

В. Л. РУБАЙЛО, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

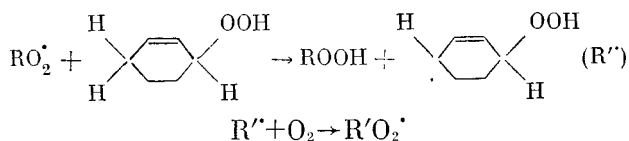
РОЛЬ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСЕНИЛА И ЕЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

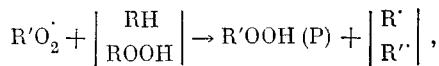
Кинетические закономерности цепного окисления углеводородов в значительной степени определяются характером накопления и расходования гидроперекисей — промежуточных продуктов, распадающихся на свободные радикалы. Связь кинетики расходования углеводорода и изменения скорости инициирования цепей рассмотрена на примере окисления β -каротина, фенилацетилена, 1-фенилциклогексена (¹⁻³). Продукты, образующиеся на глубоких стадиях расходования углеводорода, могут претерпевать дальнейшие превращения и изменять среду, в которой протекает реакция. Связанное с этим изменение строения и активности свободных радикалов, а также скорости инициирования цепей влияет на скорость реакции и, таким образом, определяет кинетику процесса в целом.

Одним из основных продуктов окисления циклогексена является α -гидроперекись циклогексенила, термический распад которой приводит к автоускоряющемуся развитию процесса на начальных стадиях. Ранее было установлено, что α -гидроперекись циклогексенила (ГП) в инертном растворе окисляется по цепному механизму с образованием полиперекисных соединений (⁴). Скорость этой реакции в несколько раз превышает скорость окисления циклогексена при тех же условиях. Вторичные превращения ГП должны наблюдаться при автоокислении циклогексена (ЦГ) и оказывать влияние на кинетические закономерности его расходования.

В данной работе изучена роль гидроперекиси циклогексенила и ее окислительных превращений в процессе жидкофазного окисления циклогексена.

На рис. 1а приведены кинетические кривые расходования циклогексена (1), накопления гидроперекиси циклогексенила (2) (метод г.ж.х.), а также накопление суммы перекисных соединений (3) (иодометрическое титрование) при 70°С. В начале реакции расходование ЦГ происходит с автоускорением, характерным для цепного окисления углеводородов. Из рис. 1 видно, что в начальные моменты времени ГП является единственным перекисным соединением и ее доля от количества прореагировавшего циклогексена остается постоянной: $[ROOH]/\Delta[RH]=0,7$ (рис. 1б). С увеличением глубины превращения сумма перекисных соединений (кривая 3) превышает концентрацию гидроперекиси (рис. 1, 2). Построенная по их разности кривая 4 приведена на рис. 1. Из сопоставления кривых 2 и 4 видно, что моменту достижения максимальной концентрации ГП соответствует максимальная скорость накопления новых перекисных продуктов — Р. Это свидетельствует о том, что соединения Р являются вторичными продуктами. Образование этих соединений может быть связано с окислительными превращениями гидроперекиси циклогексенила:





где $RO_2^{\cdot}$ — циклогексенилпероксирадикал, $R'O_2^{\cdot}$ — пероксирадикал, образующийся при окислении гидроперекиси.

При низкотемпературном окислении ГП (55°) в инертном растворителе (хлорбензоле) практически весь поглощенный кислород содержится во вновь образующихся перекисных группах, деструкция исходной гидроперекисной группы в молекуле ГП незначительна (⁴). На основании этих данных о цепном окислении гидроперекиси циклогексенила и установленной здесь последовательности накопления ГП и перекисных продуктов Р

