# CHEMIA 236

P.3345 64

ZDZISŁAW KULICKI

# STUDIA NAD KINETYKĄ AUTOKSYDACJI KUMENU I JEGO CHLOROWCOWYCH I NITROWYCH Pochodnych

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 183 – GLIWICE 1967

#### SPIS TREŚCI

			Str.
OD	Αt	JTORA	3
I.	WS	STĘP	5
II.	ON	IÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA	10
	1.	Rola wodorotlenku kumenu w procesie utleniania kumenu	10
	2.	Nadtlenek dwukumylowy jako inicjator w procesie utlenia- nia kumenu do wodoronadtlenku	15
	3.	Wpływ dodatku rozpuszczalników na szybkość utleniania kumenu do wodoronadtlenku kumenu	27
	4.	Wpływ chlorowców i grupy nitrowej na reaktywność po- chodnych kumenu w reakcji autoksydacji	31
	5.	Rola wodoronadtlenków w procesie utleniania chlorowco- wych i nitrowych pochodnych kumenu	39
	6.	Wpływ położenia podstawników w pierścieniu benzenowym na reaktywność podstawionych kumenów względem rodni- ków nadtlenowych	35
III.	WN	NIOSKI KOŃCOWE	56
IV.	ME	TODYKA BADAŃ I SUBSTANCJE WYJŚCIOWE	57
	1.	Metodyka badania szybkości reakcji utleniania tlenem cząsteczkowym	57
		a) Aparatura gazometryczna do badania kinetyki procesów utleniania	58
		b) Aparatura przepływowa do badania procesów utleniania	60
	2.	Substancie używane w doświadczeniach	61

# POLITECHNIKA ŚLĄSKA

# ZESZYTY NAUKOWE

Nr 183

P.3345/67

ZDZISŁAW KULICKI

# STUDIA NAD KINETYKĄ AUTOKSYDACJI KUMENU I jegu chlorowcowych i nitrowych pochodnych

# PRACA HABILITACYJNA Nr 60

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 10. XI. 1966 r.

GLIWICE 1967

#### REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

#### **REDAKTOR DZIAŁU**

Iwo Pollo

#### SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

# 0.3 236/67

Dział Nauki – Sekcja Wydawnictw Naukowych – Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Konarskiego 23

 Nakł. 100+185 egz.
 Ark. wyd 3,29
 Ark. druk. 4,12
 Papier offset. kl. III, 70x100, 80 g

 Oddano do druku 7.3. 1967
 Podpis. do druku 4.4.1967
 Druk ukończ. w kwietniu 1967

 Zam. 682
 7. 3. 1967
 E-23
 Cena zł 5,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

#### OD AUTORA

Praca niniejsza została wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej Politechniki Śląskiej.

Wyrażam głęboką wdzięczność Kierownikowi Katedry prof. dr inż. Tadeuszowi Mazońskiemu za życzliwe zainteresowanie pracą i cenne dyskusje.

Wyrażam również wdzięczność pracownikom Instytutu Chemicznej Fizyki Akademii Nauk ZSRR Akademikowi prof. dr N.M. Emanuelowi, dr nauk Z.K. Majzus, dr nauk W.Ja. Szljapintochowi 1 kand. nauk. W.F. Cepałowowi, dzięki którym mogłem zapoznać się z najnowszymi metodami badania łańcuchowych reakcji utleniania w fazie ciekłej w czasie mojego 7 miesięcznego stażu naukowego w Moskwie.

Dziękuję Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego i władzom Politechniki Śląskiej za przyznanie mi stypendium zagranicznego, wyrażenie zgody na mój wyjazd do ZSRR jak również za udzielenie mi stypendium naukowego po powrocie do kraju.

#### I. WSTEP

Utlenianie tlenem cząsteczkowym związków organicznych należy do najbardziej dynamicznie rozwijających się procesów współczesnego przemysłu ohemicznego. Powodem tego, jest z jednej strony duża reaktywność tlenu oząsteczkowego, a z drugiej strony olbrzymie ilości związków chemicznych stanowiących surowiec dla różnorodnych półproduktów, otrzymywanych na drodze ich utleniania. Dotyczy to przede wszystkim surowców pochodzenia petro- i karbochemicznego.

Cechą charakterystyczną dla reakoji utleniania jest możliwość zmiany w bardzo szerokich granicach warunków prowadzenia procesu. Umożliwia to otrzymywanie różnych produktów z podobnych surowców wyjściowych.

Substratami dla procesów utleniania mogą być różne typy związków organicznych, a więc alifatyczne węglowodory nasycone, olefiny, węglowodory aromatyczne, węglowodory alkiloaromatyczne, alkohole, aldehydy itd.

W ostatnich latach coraz wększe znaczenie zyskują procesy utleniania w fazie ciekłej. Stosując tę metodę, można otrzymać stosunkowo nietrwałe "pierwotne" produkty utleniania, jak np. różne wodoronadtlenki i nadtlenki, nadtlenek wodoru, kwasy nadtlenowe itp.

Ponadto utlenianie w fazie ciekłej daje z reguły produkty bardziej jednolite niż utlenianie tych samych substratów w fazie gazowej. Odnosi się to szczególnie do utleniania lekkich węglowodorów, takich jak butan i izobutan. Ten ostatni proces znalazł niedawno zastosowanie do produkcji kwasu octowego i metyloetyloketonu z butanu.

Wysoka reaktywność tlenu cząsteczkowego jest spowodowana tym, że cząsteczka tlenu posiada strukturę dwurodnika [1]:

:0: :0:

Pierwotne produkty jakie powstają w reakcji tlenu cząsteczkowego z substratami organicznymi są cząstkami elementarnymi, zawierającymi grupę -0-0-. Tłumaczyć to można tym, że rozerwanie wiązań pomiędzy atomami tlenu w cząsteczce tlenu wymaga bardzo dużej ilości energii 118 kcal/mol.

Przebiegowi reakcji utleniania tlenem cząsteczkowym substancji organicznych towarzyszy zawsze wytwarzanie się produktów pośrednich – wolnych rodników. Wolne rodniki alkilowe reagują łatwo z cząsteczkami tlenu na rodniki nadtlenowe:

 $\mathbf{R} + \cdot \mathbf{\bar{0}} - \mathbf{\bar{0}} \cdot - \mathbf{R} \mathbf{0}$  (1)

lub tworzą związki nienasycone, tracąc przy tym atom wodoru:

$$CH - C + \cdot \overline{Q} - \overline{Q} \cdot \longrightarrow C = C + HOO \qquad (2)$$

W niższych temperaturach reakcja (2) może konkurować z reakcją (1) tylko w tym przypadku, gdy związek nienasycony odznacza się wyjątkową stabilnością, na przykład:

$$) + 0_2 \longrightarrow ) + H_2 0_2$$
(3)

(4)

W temperaturach w zakresie 300° i wyższych reakcja utleniania przebiega przede wszystkim według równania (2), nawet w przypadku prostych rodników alkilowych [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Stwierdzono, że w procesach utleniania substancji organicznych w fazie ciekłej jedynym pierwotnym (labilnym) produktem jest rodnik nadtlenowy, wszystkie pierwotne produkty cząsteczkowe tworzą się w rezultacie dalszych przemian rodnika nadtlenowego [10].

