

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПЕЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Необходимой стадией цепной реакции является образование свободных радикалов — активных центров цепей. При исследовании кинетических закономерностей цепных реакций большое значение имеет измерение скорости инициирования цепей (w_i), поскольку эта величина определяет скорость процесса в целом $W = \nu w_i$, где ν — длина цепи. В ряде работ, выполненных в последнее время, показано, что скорость инициирования цепей определяет характер брутто-кинетического закона реакции (¹⁻³). На основании установленной зависимости изменения скорости инициирования по ходу реакции $w_i = f(t)$ с использованием уравнения для скорости расходования углеводорода

$$-d[RH]/dt = k_2/\bar{\nu}k_6[RH]\sqrt{w_i} \quad (I)$$

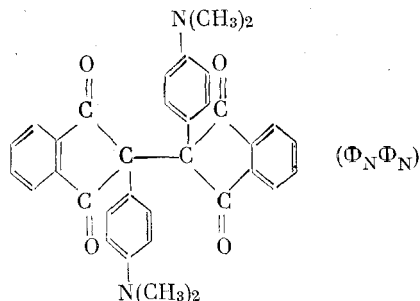
может быть получен кинетический закон $[RH] = F(t)$, описывающий развитие процесса во времени, где k_2 и k_6 — соответственно константы скорости реакции продолжения и обрыва цепи.

Скорость инициирования может быть измерена методом ингибиторов (⁴). Введение ингибиторов в окисляющийся углеводород позволяет определять w_i по длительности периода торможения или по скорости расходования ингибитора. Период торможения цепного процесса τ , вызванного добавлением ингибитора, определяется выражением

$$\tau = f([InH]_0 - [InH]_\tau)/w_i, \quad (II)$$

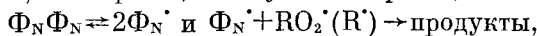
где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный числу радикалов, погибающих в расчете на одну молекулу ингибитора, $[InH]_0$ — начальная и $[InH]_\tau$ — конечная концентрации ингибитора. Данный метод особенно удобен при использовании сильных ингибиторов, имеющих большие константы скорости взаимодействия с пероксирадикалами, что обеспечивает практически полную остановку реакции и резкое увеличение скорости окисления после того, как весь добавленный ингибитор израсходуется; в этом случае $[InH]_\tau \ll [InH]_0$.

Этим условиям в значительной степени удовлетворяет исследованный недавно акцептор свободных радикалов — симметричный димер 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталойл-этан ($\Phi_N\Phi_N$) (⁵)



Добавки этого соединения приводят к сильному торможению низкотемпературного окисления алкилароматических соединений (кумол, этилбен-

зол). Установлено, что обрыв цепи обусловлен реакциями



где $RO_2^{\cdot}$ и $R^{\cdot}$ — перекисный и алкильный радикалы окисляющегося углеводорода, $\Phi_N^{\cdot}$ — радикал ингибитора.

Таким образом, истинным ингибитором является не исходный димер, а радикал $\Phi_N^{\cdot}$, образующийся при его термическом распаде. Обратимый характер распада установлен при исследовании системы $\Phi_N \Phi_N \rightleftharpoons 2\Phi_N^{\cdot}$ методами э.п.р., импульсного фотолиза и по спектрам поглощения (⁵⁻⁷). Эк-

спериментально установлено, что стехиометрический коэффициент ингибирования димера равен двум ($f=2$). Это означает, что каждый из радикалов, образующихся при распаде молекулы димера, реагирует с одним активным центром цепи.

В данной работе ингибитор Φ_N — Φ_N использован для определения скорости иницирования цепей в процессе автоокисления циклогексена. В отличие от этилбензола и кумола, циклогексен содержит ненасыщенную двойную связь и более активную связь C—H. Было очевидно, что радикалы $\Phi_N^{\cdot}$, образующиеся из димера, будут так же инертны к циклогексену, как это имело место для этилбензола и кумола. Возможность применения димера для измерения w_i в циклогексене была установлена при известной скорости иницирования в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН).

