

УДК 547.534.1:542.943:[547.234]:542.943.8

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ 1-*p*-МЕТОКСИ- ФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА. II

Н. А. АЗАТЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XI 1977

Изучено ингибирующее действие 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразина в реакции инициированного окисления этилбензола при 60°C. Путем отбора проб из реакции на различных стадиях ее развития и добавления их в реагирующую систему, не содержащую ингибитор, показано, что в процессе расхода ингибитора возникают новые продукты и свободные радикалы, оказывающие на реакцию более сильное тормозящее действие, чем исходный ингибитор.

С помощью радиоспектрометра ЭПР и спектрофотометра СФ-4 изучены кинетические закономерности образования и расходования этих продуктов в реакции ингибированного окисления.

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

В предыдущем сообщении* было показано, что 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразин является эффективным ингибитором окисления этилбензола. Незначительное увеличение его концентрации приводило к резкому возрастанию ингибирующего эффекта. Это необычное поведение ингибитора в неразветвленной цепной реакции более подробно изучено в настоящей работе.

Изучалась кинетика поглощения кислорода в реакции инициированного окисления этилбензола при 60° при различных добавках ингибитора. Было замечено, что при некоторых концентрациях ингибитора скорость поглощения кислорода в течение реакции уменьшается. Например, при $C=2,75 \cdot 10^{-5}$ М скорость поглощения кислорода до 4 мин. от начала реакции почти в 2 раза больше, чем позже (рис. 1а). Наблюдаемые закономерности могли быть связаны с возникновением в ходе реакции нового соединения, обладающего более сильными ингибирующими свойствами, чем исходный ингибитор.

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов, в которых процесс ингибированного окисления прерывался на различных стадиях, часть реакционной смеси отбиралась и изучалось ее ингибирующее действие на процесс окисления этилбензола. Опыты проводились в следующей последовательности. Раствор ингибитора в этилбензоле с исходной концентрацией $C=5 \cdot 10^{-5}$ М заливался в окисли-

* см. стр. 56.

тельную ячейку манометрической установки, добавлялся инициатор и при 60° проводилось окисление. Скорость иницирования равнялась $5 \cdot 10^{-8}$ М/сек. На рис. 1 (б) приведена кинетика поглощения кислорода в этом опыте. Далее проводился ряд опытов с таким же исходным раствором, но с прерыванием в различные моменты времени от начала реакции, реакционный раствор разбавлялся в 2,5 раза раствором ингибитора в этилбензоле. Следовательно, концентрация ингибитора в новом растворе была меньше или равна $2 \cdot 10^{-5}$ М. Новый раствор помещался в окислительную ячейку и на манометрической установке прослеживалась кинетика поглощения им кислорода. Эта кинетика сравнивалась с кинетикой поглощения кислорода раствором 1-р-метоксифенил-1-фенилпирокрилгидразина с исходной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М.

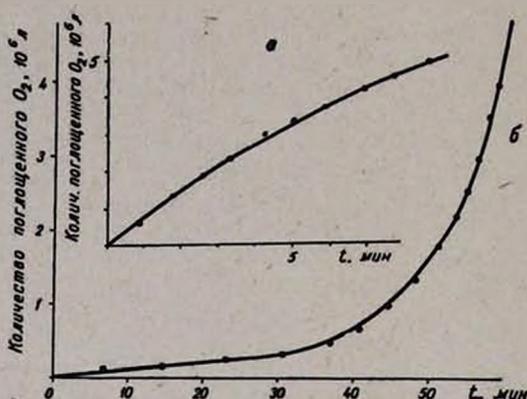


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при концентрации ингибитора: а — $2,75 \cdot 10^{-5}$ М, б — $5 \cdot 10^{-5}$ М.

На рис. 2 приведена кинетика поглощения кислорода в опыте с исходной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М (кр. 1) и в случае, когда опыт с $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М прерван на 12 мин., раствор разбавлен в 2,5 раза и определена кинетика поглощения кислорода (кр. 2). Если бы в ходе реакции не образовывался ингибитор эффективнее исходного, кр. 2 должна была лежать выше кр. 1. Однако кр. 2 лежит ниже кр. 1—за одно и то же время в случае (2) поглощается меньшее количество кислорода, чем в случае (1), т. е. процесс в (2) тормозится лучше.

Из рис. 2 видно также, что период индукции τ (время выхода на скорость ненингибированной реакции) при (2) равен 10 мин. Отложив на графике зависимость τ от времени прерывания опыта, получаем кривую (рис. 3а), проходящую через максимум, т. е. в какой-то момент времени от начала реакции реакционная смесь обладает наибольшими ингибирующими свойствами.