Jednakże należy podkreślić, że reakcje rodników nadtlenowych nie zawsze prowadzą do powstawania substancji nadtlenkowych np.

$$ROO + ROO + 2RO + 0_2$$

 $R_2$  CHOO·  $\longrightarrow$   $R_2$  CO + · OH

O łańcuchowym charakterze procesów utleniania tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej, świadczy szereg zjawisk takich jak przyspieszanie reakcji pod wpływem światła, przez dodatek małych ilości związków łatwo tworzących wolne rodniki (inicjatorów) i hamowanie procesu pod wpływem inhibitorów.

Inicjowanie procesu przy pomocy naświetlania daje wydajności kwantowe znacznie większe od jedności. I tak np. Baeckstroem [11] wykazał, że wydajności kwantowe przy utlenianiu aldehydu benzoesowego wynoszą 10000. Inicjatory katalizują proces nawet wtedy gdy są dodawane w bardzo małych ilościach i dają w procesie utleniania wysokie wydajności wodoronadtlenków.

Nadtlenkowa teoria utleniania tlenem cząsteczkowym została po raz pierwszy sformułowana przez Bacha i Englera [12, 13]. Długoletnie i wyczerpujące badania fizykochemiczne poświęcone kinetyce, mechanizmowi i termodynamice procesów utleniania ciekłych olefin prowadzone przez Farmera, Gee, Bollanda, Batemana i współpracowników [14-20] w laboratorium British Rubber Research Association wyjaśniły wiele zagadnień związanych z procesami utleniania.

Niezależnie od wyżej wymienionego ośrodka, rozległe badania podstawowe nad łańcuchowymi procesami utleniania były i są prowadzone przez Semenova, Emanuela i współpracowników [21-24] w Instytucie Chemicznej Fizyki Akademii Nauk ZSRR w Moskwie.

Badania te wykazały, że procesy utleniania w fazie ciekłej są wolnorodnikowymi procesami łańcuchowymi i przebiegają według następującego schematu:

Inicjator Ki wolne rodniki	inicjowanie łańcucha	(6)
$R \cdot + 0_2 \xrightarrow{k_0} R0_2$	wzrost	(7)
$RO_2 + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R \cdot \int$	lańcucha	(8)

(5)



zak**o**ńczenie łańcucha

(11)

(10)

(9)

Wolne rodniki R· i RO<sub>2</sub> są bardzo aktywne i reagują według reakcji (7) do (11), dlatego w reakcjach utleniania bardzo szybko ustala się ich stacjonarna koncentracja przy której szybkości tworzenia się i znikania wolnych rodników są sobie równe. Pozwala to, zgodnie z metodą stacjonarnych stężeń Bodensteina-Semenova [25] na założenie, że:

$$\frac{d [R]}{dt} = \frac{d [RO_2]}{dt} = 0$$

Gdyby było inaczej musiałby wystąpić wybuch albo musiałby nastąpić zanik reakcji. Utlenianie w fazie ciekłej nie jest w normalnych warunkach reakcją wybuchową.

Reakcja (7), jest reakcją bardzo szybką, dlatego przy stosunkowo wysokich ciśnieniach tlenu (tj. dla większości związków organicznych powyżej 100 mm Hg) można pominąć reakcje zakończenia łańcucha (10) i (11).

Przy założeniu, że reakcja utleniania zachodzi według przedstawionego wyżej schematu i przyjęciu stanu stacjonarnego, otrzymujemy:

$$\frac{d[\mathbf{R}]}{dt} = \mathbf{w}_{1} - \mathbf{k}_{0} [\mathbf{R}] [\mathbf{0}_{2}] + \mathbf{k}_{p} [\mathbf{R}\mathbf{0}_{2}] [\mathbf{R}\mathbf{H}] = 0 \quad (12)$$

i

$$\frac{1}{dt} = k_0 \left[ \mathbb{R} \cdot \right] \left[ \mathbb{O}_2 \right] - k_p \left[ \mathbb{R} \mathbb{O}_2 \right] \left[ \mathbb{R} \mathbb{H} \right] - k_t \left[ \mathbb{R} \mathbb{O}_2 \right]^2 = 0 \quad (13)$$

$$\mathbf{w}_{1} - \mathbf{k}_{t} \left[ \mathbf{R} \mathbf{O}_{2}^{*} \right]^{2} = 0 \tag{14}$$

$$[R0_{2}] = \frac{w_{1}^{\frac{1}{2}}}{k_{t}}$$
(15)

Ponie waż

1

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_p[ROO] [RH]$$
(16)

to przez podstawienie uzyskuje się następujące wyrażenie na szybkość tworzenia się wodoronadtlenku:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = w_1^{\frac{1}{2}} k_p k_t^{-\frac{1}{2}} [RH]$$
(17)

w, oznacza szybkość inicjowania.

Tworzący się w procesie utleniania wodoronadtlenek rozkłada się stosunkowo powoli na wolne rodniki, dzięki czemu w miarę nagromadzania się wodoronadtlenku rośnie szybkość utleniania. Proces utleniania jest więc procesem autokatalitycznym, a reakcja według której proces utleniania przebiega ma charakter reakcji łańcuchowej ze zdegenerowanymi rozgałęzieniami łańcuchów [21].

Reakcja rozkładu powstającego w procesie wodoronadtlenku na wolne rodniki wywiera bardzo istotny wpływ na proces utleniania. Wolne rodniki inicjują nowe łańcuchy kinetyczne, przyspieszając tym samym proces utleniania. Charakter reakcji w wyniku której z wodoronadtlenków powstają wolne rodniki był przedmiotem licznych studiów. I tak w przypadku utleniania węglowodorów olefinowych stwierdzono, że przy stężeniach wodoronadtlenku poniżej 0,02 mola/l reakcja rozkładu wodoronadtlenku jest reakcją pierwszego rzędu, natomiast przy stężeniu wodoronadtlenku powyżej 0,02 mole/l reakcja staje się reakcją drugiego rzędu [26].

ROOH ----- RO• + •OH

(18)

2 ROOH  $\longrightarrow$  RO• + R• + H<sub>2</sub>O (19)

Do /podobnych wniosków dotyczących utleniania węglowodorów parafinowych doszła Majzus z współpracownikami [27].

#### II. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

#### 1. Rola wodoronadtlenku kumenu w procesie utleniania kumenu

Wodoronadtlenek kumenu, należący do trzeciorzędowych wodorcnadtlenków alkiloaromatycznych, rozkłada się według reakcji pierwszego rzędu w znacznie szerszym zakresie stężeń niż wspomniane uprzednio wodoronadtlenki [28, 29].

Ostatnio Antonovskij ze współpracownikami [30, 31] doszedł do wniosku, że rozpad wodoronadtlenku kumenu jest wprawdzie reakcją pierwszego rzędu w odniesieniu do wodoronadtlenku, ale jest prawdopodobne, że cząsteczki wodoronadtlenku reagują z cząsteczkami utlenianego kumenu w myśl równania:

$$ROOH + RH \longrightarrow RO + R + H_0 0$$
 (20)

Ta ostatnia reakcja ze względów energetycznych jest bardziej prawdopodobna niż reakcje (18)i (19).

