

Т. В. ЗОЛотова, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, академик Н. М. Эмануэль

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА СИНЕРГИЗМА ПРИ ДЕЙСТВИИ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ, ОБРЫВАЮЩИХ ЦЕПИ ОКИСЛЕНИЯ И РАЗРУШАЮЩИХ ГИДРОПЕРЕКИСИ

Явление неаддитивного действия ингибиторов в смеси (синергизм) широко используется на практике для создания высокоэффективных композиций стабилизаторов для защиты различных органических соединений от разрушающего воздействия кислорода.

Механизм синергизма исследован еще недостаточно и, по-видимому, различен для смесей ингибиторов разных классов.

В последнее время установлено, что синергизм, наблюдающийся при действии смесей ингибиторов, каждый из которых реагирует со свободными радикалами (ароматический амин — фенол или фенол — фенол), объясняется взаимодействием ингибиторов в процессе окисления с регенерацией окисленной формы более активного ингибитора за счет водорода второго компонента (¹, ²).

В случае смесей фенолов и ароматических аминов с серу- и фосфорсодержащими соединениями существует точка зрения, что синергизм обусловлен тем, что один из ингибиторов обрывает цепи окисления, а другой разрушает источник разветвления цепей — гидроперекиси — без образования свободных радикалов (³).

В настоящей работе мы приводим экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что эти представления оказываются недостаточными для объяснения закономерностей торможения окисления углеводов смесями некоторых фенолов и ароматических аминов с серусодержащими соединениями.

Исследовалось окисление этилбензола при 120°, ингибированное N-фенил-β-нафтиламином (неозоном-Д) и тиобисфенолом — СаО-6 (I) в отдельности и их смесями различного процентного состава при постоянной суммарной концентрации ингибиторов. Измерялась кинетика накопления гидроперекиси α-фенилэтила. Период индукции определялся как время достижения $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л гидроперекиси.

Из рис. 1а (кривая 1) видно, что действие смеси неозона-Д с I характеризуется синергическим эффектом, максимальная величина которого соответствует соотношению компонент 10:90. Однако при замене неозона-Д на другой ингибитор, также реагирующий со свободными радикалами, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол) (кривая 2) или 2,4,6-три-трет-бутилфенол (кривая 3) зависимости τ — состав смеси имеют вид, соответствующий аддитивному или даже антогонистическому действию ингибиторов. В смеси пространственно незатрудненного фенола 4-метоксифенола с I имеет место синергический эффект значительно меньший, чем в случае неозона-Д, с максимумом при другом процентном содержании I (кривая 4).

Аналогичные закономерности были получены при ингибировании окисления этилбензола неозоном-Д и теми же фенолами в смеси с другим тиобисфенолом — сульфоксидом СаО-6 (II) (рис. 1б), а также в смеси с серусодержащим соединением, не имеющим ОН-группы — дилауриловым эфиром тиодипропионовой кислоты $[C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_2]_2S$.

Из приведенного видно, что не все исследованные ингибиторы, реагирующие со свободными радикалами, в смеси с соединениями, разрушаю-

лции гидроперекиси, проявляют синергический эффект. В связи с этим синергизм, наблюдающийся при действии смесей неозона-Д с серусодержащими соединениями, был подвергнут более детальному исследованию.

Распад гидроперекиси α -фенилэтила в присутствии II исследовался в нашей работе (4). Было показано, что кинетические кривые расходования ROOH имеют автокаталитический характер, катализатором распада является продукт превращения исходного II. Катализатор не дезактивируется в ходе реакции и с высоким стехиометрическим коэффициентом разлагает гидроперекиси на молекулярные продукты.