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода в процессе иницированного окисления циклогексена (60°) без ингибитора (кривая 0) и в его присутствии (1—3). Для более точного измерения

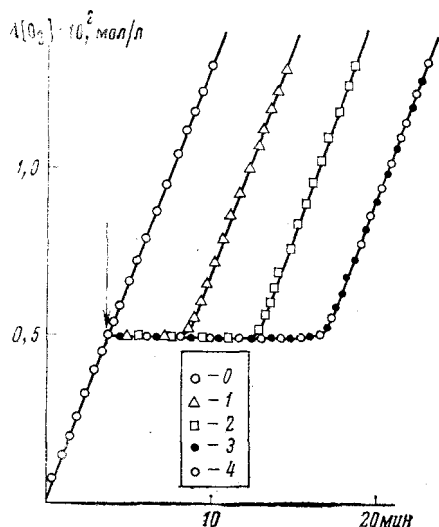


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе иницированного окисления циклогексена при 60° в отсутствие (0) и с добавками (1—4) 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана (мол/л): 1 — $[InH]_0 = 1,4 \cdot 10^{-5}$, 2 — $[InH]_0 = 2,8 \cdot 10^{-5}$, 3 — $[InH]_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$, 4 — $[InH]_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ (с предварительной термической обработкой в среде циклогексена)

периода индукции димер был введен через несколько минут после начала реакции. Видно, что добавление ингибитора приводит к полной остановке процесса и наблюдаемые периоды торможения τ пропорциональны начальной концентрации ингибитора. После окончания периода индукции происходит практически мгновенное увеличение скорости до постоянного значения, что свидетельствует о сильном подавлении реакции даже при небольших концентрациях, соответствующих практически полному расходованию димера. Резкий выход реакции из периода индукции означает, что $[InH]_t \ll [InH]_0$.

Скорости поглощения кислорода до введения ингибитора и после окончания периода торможения одинаковы и, следовательно, продукты превращения ингибитора не влияют на развитие процесса.

Скорость иницирования в присутствии АИБН рассчитывалась по зависимости $w_{i,расч} = 2\beta k_0 [АИБН]$, где k_0 — константа скорости термического распада инициатора (⁸), β — величина клеточного эффекта при термическом распаде АИБН в циклогексене. Экспериментальное значение скорости иницирования равно $w_{i,эксп} = f[InH]_0 / \tau$. Согласно данным рис. 1, $w_{i,расч} w_{i,эксп}$ при значениях параметров $f=2$, $\beta=0,55$. Для β ранее было получено близкое значение 0,6 (⁹).

Отсутствие непосредственного взаимодействия между радикалом $\Phi_N^\cdot$ и циклогексеном было установлено в следующих опытах. Раствор $\Phi_N\Phi_N$ в бензоле ($C=8,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л) смешивался с циклогексеном (1:1 об.) и прогревался в инертной атмосфере при 70° в течение 6 часов. Использование бензола было необходимо для получения большой концентрации димера. Добавление этого раствора (40 мкл) к окисляющемуся циклогексену дает период индукции, совпадающий с величиной τ для такой же концентрации димера, не подвергавшегося указанной выше обработке (рис. 1, 4). Это свидетельствует о том, что реакции $\Phi_N^\cdot + RH \rightarrow \Phi_NH + R^\cdot$ и

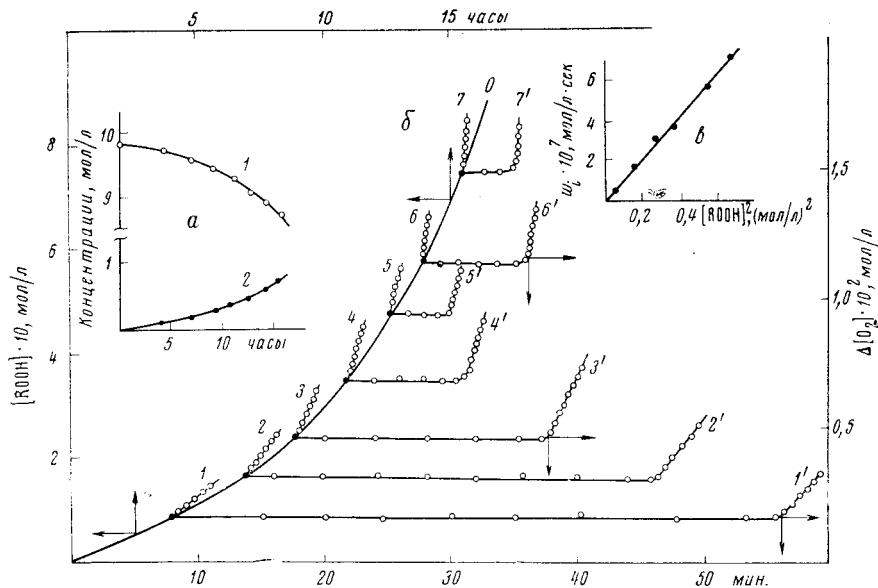
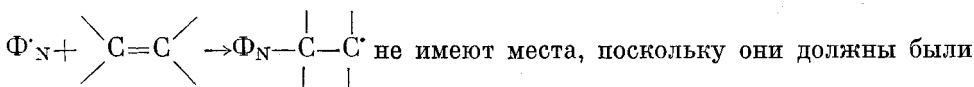