Energia rozerwania wiązania 0-0 dla wodoronadtlenku kumenu wynosi 31 kcal/mol. Natomiast reakcja tworzenia wolnych rodników na skutek reakcji dwóch cząsteczek wodoronadtlenku kumenu, według równania (19), jest procesem tylko nieznacznie endotermicznym:

$$Q = Q_{H-OH} - Q_{RO-OH} - Q_{ROO-H} = 118-31-88,6;$$
  
-1,6 kcal/mol (21)

Reakcja cząsteczki kumenu z cząsteczką wodoronadtlenku kumenu (20), jest już reakcją wyraźnie egzotermiczną [30, 31]

 $Q + Q_{H-OH} - Q_{RO-OH} - Q_{R-H} = 118-31-74;$ 

Q z indeksami oznaczają odpowiednie energie wiązań, a Q oznaoza ciepło reakcji o liczbie postępu równej 1.

Dla zbadania kinetyki procesu rozpadu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki posługiwano się dwoma metodami. W pierwszej badano szybkość rozkładu wodoronadtlenku w atmosferze beztlenowej w obecności dodawanego inhibitora procesów łańcuchowych, przy czym dodatek inhibitora miał na celu zapobieżenie procesom łańcuchowego indukowanego rozkładu wodoronadtlenku, zachodzącego według następujących równań:

 $ROOH \longrightarrow RO + OH$ (18)

RO. ]	De la ca	ROH )			1
·OH	+	H20	+	R.	(23)

$$R \cdot + ROOH \longrightarrow ROH + RO$$
 (24)

W przedstawionym wyżej procesie indukowanego rozkładu, rozpadowi ulega cząsteczka wodoronadtienku nie zwiększając stężenia wolnych rodników w układzie, to znaczy przez reakcję jednego wolnego rodnika z cząsteczką wodoronadtlenku powstaje tylko jeden wolny rodnik.

W drugiej metodzie badano szybkość utleniania kumenu, oznaczając stężenie tworzącego się w czasie procesu utleniania wodoronadtlenku kumenu. Następnie wyznaczano zależność szybkości utleniania od stężenia wodoronadtlenku.

Wadą pierwszej metody jest przeprowadzanie procesu rozkładu wodoronadtlenku w warunkach znacznie odbiegających od warunków w których prowadzono proces utleniania (dodatek inhibitora, atmosfera beztlenowa).

W drugiej metodzie, w czasie procesu utleniania powstają produkty uboczne mające istotny wpływ na szybkość reakcji. Odnosi się to w szczególności do takich związków jak fenol, który jest silnym inhibitorem procesów utleniania. Jak wykazały moje badania przy stosowaniu chromatografii cienkowarstwowej, fenol tworzy się w procesie utleniania kumenu już w początkowych stadiach procesu.

W niniejszej pracy, dla ustalenia zależności pomiędzy szybkością utleniania kumenu i stężeniem wodoronadtlenku kumenu zastosowano modyfikację metody drugiej.

Zmodyfikowana metoda polega na pomiarze początkowych szybkości utleniania mieszanin czystego kumenu z czystym wodoronadtlenkiem kumenu. Dzięki tej modyfikacji udało się uniknąć zasadniczej wady metody drugiej, ponieważ w krótkim czasie trwania pomiaru (rzędu 20 minut), nie tworzą się produkty uboczne, w ilościach wpływających w istotny sposób na szybkość procesu utleniania. Dla przeprowadzenia pomiarów zbudowano specjalną aparaturę gazometryczną wzorowaną na aparaturze stosowanej do podobnych celów w Instytucie Chemicznej Fizyki Akademii Nauk ZSRR w Moskwie [32]. Aparatura ta odznacza się dużą stabilnością i pozwala na uzyskanie dokładności pomiarów - 2% (dokładny opis aparatury podano w części eksperymentalnej).

W badaniach szczególnie dużą uwagę zwracano na czystość substancji używanych do pomiarów. I tak np. nie używano oczyszczonego technicznego kumenu, który mógł zawierać drobne zanieczyszczenia trudne do usunięcia, ale stosowano kumen otrzymany z czystych substratów tj. z benzenu i z alkoholu izopropylowego. Ponadto przeprowadzono bardzo staranną rafinację otrzymanego w ten sposób kumenu stężonym kwasem siarkowym i rektyfikację na sprawnej kolumnie destylacyjnej, a w końcu poddawano kumen sączeniu przez aktywny, chromatograficzny tlenek glinowy. Przeprowadzona cieczowo-gazowa analiza chromatograficzna otrzymanego produktu wykazywała obecność tylko jednego piku, a cienkowarstwowa analiza chromatograficzna nie wykazywała obecności zanieczyszczeń, występujących zwykle w utlenianym kumenie. Charakterystykę substancji podano w części eksperymentalnej niniejszej pracy. Pomiary szybkości utleniania mieszanin kumenu z wodoronadtlenkiem kumenu przeprowadzono w temp. 100°, 105° i 110° mierząc ilości zużytego tlenu. Na wykresie i przedstawiono typowy wynik pomiarów.



Wykres 1. Utlenianie kumenu w obecności wodoronadtlenku kumenu, temp. 100C, [ROOH] 0,1 mola/1 3 ml roztworu p 760 mmHg temp. tlenu w biurecie 250

Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie wartości szybkości utleniania

$$\frac{d [ROOH]}{dt} = \frac{-d [O_2]}{dt}$$

w badanych temperaturach.

Dla obliczenia szybkości inicjowania w<sub>i</sub> we wzorze (17), należało wyznaczyć stałe k<sub>p</sub> i k<sub>t</sub>, albo wyrażenie k<sub>p</sub>k<sub>t</sub>  $-\frac{1}{2}$ . Wyrażenie k<sub>p</sub>k<sub>t</sub> wyznaczono w sposób przedstawiony poni-

żej. Mierzono szybkości utleniania kumenu w obecności dodawanego inicjatora azodwuizobutyronitrylu (AIBN)(związku o znanej szybkości rozkładu na wolne rodniki). Pomiary prowadzono w temp. 60°, 70° i 80°. Wyrażenie na szybkość utleniania przyjmuje wtedy postać

 $w_{utl} = w_1^{\frac{1}{2}} \frac{k_p}{k_t^{\frac{1}{2}}} RH + \frac{w_1}{2}$ 

Dla długich łańcuchów kinetycznych można pominąć człon  $\frac{\sqrt{1}}{2}$ , w tym przypadku wartości dla k<sub>n</sub>k<sub>t</sub> –  $\frac{1}{2}$  można obliczyć z wzoru:

$$k_{p}k_{t}^{\frac{1}{2}} = w_{ut1} w_{1,(AIBN)}^{-\frac{1}{2}} (RH)^{-1}$$
 (25)

Szybkość inicjowania przy pomocy AIBN, Wi(AIBN) obliczano ze wzoru:

$$W_{i(AIBN)} = 2ek_{d}(AIBN)$$
 (26)

gdzie: k<sub>d</sub> oznacza stałą szybkości rozkładu azoizobutyronitrylu na wolne rodniki, "e" współczynnik efektywności inicjowania, zaś (AIBN) stężenie inicjatora.

Współczynnik efektywności związany jest w pierwszym rzędzie z tzw. efektem klatkowym (cage effect). Efekt ten powoduje, że nie wszystkie wolne rodniki powstające w procesie rozkładu biorą udział w dalszych reakcjach. Współczynnik efektywności dla AIBN w procesach utleniania związków alkiloaromatycznych posiada wartość e=0,6 [33, 34].

W literaturze podawane są różne wartości dla stałej szybkości rozkładu k<sub>d</sub> dla azodwuizobutyronitrylu na wolne rodniki. Z danych zestawionych w tablicy 1 wybrano wartości podane przez van Hooka i Tobolskiego [35], uzyskane z pomiarów szybkości rozkładu azodwuizobutyronitrylu metodą spektrofotometryczną.

