

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Г. ПОБЕДИМСКИЙ, Ш. А. НАСЫБУЛЛИН, В. Х. КАДЫРОВА,
П. А. КИРПИЧНИКОВ

**О СИНЕРГИЗМЕ ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ ЖИДКОФАЗНОГО
ОКИСЛЕНИЯ СТИРОЛА И ТЕТРАЛИНА ОРГАНИЧЕСКИМИ
ФОСФИТАМИ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 IX 1975)

Известно ⁽¹⁾, что при жидкофазном окислении углеводов комплексы соединений ионов металлов проявляют свойства катализатора или ингибитора, когда они либо стимулируют вырожденное разветвление, либо, наоборот, подавляют его. Недавно установлено ⁽²⁻⁴⁾, что ингибирующая функция ионов металлов заметно усиливается, а их каталитический эффект резко уменьшается при добавках типичных аминных и фенольных ингибиторов.

Мы обнаружили явление синергизма при ингибировании реакции инициированного окисления стирола или тетралина органическими фосфитами в присутствии комплексных соединений некоторых переходных металлов. В этой статье будут приведены результаты по неаддитивному усилению антиокислительной активности трифенилфосфита (ТФФ) и три-(4-метил-6-трет.-бутил)-фенилфосфита (ТМБФ) в процессе инициированного АИБН окисления стирола или тетралина при добавках ацетилацетонатов кобальта ($\text{Co}^{\text{II}}\text{acac}_2$) и ванадила ($\text{V}^{\text{IV}}\text{Oacac}_2$). Исследование проводилось кинетическим методом — по поглощению кислорода ⁽⁵⁾; реакция окисления проводилась при 50° в смесях стирол/хлорбензол или тетралин/хлорбензол (50/50 об. %) при $p_{\text{O}_2}=760$ мм рт. ст. и заданной и постоянной в течение эксперимента скорости инициирования (w_i для стирола составляла $5 \cdot 10^{-9}$ мол/л·сек, а для тетралина $3,6 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек).

Окисление стирола. При добавлении к инициатору малых количеств $\text{Co}^{\text{II}}\text{acac}_2$ (отношение металл/инициатор менялось от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$) обнаруживаются «мертвые» периоды индукции τ окисления стирола (рис. 1), после которых окисление происходит со скоростью, большей скорости w_0 инициированного окисления. Введение в систему стирол + АИБН + $\text{Co}^{\text{II}}\text{acac}_2$ фосфитов приводит либо к сильному возрастанию величины τ (ТФФ), либо к «критическому» явлению (ТМБФ), когда небольшое изменение концентрации фосфита приводило к резкому, неконтролируемому росту τ (рис. 2а); при этом дальнейшее окисление происходило со скоростью в несколько раз меньшей, чем скорость w_0 ингибированного только фосфитами окисления субстрата. Величина «критической» концентрации фосфита позволяет оценить нижний предел эффективной константы k_7 ингибирования окисления стирола смесью ТМБФ + $\text{Co}^{\text{II}}\text{acac}_2 \geq 1,2 \cdot 10^6$ л/моль·сек; это значение k_7 больше, чем для такого сильного ингибитора как монол-2,6-ди-трет.-бутил-4-метил-фенол ($1,2 \cdot 10^4$ л/моль·сек ⁽⁶⁾), а также отдельно взятых $\text{Co}^{\text{II}}\text{acac}_2$ ($1,55 \cdot 10^4$ л/моль·сек ⁽⁷⁾) и фосфита ($7 \cdot 10^4$ л/моль·сек *).

Ингибирование исследуемой реакции другим хелатным комплексом —

* Это значение k_7 для ТМБФ в стироле найдено нами из экспериментальной концентрационной зависимости $1/w_0(1-w_0^2/w_0^2)=fk_7(\Phi)_0/k_2(\text{RH})w_0$, которая справедлива в предположении об одновременно протекающих квадратичном и линейном (на фосфите) обрыве полистириллипероксирадикалов.

