

УДК 541.128.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ф. РУСИНА

ОБ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ С ПЕРЕКИСНЫМИ
РАДИКАЛАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 VI 1975)

Современная количественная теория ингибированного окисления должна базироваться на знании абсолютных значений констант скоростей элементарных реакций взаимодействия ингибиторов радикально-цепных процессов с перекисными радикалами. Однако существующие в настоящее время приемы и методы оценки эффективности действия ингибиторов, как правило, имеют дело лишь с комбинацией констант. При этом константа скорости реакции ингибитора с перекисным радикалом k_7 находится расчетом при известных величинах других констант, входящих в эту комбинацию ⁽¹⁾. В настоящей работе предлагается определять абсолютную величину константы k_7 по максимальной скорости ослабления хемилюминесценции инициированного окисления углеводорода в условиях быстрого (~0,1 сек.) введения ингибитора в реакцию.

Механизм действия ингибиторов в реакциях инициированного окисления углеводородов описывается следующей системой нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[\text{RO}_2\cdot]}{dt} = w_i - k_6[\text{RO}_2\cdot]^2 - k_7[\text{RO}_2\cdot][\text{InH}] - k_8[\text{RO}_2\cdot][\text{In}\cdot], \quad (1a)$$

$$\frac{d[\text{InH}]}{dt} = -k_7[\text{RO}_2\cdot][\text{InH}], \quad (1б)$$

$$\frac{d[\text{In}\cdot]}{dt} = k_7[\text{RO}_2\cdot][\text{InH}] - k_8[\text{RO}_2\cdot][\text{In}\cdot] - k_9[\text{In}\cdot]^2, \quad (1в)$$

где w_i — скорость инициирования, InH — ингибитор, $\text{RO}_2\cdot$ и $\text{In}\cdot$ — перекисный и ингибиторный радикал соответственно.

Закономерность изменения интенсивности свечения хемилюминесценции после введения ингибитора в систему можно получить из уравнения (1a), переходя от концентрации перекисных радикалов $\text{RO}_2\cdot$ к интенсивности свечения I согласно известному соотношению ⁽²⁾:

$$\sqrt{I/I_0} = [\text{RO}_2\cdot]/[\text{RO}_2\cdot]_0, \quad (2)$$

где I и $[\text{RO}_2\cdot]_0 = \sqrt{w_i/k_6}$ — соответственно интенсивность свечения и концентрация перекисных радикалов в отсутствие ингибитора.

В безразмерных координатах эта зависимость может быть представлена следующим уравнением:

$$\frac{1}{2\sqrt{w_i k_6} \sqrt{I/I_0}} \frac{d(I/I_0)}{dt} = 1 - \frac{I}{I_0} - \frac{k_7 [\text{InH}] \sqrt{I/I_0}}{\sqrt{w_i k_6}} - \frac{k_8 [\text{In}^*] \sqrt{I/I_0}}{\sqrt{w_i k_6}}. \quad (3)$$

В начальный момент времени (при $t=0$, когда $[\text{InH}] = [\text{InH}]_0$, $[\text{In}^*] = 0$, $I/I_0 = 1$) уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{d}{dt}(I/I_0) \big|_{t=0} = -2k_7 [\text{InH}]_0, \quad (4)$$

где $[\text{InH}]_0$ — начальная концентрация добавленного ингибитора. Уравнение (4) является расчетной формулой для определения константы k_7 дифференциальным хемилюминесцентным методом, предлагаемым в данной работе.