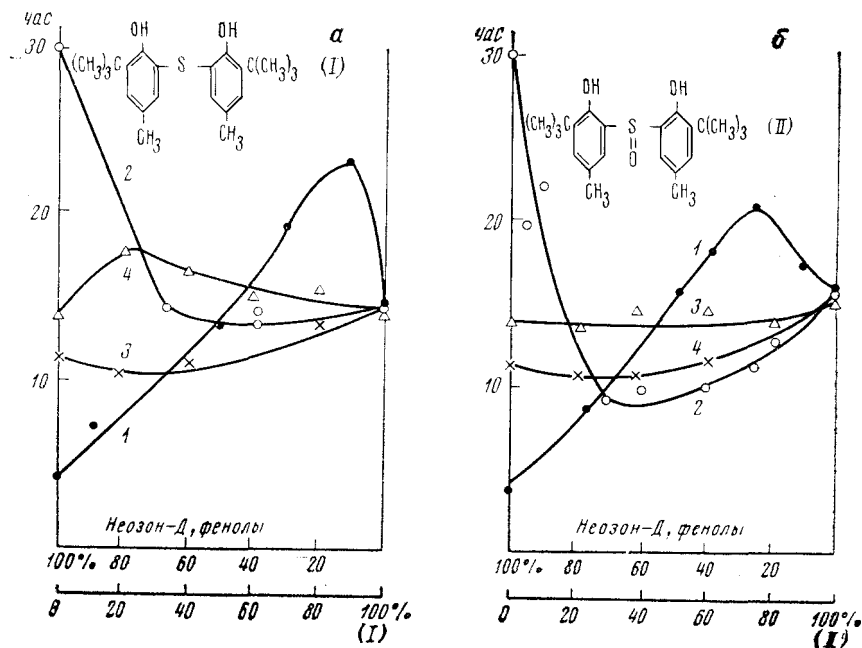


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления этилбензола от состава смеси ингибиторов — неозона-Д (I), ионола (2), 2, 4, 6-три-трет-бутилфенола (3), 4-метоксифенола (4) с I (a) и II (б). Суммарная концентрация ингибиторов $3 \cdot 10^{-5}$ мол/л, температура 120°

Известно, что органические сульфоксиды являются термически неустойчивыми соединениями (5). С помощью дериватографического анализа нам удалось показать, что в противоположность I, оказавшемуся устойчивым соединением до температуры 350° , его сульфоксид II претерпевает разложение, начиная с 120° . Продукт (Р) термического превращения II устойчив вплоть до температур 300° . Образование нового соединения при нагревании II в токе аргона подтверждено также данными электронных спектров.

Поскольку исходный II является акцентором свободных радикалов (4), представляло интерес установить, сохраняет ли эти свойства образующийся продукт Р. Действительно, мы показали, что Р обладает функцией акцентора свободных радикалов, причем его ингибирующая активность значительно выше, чем у исходного II. Другой характерной особенностью Р оказалась его способность реагировать с неозоном-Д с регенерацией последнего в ходе процесса окисления. Это взаимодействие, аналогично тому, как это было установлено ранее для смесей ароматических аминов и фенолов, может явиться одной из причин синергизма при ингибировании смесью неозона-Д с II.

Продукт Р получали нагреванием раствора II в этилбензоле в течение двух часов в атмосфере аргона при 120° . Для оценки ингибирующей актив-

ности Р различные количества прогретого раствора вносили в систему инициированного окисления этилбензола при 60° и регистрировали кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции I/I_0-t , (рис. 2а, кривые 2—4). На этом же рисунке приведена кривая I/I_0-t , полученная при ингибировании окисления исходным II (кривая 1). Видно, что Р значительно эффективнее тушит свечение. Максимальный наклон $[d(I/I_0)/dt]_{\max}$ кривых I/I_0-t в присутствии Р много больше, чем в случае II. Все это свидетельствует о более высокой антирадикальной активности Р по сравнению с исходным II. Максимальный наклон кривых

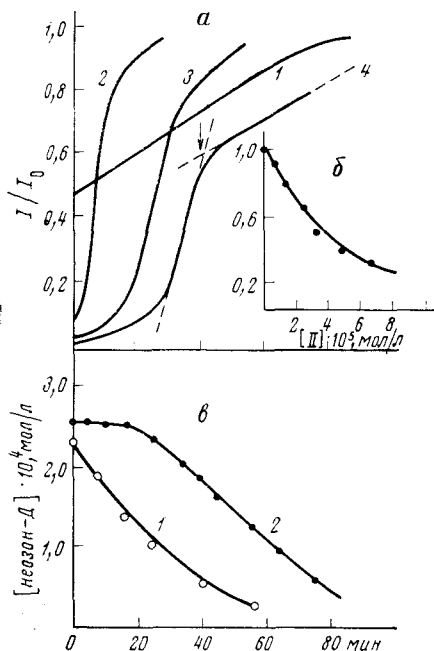


Рис. 2. а — кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при введении добавок (в мол/л): $3 \cdot 10^{-5}$ II (1) и разных количеств предварительно нагретого II; концентрация Р в реакции, $1 \cdot 10^{-5}$ (2), $3,7 \cdot 10^{-5}$ (3); $4,8 \cdot 10^{-5}$ (4). б — кривая тушения хемилюминесценции добавками II. Окисление этилбензола, 60°, инициатор — динитрил азонизомасляной кислоты, скорость инициирования $5 \cdot 10^{-8}$ мол/л-сек. в — кинетика расходования неозон-Д (кривая 1 без точек); то же в присутствии $2,5 \cdot 10^{-4}$ мол/л II (точки на кривой 1) и $1,25 \cdot 10^{-4}$ мол/л Р (кривая 2). Скорость инициирования $2 \cdot 10^{-7}$ мол/л-сек