$V^{IV}Oасас_2$, напротив, заметно ослабляется, когда в реакционную систему добавляется фосфит; при этом «мертвый» период индукции резко уменьшается (до нулевого уровня неингибированной реакции), но дальнейшее окисление происходит уже либо со скоростью инициированного окисления (при реакции с ТМБФ, а также в отсутствие его), либо со скоростью окис-

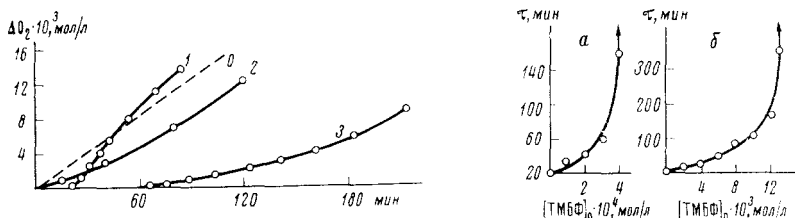


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 окисляющимся стиролом ($w_i = 5 \cdot 10^{-9}$ мол/л·сек) в присутствии: 1 — $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л $Co^{II}асас_2$; 2 — $2,5 \cdot 10^{-4}$ мол/л ТМБФ; 3 — смеси $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л $Co^{II}асас_2$ и $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л ТМБФ; 0 — в отсутствие ингибитора

Рис. 2. Зависимость периода индукции τ от начальной концентрации ТМБФ: а — в окислении стирола ($w_i = 5 \cdot 10^{-9}$ мол/л·сек); б — в окислении тетралина ($w_i = 3,6 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек). Окисление происходило в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ (а) и $4 \cdot 10^{-4}$ (б) мол/л $Co^{II}асас_2$

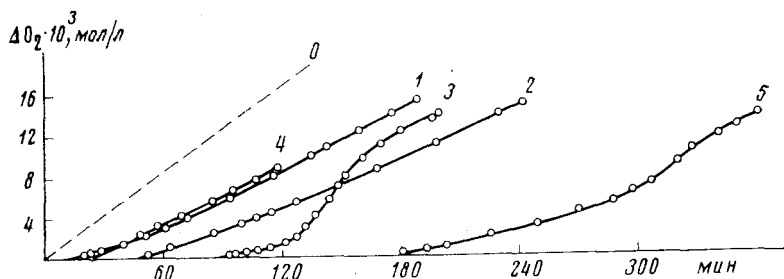


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения O_2 окисляющимся тетралином ($w_i = 3,6 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек) в присутствии: 1 — $5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $8 \cdot 10^{-4}$ мол/л $V^{IV}Oасас_2$; 4 — $8 \cdot 10^{-3}$ мол/л ТМБФ; 5 — смеси $8 \cdot 10^{-4}$ мол/л $V^{IV}Oасас_2$ и $8 \cdot 10^{-3}$ мол/л ТМБФ; 0 — в отсутствие ингибитора

ления, контролируемого расходом фосфита (ТМБФ). Ослабление ингибирующего эффекта (в отношении τ) от хелата ванадила, который сам по себе оказался сильным ингибитором, вероятнее всего, связано с образованием промежуточных комплексов ($V^{IV}O \dots$ фосфит), кинетически неактивных (по сравнению с незакомплексованным $V^{IV}O$) в актах обрыва цепей, что приводит к уменьшению стехиометрического коэффициента f ингибирования хелатом*.

Окисление тетралина. Наиболее сильный синергический эффект смеси $Co^{II}асас_2 +$ фосфит наблюдался в стироле; в тетралине этот эффект выражен слабее. Так, минимальное значение эффективной константы k_7 ингибирования этой смесью окисления тетралина, определенное из обычной формулы ⁽¹⁾ $k_7/\delta = k_2(RH)/(InH)_{кр}$, оказалось равным $3,7 \cdot 10^3$ л/моль·сек, а «критическая» концентрация фосфита (ТМБ) (см. рис. 2б) увеличилась с $4 \cdot 10^{-4}$ мол/л (в стироле) до $1,3 \cdot 10^{-2}$ мол/л (в тетралине)**. Отметим, что, как и в случае реакции в стироле, «критическое» явление наблюдалось лишь для фосфита с экранированными феноксильными фраг-

* Мы нашли из линейных трансформаций кинетических кривых $\Delta O_2 = f(t)$ (см. ⁽⁸⁾), а также измерением «мертвых» периодов индукции ($f = w_i \tau / (V^{IV}O)_0$) и скорости расхода ингибитора (методом э.п.р.; $f = w_i / [-d(V^{IV}O)/dt]_0$) величины k_7 и f для $V^{IV}Oасас_2$ в стироле; они оказались равными $5,5 \cdot 10^6$ л/моль·сек и $0,24 \pm 0,46$.