Uzyskane w niniejszej pracy wartości  $k_p k_t^{-\frac{1}{2}}$  dla utleniania kumenu w obecności azodwuizobutyronitrylu w temp. 60°, 70° i 80° zestawiono w tablicy 2.

Tablica 1

Dane literaturowe dotyczące szybkości rozkładu azodwuizobutyronitrylu

Temp. °C	rozpusz- czalnik	Stała szyb- kość rozkła- du k <sub>d</sub> sec-1	Autor
70	ksylen	4,16 10 <sup>-5</sup>	Lewis F.M, Matheson M.S.
80 90	ksylen ksylen	1,53 10 <sup>-4</sup> 5,00 10 <sup>-4</sup>	J.Am. Chem. Soc. <u>71</u> , 747 (1949)
69,8 80,2	toluen toluen	3,80 10 <sup>-5</sup> 1,66 10 <sup>-4</sup>	Overberger C.G., O'Shaughnessy M.T., Shalit H., J.Am. Chem. Soc. 71, 2661 (1949)
50 70	styren styren	$2,97  10^{-6}$ $4,72  10^{-5}$	Breitenbach J.W., Schindler A., Monatshefte Chem. <u>83</u> , 724 (1952)
77 82	ksylen ksylen	9,50 $10^{-5}$ 1,45 $10^{-4}$	Arnett L.M., J.Am. Chem. Soc. <u>74</u> , 2027 (1952)
62,5 62,5	benzen ch <b>loro-</b> benzen	1,42 10 <sup>-5</sup> 1,54 10 <sup>-5</sup>	Hammond G.S., Sen J.N., Boozer C.E., J. Am. Chem. Soc., <u>77</u> , 3244 (1955)
70 80,4 90	toluen toluen toluen	$\begin{array}{r} 4,00 & 10^{-5} \\ 1,55 & 10^{-4} \\ 4,86 & 10^{-4} \end{array}$	Talat-Erben M., Bywater S., J.Am. Chem.Soc., <u>77</u> , 3712 (1955)
1:00 80	toluen chloro- benzen	1,60 10 <sup>-3</sup> 1,50 10 <sup>-4</sup>	Roy J.C., Nash J.R., Williams R.R., Hamill W.H., J.Am. Chem.
80	kumen	1,67 10 <sup>-4</sup>	Russel G.A., J.Am. Chem. Soc. <u>78</u> , 1044 (1956)
60	chloro- benzen	0,939 10 <sup>-5</sup>	van Hook, Tobolsky A. J.Am. Chem. Soc. <u>80</u> , 779 (1958)
80	chloro- benzen	1 14 10 1	

Tablica 2

Utlenienie kumenu inicjowane azodwuizobutyronitrylem

Lp.	Temp. °C	Stężenie inicja- tora [AIBN] mol/l	Stężenie kumenu [RH] mol/l	Szybkość utle- niania wutl·10 <sup>5</sup> mol/l.sec	Szybkość inicjo- wania wi.10 <sup>7</sup> mol/l.sec	$k_{p}k_{t} = \frac{1}{2} \cdot 10^{2}$ l/mol sec <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
1	60	0,0096	6,90	0,96	1,08	0,422
2	70	0,0048	6,81	1,77	2,08	0,570
3	80	0,0019	6,74	2,80	2,96	0,765

Na wykresie 2 przedstawiono zależność logarytmu wartości  $-\frac{1}{2}$ k  $_{p}k_{t}$  od odwrotności temperatury absolutnej. Z wykresu tego widać, że zmiana zastępczych stałych szybkości (k  $_{2}$  = k  $_{p}k_{t}$ z temperaturą przebiega według prawa Arrheniusa.



Wykres 2. Zależność wyrażenia k<sub>p</sub>k<sub>t</sub> od temperatury. Energia aktywacji 6,8 kcal/mol

Wartości k<sub>p</sub>k<sup>-  $\frac{1}{2}$ </sup> dla temperatur 100<sup>°</sup>, 105<sup>°</sup> i 110<sup>°</sup> uzyskano metodą ekstrapolacji wyników otrzymanych dla temp. 60<sup>°</sup>, 70<sup>°</sup> i 80<sup>°</sup>, przy założeniu niezmienności energii aktywacji w obszarze temperatur od 60<sup>°</sup> do 110<sup>°</sup>. Ekstrapolowane wartości  $-\frac{1}{2}$  podaje tablica 3.

Та	b	1	1	C	а	3
	~	_	-	4	-	~

Temp.	$k_{p}k_{t} = \frac{1}{2} \cdot 10^{2}$
° <sub>C</sub>	l/mol.sec $\frac{1}{2}$
100	1,30
105	1,50
110	1,70

Ekstrapolowane wartości  $k_p k_t^{-\frac{1}{2}}$ dla utleniania kumenu

4
_

Mając oznaczone wartości k k <sup>2</sup>, dla temp. 100°, 105° i 110° i wartości dla szybkości reakcji utleniania utl dla tych temperatur można ze wzoru (17) obliczyć wartości dla szybkości inicjowania łańcuchowego procesu utleniania kumenu, spowodowanego rozkładem wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki. Badania prowadzone w zakresie stężeń wodoronadtlenku kumenu od 0,01-1 mola/l. Można przyjąć, że w tym zakresie stężeń inicjowanie łańcuchów kinetycznych spowodowane jest głównie rozkładem wodoronadtlenku.

Szybkość inicjowania można wyrazić równaniem (28): obliczonym na podstawie równania (17)

$$w_1 = \frac{w_{ut1}^2 k_t}{k_p^2 [RH]^2}$$

(28)

W przypadku, gdy reakcja rozkładu wodoronadtlenku jest reakcją pierwszego rzędu względem wodoronadtlenku:

$$w_1 = 2ek_d [ROOH]$$
(29)

gdzie: k<sub>d</sub> jest stałą szybkością rozkładu wodoronadtlenku, "e" oznacza współozynnik efektywności, [ROOH] stężenie wodoronadtlenku kumenu.

Z równań (28) i (29) można obliczyć iloczyn eka

$$2ek_{d} = \frac{w_{utl}^{2} k_{t}}{k_{p}^{2} [ROOH] [RH]^{2}}$$
(30)

W tablicach 4, 5, 6 zebrano wartości iloczynu  $2ek_d$  i kinetycznej długości łańcucha  $\lambda$  dla temp.  $100^{\circ}$ ,  $105^{\circ}$  i  $110^{\circ}$ . Kinetyczną długość łańcucha obliczono ze wzoru:

$$\lambda = \frac{\mathbf{w}_{utl}}{\mathbf{w}_{1}}$$
(31)

Na podstawie uzyskanych danych można wnosić, że reakcja rozkładu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki zachodząca w procesie utleniania kumenu, jest reakoją pierwszego rzędu względem wodoronadtlenku.

Jednakże ze wzrostem stężenia wodoronadtlenku kumenu iloczyn 2ek<sub>d</sub> rośnie, co można przypisać pewnemu udziałowi reakcji drugiego rzędu przy wyższych stężeniach wodoronadtlenku.

