Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. К. ТОЛОПКО

КИНЕТИКА САМООКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК ФЕНОЛА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 IV 1955)

Вопросам действия различных гомогенных добавок, инициирующих и тормозящих процессы с вырожденным разветвлением цепи, в последнее время уделяется усиленное внимание ([1], [2]). В связи с этим мы решили провести опыты по окислению кумола до гидроперекиси в жидкой фазе как в отсутствие фенола, ингибирующего этот процесс, так и с добавками фенола.

Кумол очищался путем многократного встряхивания с небольшими количествами концентрированной серной кислоты и последующей нейтрализацией, промывкой водой, сушкой безводным сернокислым магнием, а дальше подвергался фракционной разгонке. Применяемый для опытов кумол имел физические константы, отвечающие литературным данным, и не давал изменения окраски разведенного раствора марганцевокислого калия при встряхивании на протяжении 1 часа.

Условия проведения опытов: температура 105° ± 0,1° (масляный термостат); скорость барботирования кислорода через кумол 12—15 мл/мин; количество кумола в каждом из опытов 30 г. Все опыты проводились в одной и той же колбочке из иенского стекла с пришлифованным обратным холодильником. Количество образовавшейся гидроперекиси определялось иодометрическим методом. Воспроизводимость кинетических кривых при повторных опытах оказалась удовлетворительной.

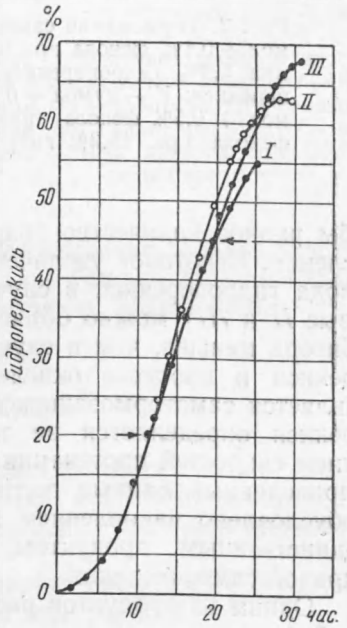


Рис. 1. Самоокисление растворов гидроперекиси кумола в кумоле. *I* — кумол; *II* — кумол + 20% гидроперекиси кумола; *III* — кумол + 45% гидроперекиси кумола

Быстрый подъем кривой самоокисления после индукционного периода объясняется, согласно теории вырожденного разветвления цепей Семенова, частичным свободно-радикальным распадом образовавшейся гидроперекиси и тем самым увеличением количества свободных радикалов в единице объема. Мы решили проверить, действительно ли гидроперекись является единственным продуктом, обусловливающим автокаталитический характер кривой окисления кумола. Самоокислению подвергался как чистый кумол, так и растворы гидроперекиси кумола в кумоле. Результаты опытов изображены на рис. 1.

Кинетическая кривая образования гидроперекиси кумола в конденси-

рованной фазе имеет S-образную форму, типичную для кинетических кривых окисления органических веществ, идущих по цепному механизму, включающему вырожденное разветвление цепи. В случае применения чистого кумола превращение углеводорода в гидроперекись достигает около 50 мол. %. После достижения этого максимума следует в дальнейшем распад гидроперекиси. В случае растворов чистой гидроперекиси в кумоле реакция сразу начинает идти с такой же скоростью, как если

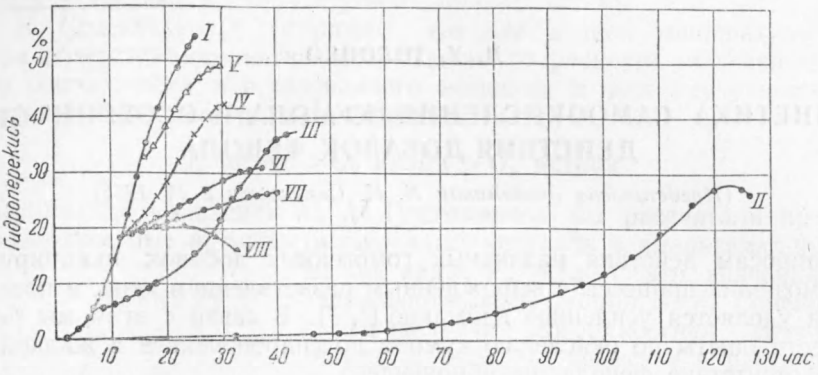


Рис. 2. Торможение самоокисления кумола фенолом. *I* — кумол; *II* — кумол + 0,1% фенола при 0% гидроперекиси; *III* — кумол + 0,1% фенола при 5,6% гидроперекиси; *IV* — кумол + 0,1% фенола при 18,9% гидроперекиси; *V* — кумол + 0,1% фенола при 32,7% гидроперекиси; *VI* — кумол + 0,5% фенола при 19% гидроперекиси; *VII* — кумол + 1,0% фенола при 18,2% гидроперекиси; *VIII* — кумол + 12,36% фенола при 20,0% гидроперекиси