2—4 несколько падает с увеличением количества добавленного раствора, содержащего Р. Экстраполяцией зависимости $[d(I/I_0)/dt]_{\max}$ от концентрации предварительно нагретого II к нулевой концентрации II было получено значение наклона, используя которое по формуле $[d(I/I_0)/dt]_{\max} = 0,24k_7\sqrt{W_i/k_6}$ (⁶) рассчитана константа скорости реакции Р с радикалами RO_2 , равная $(1,4 \pm 0,15) \cdot 10^5$ л/моль·сек. Таким образом, продукт Р примерно на порядок более эффективный ингибитор, чем исходный II ($k_7 = 1,2 \cdot 10^4$ л/моль·сек (⁴)). Стехиометрический коэффициент ингибирования Р определен следующим образом. Кривая 4 (рис. 2а) имеет два четко выраженных участка, показанных пунктиром. Наклон последнего участка совпадает со значением $[d(I/I_0)/dt]_{\max}$ для соединения II. Следовательно, часть исходного II остается непрореагировавшей. Используя значение I/I_0 в точке, показанной стрелкой, по зависимости $I/I_0 - [II]$ (рис. 2б) была определена концентрация оставшегося II и концентрация образовавшегося Р, которая составила 50% от исходной II. Величина f рассчитывалась

по формуле $f = \frac{W_i}{[P]} \int_0^t (1 - I/I_0) dt$ (⁶), где $\int_0^t (1 - I/I_0) dt$ — значение площа-

ди над кривой 4 до момента t , соответствующему I/I_0 , отмеченному стрелкой. Определенная таким образом величина f для Р близка к четырем.

Взаимодействие Р с неозоном-Д с регенерацией последнего иллюстрируется следующим опытом. На рис. 2в представлены кинетические кривые

расходования неозона-Д в процессе инициированного окисления этилбензола в присутствии II (кривая 1), а также II, предварительно нагретого и содержащего $1,25 \cdot 10^{-4}$ мол/л Р (кривая 2). Видно, что введение ингибитора II не влияет на скорость расходования неозона-Д. В присутствии Р концентрация неозона-Д в течение некоторого времени практически не изменяется, а затем скорость расходования неозона-Д становится близкой $W_i/2$ ($f_{\text{неозона-Д}}=2$). Торможение расходования неозона-Д можно объяснить его регенерацией в присутствии Р. Действительно, при независимом действии ингибиторов W расходования неозона-Д должна была бы быть вдвое больше скорости расходования Р и равна $W_i/4$. При этой оценке учитывалось, что k_7 обоих ингибиторов практически одинаковы ($k_7_{\text{неозона-Д}} = 1,3 \cdot 10^5$ л/мол·сек), f для Р вдвое больше неозона-Д, а начальная концентрация Р равна $1/2[\text{неозона-Д}]_0$.

Превращение I и ДЛТДП в ходе процесса окисления происходит, по-видимому, через стадию образования сульфоксидов (в случае I образование II). Возможно, этим объясняется общность зависимостей τ — состав смеси для всех трех S-содержащих соединений в смеси с неозоном-Д.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синергизм при действии смесей ароматических аминов с исследуемыми S-содержащими соединениями может найти свое объяснение в рамках представлений, развиваемых для смесей двух акцепторов радикалов. Перенос водорода в этом случае осуществляется между окисленной формой — радикалом амина и продуктом термического превращения исходных или образующихся в реакции сульфоксидов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 182, 870 (1968). ² Н. А. Азатян, Т. В. Золотова и др., Нефтехимия, т. 11, 568 (1971). ³ K. U. Ingold, Chem. Rev., v. 61, 563 (1961). ⁴ Т. В. Ломтева, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 930. ⁵ C. Armstrong, G. Scott, J. Chem. Soc. B, v. 9, 1747 (1971). ⁶ В. Я. Шляпников, О. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966, стр. 129, 142.