Zakładając, że reakcja rozkładu wodoronadtlenku na wolne rodniki jest reakcją drugiego rzędu, otrzymuje się wartości ek<sub>d</sub>, które różnią się od siebie bardzo znacznie. W tablicy 7 zestawiono wartości dla iloczynu 2ek<sub>d</sub>, przy założeniu, że reakcja rozkładu wodoronadtlenku jest reakcją drugiego rzędu.

Z średnich wartości 2ek<sub>d</sub> dla temp. 100<sup>°</sup>, 105<sup>°</sup> i 110<sup>°</sup> obliczono energię aktywizacji dla reakcji rozkładu wodoronad-

# Wpływ stężenia wodoronadtlenku kumenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 100°, p = 760 mm Hg)

T	Stężenie wodoro- nadtlen- ku kume-	Stężenie kumenu	Szybkość utle- niania	Stała szybkości inicjo- wania	Szybkość inicjo- wania	Džugošć žańcucha kinetycz- nego
nb.	[ROOH]	[RH]	Wutl. 105	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	<b>™</b> 1.10 <sup>6</sup>	
	mol/l	mol/l	mol/l·sec	sec <sup>-1</sup>	mol/l·sec	
1	0,010	6,58	0,45	0,28	0,003	1500
2	0,020	6,58	0,65	0,29	0,006	1100
3	0,040	6,57	0,97	0,32	0,013	970
4	0,050	6,56	1,11	0,34	0,017	650
5	0,060	6,54	1,16	0,31	0,019	610
6	0,080	6,52	1,35	0,32	0,026	520
7	0,100	6,50	1,70	0,41	0,041	410
8.	0,120	6,46	1,79	0,38	0,046	390
9	0,140	6,45	2,03	0,42	0,059	340
10	0,150	6,43	2,07	0,41	0,062	330
11	0,160	6,41	2,16	0,42	0,067	320
12	0,180	6,39	2,25	0,41	0,074	300
13	0,200	6,37	2,28	0,38	0,076	300
14	0,400	6,15	3,10	0,36	0,14	220
15	0,500	6,02	3,62	0,43	0,21	170
16	0,600	5,90	3,98	0,45	0,27	145
17	0,800	5,70	4,56	0,47	0,38	120
18	1,000	5,66	5,20	0.50	0,50	104
			średnia	0,36		

x) Średnią obliczono dla zakresu stężeń od 0,01 do 0,2 mola/1

Tablica 5

Wpływ stężenia wodoronadtlenku kumenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 105°, p = 760 mm Hg)

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie kumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia <sup>w</sup> utl <sup>•105</sup> mol/l•sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> . <sup>10</sup> sec <sup>-1</sup>	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup> mol/l.sec	Długość łańcucha kinetycz- nego
1	0,010	6,56	0,68	0,48	0,005	1350
2	0,020	6,56	0,99	0,51	0,010	990
3	0,040	6,55	1,33	0,47	0,019	700
4	0,050	6,54	1,58	0,52	0,026	610
5,	0,060	6,52	1,74	0,53	0,032	540
6	0,080	6,50	1,99	0,52	0,042	470
7	0,100	6,48	2,22	0,52	0,052	430
8	0,120	6,44	2,50	0,56	0,067	370
9	0,140	6,43	2,74	0,58	0,081	340
10	0,160	6,39	2,84	0,55	0,088	320
11	0,180	6,37	3,06	0,57	0,10	310
12	0,200	6,35	3,22	0,57	0,11	290
1.3	0,400	6,13	3,98	0,54	0,22	180
14	0,500	6,00	4,85	0,58	0,29	170
15	0,600	5,88	5,11	0,56	0,34	150
16	0,800	5,68	5,69	0,56	0,45	12 5;
17	1,000	5,64	6,27	0,55	0,55	115
			średnia <sup>X</sup>	:) 0,53		

x) Srednią obliczono dla zakresu stężeń od 0,01 do 0,2 mola/l

÷

#### Wpływ stężenia wodoronadtlenku kumenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 110°, p = 760 mm Hg)

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku kumenu	Stężenie kumenu	Szybkość utlenia- nia	Stała szybkości inicjo- wania	Szyb <b>kość</b> inicjo- wania	Długość łańcucha kinetycz- nego
	[ROOH]	[RH]	wutl.10 <sup>5</sup>	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	w <sub>1</sub> .10 <sup>6</sup>	- 18
	mol/l	mol/l	mol/l·sec	Sec	mol/l•sec	
1	0,010	6,52	1,02	0,85	0,008	1270
2	0,020	6,52	1,48	0,90	0,018	820
3	0,040	6,51	2,12	0,92	0,037	570
4	0,050	6,50	2,34	0,90	0,045	520
5	0,060	6,48	2,56	0,90	0,054	470
6	0,080	6,46	3,02	0,95	0,076	400
7	0,100	6,44	3,34	0,93	0,084	400
8	0,120	6,40	3,48	0,85	0,10	350
9	0,140	6,39	3,96	0,95	0,13	300
10	0,160	6,35	3,94	0,83	0,13	300
11	0,180	6,33	4,51	0,98	0,18	250
12	0,200	6,31	4,89	1,04	0,21	230
13	0,400	6,09	6,77	1,07	0,43	160
14	0,500	5,96	7,24	1,02	0,51	140
15	0,600	5,84	8,02	1,09	0,65	123
16	0,800	5,72	9,30	1,12	0,90	103
17	1,000	5,60	10,20	1,14	1,14	90
			średnia <sup>X</sup>	) 0,92		

x) średnią obliczono dla zakresu stężeń od 0,01 do 0,2 mol/l

#### Wpływ stężenia wodoronadtlenku kumenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 100°, p = 760 mm Hg)

(Wyrażenie 2ek, obliczono przy założeniu, że reakcja rozkładu wodoronadtlenku kumenu jest reakcją drugiego rzędu względem wodoronadtlenku kumenu)

Lp.	Stężenie wodoronad- tlenku kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie kumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia <sup>W</sup> utl mol/l·sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> '•10 <sup>6</sup>
1	0,010	6,52	1,02	34,2
2	0,020	6,52	1,48	15,0
3	0,040	6,51	2,12	7,9
4	0,050	6,50	2,34	6,8
5	0,060	6,48	2,56	5,2
6	0,080	6,46	3,02	4,0
7	0,100	6,44	3,34	4,0
8	0,120	6,40	3,48	3,2
9	0,140	6,39	3,96	3,0
10	0,160	6,35	3,94	2,6
11	0,180	6,33	4,51	2,3
12	0,200	6,31	4,89	1,9
13	0,400	6,09	6,77	0,9
14	0,500	5,96	7,24	0,8
15	0,600	5,84	8,02	0,7
16	0,800	5,72	9,30	0,6
17	1,000	5,60	10,20	0,5

tlenku kumenu na wolne rodniki  $E_a = 27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ . Obliczona energia aktywacji zbliżona jest do wartości literaturowej dla rozkładu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki w obecności inhibitorów, która według Antonovskiego i współpracowników [31], posiada wartość 26 -2  $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ .

Wykres 3 przedstawia zależność logarytmu 2ek<sub>d</sub> od odwrotności temperatury bezwzględnej. Z wykresu tego wynika, że stała szybkości rozkładu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki zmienia się z temperaturą zgodnie z prawem Arrheniusa.



Wykres 3. Zależność wyrażenia 2ek, dla rozkładu wodoronadtlenku kumenu od temperatury. Energia<sup>a</sup> aktywacji 27 kcal/mol.

