

УДК 542.943+547.537.5+547.56

РОЛЬ АКТИВНОСТИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
 В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО СМЕСЯМИ ФЕНОЛОВ
 ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. А. АЗАТЯН, Г. В. КАРПУХИНА и З. К. МАЙЗУС

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 17 XI 1971

Исследовано влияние структуры фенолов на скорость реакции



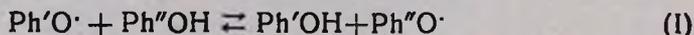
обусловливающей синергизм действия смесей фенолов в процессах окисления. Показано, что для осуществления реакции восстановления феноксильного радикала более эффективного фенола за счет водорода менее эффективного фенола первый из них должен быть пространственно незатрудненным, а второй должен иметь достаточно экранированную ОН группу.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 5

Ингибиторы процессов окисления находят широкое применение для стабилизации полимеров, крекинг-бензинов, трансформаторных масел, каучуков и т. д.

В ряде случаев было установлено, что при использовании смесей ингибиторов период торможения (τ) значительно превышает суммарную величину τ , обусловленную каждым из ингибиторов в отдельности (синергизм) [1].

В предыдущей работе [2] было установлено, что синергизм, наблюдающийся при ингибировании окисления этилбензола смесями 4-метоксифенола ($\text{Ph}'\text{OH}$) с пространственно экранированным фенолом 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом, $\text{Ph}''\text{OH}$), может быть объяснен регенерацией более активного ингибитора $\text{Ph}'\text{OH}$ за счет водорода второго фенола по реакции:

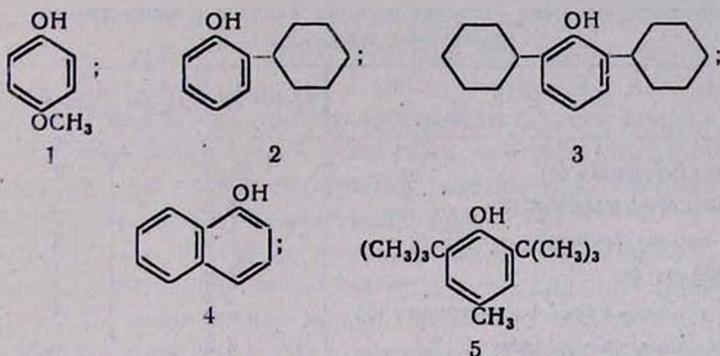


В смеси 4-метоксифенола с пространственно незатрудненным фенолом—4-*трет*-бутилфенолом, восстановление $\text{Ph}'\text{OH}$ не происходит. В связи с этим было высказано предположение, что реакция (1) осуществляется с заметными скоростями только при наличии пространственных затруднений группы ОН в молекуле менее активного фенола, т. е. образующийся при этом феноксильный радикал стабилен и скорость обратной реакции (—1) достаточно мала.

В настоящей работе влияние структуры обоих фенолов на вероятность осуществления реакции (1) изучалось на примере ингибированного окисления этилбензола при 60°.

В качестве инициатора использовался динитрил азоизомасляной кислоты.

В первой серии опытов были исследованы смеси различных пространственно незатрудненных фенолов—4-метокси- (1), 2-циклогексил (2), 2,6-дициклогексилфенолов (3) и α -нафтола (4) с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом) (5) в равных соотношениях.



Измерялась кинетика расходования незатрудненных фенолов в процессе окисления этилбензола (рис. 1).