Если предположить, что, подобно аминам, первичный акт в ингибировании гидразинами состоит в отрыве атома Н от группы NH, то

в реакционной смеси должны находиться стабильные радикалы $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$.

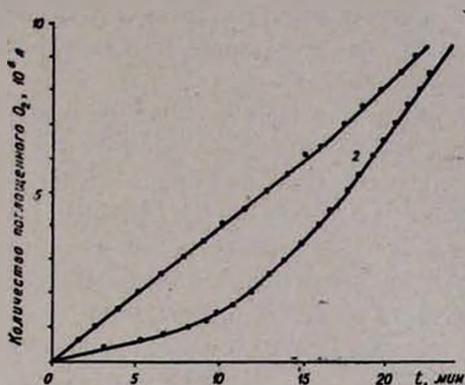


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при исходной концентрации ингибитора $2 \cdot 10^{-5}$ М (1) и при $[\text{InH}] < 2 \cdot 10^{-5}$ М в случае, когда реакция с $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М остановлена на 12 мин. и раствор разбавлен в 2,5 раза (2).

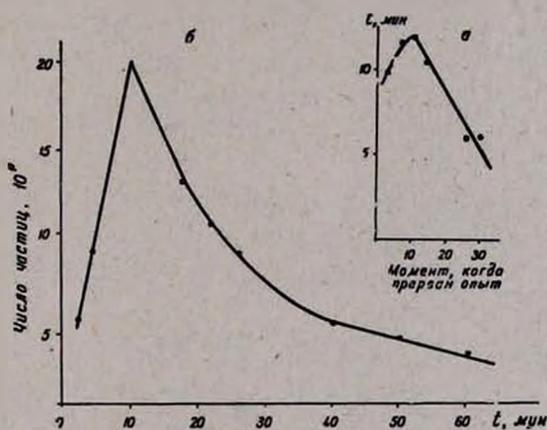


Рис. 3. а. Зависимость периодов индукции от момента прерывания опыта. б. Кинетика накопления и расходования радикалов в реакции с $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М.

Для установления возможности образования радикалов в реакции окисления этилбензола, ингибированной 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразином, из реакции в кварцевые ампулы отбирались пробы объемом 0,2 мл. Пробы замораживались в жидком азоте для остановки реакции, затем размораживались при комнатной температуре и регистрировался их ЭПР спектр. На рис. 4 приведен вид спектров радикалов, зарегистрированных в пробах, отобранных на 10, 20 и 30 мин. опыта. Для количественного их сравнения одновременно записывался спектр эталона.

Поскольку вид спектра со временем меняется, проследить за кинетикой в течение всей реакции по высоте центрального расщепления на спектрах ЭПР радикалов не удастся. Поэтому были посчитаны площади спектров и таким образом рассчитано абсолютное количество радикалов. На рис. 3 б показана кинетика накопления и расходования радикалов по этим данным.

Количество радикалов во времени проходит через максимум, причем время появления максимумов как по τ (рис. 3 а), так и по радикалам (рис. 3 б) совпадает. Это позволяет сделать вывод о том, что более эффективным ингибитором, образующимся по ходу процесса ингибирования, являются зарегистрированные нами радикалы.

Как показали наши дальнейшие исследования, радикалы являются не единственным продуктом, образующимся в реакционной системе. За ходом реакции мы проследили и спектрофотометрическим методом.

Из все той же реакции с исходной $C=5 \cdot 10^{-5}$ М и с $W_l=5 \cdot 10^{-8}$ М/сек были отобраны пробы и в области длин волн 310—580 мкм на СФ-4А сняты спектры. Исходный раствор (желтый) дает максимальное поглощение при длине волны $\lambda=330$ мкм, а в области $\lambda \geq 520$ мкм он практически не поглощает. По ходу реакции реакционная смесь меняет цвет на сине-фиолетовый, одновременно возникает еще одно поглощение с максимумом при 540 мкм, а основной спектр постепенно смещается в сторону $\lambda=320$ мкм. Зависимость оптической плотности соединения

Рис. 4. Вид ЭПР спектров на 10 (а), 20 (б) и 30 (в) минутах эксперимента при $[InH]_{исх}=5 \cdot 10^{-5}$ М.

с $\lambda_{max}=540$ мкм от времени отбора проб приведена на рис. 5. Как видим, количество этого продукта довольно резко растет до 20 мин., далее так же резко падает, а после 30 мин. происходит постепенное незначительное уменьшение его количества. Не исключено, что этот продукт также является ингибитором окисления, поскольку реакция с исходной $C=5 \cdot 10^{-5}$ М, откуда брались пробы, выходит из периода индукции после 30 мин. (рис. 1 б).

