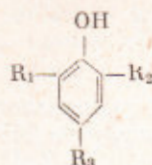


И. Л. ХРЖАНОВСКАЯ, В. В. ХАРИТОНОВ

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛОВ В ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

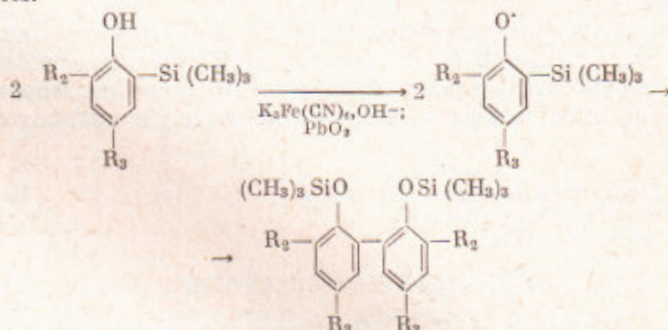
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 15 VI 1970)

Известно, что многие пространственно-затрудненные фенолы являются хорошими ингибиторами. К типичным представителям этого класса относятся 2,4,6-три-трет.-бутилфенол (I), свойства которого исследовались многими авторами. Кремнийзамещенные аналоги фенола I: 2-триметилсилил-4,6-ди-трет.-бутил- (II), 2,6-бис-(триметилсилил)-4-трет.-бутил (III) и 2,4,6-трис-(триметилсилил)-фенол- (IV) изучены мало (¹, ²). В настоящей работе количественно исследовано тормозящее действие фенолов II—IV в реакциях окисления циклогексена и кумола.

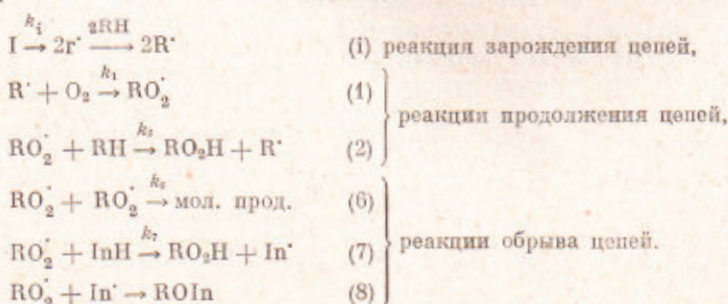


- I. $R_1=R_2=R_3=C(CH_3)_3$.
II. $R_1=Si(CH_3)_3$; $R_2=R_3=C(CH_3)_3$.
III. $R_1=R_2=Si(CH_3)_3$; $R_3=C(CH_3)_3$.
IV. $R_1=R_2=R_3=Si(CH_3)_3$.

По химическим свойствам соединения II—IV существенно отличаются от своего углеродного аналога I. Так, при одноэлектронном окислении II—IV образуются феноксильные радикалы, которые менее устойчивы, чем известный 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксил, и перегруппировываются следующим образом:



В присутствии ингибитора процесс инициированного окисления углеводородов описывается схемой превращений I, где I — инициатор, InH — ингибитор.



Рассматривается неразветвленный процесс окисления при достаточно большой концентрации кислорода, когда $[R'] \ll [RO_2^*]$, и реакции (3), (4), (5) из известной схемы (6) зарождения, продолжения и обрыва цепей не проходят. Согласно схеме, на каждую молекулу ингибитора приходится два обрыва окислительной цепочки, т. е. коэффициент ингибирования $f=2$. Интенсивность торможения определяется главным образом значением константы скорости взаимодействия ингибитора с перекисным ради-

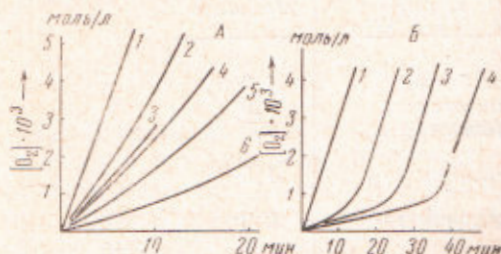


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода окисляющимся циклогексеном (А) и кумолом (Б) в присутствии 2-триметилсилил-4,6-ди-трет-бутилфенола. $w_i = 5,2 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек, $t = 60^\circ$, $I = [InH] = 0$, $[InH]$ (мол/л) для А: 2— $1,9 \cdot 10^{-5}$, 3— $2,2 \cdot 10^{-5}$, 4— $3,1 \cdot 10^{-5}$, 5— $4,0 \cdot 10^{-5}$; 6— $7,8 \cdot 10^{-5}$; $[InH]$ (мол/л) для Б: 2— $2,5 \cdot 10^{-5}$, 3— $3,8 \cdot 10^{-5}$, 4— $5 \cdot 10^{-5}$.