Таблица 1

Ингибитор	Т-ра, °C	$k_7 \cdot 10^{-4}$ (л/мол·сек) вычисл.	$k_7 \cdot 10^{-4}$ (л/мол·сек) по (3)	k_7 (л/мол·сек) вычисл.	$E_{\text{акт}}$ (ккал/мол·град) вычисл.
α -Нафтол	40	31,5	28,0	$7,1 \cdot 10^6$	2,8
	50	40,0	34,0		
	60	50,5	42,0–44,0		
CH_3 -Ионол	40	2,12	—	$3,5 \cdot 10^6$	3,2
	50	2,37	2,2		
	60	3,20	2,5		
Неозол-D	40	18,7	—	$2,6 \cdot 10^6$	16
	50	20,2	13,0–14,5		
	60	22,0	—		

Точность определения константы k_7 полностью определяется точностью измерения начальной скорости изменения интенсивности свечения, поскольку погрешность определения начальной концентрации ингибитора незначительна. Поэтому важно знать условия, при которых следует проводить измерения, чтобы ошибка не превышала допустимую величину. С этой целью рассмотрим влияние таких факторов, как постоянная времени установки $\tau_{\text{уст}}$, расходование ингибитора и накопление радикала ингибитора.

Из-за влияния постоянной времени установки регистрация максимального значения скорости изменения сигнала сдвигается на время $t = t_{\text{max}} = \tau_{\text{уст}} \ln p / 1 - p$, где $p = \tau_{\text{уст}} \sqrt{4w_i k_6 + (k_7 [\text{InH}])^2}$.

К моменту времени $t = t_{\text{max}}$ концентрация ингибитора составит величину

$$[\text{InH}] = [\text{InH}]_0 \exp \left(\frac{k_7}{k_6} \frac{t_{\text{max}}}{\tau} \right). \quad (5)$$

где $\tau = 1/\sqrt{w_i k_6}$ — время жизни перекисных радикалов. Это следует из уравнения (16) при условии $I/I_0 \geq 0,8$ на начальном участке кинетической кривой.

Анализ уравнения (5) показывает, что ошибка в определении константы k_7 из-за влияния расходования ингибитора не превышает 10% при выполнении следующего неравенства:

$$k_7 \leq 0,1 k_6 \tau (\tau_{\text{уст}} \ln \tau / 2 \tau_{\text{уст}})^{-1}. \quad (6)$$

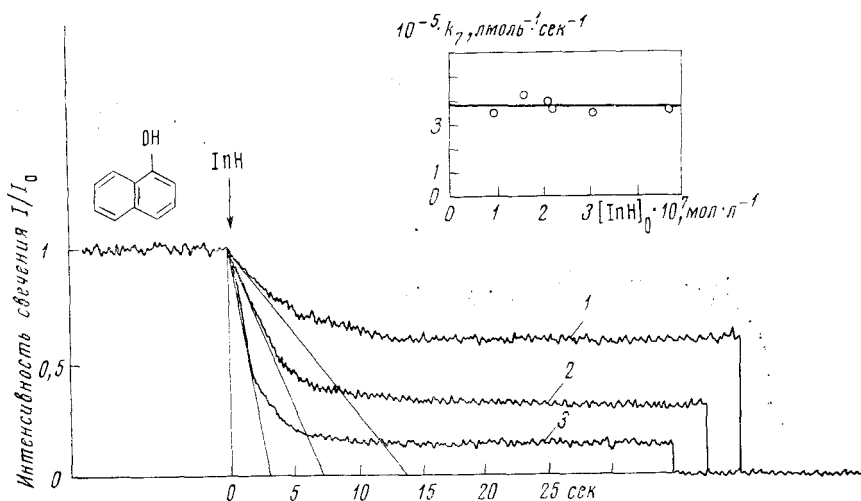


Рис. 1. Кинетические кривые ослабления хемилюминесценции добавками α -нафтола. 1 — $[\text{InH}]_0 = 0,95 \cdot 10^{-7}$, 2 — $[\text{InH}]_0 = 2,16 \cdot 10^{-7}$, 3 — $[\text{InH}]_0 = 4,72 \cdot 10^{-7}$ мол/л. Температура 50° , инициатор азо-бис-изобутиронитрил, $w_i = 2 \cdot 10^{-10}$ мол/л·сек, активатор — тенонилтрифторацетонат (1,10-фенантролин)-европия. Момент введения ингибитора отмечен стрелкой