Uzyskane przeze mnie wartości dla szybkości utleniania kumenu są większe od szybkości podanych przez Antonovskiego [30] dla tych samych stężeń wodoronadtlenku kumenu. Zaznaczyć należy, że Antonowskij zaobserwował występowanie maksimum szybkości utleniania przy stężeniu wodoronadtlenku 0,5 mola/l, natomiast moje badania wykazały, że nawet przy dwukrotnie większym stężeniu wodoronadtlenku, szybkość reakcji jeszcze wyraźnie rosła. Niezgodności te można wytłumaczyć gromadzeniem się ubocznych produktów tworzących się w czasie długotrwałego utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym jakie stosował Annonovskij. Uboczne produkty utleniania, przede wszystkim fenol, działają silnie inhibująco na proces utleniania. Wpływ



Wykres 4. Utlenianie kumenu w obecności wodoronadlenku kumenu, temp. 1000C, [ROOH] 0,1 mcla/l 2,00 ml roztworu, p 760 mmHg, temp. tlenu w biurecie 25C

A - z dodatkiem 20 mg Ba(OH)<sub>2</sub>, B - bez dodatku

fenolu można wyeliminować przez dodatek do utlenianego kumenu takich substancji jak wodoronadtlenki alkaliczne lub ziem alkalicznych, które związałyby powstający fenol. Substancje alkaliczne wywierają jednak wyraźny wpływ katalityczny na proces utleniania. Wykres 4 przedstawia uzyskane wyniki pomiarów szybkości utleniania kumenu z dodatkiem wodoronadtlenku baru i bez tego dodatku. W obydwu przypadkach do kumenu dodawano czystego wodoronadtlenku kumenu w takich ilościach, aby otrzymać roztwór wyjściowy o stężeniu początkowym 0,1 mola/l. Przy utlenianiu z dodatkiem wodorotlenku baru zależność stężenia wodoronadtlenku kumenu od czasu jest funkcją wykładniczą (w granicach czasu trwania pomiaru) i uzyskane szybkości utleniania są większe niż przy doświadczeniach bez tego dodatku.

#### 2. <u>Nadtlenek dwukumylowy jako inicjator w procesie utle-</u> niania kumenu do wodoronadtlenku

W procesie utleniania kumenu obok wodoronadtlenku kumenu powstaje w znacznie mniejszych ilościach nadtlenek dwukumylowy, który można wykryć w produktach utleniania kumenu przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej [36]. Oznaczenie ilościowe można przeprowadzać jodometrycznie po uprzednim usunięciu wodoronadtlenku kumenu na drodze ekstrakcji roztworem wodorotlenku sodowego [37]. Zaznaczyć należy, że nadtlenek dwukumylowy reaguje z jodkiem potasu w warunkach ostrzejszych niż wodoronadtlenek kumenu.

Wprawdzie stężenie nadtlenku dwukumylowego w produktach utleniania kumenu jest niewielkie w porównaniu ze stężeniem wodoronadtlenku kumenu, to jednak w pewnych wypadkach może dojść do znacznego zwiększenia stężenia nadtlenku dwukumylowego. Występuje to np. wtedy gdy z produktu utleniania usuwa się wodoronadtlenek przez ekstrakcję roztworem wodoronadtlenku sodowego, a pozostałość zawraca do utleniania. Z tego powodu w ramach niniejszej pracy postanowiono zbadać wpływ stężenia nadtlenku kumenu na szybkość utleniania kumenu. Badania prowadzono w aparaturze gazometrycznej, mierząc początkowo szybkości utleniania celowo przygotowanych mieszanin czystego kumenu z czystym nadtlenkiem dwukumylowym. Badania prowadzono w zakresie stężeń nadtlenku od 0,01 do 1 mola/l. Wyniki doświadczeń zestawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Lp.	Stężenie nadtlen- ku dwu- kumylo- wego [ROOR]	Stężenie kumenu [RH]	Szybkość utle- niania w	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>a</sub> 10 <sup>6</sup>	Szybkość inicjo- wania w. 10 <sup>6</sup>	Długość łańcucha kine- tycznego
	mol/l	mol/l	mol/l·sec	sec-1	nol/l·sec	
1	0,020	6,56	2,44	4,08	0,08	310
2	0,030	6,54	3,00	4,17	0,12	260
3	0,040	6,53	3,74	4,86	0,19	200
4	0,050	6,50	4,14	4,80	0,24	190
5	0,060	6,48	4,30	4,38	0,26	170
6	0,070	6,45	4,85	4,81	0,34	140
7	0,080	6,43	4,98	4,45	0,36	140
8	0,100	6,38	5,83	4,95	0,49	120
9	0,120	6,35	5,90	4,28	0,51	115
10	0,140	6,31	6,51	4,51	0,63	105
11	0,160	6,26	6,72	4,26	0,68	98
12	0,180	6,22	7,17	4,39	0,79	91
13	0,200	6,17	7,62	4,52	0,91	84
14	0,400	5,72	10,10	4,64	1,86	54
15	0,500	5,51	10,70	4.46	2,23	48
	średnia 4,50					

Wpływ stężenia nadtlenku dwukumylowego na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 100, p = 760 mm Hg) Z wartości 2ek<sub>d</sub> obliczonych na podstawie wzoru (30) wynika, że reakcja rozkładu nadtelnku dwukumylu na wolne rodniki w warunkach utleniania kumenu jest wyraźnie reakcją pierwszego rzędu w odniesieniu do nadtlenku dwukumylowego. Ponadto doświadczenia wykazały, że nadtlenek dwukumylowy jest znacznie aktywniejszym inicjatorem od wodoronadtlenku kumenu i szybkość jego rozkładu na wolne rodniki w temp. 100<sup>0</sup> jest około dziesięciokrotnie większa od szybkości rozkładu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki (przy tych samych stężeniach obydwu substancji).

Współczynnik efektywności inicjowania obliczono przez porównanie uzyskanej wartości dla 2ek<sub>d</sub> z tablicy 8 z wartością k<sub>d</sub> wyznaczoną przez Baily'ego i Godina [38] dla rozkładu nadtlenku dwukumylu w kumenie. Z wyliczenia wynika, że współczynnik efektywności jest wysoki bo wynosi e = 0,8.

#### 3. <u>Wpływ dodatku rozpuszczalników na szybkość utleniania</u> <u>kumenu do wodoronadtlenku kumenu</u>

W badaniach nad szybkością utleniania mieszanin kumenu z chlorobenzenem w obecności wodoronadtlenku kumenu, przeprowadzonych w aparaturze gazometrycznej stwierdzono, że szybkość reakcji nie jest, jak należało się spodziewać wprost proporcjonalna do stężenia kumenu. Wykres zależności szybkości utleniania od stężenia kumenu nie stanowi linii prostej, ale wykazuje zdecydowane maksimum. Załączony wykres 5 przedstawia zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z chlorobenzenem przy różnych stężeniach wodoronadtlenku kumenu.

Zaobserwowane zjawisko jest zaskakujące, ponieważ chlorobenzen jest od dawna uznawany za rozpuszczalnik obojętny w procesach wolnorodnikowych [39]. Dopiero niedawno Walling i Heaton [40] zwrócili uwagę, że niektóre wodoronadtlenki np. wodoronadtlenek tert-butylowy rozkładają się znacznie szybciej w chlorobenzenie niż w benzenie. Według tych autorów rozkład ten ma prawdopodobnie charakter indukowanego procesu łańouchowego.