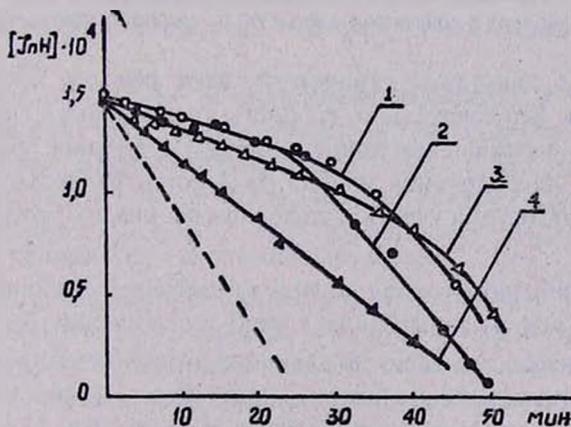


Рис. 1. Расходование 2-циклогексил- (1), 4-метокси- (2), 2,6-дициклогексилфенолов (3) и α -нафтола (4) в смеси с ионолом в соотношении 1:1 при инициированном динитрилом азоизомасляной кислоты окислении этилбензола. Пунктир — расходование ингибитора со скоростью $W_{1/2}$. Температура 60°, скорость инициирования $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек.

Количественное определение 4-метоксифенола [2] и 2,6-дициклогексилфенола основано на образовании окрашенных соединений при реакции с 2,6-дихлорхинонхлоримином (реактив Гиббса) ($\lambda = 630$ и 590 нм,

соответственно). Анализ 2-циклогексилфенола и α -нафтола осуществляется путем азосочетания фенолов с диазотированным *п*-нитроанилином в щелочной среде ($\lambda = 525$ и 595 нм, соответственно).

Скорость расходования ингибиторов в процессах окисления определяется их концентрацией и константой скорости (k_7) взаимодействия с перекисными радикалами RO_2^{\cdot} , ведущими цепи окисления. Значения k_7 для исследованных фенолов при 60° приведены в таблице.

Таблица

Значения констант скорости реакций фенолов с перекисными радикалами этилбензола

Ф е н о л	$k_7 \cdot 10^4$ л/моль·сек	Ссылка
4-метоксифенол (1)	28,0	2
2-циклогексилфенол (2)	3,8	3
2,6-дидициклогексилфенол (3)	8,6	3
α -нафтол (4)	44,0	4
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (5)	2,5	4
2,4,6-три- <i>трет</i> -бутилфенол (6)	2,2	3
4,4'-метилден-бис-(2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол) (МБ-1) (7)	4,6*	

* Поскольку ингибитор обрывает более чем 2 цепи окисления, то значение константы скорости k_7 является эффективным.

Как видим, константы скорости k_7 всех фенолов превышают величину k_7 ионола. Следовательно, скорость расходования фенолов в смеси с ионолом при соотношении концентраций 1:1 должна была бы превышать скорость расходования ионола. В действительности же на кривых 1 и 2 наблюдаются два участка: на первом из них скорость расходования мала и равна $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек. Поскольку суммарная скорость расходования ингибиторов равна половине скорости иницирования радикалов $Wi/2$ (рис. 1, пунктирная линия), то вычисленная скорость расходования ионола оказывается равной $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек. Следовательно, более активные ингибиторы—4-метокси- и 2-циклогексилфенилы, расходуются в 5 раз медленнее ионола. Перегиб на кривой наступает после полного исчезновения ионола (30 мин.). С этого момента фенолы расходуются с той же скоростью, что и в отсутствие ионола.

Кривая 3 (рис. 1) представляет собой кинетику расходования 2,6-дидициклогексилфенола в смеси с ионолом. На начальном участке кривой скорость расходования в 3,6 раза меньше рассчитанной, исходя из его концентрации и величины k_7 . После того как израсходуется весь ионол, находящийся в смеси (~ 35 мин), скорость расходования 2,6-дидициклогексилфенола становится равной $Wi/2$.

Кинетика расходования α -нафтола иллюстрируется кривой 4. Скорость расходования α -нафтола в 2 раза меньше рассчитанной. Это позволяет

нам высказать предположение, что и для α -нафтола в смеси с ионолом наблюдается взаимодействие ингибиторов.

Однако скорость восстановления α -нафтола, так же как и 2,6-дициклогексилфенола, по реакции (1) меньше, чем для 4-метокси- и 2-циклогексилфенолов.