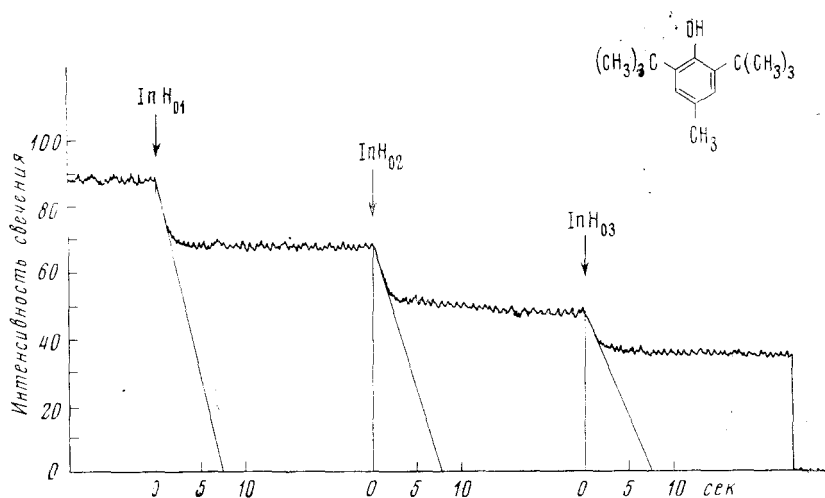


Рис. 2. Тушение хемилюминесценции этилбензола последовательными добавками ионола. $[\text{InH}]_{01} = [\text{InH}]_{02} = [\text{InH}]_{03} = 2,12 \cdot 10^{-6}$ мол/л, $w_i = 7,19 \cdot 10^{-10}$ мол/л·сек, $T = 60^\circ$

Этот предел обусловлен постоянной времени и предельной чувствительностью экспериментальной установки.

Аналогично неравенству (6) из уравнения (1в) можно получить критерий, определяющий условия, при которых можно не учитывать влияние накопления радикалов ингибитора на измерение константы k_7 :

$$k_8 \leq 0,1 k_6 \tau (\tau_{\text{уст}} \ln \tau / 2 \tau_{\text{уст}})^{-1}. \quad (7)$$

В противном случае значения k_7 будут завышены, однако не более чем в 2 раза.

Чувствительность нашей установки при $\tau_{\text{уст}} = 1$ сек. позволяет производить кинетические измерения по свечению хемилюминесценции, сопровождающей окисление этилбензола при $w_i = 1,0 \cdot 10^{-10}$ мол/л·сек и кумола

при $w_i = 5,0 \cdot 10^{-9}$ мол/л·сек. В этих условиях можно проводить измерения константы k_7 до значений $2 \cdot 10^7$ л/мол·сек при окислении этилбензола и $2 \cdot 10^5$ л/мол·сек при окислении кумола. Ошибка в определении константы из-за расходования ингибитора составляет 10%.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые тушения свечения добавками α -нафтола. На этом же рисунке представлен график экспериментальных значений константы k_7 , полученных из всей серии таких кривых по формуле (4). В табл. 1 приведены значения константы k_7 для α -нафтола, ионола и неозона-D энергии активации и предэкспоненты этих ингибиторов с пероксирадикалами этилбензола.

Измеренные величины константы k_7 не зависят от стационарной концентрации перекисных радикалов. Это видно из рис. 2, на котором приведена кинетическая кривая тушения свечения последовательными добавками ионола одной и той же концентрации в одном и том же эксперименте.

Видно, что независимо от начальной интенсивности свечения, т. е. начальной стационарной концентрации перекисных радикалов, тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в относительных единицах остается одним и тем же и характеризует лишь скорость взаимодействия перекисных радикалов с ингибитором.

Таким образом, измерение максимальной скорости ослабления хемилюминесценции инициированного окисления углеводородов в присутствии ингибиторов в нестационарном режиме дает возможность быстро и надежно определять абсолютные значения констант скорости взаимодействия ингибиторов с перекисными радикалами предлагаемым дифференциальным хемилюминесцентным методом.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Получено
15 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпунин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, М., «Наука», 1966. ² О. Н. Карпунин, В. Я. Шляпинтох и др., ЖФХ, т. 37, 1636 (1963). ³ О. Н. Карпунин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1722 (1963).