Wykres 5. Zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z chlorobenzenem, temp. 100C inicjator WNT-kumenu [ROOH] I-0,05 mola/l II-0,1 mola/l III-0,5 mola/l

Zjawisko zwiększenia szybkości procesu utleniania kumenu w obecności chlorobenzenu może być spowodowane wpływem rozpuszczalnika na przebieg łańcuchowego procesu utleniania. a w szczególności na stadium wzrostu lub zakończenia łańcucha. Innym wytłumaczeniem tego zjawiska może być wpływ rozpuszczalnika na szybkość rozkładu wodoronadtlenku kumenu na wolne rodniki, co z kolei powinno wpływać na zmianę szybkości reakcji utleniania. Dla stwierdzenia, który z tych procesów jest odpowiedzialny za wzrost szybkości utleniania kumenu, przeprowadzono szereg prób utleniania mieszanin kumenu z chlorobenzenem przy użyciu jako inicjatorów azodwuizobutyronitrylu i nadtlenku dwukumylu. W doświadczeniach tych nie stwierdzono przyśpieszenia procesu utleniania przez dodatek chlorobenzenu i szybkość utleniania okazała się wprost proporcjonalna do stężenia kumenu. Wyniki tych doświadczeń przedstawiają wykresy 6 i 7.

Z doświadczeń tych można wyciągnąć wniosek, że zjawisko przyśpieszenia procesu utleniania kumenu w obecności wodoronadtlenku kumenu przez dodatek chlorobenzenu związany jest ze stadium inicjowania procesu przez wodoronadtlenek kumenu. Dodatek chlorobenzenu nie ma natomiast wyraźnego wpływu na proces wzrostu i zakończenia łańcucha kinetycznego.



Wykres 6. Zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z chlorobenzenem, temp. 60C inicjator AIBN c. 0,01 mola/1

Zbadano również wpływ dodatku dwufenylu i o-dwuchlorobenzenu na szybkość utleniania kumenu w obecności wodoronadtlenku kumenu. Również w tym przypadku stwierdzono zwiększenie szybkości procesu utleniania co widać z wykresów 8 i 9.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnosić, że zjawisko przyśpieszenia procesu utleniania kumenu przez dodatek chlo-



Wykres 7. Zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z chlorobenzenem, temp 100°, inicjator nadtlenek dwukumylu I [ROOR] 0,05 mola/l. II - [ROOR] 0,1 mola/l



Wykres 8. Zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z dwufenylem, temp. 100, inicjator WNT-kumenu c<sub>i</sub> 0,1 mola/l



Wykres 9. Zależność szybkości utleniania od składu mieszaniny kumenu z o-dwuchlorobenzenem, inicjator WNT-kumenu c<sub>i</sub> 0,1 mola/l

robenzenu, związane jest z obecnością grupy wodoronadtlenowej w cząsteczce inicjatora. Obecność tej grupy powoduje możliwość powstawania wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wodoronadtlenku:

> H R-0-0-H----0 - 0 - R

Dodatek substancji rozcieńczających może więc wpływać na zmniejszenie asocjacji cząsteczek wodoronadtlenku.

Zwiększenie szybkości inicjowania jest więc prawdopodobnie związane ze zjawiskiem asocjacji wodoronadtlenku.

Omówione wyżej zjawiska potwierdzają rozpowszechnioną tezę, że procesy rozkładu wodoronadtlenków organicznych są bardziej skomplikowane od rozkładu nadtlenków organicznych [41].

### 4. Wpływ chlorowców i grupy nitrowej na reaktywność poohodnych kumenu w reakcji autoksydacji

Zagadnienie wpływu podstawników w pierścieniu benzenowym na reaktywność pochodnych kumenu w procesie autoksydacji jest nader skomplikowane. Przyczyną tego jest nie tylko złożony charakter procesu autoksydacji lecz również fakt możliwości dodatkowego oddziaływania podstawników na przebieg poszczególnych stadiów reakcji.

Przy utlenianiu pod stosunkowo wysokimi ciśnieniami tlenu (powyżej 100 mm Hg) w warunkach kiedy szybkość utleniania nie zależy od ciśnienia tlenu można zastosować uproszczony wzór na szybkość utleniania:

$$w_{utl.} = w_{1}^{\frac{1}{2}} k_{p} k_{t}^{-\frac{1}{2}} [RH]$$
 (17)

Zgodnie z tym wzorem szybkość utleniania zależy od stadium inicjowania, stadium wzrostu łańcucha i stadium zakończenia łańcucha.

Stadia wzrostu i zakończenia łańcucha są ściśle związane z reaktywnością rodników nadtlenowych ROO· i z reaktywnością substancji poddawanej utlenianiu RH. Stadium inicjowania, które w warunkach autoksydacji odbywa się głównie na drodze rozpadu tworzących się (w czasie procesu) wodoronadtlenków na wolne rodniki, zależne jest przede wszystkim od szybkości rozkładu tych wodoronadtlenków.

Podstawniki w pierścieniu benzenowym mogą wywierać wpływ na wszystkie wspomniane wyżej trzy stadia przebiegającego procesu.

W niniejszej pracy badano wpływ chlorowców i grupy nitrowej będących w położeniu para w stosunku do grupy izopropylowej, na reaktywność pochodnych kumenu w procesie autoksydacji.

Miarą reaktywności pochodnych kumenu względem rodników [21] nadtlenowych może być stała szybkość wzrostu łańcucha k<sub>p</sub>. I tak w przypadku, gdy stała szybkości zakończenia łańcucha k<sub>t</sub> (w reakcji dwóch rodników nadtlenowych) nie zależy od charakteru podstawnika, miarą reaktywności może być wyrażenie



Według Russella [42, 43] przy utlenianiu związków alkiloaromatycznych podstawionych w pierścieniu, reaktywność rodników nadtlenowych i szybkość reakcji zakończenia łańcucha zależy od struktury łańcucha alkilowego, a nie zależy od charakteru podstawnika.

Twierdzenie to jest słuszne wtedy, gdy szybkość utleniania mieszaniny związku alkiloaromatycznego z podstawionym w pierścieniu związkiem alkiloaromatycznym jest wprost proporcjonalna do stężenia obu składników.

Dla zbadania, czy twierdzenie Russella odnosi się również do pochodnych kumenu podstawionych w pierścieniu benzenowym chlorowcami i grupą nitrową, przeprowadziłem pomiary szybkości utleniania mieszanin kumenu z wymienionymi wyżej jego pochodnymi. Reakcję utleniania inicjowano przy pomocy dodatku azodwuizobutyronitrylu.



Wykres 10. Utlenianie mieszanin kumenu z kumenami podstawionymi w 60C AIBN 0,01 mola/l A- p-Fluorokumen, B- p-Chlorokumen, C- p-Bromokumen D- p-Jodokumen, E- p-Nitrokumen

Wyniki doświadczeń przedstawia wykres 10. Z wykresu tego widać, że zależność szybkości utleniania od składu molowego kumenu z jego pochodnymi przedstawia linię prostą. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że reaktywność rodników nadtlenowych i szybkość zakończenia łańcucha przy utlenianiu chlorowcowych i nitrowych pochodnych kumenu nie zależy od charakteru podstawnika.