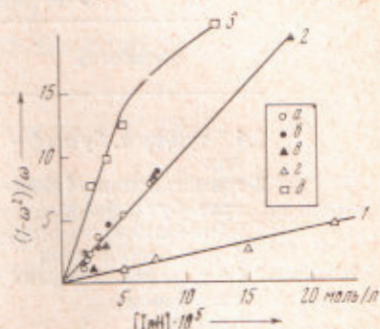


Рис. 2. Зависимость $(1 - \omega^2) / \omega$ от $[InH]$ для фенолов: а — I, б — II, в — III, г — IV в окисляющемся циклогексене, д — II в кумоле; $t = 60^\circ$, $w_i = 5,2 \cdot 10^{-8}$ мол/л.

калом (k_7). Значения параметров f и k_7 для исследуемых ингибиторов находились по кинетическим кривым поглощения кислорода окисляющимся циклогексеном. Инициатором служил азонизобутиронитрил. Скорость образования свободных радикалов ($W_i = k_i[I]$) при концентрации инициатора $3,05 \cdot 10^{-3}$ мол/л составляла $5,2 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек. Для проведения опыта к 4,5 мл циклогексена, содержащего расчетное количество ингибитора, приливалось 0,5 мл раствора инициатора в хлорбензоле, смесь прогревалась 8 мин. при 60° , и на манометрической установке (2) измерялась скорость поглощения кислорода. Результаты для фенола II представлены на рис. 1, из которого видно, что циклогексен окисляется в режиме цепной неразветвленной реакции (прямая 1). При больших начальных добавках ингибитора наклон кинетической кривой меняется плавно, отсутствует четкий период индукции. Аналогичные кривые были получены для остальных ингибиторов, в том числе и для углеродного аналога I. По касательной к этим кривым, проведенным из начала координат, находили начальную скорость окисления w . Согласно схеме (I), зависимость между скоростью окисления w и начальной концентрацией ингибитора выражается формулой (4):

$$\frac{1 - \omega^2}{\omega} = \frac{fk_7}{\sqrt{w_i k_6}} [InH],$$

где $\omega = w/w_0$, w_0 — скорость окисления углеводорода в отсутствие ингибитора. Из графика $(1 - \omega^2) / \omega - [InH]$ находили $fk_7 / \sqrt{w_i k_6}$ и, зная w_i и $k_6 = 1,6 \cdot 10^6$ л/моль·сек (5), определяли fk_7 . В табл. 1 полученные значения k_7 сопоставлены с некоторыми литературными данными. Значения k_7 для II—IV найдены при предположении, что $f=2$.

Для сравнения было изучено тормозящее действие фенола II в реакции окисления кумола. Кинетические кривые поглощения кислорода представлены на рис. 1Б. Наличие четкого периода индукции позволило определить коэффициент ингибирования $f(f = \tau w_i / [InH])$, который оказался

равным 2. Пользуясь кинетическими кривыми поглощения кислорода, находили начальную скорость окисления и полученные экспериментальные данные откладывали в координатах $(1 - \omega^2) / \omega - [\text{InH}]$ (рис. 2, 3). В кумоле при $60^\circ k_0 = 2,4 \cdot 10^4$ л/моль·сек⁽⁷⁾, откуда $k_7 = 0,5 \cdot 10^4$ л/моль·сек.

Таблица 1

Значения k_7 для некоторых ингибиторов в окисляющихся углеводородах при $t = 60^\circ$

Ингибитор	Окисляющееся вещество	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/моль·сек
2,4,6-три-трет.-бутилфенол	Этилбензол	1,3 ⁽⁹⁾
	Циклогексен	1,5
2-триметилсилил-4,6-ди-трет.-бутилфенол	Циклогексен	1,5
2,6-бис-(триметилсилил)-4-трет.-бутилфенол	Циклогексен	1,5
2,4,6-трис-(триметилсилил)-фенол	Циклогексен	0,3
α -нафтол	Этилбензол	44 ⁽⁹⁾

Полученные значения k_7 показывают, что фенолы II и III проявляют себя в цепной реакции окисления циклогексена как ингибиторы средней силы, а IV — как слабый ингибитор. Для соединений I—III получены одинаковые значения k_7 . Отсюда следует, что замена одной или двух трет.-бутильных групп в *o*-положениях ароматического ядра на триметилсилильные отражается на способности фенола взаимодействовать с перекисным радикалом. Так как именно *o*-Si(CA₃)₂-группа способна переходить к кислороду феноксила в процессе перегруппировки, можно сделать вывод, что перегруппировка феноксила не влияет на тормозящие свойства кремнийсодержащих фенолов. Значение k_7 для фенола IV в 5 раз меньше, чем для I—III, что естественно связать с наличием кремния в *n*-положении ароматического ядра.

Авторы приносят глубокую благодарность Е. Т. Денисову за ценные замечания и помощь в работе.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
20 V 1970

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 181. ² G. A. Razuvaev, N. S. Vasileiskaja, D. V. Muslin, J. Organomet. Chem., 7, 531 (1967). ³ В. Я. Шляпникох и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, М., 1966. ⁴ Е. Т. Денисов, Н. Г. Зубарева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 174. ⁵ J. C. Robb, M. Shahin, J. Inst. Petrol., 44, 283 (1958). ⁶ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., 1965. ⁷ D. G. Hendry, J. Am. Chem. Soc., 89, 5433 (1967).