

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138.2+66.062.273+667.629.38+547.56

ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА, ИНГИБИРОВАННОЕ СМЕСЯМИ
 ФЕНОЛОВ

Э. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. АЗАТЯН и З. К. МАЙЗУС

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XII 1975

Измерены константы скорости взаимодействия кумилперекисных радикалов с ионолом (2,6-ди-*о*-тил-4-метилфенолом) и 4-метоксифенолом.

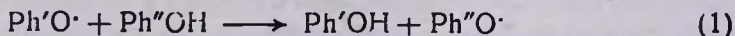
Установлено, что усиление эффективности действия смесей ингибиторов по сравнению с суммой эффективностей каждого из них в отдельности объясняется регенерацией более эффективного ингибитора при взаимодействии образующегося из него радикала $\text{Ph}'\text{O}\cdot$ с менее эффективным фенолом $\text{Ph}''\text{OH}$.

Показана применимость этих представлений для различных окисляющихся веществ.

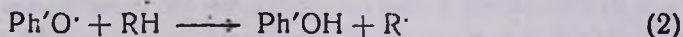
Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Для торможения процессов окисления органических соединений широко используются фенолы и ароматические амины. Было показано, что смеси этих ингибиторов в ряде случаев проявляют значительно более сильное ингибирующее действие, чем можно было ожидать, исходя из эффективности каждого из них в отдельности (синергизм).

В работе [1] было установлено, что синергизм, наблюдающийся в таких системах при ингибировании окисления этилбензола смесями аминов и фенолов или двух фенолов, объясняется восстановлением более эффективного ингибитора вследствие реагирования образующегося из него радикала со вторым ингибитором.



В механизме действия ингибиторов значительную роль играет реакция продолжения цепи радикалом ингибитора



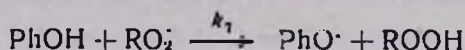
приводящая к увеличению концентрации радикалов $\text{RO}_2\cdot$ в системе. Осуществление реакции (1) приводит к уменьшению скорости реакции (2) и соответствующему увеличению величины синергического эффекта.

Механизм синергизма при действии смесей двух фенолов был установлен на примере окисления только одного углеводорода—этилбензола.

Поскольку скорость реакции (2) зависит от эффективности не только феноксильного радикала, но и углеводорода, в настоящей работе в качестве объекта окисления был выбран изопропилбензол (кумол), в котором прочность связи С—Н значительно меньше, чем в этилбензоле.

Проводилось низкотемпературное (60°C) инициированное динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты окисление кумола в присутствии ионола, 4-метоксифенола и их смесей. При такой температуре окисление протекает по цепному неразветвленному механизму, т. к. образующаяся гидроперекись кумола устойчива и практически не распадается [2].

Для характеристики ингибирующего действия изучаемых фенолов были определены константы скорости их взаимодействия с кумильным перекисным радикалом $RO_2^{\cdot}$.



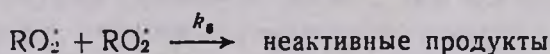
Константы k_1 определялись двумя независимыми методами.

Первый метод заключается в определении зависимости начальной скорости ингибированного окисления (W_{0_i}) от концентрации ингибитора. Известно [3], что

$$W_{0_i} = \frac{k_2 [RH] \cdot W_i}{f \cdot k_1 [InH]}$$

где k_2 — константа скорости продолжения цепи, W_i — скорость инициирования свободных радикалов, $[RH]$ и $[InH]$ — концентрации окисляющегося вещества и ингибитора, соответственно, f — число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора. Задавая определенную величину W_i , по зависимости W_{0_i} от $[InH]^{-1}$ определяли величину k_1 . Скорость окисления W_{0_i} определяли на манометрической установке на основании кинетики поглощения кислорода.

Второй метод определения k_1 — хемилюминесцентный, основан на том, что интенсивность свечения, обусловленная экзотермичностью реакции квадратичного обрыва цепей



уменьшается при введении ингибитора в окисляемый углеводород вследствие уменьшения концентрации перекисных радикалов [4].