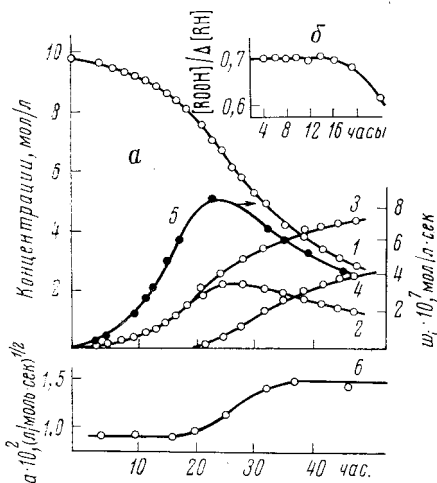


Рис. 1. *a* — кинетические кривые расходования циклогексена (1), накопления гидроперекиси циклогексенила (2), суммы титруемых перекисных соединений (3), перекисных продуктов Р (4) и изменение скорости иницирования цепей (5) в процессе автоокисления циклогексена при 70°. *б* — изменение величины параметра *a* в ходе реакции. *б* — изменение отношения $[ROOH]/\Delta[RH]$ по ходу окисления

можно считать что Р являются продуктами окислительных превращений гидроперекиси.

Таким образом, при некоторой глубине превращения исходного углеводорода имеет место совместное окисление циклогексена и продукта его превращения — гидроперекиси циклогексенила. Появление в окисляющейся системе пероксирадикалов нового типа — $R'O_2^{\cdot}$, отличных от радикалов $RO_2^{\cdot}$ из циклогексена, должно привести к изменению кинетических параметров, характеризующих участие углеводорода в реакциях продолжения цепи, и суммарной скорости процесса, как это наблюдается при окислении многокомпонентных смесей (⁵).

Выражение для скорости цепного расходования углеводорода имеет следующий вид:

$$-d[RH]/dt = a[RH]/w_i, \quad (1)$$

где $a = k_2/\sqrt{k_6}$ — кинетический параметр, который при окислении индивидуальных углеводородов равен соотношению констант скорости реакций продолжения (k_2) и обрыва (k_6) цепей, w_i — скорость иницирования цепи.

На рис. 1*a* приведено изменение величины *a* по ходу реакции, определенной по уравнению (1). Скорость расходования циклогексена ($-d[RH]/dt$) найдена графическим дифференцированием кривой 1 (рис. 1*a*). Величину w_i (кривая 5, рис. 1*a*) определяли методом ингибиторов по скорости расходования 2,6-дитретбутилфенола (метод г.ж.х.) и периодам торможения процесса окисления в присутствии 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана (⁶). Ингибиторы добавлялись к окисляющемуся циклогексену в различные моменты времени по ходу реакции. Видно, что на начальных стадиях параметр $a = 9.2 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2} остается постоянным. Это значение близко к величине $8.7 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2},

определенной из данных по поглощению кислорода в условиях инициированного окисления циклогексена при 70°. Последующее увеличение параметра a совпадает по времени с накоплением в оксидате перекисных соединений Р, образующихся при окислении ГП, и, следовательно, обусловлено изменением состава и активности пероксирадикалов. Скорость расходования углеводорода в условиях окисления двухкомпонентной смеси (ЦГ—ГП) может быть выражена уравнением (1), однако в этом случае параметр a является функцией текущих концентраций ЦГ и ГП,

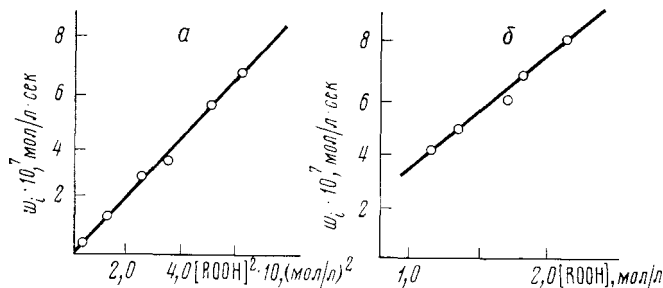


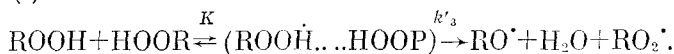
Рис. 2. Зависимости $w_i=f([ROOH])$, наблюдаемые в процессе автоокисления циклогексена на стадии автоускорения (а) и после достижения максимальной скорости процесса (б)

а также констант скорости реакций продолжения и обрыва цепи для каждого типа радикалов.

