

4. D. Bryce-Smith, J. Lodge. J. Chem. Soc., 1962, 2675.
5. Пат. США, № 3480532, 1969; С. А. 72, 31319 (1970).
6. H. Angus, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 4791.
7. Пат. США № 3431130, 1969.
8. Пат. США № 3398073, 1968.
9. L. Andrews, R. Keffer, J. Am. Chem. Soc., 75, 3776 (1969).
10. W. Hardhman, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 89, 3200 (1967).
11. Введение в фотохимию орг. соединений, под ред. Беккера, Изд. «Химия», 1976.
12. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, О. А. Алмабвков, Новые термостойкие гетероциклические полимеры, Изд. «Наука», Каз. ССР, Алма-Ата, 1979.
13. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабвков, П. Е. Масерле, Т. Н. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Шпильман, Вестник АН Каз. ССР, 1976, 12.
14. К. Ингольд, Механизм реакции и строение орг. соединений, ИЛ, 1959, стр. 571.
15. D. Bryce-Smith, Chem. Comm., 9, 561 (1970).
16. C. Hatchard, G. Parker, Proc. Roy. Soc., A235, 518 (1956).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 426—429 (1983 г.)

УДК 541.127

ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛФЕНОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

Р. Л. ВАРДАНЯН, А. Г. ВАНЕСЯН, А. В. ТИГРАНЯН, Э. С. АГАВЕЛЯН
О. С. ЩЕТИНСКАЯ и Г. Г. ХУДОЯН
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 29 III 1982

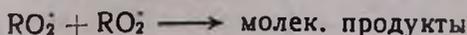
Изучена ингибирующая способность некоторых аллилфенолов в реакциях окисления кумола и холестерилпеларгоната. Методами поглощения кислорода и хемилюминесценция установлено, что аллилфенолы по активности не уступают нонолу.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Незамещенные и замещенные фенолы успешно применяются как регуляторы радикально-цепных процессов [1]. Если определению активности алкилзамещенных фенолов в реакциях окисления посвящено достаточно много работ [2, 3], то аллилфенолы практически не исследовались в этих процессах. Поэтому представляет определенный практический и научный интерес изучение их ингибирующих свойств. Настоящая работа посвящена определению активности аллилфенолов в жидкофазных реакциях окисления.

В качестве окисляющегося углеводорода выбраны кумол и холестерилпеларгонат, т. е. углеводороды, для которых изучена ингибирующая способность алкилфенолов и ароматических аминов [4—6]. Окисление кумола и холестерилпеларгоната (ХПсл) проводили в присутствии инициатора при 348 К. В качестве инициатора использовали азодиниобутиронитрил. Растворителем служил хлорбензол. Методами исследования были: поглощение кислорода, измеренное на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [7], и хемилюминесценция, определяемая на установке СНК-7 [8].

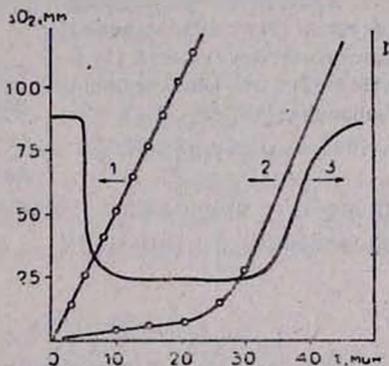
Активность изученных аллилфенолов оценивалась по отношениям констант скоростей реакции $k_7/\sqrt{k_8}$ и по стехиометрическим коэффициентам ингибирования f , где k_7 и k_8 соответственно—константы скорости реакции обрыва цепей на ингибиторе (InH) и пероксильными радикалами



f —число радикалов, обрываемых одной молекулой ингибитора.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода (кр. 2) и хемилюминесценции окисляющегося кумола в присутствии *o*-пропиленфенола. Как видим, *o*-пропиленфенол тормозит процесс окисления кумола. Причем, по мере его расходования кинетические кривые стремятся к полученным в отсутствие ингибирования (кр. 1). Аналогичные кривые были получены для всех изученных фенолов при их различных концентрациях.

