имеет места. Один из типичных ингибиторов — 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенол (понол) в этих условиях слабо тормозит реакцию (кривая 5, рис. 1б). Между периодом торможения и начальной концентрацией димера имеет место линейная зависимость: $t_{\text{инд}} = f[\text{ФФ}]_0/w_i$, где $f = 2$ — стехиометрический коэффициент ингибирования. Эта зависимость означает, что димер расходуется со скоростью $-d[\text{ФФ}]/dt = w_i/2$. Молекула димера не содержит подвижного атома водорода; присоединение пероксильных радикалов к молекуле димера маловероятно. Ингибирующее действие димера можно объяснить, предположив, что это соединение распадается по наиболее слабой связи С—С на свободные радикалы Φ^* , которые с большой скоростью реагируют с перекисными радикалами и являются истинными ингибиторами реакции.

Действительно, в бензольных растворах димера уже при комнатной температуре наблюдается парамагнитное поглощение. Спектр э.п.р. ради-

кала состоит из 11 линий с расстоянием 3,4 э (рис. 2а). Концентрация Φ^{\bullet} в бензольных растворах димера 0,003–0,02 мол/л определена при 17–100° С. Спектры записывались при повышении, затем при понижении температуры. Измерения проводились на приборе Е-4 «Varian» в запаянных, вакуумированных ампулах. Из рис. 2б видно, что $[\Phi^{\bullet}]^2$ возрастает пропор-

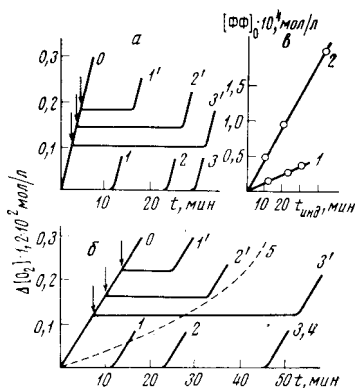


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении с добавками димера $\Phi\Phi$: а – кумол при $[\Phi\Phi]_0 \cdot 10^4$ (мол/л): 0 – 0; 1 – 0,138; 2 – 0,22; 3 – 0,33; $w_i = 3 \cdot 10^{-8}$ мол/л-сек, б – этилбензол при $[\Phi\Phi]_0 \cdot 10^4$ (мол/л): 0 – 0; 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0; $w_i = 1,5 \cdot 10^{-7}$ мол/л-сек. Димер вводился по ходу реакции (указано стрелками) – кривые со штрихами. 4 – димер $\Phi\Phi$ ($2 \cdot 10^{-4}$ мол/л) прогревался в токе кислорода 1 час. 5 – инициированное окисление этилбензола с добавками ингибитора ($2 \cdot 10^{-4}$ мол/л). Температура 60° С. в – периоды торможения реакции окисления кумола (1) и этилбензола (2) при различных начальных концентрациях димера $\Phi\Phi$

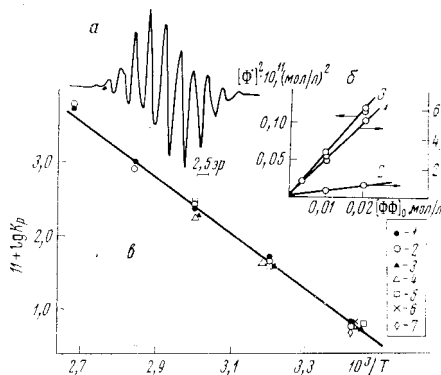
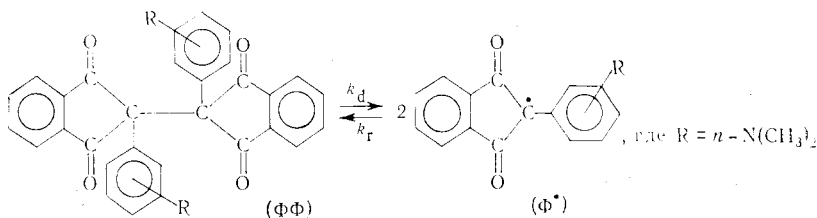