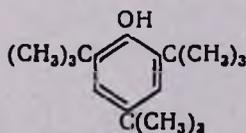
Таким образом, анализ данных рис. 1 приводит к выводу, что скорость регенерации фенолов (реакция 1) в смеси с одним и тем же пространственно экранированным фенолом—ионолом зависит от их строения. Видно, что скорость расходования фенолов на начальных участках кривых увеличивается в ряду 2-циклогексилфенол, 4-метоксифенил < 2,6-дициклогексилфенол < α -нафтол. Эта закономерность не коррелирует с эффективностью самих фенолов, поскольку изменение величин k_7 не может быть расположено в той же последовательности (см. табл.). Представляется значительно более вероятным, что скорость регенерации незатрудненных фенолов определяется реакционной способностью образующихся из них феноксильных радикалов $\text{Ph}'\text{O}\cdot$.

Известно, что чем более пространственно экранирован феноксильный радикал, тем меньше его активность в реакции с насыщенными молекулами. С этой точки зрения можно считать, что активность феноксильных радикалов фенолов 1 и 2, в которых свободны оба *орто*-положения или занято лишь одно, больше, чем $\text{Ph}'\text{O}\cdot$ фенола 3, в котором в положении 2 и 6 находятся циклогексильные радикалы, экранирующие, правда в незначительной степени [3], группу OH в феноле. Еще менее активен феноксильный радикал α -нафтола, который удалось даже зафиксировать методом ЭПР [5].

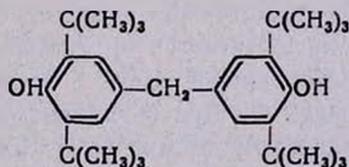
Таким образом, данные по расходованию фенолов в смеси с ионолом позволяют сделать вывод о том, что скорость восстановления фенола тем больше, чем более активен образующийся из него радикал.

Во второй серии опытов исследовалось влияние структуры фенола, восстанавливающего феноксильный радикал, на скорость протекания реакции (1).

Окисление этилбензола ингибировалось смесью 4-метоксифенола с фенолами, имеющими различные пространственные затруднения OH группы—2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (6), 4,4'-метилена-*бис*-(2,6-ди-*трет*-бутилфенолом) (МБ-1) (7), 2-циклогексилфенолом (2) и 2,6-дициклогексилфенолом (3)



(6)



(7)

В связи с тем, что использованные в первой части работы методики анализа—азосочетание с диазотированным *n*-нитроанилином и реакция с реактивом Гиббса—в некоторых из исследованных смесей (например,

4-метоксифенол с 2,6-дициклогексилфенолом) могут обнаруживать сразу оба фенола, мы применили для изучения кинетики расходования ингибиторов хемилюминесцентный метод [3,4].

На рис. 2 и 3 приведено изменение интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей инициированное динитрилом азонизомасляной кислоты окисление этилбензола в присутствии 4-метоксифенола (кр. 1), перечисленных фенолов (кр. 2) и их смесей (кр. 3).

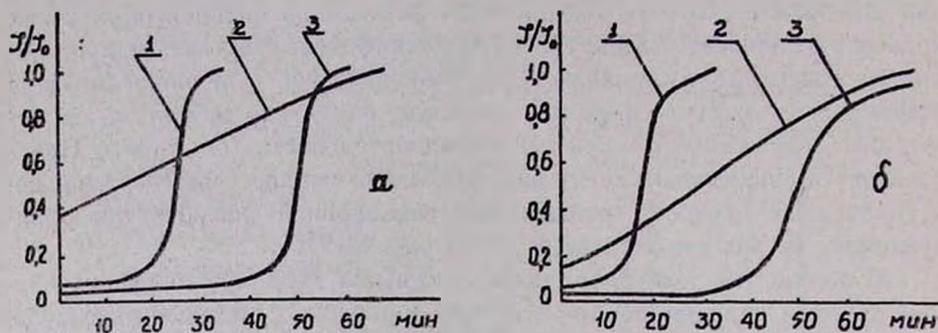


Рис. 2. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при окислении этилбензола, инициированном динитрилом азонизомасляной кислоты в присутствии: а) 1 — 4-метоксифенола, $c=3,4 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2,4,6-три-*т*-бутилфенола, $c=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; б) 1 — 4-метоксифенола, $c=2,25 \cdot 10^{-5}$; 2 — 4,4-метилен-*б*-*б*-(2,6-ди-*т*-бутилфенола), $c=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; Температура 60° , скорость инициирования $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек

Каждый из фенолов в смеси использовался в той же концентрации, что и в опытах, когда окисление ингибировалось лишь этим фенолом.