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (1, 2) и хемилюминесценции окисляющегося кумола в присутствии *o*-пропиленфенола. 1— $[\text{PhOH}] = 0$, 2— $[\text{PhOH}] = 5,4 \cdot 10^{-4}$, 3— $[\text{PhOH}] = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. $W_i = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К, растворитель—хлорбензол.



Отношение $k_7/\sqrt{k_8}$ определялось хемилюминесцентным методом по формуле (см. [8], стр. 131):

$$\left[d(I/I_0)/dt \right]_{\text{макс}} = 0,22 \frac{k_7}{\sqrt{k_8}} \sqrt{W_i} \quad (1)$$

где I_0 —интенсивность хемилюминесценции в отсутствие ингибитора, I —интенсивность хемилюминесценции в точке перегиба на кинетических кривых в момент расходования ингибитора, W_i —скорость иницирования, равная $10^{15} \exp(-15300/T)$ [И] ([3], стр. 51), где [И]—концентрация инициатора. Усредненные значения $k_7/\sqrt{k_8}$ для исследованных фенолов в окисляющемся кумоле и ХПел приведены в таблице.

Стехиометрические коэффициенты ингибирования (f) определялись по периодам индукции (τ) поглощения кислорода и хемилюминесценции в реакциях ингибированного окисления кумола и ХПЕЛ. Расчеты проводили по формуле:

$$\tau = f \cdot [\text{InH}]_0 / W_i \quad (2)$$

где $[\text{InH}]_0$ —исходная концентрация ингибитора. Для каждого фенола была построена зависимость τ от $[\text{InH}]_0$, из тангенса угла наклона кото-

рого определяли параметр f . Для иллюстрации на рис. 2 представлены эти зависимости для *o*-пропиленфенола. Видно, что выполняется хорошая линейная зависимость между τ и $[\text{InH}]_0$. Полученные значения f приведены в таблице.

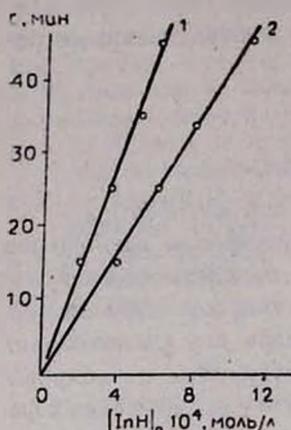


Рис. 2. Зависимость периода индукции хемилуминесценции окисляющегося кумола (1) и ХПел (2) от концентрации *o*-пропиленфенола. $W_1 = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К.

способны продолжать окисление. Превращение радикалов можно представить по реакциям:

Значения $k_7/\sqrt{k_8}$ и f аллилфенолов были сопоставлены с этими же параметрами α -нафтола и ионола, которые нашли широкое применение как антиоксиданты для полимерных материалов и углеводов. Из таблицы видно, что ингибирующая способность всех изученных аллилфенолов хуже по сравнению с α -нафтолом, а по сравнению с ионолом лучшими оказались фенолы под номерами 2, 4, 6 и 8. Эти фенолы можно использовать для стабилизации углеводов.

Как видно из таблицы, значения f у некоторых фенолов меньше двух. Это может быть объяснено превращением феноксильных радикалов в активные алкильные радикалы, которые, в отличие от первых,

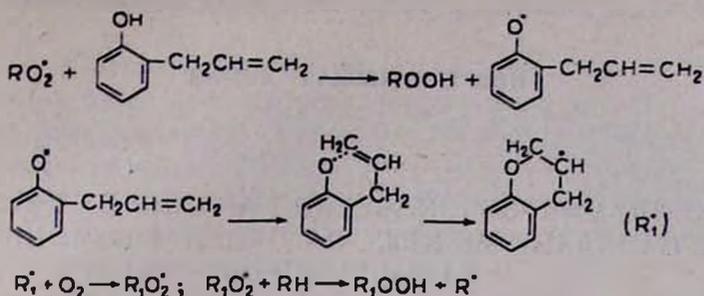
Таблица

Значения f и $k_7/\sqrt{k_8}$ для аллилфенолов в окисляющемся кумоле и холестерилпеларгонате. $T = 348$ К, растворитель — хлорбензол