Рис. 2

Рис. 2. а – спектр э.п.р. радикалов Φ^{\bullet} в бензольном растворе димера $[\Phi\Phi] = 10^{-2}$ мол/л при 60° С. б – линейная зависимость квадрата концентрации свободных радикалов Φ^{\bullet} от концентрации $\Phi\Phi$ при температурах 60° (1), 40° (2) и 20° (3). в – температурная зависимость константы равновесия K_p в бензоле при $[\Phi\Phi]_0$ (мол/л): $2 \cdot 10^{-2}$ (1, 2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3, 4, 5, 7 (в этилбензоле)) $3 \cdot 10^{-3}$ (6); нагревание раствора (1, 3, 5, 7), охлаждение (2, 4), раствор предварительно продувался кислородом (6 час., 50°) (5)

ционально начальной концентрации димера $[\Phi\Phi]_0$, что должно иметь место при его обратимом распаде на два свободных радикала:



На рис. 2в приведена температурная зависимость константы равновесия

$$K_p = 2k_d/k_r = [\Phi^{\bullet}]^2 / ([\Phi\Phi]_0 - [\Phi^{\bullet}] / 2),$$

где k_d и k_r – соответственно константы скорости распада димера и рекомбинации радикалов Φ^{\bullet} . Данные этого графика иллюстрируют обратимость распада димера на свободные радикалы, поскольку величина K_p при каждой температуре не зависит от предшествующего состояния раствора и пути подхода к нему – нагревания или охлаждения. Методом наименьших квадратов найдено, что $K_p = 6,16 \cdot 10^2 \exp(-17300/RT)$ мол/л. Свободные радикалы Φ^{\bullet} инертны к кислороду. Действительно, период индукции реакции не изменился (кривая 4, рис. 1б) после того, как димер предварительно

был прогрет в токе кислорода перед введением АИБН (60°, 1 час). Такая же его обработка в бензольном растворе (6 час.) не привела к изменению концентрации Φ^* (рис. 2в).

Радикалы Φ^* с большой скоростью присоединяют алкильные радикалы, что очевидно из следующих опытов. Этилбензол, содержащий АИБН, вакуумированный и запаенный в ампулы, выдерживался при 60° различное время, после чего измерялось поглощение кислорода. Оказалось, что период торможения в каждом случае уменьшился на время прогрева димера в отсутствие кислорода. Это означает, что в инертной атмосфере димер расходуется со скоростью $w_i/2$, как это имеет место в процессе окисления. Ципанизопротильные радикалы не отрывают атома водорода от С-Н-связи углеводородов (6). Поэтому можно заключить, что радикалы Φ^* присоединяют первичные радикалы инициатора:



Однако в процессе окисления они взаимодействуют с перекисными радикалами, поскольку очевидно, что реакция (8') не может конкурировать с очень быстрым присоединением кислорода $r^* + O_2 \rightarrow rO_2$ при условии $[O_2] \gg [\Phi^*]$.

Полученные данные позволяют считать, что механизм торможения процесса окисления углеводородов димером включает следующие элементарные реакции:



Концентрация перекисных радикалов в отсутствие ингибитора в опытах с этилбензолом и кумолом равна $[RO_2]_0 = \sqrt{w_i/k_s} = 8,7 \cdot 10^{-8}$ и $7,7 \cdot 10^{-7}$ мол/л, где k_s — константа скорости квадратичного обрыва цепей $RO_2^* + RO_2^* \rightarrow \text{продукты}$ (7). Равновесная концентрация радикалов Φ^* при $[\Phi\Phi]_0 = 10^{-6} - 10^{-5}$ мол/л мала: $[\Phi^*]_0 = \sqrt{K_p} [\Phi\Phi]_0 = (5,6 \div 1,6) \cdot 10^{-8}$ мол/л и сопоставима с $[RO_2]_0$.