** Такое изменение $(InH)_{кр}$ скорее всего обусловлено уменьшением вероятности разветвления δ в тетралине (по сравнению с δ в стироле).

ментами, т. е. смесь $\text{Co}^{\text{II}}\text{асас}_2$ с ТМБФ более эффективна (и в стироле, и в тетралине) как ингибитор, чем с незамещенным ТФФ.

Если в системе тетралин + $\text{Co}^{\text{II}}\text{асас}_2$ (+фосфит и без него) поглощение кислорода после периода индукции всегда происходило со скоростью, превышающей w_0 , то в случае $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2$ такой же режим посткаталитического (или разветвленного) окисления обнаруживается лишь при значительных концентрациях этого хелата (металл/инициатор $\geq 4 \cdot 10^{-2}$) (см. рис. 3). Замечательно, что именно в этих условиях добавка к $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2$ трифенилфосфита приводила к резкому (неаддитивному) увеличению периода индукции (рис. 4), по завершении которого окисление тетралина медленно переводилось в режим обычной, т. е. инициированной реакции.

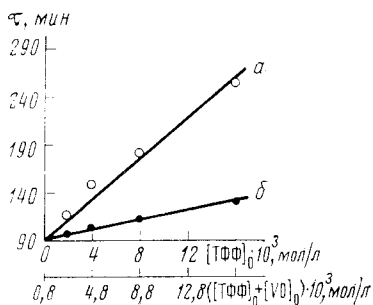


Рис. 4. а — зависимость периода индукции окисления тетралина ($w_0 = 3,6 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек) от начальной концентрации ТФФ; окисление происходило в присутствии $8 \cdot 10^{-4}$ мол/л $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2$; б — рассчитанная аддитивная зависимость τ от суммы концентраций ТФФ и $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2$

те). По-видимому, модификация электронной оболочки фосфита — лиганда в комплексе «активирует» его реакционную способность (k_7 возрастает).

Эффекты синергизма стали возможными также благодаря связыванию или разрушению фосфитами разветвляющих цепи агентов. Так, в стироле фосфиты образуют неактивные комплексы со вторичными ионами Co^{III} , в отсутствие фосфитов катализирующими разветвленным режим окисления (по-видимому, за счет синхронной реакции Co^{III} с $\text{RO}_2^{\cdot}$ и RH); использование ацетилацетонатов Ni^{II} , $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ и $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$, не рождающих в ходе окисления стирола разветвляющих агентов, не приводит к синергическому эффекту. Сильное торможение окисления тетралина смесью $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2 + \text{ТФФ}$ вызвано тем, что вырожденное разветвление цепи путем инициируемого высокочargedными ионами ванадия радикального разложения образующейся гидроперекиси тетралина (ROOH) (как при окислении циклогексана в присутствии $\text{V}^{\text{IV}}\text{Оасас}_2$ ⁽⁹⁾) эффективно подавляется нерадикальной реакцией ROOH с ТФФ, катализируемой теми же ионами металла. Очевидно, что новый аспект, новая окраска катализа реакции гидроперекисей с фосфитами, обнаруженного нами ранее ⁽¹⁰⁾, состоит в стимулировании синергизма фосфитов при ингибировании окисления тетралина и, по-видимому, других субстратов (например, кумола, этилбензола, полиолефинов и т. п.).

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
18 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1056.
- ² В. Н. Ветчинкина, И. П. Скибида, З. К. Майзус, Сб.: Теория и практика жидкофазного окисления, М., «Наука», стр. 219.
- ³ Т. В. Сирота, Н. М. Эмануэль и др., Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по катализу, реакций, сб. 3, Алма-Ата, 1974, стр. 694.
- ⁴ В. Н. Ветчинкина, И. П. Скибида, З. К. Майзус, Тез. докл. III Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению, Минск, 1975, стр. 147.
- ⁵ Y. Ogata, Y. Kosugi, Tetrahedron, v. 24, 4057 (1968).
- ⁶ J. A. Howard, Adv. in Free Radical Chem., v. 4, 49 (1972).
- ⁷ В. П. Шердин, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1428.
- ⁸ Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Кинетика и катализ, т. 16, 332 (1975).
- ⁹ Г. Ф. Пустарникова, В. М. Соляников, Нефтехимия, т. 15, 124 (1975).
- ¹⁰ Д. Г. Победимский, Э. Г. Чеботарева и др., ДАН, т. 220, 641 (1975).