Автокаталитический характер расходования циклогексена, имеющий место в начальных стадиях окисления, обусловлен накоплением ГП и ее участием в инициировании цепей вследствие термического распада. Представляло интерес выяснение механизма этого процесса, а также вклада вторичных перекисных продуктов Р в величину w_i на глубоких стадиях окисления. Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация суммы перекисных соединений в ходе реакции увеличивается (кривая 3, рис. 1а), в то время как w_i достигает максимального значения и далее уменьшается (рис. 1а, 5). В то же время имеет место симбатное изменение скорости инициирования цепей и концентрации ГП, при этом времена достижения $w_{i, \max}$ и $(ROOH)_{\max}$ практически совпадают.

Зависимость скорости инициирования цепей от концентрации ГП $w_i=f([ROOH])$ может быть проанализирована количественно. На начальных этапах процесса при небольших концентрациях гидроперекиси (менее 1 мол/л) $w_i=k_3[ROOH]^2$ (рис. 2а), после достижения $(ROOH)_{\max}$ $w_i=k_3'[ROOH]$ (рис. 2б). Величины k_3 и k_3' равны $1,1 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек и $3,5 \cdot 10^{-7}$ сек⁻¹ соответственно.

Изменение вида зависимости $w_i=f([ROOH])$ по ходу реакции обусловлено димеризацией молекул гидроперекиси за счет образования водородных связей (7),



В соответствии с этой схемой, при небольших концентрациях гидроперекиси $w_i=k_3'K[ROOH]^2$. С повышением концентрации, когда все молекулы связаны водородной связью в димер, $w_i=k_3'[ROOH]$.

Из полученных результатов следует, что инициирование цепей на протяжении всего процесса обусловлено распадом ГП, вклад вторичных перекисных продуктов Р в величину w_i , по-видимому, невелик. Таким образом, окисление гидроперекиси циклогексена приводит к превращению активного инициирующего соединения в малоактивные перекисные продукты.

Выражение для скорости накопления ГП в процессе окисления циклогексена имеет следующий вид: $d[\text{ROOH}]/dt = W - k[\text{ROOH}]$, W и $k[\text{ROOH}]$ — соответственно скорости образования и расходования гидроперекиси, $k = (k_2'/\sqrt{k_6}) \cdot \sqrt{w_i} + k_3'/\beta$ — эффективная константа скорости расходования ГП, $k_2'/\sqrt{k_6}$ — кинетический параметр, характеризующий скорость окисления ГП в продукты Р, β — величина клеточного эффекта при термическом распаде перекиси. Согласно данным (⁴), $k_2'/\sqrt{k_6} = 4,2 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2}; $\beta = 0,4$ (⁸).

Эти величины позволяют оценить вклад каждого из направлений в суммарный процесс расходования гидроперекиси. Расчет показывает, что на протяжении всего процесса $k_2'/\sqrt{k_6} \cdot \sqrt{w_i} \gg k_3'/\beta$, т. е. основным путем расходования ГП является ее цепное окисление в малоактивные перекисные продукты. Это является причиной самоторможения процесса автоокисления циклогексена.

Таким образом, цепное окислительное превращение гидроперекиси циклогексенила оказывает влияние на кинетику окисления циклогексена на глубоких стадиях реакции, а именно: имеет место увеличение суммарной активности свободных радикалов, однако гораздо более существенным является уменьшение скорости инициирования цепей, обусловленное этим процессом.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VIII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Гагарина, О. Т. Касакина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 195, 387 (1970).
- ² Т. Д. Некипелова, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 197, 865 (1971).
- ³ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 213, 151 (1973).
- ⁴ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, ДАН, т. 219, 663 (1974).
- ⁵ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
- ⁶ Л. М. Писаренко, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 221, 640 (1975).
- ⁷ Е. Т. Денисов, ЖФХ, т. 38, 2085 (1964).
- ⁸ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, т. 15, в. 4, 891 (1974).