Поэтому сильное торможение при этих концентрациях димера может иметь место в том случае, если $k_s \gg k_6$, а равновесие достаточно подвижно и не лимитирует генерирования ингибитора — радикалов Φ^* . Изменение концентрации Φ^* описывается уравнением $2k_d[\Phi\Phi] - k_r[\Phi^*]^2 - w_i = 0$, если обрыв цепей происходит только в реакции (8) и, следовательно, имеет место равенство $w_i - k_s[RO_2^*][\Phi^*] = 0$ и выполняется условие квазистационарности $d[\Phi^*]/dt = 0$. Решение этого уравнения имеет вид: $[\Phi^*] = \sqrt{(2k_d[\Phi\Phi] - w_i)/k_r}$. При

$$2k_d[\Phi\Phi] \geq 10w_i \quad (1)$$

расходование радикалов Φ^* в обрыве цепей не нарушает равновесия, и концентрация ингибитора реакции может быть вычислена по формуле $[\Phi^*]_p = \sqrt{K_p[\Phi\Phi]}$. Из данных рис. 1в видно, что периоды торможения появляются при $[\Phi\Phi]_{\min} \approx 10^{-6}$ (в этилбензоле) и $= 10^{-5}$ мол/л (в кумоле). Для этих концентраций димера неравенство (1) выполняется при $2k_d \geq 0,3 \div 0,15 \text{ сек}^{-1}$ и, следовательно, $k_r = 2k_d/K_p \geq (1 \div 0,6) \cdot 10^8$ л/мол·сек, где $K_p = 2,9 \cdot 10^{-9}$ мол/л при 60° (рис. 2в). Время установления равновесия в отсутствие реакции (8) находится из решения дифференциального уравнения

$$d[\Phi^*]/dt = 2k_d([\Phi\Phi] - [\Phi^*]/2) - k_r[\Phi^*]^2,$$

которое при $[\Phi^*] \ll [\Phi\Phi]$ имеет вид:

$$[\Phi^*] = [\Phi^*]_p [1 - \exp(-t/\tau)] / [1 + \exp(-t/\tau)],$$

где $\tau = 1/2\sqrt{2k_d k_r}[\Phi\Phi]$. Равновесие устанавливается с точностью до 95% при $t_{уст} = 4\tau$, где $t_{уст}$ — время установления равновесия. Если $2k_d$ и k_r имеют значения, оцененные выше, и $[\Phi\Phi] \geq 10^{-6}$ мол/л, то равновесие устанавливается очень быстро $t_{уст} \leq 0,1-0,2$ сек. Последующее рассмотрение имеет целью получение критерия эффективного торможения реакции в присутствии ингибитора. Из кинетических кривых 1-3 (рис. 1а, б) видно, что вплоть до окончания периода торможения скорость реакции, равная $W = k_2[RO_2^*][RH]$, в 10 раз и более меньше, чем без ингибитора, т.е. $W \leq 0,1W_0$, это эквивалентно неравенству $[RO_2^*] \leq 0,1[RO_2]_0$ или $k_8[RO_2^*]^2 \leq 0,01w_i$. Из уравнения для концентрации перекисных радикалов

$$w_i - k_8[RO_2^*][\Phi^*] - k_6[RO_2^*]^2 = 0$$

следует, что при этом $k_8[RO_2^*][\Phi^*] \geq 0,99w_i$. Подставив в это выражение концентрацию $[RO_2^*]$ из предыдущего неравенства, получаем критерий торможения: $k_8 \geq \sqrt{w_i k_6} / [\Phi^*]$ или $k_8 \geq 10\sqrt{w_i k_6} / K_p[\Phi\Phi]$, если условие (I) выполняется. Согласно этой зависимости константа скорости взаимодействия радикалов Φ^* с RO_2^* (реакция (8)) равна $k_8 \geq 10^8$ л/мол·сек (по данным опытов с этилбензолом, рис. 1в, для $[\Phi\Phi]_{min} = 10^{-6}$ мол/л).

Таким образом, свободные радикалы, находящиеся в равновесии с димером, принадлежащим к классу циклических β -дикетоннов, могут обеспечить обрыв цепей в процессе низкотемпературного окисления углеводов при их взаимодействии с радикалами цепи.

Авторы приносят благодарность В. В. Моисееву за предоставление димера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Гагарина, Л. М. Писаренко и др., ДАН, т. 215, 1146 (1974). ² В. В. Моисеев, И. П. Полуэктов, Успехи химии, т. 42, 417 (1973). ³ Э. Г. Розанцев, Стабильные иминоксильные радикалы, М., 1970, стр. 7. ⁴ З. И. Кулички и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 253. ⁵ F. M. Beringer, S. A. Galton, S. J. Huang, Tetrahedron, v. 18, 809 (1963). ⁶ Р. Ф. Васильев, Кинетика и катализ, т. 6, 990 (1965). ⁷ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 390.