По мере расходования ингибитора происходит увеличение концентрации перекисных радикалов и усиление интенсивности свечения. Кинетическая кривая нарастания свечения хемилюминесценции имеет S-образную форму с максимальным угловым коэффициентом наклона

$$\left| \frac{d(I/I_0)}{dt} \right|_{\max} = (0,22 \pm 0,02) \beta \cdot W_i$$

$$\text{где } \beta = \frac{k_1 \sqrt{W_i}}{V t_c}$$

Зная величину k_6 ($k_6 = 5,3 \cdot 10^4$ л/моль·сек [5]), легко определить величину k_7 .

Величины констант k_7 , определенные обоими методами, находятся в хорошем согласии.

В таблице для сравнения приведены величины k_7 , определенные нами ХЛ-методом в кумоле и соответствующие тем же фенолам и 2,6-дигрет; бутилфенолу k_7 , определенные тем же методом авторами работ [6—8] в этилбензоле.

Таблица

Константы скорости k_7 взаимодействия фенолов
с радикалами $RO_2^{\cdot}$ при 60°C

Ф е н о л	Величина k_7 , л/моль·сек	
	в этилбен- золе	в кумоле
4-Метоксифенил	$2,8 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^4$
Ионол	$2,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
2,6-Ди-трет. бутилфенол	$0,95 \cdot 10^4$	$0,37 \cdot 10^4$ [7]

Сравнение величин k_7 для одного и того же фенола в двух различных углеводородах показывает, что k_7 в кумоле примерно в 3 раза меньше, чем в этилбензоле. Таким образом, замена вторичного перекисного радикала $RO_2^{\cdot}$ этилбензола на третичный кумол приводит к уменьшению константы скорости реакции [7].

Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [7, 9, 10] о меньшей реакционной способности третичного перекисного радикала по сравнению со вторичным.

Для исследования механизма ингибирующего действия смесей ионола с 4-метоксифенолом нами изучена кинетика расходования 4-метоксифенола в реакции инициированного окисления кумола. Концентрация 4-метоксифенола определялась измерением оптической плотности окрашенного соединения, в которое переходит 4-метоксифенол при реакции с 2,6-ди-хлорхинонхлоримидом в боратном буфере [11].

Как видно из прямой 1 рис. 1, 4-метоксифенол расходуетсся с постоянной скоростью, равной $W_i/2$. Следовательно, в кумоле, как и в этилбензоле, 4-метоксифенол обрывает две цепи окисления ($f=2$).

Из таблицы видно, что эффективность (k_7) 4-метоксифенола в 6 раз больше, чем у ионола. Поскольку скорость расходования ингибитора определяется его концентрацией и величиной k_7 , при равных концентрациях обоих ингибиторов в смеси скорость расходования 4-метоксифенола должна быть в 6 раз больше скорости расходования ионола. На самом деле, как видно из кривой 2 рис. 1, скорость расходования 4-метоксифенола в смеси с ионолом становится очень малой. В системе расходуетсся главным образом менее эффективный ингибитор— ионол. Спустя

некоторое время после начала реакции, когда ионол, по-видимому, полностью исчезает, эффективный ингибитор 4-метоксифенол начинает расходоваться со скоростью, равной $W_1/2$ (как и при ингибировании одним 4-метоксифенолом).

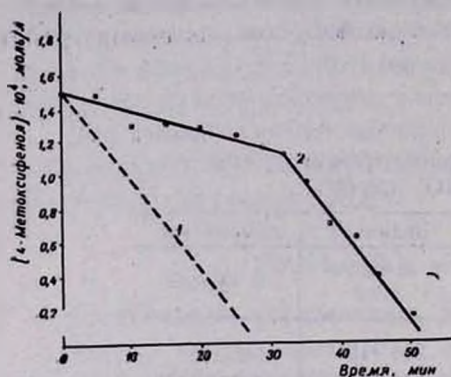


Рис. 1. Расходование 4-метоксифенола в отдельности (1) и в смеси с ионолом в соотношении 1:1 (2) в реакции инициированного окисления кумола. Скорость инициирования $2 \cdot 10^{-7}$ моль/сек, $T=60^\circ\text{C}$.

