

Кинетика термического разложения 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида в водном растворе 1,4-диоксана

© Якупова^{1*+} Люция Рифгатовна, Сафарова² Дилара Илгизовна,
Мурзагулова² Эндже Ильдусовна и Сафиуллин^{1*} Рустам Лутфуллович

¹ Лаборатория химической кинетики. Уфимский Институт химии РАН. Пр-т Октября, 71. г. Уфа. 450054. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 235-54-96.

E-mail: jkupova@anrb.ru. stargar@inbox.ru

² Кафедра технической химии и материаловедения. Инженерный факультет. Башкирский государственный университет. ул. Мингажева, 100. г. Уфа. 450078. Республика Башкортостан. Россия. Тел.: (347) 228-62-55. E-mail: murzagulova-endzhe@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид, инициирование, радикально-цепное окисление, 1,4-диоксан, константа скорости инициирования.

Аннотация

С целью разработки метода количественного исследования водорастворимых ингибиторов окисления изучено термическое разложение водорастворимого инициатора 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида в водном растворе 1,4-диоксана. 2,2'-Азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид хорошо растворим в воде, где разлагается мономолекулярно с образованием свободных углерод-центрированных радикалов, быстро вступающих в реакцию с кислородом с образованием пероксильных радикалов, иницирующих радикально-цепной процесс. В роли субстрата окисления применен 1,4-диоксан, растворителем послужила вода. В такой системе термическая стабильность 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида ранее не изучалась. Зарегистрированы спектры оптического поглощения 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлоридом в водном и в водно-диоксановом растворе. Показано, что максимум поглощения наблюдается на длине волны 366 нм, при этом значение коэффициента экстинкции как в водном, так и в водно-диоксановом растворе составляет 24.4 ± 3.0 моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$.

Данные о термическом разложении 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида получали, измеряя скорость иницированного им окисления 1,4-диоксана в водном растворе. Окислителем служил кислород воздуха. За скоростью реакции следили манометрическим методом на установке, снабженной дифференциальный датчиком давления, фиксирующим изменение давления в газовой фазе. Используя значение коэффициента Генри для растворимости кислорода в 1,4-диоксане, рассчитывали изменение концентрации кислорода в жидкой фазе. Изучены кинетические закономерности радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в водной среде. Установлено, что при температуре 333 К скорость поглощения кислорода в ходе окисления 1,4-диоксана, иницированного 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлоридом, увеличивается с ростом концентрации 1,4-диоксана (RH) и концентрации инициатора (АБАП), а именно между скоростью окисления w и параметрами $[АБАП]^{0.5}$ и $[RH]$ наблюдается линейная зависимость. В то же время скорость окисления 1,4-диоксана не зависит от концентрации кислорода. Следовательно, что окисление 1,4-диоксана в водном растворе протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи и выражается уравнением: $w = k_2 \cdot k_6^{0.5} \cdot [RH] \cdot (k_i [АБАП])^{0.5}$.

С использованием значения параметра окисляемости 1,4-диоксана ($k_2 \cdot k_6^{0.5} = 3 \cdot 10^{-4}$ л $^{0.5}$ моль $^{-0.5}$ с $^{-0.5}$, 333 К) и с учетом того, что для 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорида выход радикалов в объем в водных растворах равен ~ 0.5 , константа скорости распада 2,2-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида в системе 1,4-диоксан-вода = 1:1 (v/v) составляет $(3.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.