На рис. 2 приведены данные по ингибированию окисления этилбензола 4-метоксифенолом и пространственно затрудненными фенолами — 2,4,6-три-*т*-бутилфенолом (а) и МБ-1 (б). В каждой из смесей 4-метоксифенол является более активным ингибитором (табл.). В соответствии с этим величина J в начальный момент реакции при ингибировании одним 4-метоксифенолом оказывается меньше значения J при ингибировании фенолами 6 и 7. В ходе реакции окисления ингибиторы расходуются и интенсивность свечения достигает своего исходного значения — J_0 , соответствующего данной скорости инициирования радикалов. Величина J_0 достигается тем быстрее, чем более активен ингибитор. Поэтому наклон кривой $J/J_0 - t$ в точке перегиба в случае 4-метоксифенола больше, чем при ингибировании фенолами 6 и 7. При окислении этилбензола в присутствии смесей ингибиторов наклон кривой 3 в точке перегиба соответствует максимальному наклону кривых 1. Это свидетельствует о том, что более активный ингибитор — 4-метоксифенол начинает расходоваться лишь после исчезновения менее эффективного фенола, т. е. в таких системах осуществляется восстановление феноксильного радикала 4-метоксифенола по реакции (1).

Другая картина наблюдается при ингибировании окисления этилбензола смесями 4-метоксифенола с 2-циклогексил- и 2,6-дициклогексил-фенолами (рис. 3).

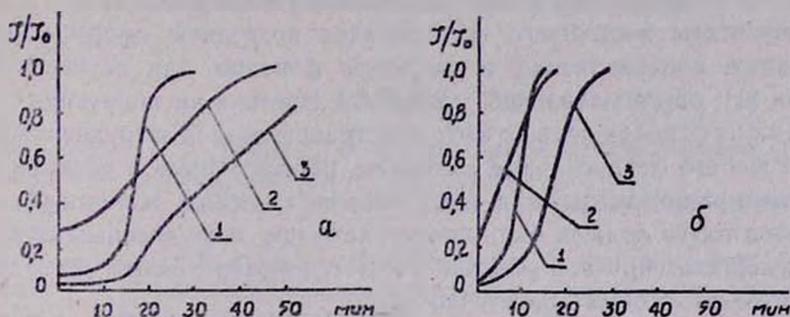


Рис. 3. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при окислении этилбензола, инициированном динитрилом взоромасляной кислоты в присутствии: а) 1 — 4-метоксифенола, $c = 1,2 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2-циклогексилфенола, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; б) 1 — 4-метоксифенола, $c = 2,25 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2,6-дициклогексилфенола, $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; Температура 60° , скорость иницирования $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек.

На рис. 3а наклон второго участка кривой 3 полностью совпадает с наклоном кривой 2, что свидетельствует о расходовании в последнюю очередь менее активного ингибитора — 2-циклогексилфенола. Начало кривой соответствует расходованию главным образом 4-метоксифенола. Расчетное время израсходования этого ингибитора равно 20 минутам. На опыте, действительно, к этому времени величина J/J_0 становится равной J/J_0 для одного ингибитора 2-циклогексилфенола и соответствует перегибу на кривой $J/J_0 - t$.