бы равное количество гидроперекиси было образовано в процессе окисления. Некоторое увеличение скорости самоокисления и суммарного выхода гидроперекиси в случае окисления растворов гидроперекиси (кривые *II* и *III*) можно объяснить тем, что в этом случае количество ингибитора меньше, чем в случае достижения равной концентрации гидроперекиси в процессе окисления, учитывая, что процесс самоокисления является самотормозящимся процессом. Конечная концентрация гидроперекиси определяется не термодинамическим равновесием, а соотношением скоростей протекания отдельных последовательных реакций. Вышеприведенные данные подтверждают, что автоускорение самоокисления обусловлено накоплением в системе гидроперекиси и что она является единственным продуктом, вызывающим автокаталитический характер кривой самоокисления.

Одним из продуктов распада гидроперекиси кумола в конденсированной фазе является фенол — сильный ингибитор процесса самоокисления. Мы изучили влияние добавок фенола на процесс самоокисления кумола, причем антиокислитель вводили не только в исходную смесь, но также и по ходу реакции, как это широко применяется в работах Н. М. Эмануэля и сотр. и др. ([3-5]). Результаты опытов представлены на рис. 2.

Из данных рис. 2 видно, что влияние фенола особенно велико, если его добавить в исходную смесь. По мере хода процесса самоокисления влияние добавок одинакового количества фенола становится все более слабым, но тем не менее заметным.

Различное поведение антиокислителя в зависимости от количества образовавшейся гидроперекиси можно бы объяснить его расходованием, предположив, что скорость расходования антиокислителя прямо пропорциональна концентрации гидроперекиси. На факт расходования фенола по мере хода процесса самоокисления кумола указывает изменение окраски, которая в случае добавки фенола появляется при низшем про-

центе превращения углеводорода в гидроперекись, чем при окислении чистого углеводорода.

С другой стороны, тормозящее действие замедлителя больше при слабом инициировании (свободно-радикальный распад образовавшейся гидроперекиси), чем при сильном, когда уже образовалось значительное количество гидроперекиси.

Угол наклона прямолинейных участков кривых *III*, *IV* и *V* один и тот же, однако у кривой *II* он другой.

По мере увеличения добавок фенола (кривые *VI* и *VII*) скорость дальнейшего образования гидроперекиси все уменьшается и полностью прекращается при равных молярных концентрациях фенола и гидроперекиси (кривая *VIII*).

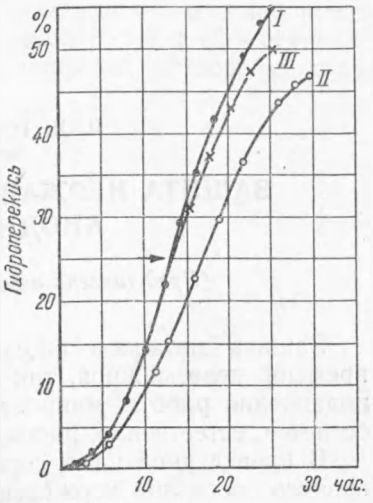


Рис. 3. Влияние добавок анизола на самоокисление кумола. *I* — кумол; *II* — кумол + 10% анизола при 0% гидроперекиси; *III* — кумол + 10% анизола при 25,0% гидроперекиси

Несомненно интересным является химизм ингибирующего действия фенола, имеющего 4 активных водородных атома, которые могли бы принимать участие в обрыве цепи. Для решения вопроса о том, какой водородный атом участвует в обрыве цепи, были поставлены опыты по окислению кумола с добавками анизола. Анизол, даже при концентрации 10%, не оказывает заметного тормозящего действия на процесс самоокисления кумола (см. рис. 3). Это значит, что при замене водорода гидроксильной группы фенола метильной группой теряется ингибирующее действие или что в обрыве цепи при самоокислении кумола участие принимает только водород гидроксильной группы фенола. Химизм первой стадии ингибирования фенолом можно представить уравнением:

$$R^{\cdot} + C_6H_5OH \rightarrow RH + C_6H_5O^{\cdot}$$

или

$$RO_2^{\cdot} + C_6H_5OH \rightarrow ROOH + C_6H_5O.$$

Надо полагать, что феноксирадикал настолько мало активен, что не может оторвать атома H от окисляемого кумола, и в условиях окисления превращается в хиноидные соединения, являющиеся причиной появления окраски окисляемой смеси.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить проф. Н. М. Эмануэля за ценные указания и советы при выполнении этой работы.

Львовский
политехнический институт

Поступило
1 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, № 3 (1954). [2] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954. [3] Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 14, 863 (1940). [4] З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, 241 (1952). [5] А. В. Фрост, А. И. Динцес, ДАН, 3, 510 (1934).