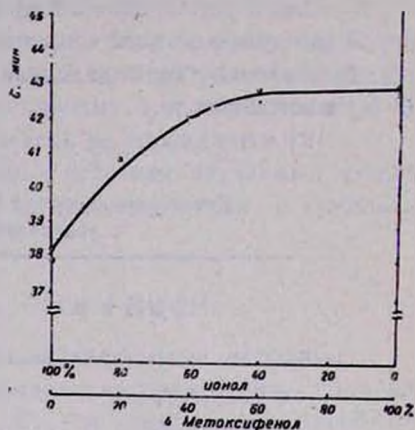


Рис. 2. Зависимость периода торможения (τ) окисления кумола от состава смеси 4-метоксифенола с ионолом при постоянной суммарной концентрации ингибиторов. Суммарная концентрация $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Скорость инициирования $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, $T=60^\circ\text{C}$.

Торможение расходования эффективного ингибитора в присутствии менее эффективного объясняется протеканием реакции (1). Восстановление эффективного ингибитора по реакции (1) приводит к увеличению времени его пребывания в окисляющейся системе (рис. 1).

Чтобы установить, как это сказывается на величине периода торможения (τ), мы измерили кинетику поглощения кислорода при ингибировании окисления кумола ионолом, 4-метоксифенолом и их смесями различного состава при одной и той же суммарной концентрации ингибиторов (рис. 2). Как видно из рисунка, даже при довольно малых концентрациях (меньше 50%) эффективного 4-метоксифенола в смеси период торможения мало отличается от значения τ , получающегося при действии лишь одного эффективного ингибитора, т. е. τ при ингибировании смесью получается больше, чем можно было ожидать при аддитивном действии ингибиторов. Это явление объясняется восстановлением эффективного ингибитора, приводящим к его длительному существованию в окисляющейся системе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что особенности действия смесей двух фенолов при низкотемпературном инициированном окислении кумола хорошо объясняются механизмом, предложенным ранее при исследовании окисления этилбензола, и позволяют сделать вывод

о применимости этих представлений для различных окисляющихся веществ.

ԿՈՒՄՈՒԼ ԶԵՆՈՒՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՎ ԱՐԳԵԼԱԿՎԱՄ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ

Է. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ և Զ. Կ. ՄԱՅՋՈՒՄ

Չափված են կումիլպերօքսիդային ռադիկալների հետ 4-մեթօքսիֆենոլի և իոնոլի ռեակցիաների արագությունների հաստատունները, որոնք համապատասխանաբար հավասար են $6,5 \cdot 10^4$ և $1,1 \cdot 10^4$ լ/մոլ. վրկ:

Հաստատված է, որ կումոլի հարուցված օքսիդացման ժամանակ ֆենոլների խառնուրդի արգելակող ազդեցության էֆեկտիվության բարձրացումն ալկիլի ակտիվ ֆենոլի՝ պակաս ակտիվով վերականգնվելու արդյունք է:

Ցույց է տրված այդ պատկերացումների կիրառելիությունը տարբեր օքսիդացող սուբստրատների համար:

OXIDATION OF CUMULENE INHIBITED BY PHENOL MIXTURES

E. A. ARAKELIAN, N. A. AZATIAN and Z. C. MAIZUS

The rate constants of cumulene peroxide radical interaction with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and 4-methoxyphenol were measured.

It was established that the increase in the effectivity of the inhibiting action of mixtures as compared to the total action of each one separately is explained by the regeneration of the more effective inhibitor during the interaction of its phenoxy radical Ph'O· with the less active one. It was shown that these observations may be applied to various oxidizing substrates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Я. Мескина, Н. А. Азатян, Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Сб. «Теория и практика жидкофазного окисления», М., Изд. «Наука», 1974, стр. 232.
2. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960.
3. D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester, J. Chem. Soc., 1956, 4926.
4. В. Я. Шляпнотх, О. Н. Карпунин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, М., Изд. «Наука», 1966.
5. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпнотх, Чжоу Пэй-хуан, ЖФХ, 38, 351 (1964).
6. Н. А. Азатян, Т. В. Золотова, Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Нефтехимия, 11, 568 (1971).
7. М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Нефтехимия, 5, 731 (1972).
8. Г. В. Карпухина, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1968.
9. О. Н. Карпунин, В. Я. Шляпнотх, И. В. Золотова, ИАН СССР, отд. хим. н., 1963, 1722.
10. J. A. Howard, K. U. Indold, Canad. J. Chem., 46, 266 (1968).
11. J. H. Mahon, R. A. Chapman, Analyt. Chem., 23, 1120 (1951).