№ п/п	Название ингибитора	Кумол			ХПел	
		f^*	f^{**}	$k_7/\sqrt{k_8}$ (л·моль·с) ^{1/2}	f^{**}	$k_7/\sqrt{k_8}$ (л·моль·с) ^{1/2}
1	2-Аллилфенол	1,5	1,8	31,35	1,6	5,50
2	2-Аллил-4-метилфенол	2,5	3,3	56,66	2,4	17,23
3	2-Аллил-5-метилфенол	—	2,8	24,36	—	—
4	2-Аллил-4-этилфенол	2,2	2,5	49,32	2,0	23,40
5	2-Аллил-6-метоксифенол	1,2	1,6	10,68	1,5	4,28
6	2,6-Диаллилфенол	—	2,4	41,19	1,9	22,49
7	4-(1,1-Диметилпент-2-ил-4-енил)-фенол	2,2	1,7	19,77	—	—
8	2-Метил-4-(1,1-диметилпент-2-ил-4-енил)фенол	2,0	1,8	49,27	2,1	25,18
9	<i>o</i> -Пропиленфенол	1,3	—	—	1,6	—
10	α -Нафтол	2,0	2,0	79,62	2,0	45,66
11	Ионол	1,7	1,8	35,34	2,0	5,25

* f определяется методом поглощения кислорода,

** f определяется хемилуминесцентным методом.



где RH и RO_2^\bullet — окисляемое вещество и его пероксильный радикал. Предложенный механизм, можно уточнить только после идентификации продуктов окисления аллилфенолов.

ԱԼԻԼՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿԻՉ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԿՈՒՄՈԼԻ ԵՎ ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՍՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՆԵՍԻԱՆ, Ա. Վ. ՏԻԳՐԱՆԻԱՆ, Է. Ս. ԱԳԱՎԵԼԻԱՆ
Օ. Ս. ՇԵՏԻՆՍԿԱՅԱ ԵՎ Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլֆենոլների արգելակիչ հատկությունները կումոլի և խոլեստերիլպելարգոնատի օքսիդացման ժամանակ: Քեմիլյումինեսցենսային և թթվածնի կլանման եղանակներով որոշված են արգելակման ստեխիոմետրիկ գործակիցները (f) և $\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}$, $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերությունները: Ցույց է տրված, որ ալիլֆենոլները որպես արգելակիչ իրենց ակտիվությամբ չեն զիջում իոնոլին:

INHIBITING PROPERTIES OF ALLYL PHENOLS IN THE OXIDATION OF CUMENE AND CHOLESTERYL PELARGONATE

R. L. VARDANIAN, A. G. VANESSIAN, A. V. TIGRANIAN,
E. S. AGAVELIAN, O. S. SHETINSKAYA and G. G. KHUDOYAN

The inhibiting properties of allyl phenols have been investigated by means of chemiluminescence and oxygen absorption methods during the oxidation of cholesteryl pelargonate and cumene. The stoichiometric inhibition coefficient (f) and the ratios of the rate constants of the reactions $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH}$ and $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, Изд. «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 64.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 238.
3. Е. Т. Денисов, Константы скорости жидкофазных гомолитических реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 110.
4. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонова, Г. П. Гладышев, Н. М. Эмануэль, Кия. и кат., 18, 1395 (1977).
5. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникох, ДАН СССР, 124, 883 (1959).
6. E. C. Horswill, J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 44, 985 (1966).
7. Т. М. Айвазян, Р. Л. Варданян, Кия. и кат., 19, 1424 (1978).
8. В. Я. Шляпникох, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 40.