На рис. 6 по величинам оптической плотности при $\lambda=330$ мкм построена кинетика расходования 1-р-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразина. Обращают на себя внимание точки после 30-минутного протекания реакции; судя по рисунку, можно подумать о некоем «накоплении» исходного ингибитора после 30 мин. Учитывая также смещение максимума спектров проб в сторону 320 мкм, можно сделать вывод о том, что в реакции с самого начала накапливается еще один продукт, максимум поглощения которого близок к λ_{max} исходного

ингибитора. Наложение их спектров приводит к завышению значений оптической плотности исходного ингибитора. Когда вещества с $\lambda_{max} = 320$ мкм накапливается достаточное количество, на рис. 6 наблюдается «накопление» исходного ингибитора.

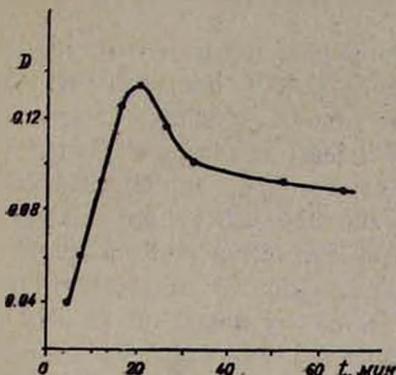


Рис. 5. Изменение оптической плотности соединения с $\lambda_{max} = 540$ мкм в течение реакции с $[InH]_{исх} = 5 \cdot 10^{-5}$ М.

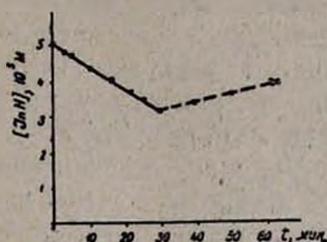


Рис. 6. Кинетика расходования 1-р-метоксифенил-1-фенилпикрил-гидразина при $[InH]_{исх} = 5 \cdot 10^{-5}$ М.

Очевидно, что вещество с $\lambda_{max} = 320$ мкм не является ингибитором, поскольку количество его по ходу реакции растет и после 30 мин., а реакция выходит из периода индукции.

**ԷՔԻԼԻԲԵՋՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ
1-պ-ՄԵՔՕՔՍԻՖԵՆԻԼ-1-ՖԵՆԻԼՊԻԿՐԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆԻ
ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ԱԶԳԻՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ. II**

Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 60°-ում էթիլբենզոլի հարուցված օքսիդացման ռեակցիայում 1-պ-մեթօքսիֆենիլ-1-ֆենիլպիկրիլհիդրազինի արգելակող ազդեցությունը: Ռեակցիայի զարգացման տարբեր փուլերում ռեակցիոն խառնուրդից նմուշների վերցնելով և վերջիններս ավելացնելով հակաօքսիդիչ շարժանակող ռեակցիոն սիստեմին, ցույց է տրված, որ պրոցեսի ընթացքում արգելակիչի ծախսի հետ մեկտեղ առաջանում են նոր վերջանյութեր և ազատ ռադիկալներ, որոնք ռեակցիայի վրա ավելի ուժեղ արգելակող ազդեցություն են գործում, քան ելանյութ-հակաօքսիդիչը:

ՃՔՐ—ռադիոսպեկտրոմետրի և ՇՓ-4 սպեկտրոֆոտոմետրի միջոցով ուսումնասիրված է արգելակված օքսիդացման ռեակցիայում նշված միջանկյալ նյութերի առաջացման և ծախսի կինետիկական օրինաչափությունները:

INVESTIGATION OF THE INHIBITING ACTION OF
1-*p*-METHOXYPHENYL-1-PHENYLPICRYLHYDRAZINE
IN THE OXIDATION REACTION OF ETHYLBENZENE. II.

N. A. AZATIAN and A. H. MANTASHIAN

The inhibiting action of 1-*p*-methoxyphenyl-1-phenylpicrylhydrazine in the oxidation reaction of ethylbenzene at 60°C has been investigated. By taking samples from the reaction mixture at various stages of the process and adding these to the new reaction mixture containing no inhibitor at all it was shown that together with the inhibitor consumption during the process new end-products and free radicals are formed which exhibit a stronger inhibiting action than the initial inhibitor itself.

The kinetics of formation and consumption of the intermediate products during the reaction has been studied by means of an ESR radio-spectrometer and a spectrophotometer.