Рис. 2. а — кинетические кривые расходования циклогексена (1) и накопления гидроперекиси циклогексенила (2) в процессе автоокисления циклогексена при 70° ; б — кинетическая кривая накопления гидроперекиси (0) и данные по поглощению кислорода в отсутствие (1—7) и с добавками $\Phi_N\Phi_N$ (1'—7') в различные моменты времени по ходу окисления. 1'—5' — $[InH]_0=4,2 \cdot 10^{-5}$ мол/л, 6'—7' — $[InH]_0=8,4 \cdot 10^{-5}$ мол/л; в — зависимость скорости инициирования цепей в процессе окисления от $[ROOH]^2$ (по данным рис. 2б)



бы привести к расходованию димера и уменьшению τ .

Полученные характеристики ингибитора $\Phi_N-\Phi_N$ позволяют использовать его для определения скорости инициирования цепей в процессе автоокисления циклогексена. На рис. 2а приведена кинетическая кривая расходования ЦГ (1) и накопления гидроперекиси циклогексенила (2) в процессе автоокисления ЦГ при 70° в реакторе барботажного типа. Из этих кривых следует, что отношение $[ROOH]/\Delta[RH]$ в исследованном интервале времени постоянно и равно 0,7, т. е. гидроперекись составляет постоянную долю от количества израсходованного углеводорода. Процесс окисления развивается с автоускорением, что связано с участием гидроперекиси в реакциях разветвления цепи. Для измерения скорости инициирования цепей в различные моменты времени по ходу реакции отбирались две порции оксидата, в одну из которых добавлялся димер. Каждая порция (4 мл) переносилась в реактор газометрической установки и окисление продолжалось при той же температуре (70°). Этот прием позволил определить скорость поглощения кислорода и периоды торможения в присутствии димера (рис. 2б, 1'—7') на различной глубине реакции. Скорости

поглощения кислорода W_{O_2} без димера, определенные по кривым 1—7 рис. 2б, и после окончания периода торможения по кривым 1'—7' одинаковы, следовательно продукты превращения димера не влияют на процесс окисления ЦГ.

На рис. 2в приведена зависимость $w_i = 2[\Phi_N \Phi_N]_0 / \tau$ от $[ROOH]^2$, хорошо описывающая экспериментальные данные. Таким образом, инициирование цепей происходит при бимолекулярном распаде гидроперекиси: $2ROOH \xrightarrow{k_3} RO_2^{\cdot} + H_2O + RO^{\cdot}$. Из данных рис. 2в определена константа скорости радикального распада k_3 , равная $1,1 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек (70°).

Найденное значение скорости инициирования цепей позволяет определить величину кинетического параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ в различные моменты времени по ходу окисления. Скорость поглощения кислорода (W_{O_2}), измеряемая экспериментально, определяется выражением (I). Из рис. 2б видно, что скорость поглощения O_2 возрастает по ходу реакции, что связано с увеличением скорости инициирования цепей вследствие накопления в системе гидроперекиси циклогексенила.

Величина $[RH]$ для каждого момента времени определялась из рис. 2а. Значение параметра $k_2/\sqrt{k_6} = W_{O_2}/[RH]\sqrt{w_i}$ составляет $(8,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2}. Кинетический параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ остается практически постоянным до глубины превращения $\leq 0,6$ мол. % и несколько возрастает ($1,1 \cdot 10^{-2}$) при больших глубинах превращения. Это связано, очевидно, с вовлечением гидроперекиси циклогексенила в окислительный процесс, что оказывает влияние на суммарную активность пероксирадикалов. В результате проведенного исследования установлено, что димер 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана является акцептором свободных радикалов окисляющегося циклогексена, удобным для изучения кинетических закономерностей и определения кинетических параметров реакции.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VIII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. M. Emanuel, XXXIII Intern. Congr. of IUPAC, Boston, USA, v. 4, 1970, p. 325.
- ² А. Б. Гагарина, О. Т. Касакина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 197, 865 (1971). ³ В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 213, 151 (1973). ⁴ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965. ⁵ Л. М. Писаренко, Л. И. Мурза и др., ДАН, т. 224, № 1 (1975). ⁶ Л. М. Писаренко, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 221, 640 (1975). ⁷ И. В. Худяков, Л. М. Писаренко и др., ДАН, т. 222, 134 (1975). ⁸ F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., v. 71, 747 (1949). ⁹ В. Я. Шляпингох, О. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, М., «Наука», 1966, стр. 88.