На рис. 3б приведены кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при ингибировании процесса окисления 4-метоксифенолом, 2,6-дициклогексилфенолом и их смесью. Вследствие того, что константы скорости взаимодействия этих фенолов с перекисными радикалами имеют близкие значения и наклоны кривых 1 и 2 мало отличаются друг от друга, кривая 3, характеризующая действие смесей ингибиторов, не позволяет сделать четких выводов. Участок быстрого изменения интенсивности хемилюминесценции имеет наклон несколько больший, чем на кривой 2 вследствие, по-видимому, того, что более активный ингибитор к этому времени еще присутствует в системе и расходуется наряду с менее эффективным ингибитором. Это указывает на то, что и в системе 4-метоксифенол—2,6-дициклогексилфенол каждый из ингибиторов расходуется в соответствии с величинами k_7 и их концентрацией.

Таким образом, торможение расходования более активного ингибитора смеси—4-метоксифенола осуществляется лишь в смеси с фенолами,

имеющими объемные трет-бутильные заместители в *o,o*-положениях. Фенолы, содержащие в *o*-положении заместители, не создающие значительных пространственных затруднений, как например, циклогексильная группа, не регенерируют более активный ингибитор смеси.

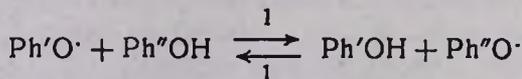
Результаты настоящего исследования позволяют сформулировать требования, предъявляемые к структуре фенолов для осуществления реакции (1), обуславливающей синергизм действия ингибирующих смесей. Один из фенолов должен быть пространственно незатрудненным для того, чтобы его феноксильные радикалы, образующиеся в реакции с перекисными радикалами, были достаточно активными в реакции (1). Второй фенол смеси должен быть пространственно затрудненным для того, чтобы скорость обратной реакции (-1) его феноксильных радикалов с первым фенолом была достаточно мала.

ՖԵՆՕՔՍԻԼ ԻԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԴԵՐԸ ՖԵՆՈԼԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՎ ԱՏԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՒՄ

Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ, Գ. Վ. ԿԱՐՊՈՒԽԻՆԱ ԵՎ Զ. Կ. ՄԱՅՋՈՒՍ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆենոլի իրանտրոդներով ածխաջրածինների օքսիդացումը արգելակվելիս նկատվող սիներգիզմի պատճառներից մեկը այն է, որ $\text{Ph}'\text{O}'$ ֆենօքսիլ ռադիկալը պարկասս ադսորբվում է $\text{Ph}''\text{OH}$ ֆենոլի մոլեկուլից պոկոմ ջրածնի աստմը, որը հանգեցնում է $\text{Ph}'\text{OH}$ -ի ռեգեներացիային՝



Ոստմնասիրված է ֆենոլների կառուցվածքի ազդեցությունը այդ ռեակցիայի ընթացման արագության վրա: Պարզված է, որ (1) ռեակցիան իրականացնելու համար ավելի ակտիվ ֆենոլը պետք է տարածականորեն չդժվարացած լինի, որպեսզի նրա ֆենօքսիլ ռադիկալները $\text{Ph}''\text{OH}$ -ի հետ տեղի ունեցող ռեակցիայում բավականաչափ ակտիվ լինեն: $\text{Ph}''\text{OH}$ -ը պետք է տարածականորեն դժվարացած լինի, որպեսզի հակադարձ ռեակցիայի (-1) արագությունը բավականաչափ փոքր լինի:

THE ROLE OF PHENOXY RADICAL ACTIVITIES IN THE INHIBITION OF HYDROCARBON OXIDATION REACTIONS

N. A. AZATIAN, G. V. KARPUKHINA and Z. K. MAYZUS

The influence of phenol structure on the rate of reaction



conditioning the synergism of phenol mixture action in oxidation processes has been studied.

It has been shown that for the accomplishment of the reduction of phenoxy radical of the more effective phenol at the expense of the hydrogen of the less effective one, the first must be sterically nonhindered and the second must have sufficiently screened OH group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус*, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965, стр. 293.
2. *Н. А. Азатян, Т. В. Золотова, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус*, Нефтехимия, 11, 568 (1971).
3. *В. Я. Шляпнтох, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов*. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.
4. *Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Л. И. Матиенко*, Нефтехимия, 6, 603 (1966).
5. *А. Л. Бучаченко*, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963.