Stwierdzenie, że różne rodniki nadtlenowe posiadają w tym przypadku jednakowe reaktywności wydaje się racjonalne, ponieważ samotny elektron w rodniku nadtlenowym jest oddalony od miejsca o zmienionej strukturze co najmniej o 1 atom węgla i dwa atomy tlenu.

Wobec tego można przyjąć, że miarą reaktywności wymienionych wyżej pochodnych kumenu względem rodników nadtlenowych może być wyrażenie

 $k_{pk_{t}} = \frac{1}{2}$ 

 Dla wyznaczenia tego wyrażenia przeprowadzono pomiary szybkości utleniania pochodnych kumenu w obecności inicjatora azodwuizobutyronitrylu, w warunkach kiedy inicjowanie reakcji przez rozgałęzienie łańcuchów kinetycznych na skutek rozkładu wodoronadtlenku jest nieznaczne.

Pomiary prowadzono przy pomocy aparatury gazometrycznej. Wyniki przedstawiono w tablicach 9, 10 1 11. W tablicy 12 zestawiono wartości dla energii aktywacji. Na wykresach 11 do 15 przedstawiono zależność logarytmu wyrażenia



od odwrotności temperatury absolutnej. Z wykresów tych widać, że zależność ta jest zgodna z prawem Arrheniusa.

Tablica 9

Utlenienie pochodnych kumenu inicjowane azodwuizobutyronitrylem Temp. 60°, [AIBN] = 0,0096 mola/l,  $w_i = 1,08 \cdot 10^{-7}$  mola/l·sec

Substancja utleniania	Stężenie substancji utlenianej mol/l	Szybkosó utleniania Wutl• <sup>105</sup> mol/l·sec	<sup>k</sup> p <sup>k</sup> t <sup>- 1/2</sup> . 10 <sup>2</sup>	Długość łańcucha kinetycz- nego
kumen	6,90	0,96	0,42	89
p-fluorokumen	6,68	0,92	0,42	85
p-chlorokumen	6,35	0,81	0,39	75
p-bromokumen	6,22	0,75	0,36	69
p-jodokumen	5,17	0,67	0,39	62
p-nitrokumen	6,35	0,37	0,18	34

.

Tablica 10

# Utlenianie pochodnych kumenu inicjowane azodwuizobutyronitrylem Temp. 70<sup>0</sup>, [AIBN] = 0,0048 mola/l, w<sub>i</sub> = 2,08 · 10<sup>7</sup> mola/l·sec

Substancja utleniania	Stężenie substancji utlenianej mol/l	Szybkość utleniania <sup>w</sup> utl <sup>•105</sup> mol/l·sec	$\frac{1}{k_{p}k_{t}} \frac{1}{2} \cdot 10^{2}$ $\frac{1}{1/\text{mol} \cdot \sec^{2}}$	Długość łańcucha kinetycz- nego
kumen	6,81	1,77	0,570	85
p-fluorokumen	6,60	1,68	0,560	81
p-chlorokumen	6,31	1,50	0,522	72
p-bromokumen	6,17	1,43	0,509	69
p-jodokumen	5,12	1,37	0,588	66
p-nitrokumen	6,30	0,73	0,254	35

Tablica 11

# Utlenianie pochodnych kumenu inicjowane azodwuizobutyronitrylem Temp. 80<sup>3</sup>, [AIBN] = 0,0019 mol/l w<sub>i</sub> = 2,96 · 10<sup>-7</sup> mol/l·sec

Substancja utleniania	Stężenie substancji utlenianej mol/l	Szybkość utleniania w <sub>utl</sub> .10 <sup>5</sup> mol/l.sec	$\frac{1}{k_{p}k_{t}} \frac{1}{2} \cdot 10^{2}$ l/mol·sec	Długość łańcucha kinetycz- nego
kumen	6,74	2,80	0,765	95
p-fluorokumen	6,52	2,63	0,742	89
p-chlorokumen	6,36	2,25	0,689	76
p-bromokumen	6,11	2,34	0,705	79
p-jodokumen	5,07	2,36	0,855	80
p-nitrokumen	6,24	1,23	0,363	42
Tablica 12

Sumaryczna energia aktywacji dla procesów rozwinięcia i zakończenia łańcucha  $E_p - \frac{1}{2} E_t$  przy utlenianiu pochodnych kumenu inicjowanym azodwuizobutyronitrylem

Substancja utleniania	Energia aktywacji E <sub>p</sub> - <sup>1</sup> / <sub>2</sub> E <sub>t</sub> kcal/mol
kumen	6,9
p-fluorokumen	6,7
p-chlorokumen	6,7
p-bromokumen	7,8
p-jodokumen	9,1
p-nitrokumen	8,1

Rodniki nadtlenowe, charakteryzujące się wysokim powinowactwem względem elektronów mają tendencję do atakowania wiązania węgiel wodór o największej gęstości elektronowej. Podstawniki przyciągające elektrony, takie jak chlorowce i grupa nitrowa powinny wywierać wpływ deaktywujący w reakcjach autoksydacji. Z drugiej strony podstawniki te mogą powodować stabilizację powstającego rodnika R<sup>.</sup> i w ten sposób ułatwiać jego powstawanie, a więc i przebieg reakcji ROO· + RH — ROOH + + R<sup>.</sup>.

I tak Szwarc [44-47] wykazał, że grupy: p-nitro, p-cjano, p-chloro i p-bromo zwiększają stabilizację rezonansową rodników benzylowych.

Obydwa efekty wyjaśnia podany przez Russella [42] schemat postulujący następujące struktury rezonansowe dla stanu przejściowego:

 $ROO \cdot + RH \longrightarrow ROO \cdot H - R \longrightarrow ROO^{-} \cdot H^{+} \cdot R \longrightarrow ROO - H \cdot R \longrightarrow$   $I \qquad II \qquad III \qquad III$   $\longrightarrow ROOH + R \cdot$ 



Wykres 11. Zależność wyrażenia k<sub>pkt</sub><sup>-2</sup> dla utleniania p-fluorokumenu od temperatury. Energia aktywacji 6,5 kcal/mol







Wykres 13. Zależność wyrażenia k<sub>p</sub>k<sub>t</sub> - <sup>1</sup>/<sub>2</sub> mokumenu od temperatury. Energia aktywacji 7,6 kcal/mol





Struktura III wyjaśnia tendencję do atakowania przez rodniki nadtlenowe najsłabszego wiązania węgiel - wodór (to znaczy w kierunku wytworzenia najbardziej stabilnego wolnego rodnika), struktura II tłumaczy deaktywujący wpływ podstawników przyciągających elektrony, w reakcji autoksydacji.

Z uzyskanych przeze mnie danych zestawionych w tablicach 9, 10, 11 wynika, że chlorowce i grupa nitrowa posiadają deaktywujący wpływ w reakcji utleniania. Deaktywujący efekt polarny jest więc w przypadku tych podstawników dominujący. Wpływ deaktywujący rośnie w szeregu F, Cl, Br, a następnie zmniejsza się w przypadku jodu. Największy wpływ deaktywujący posiada grupa nitrowa.

### 5. <u>Rola wodoronadtlenków w procesie utleniania chlorowco-</u> wych i nitrowych pochodnych kumenu

Reaktywność pochodnych kumenu względem rodników nadtlenowych nie może być miarą ogólnej reaktywności powyższych pochodnych jaką wykazują one w procesach utleniania, ponieważ nie uwzględnia ona stadium inicjowania łańcuchów kinetycznych przez wytworzone w toku utleniania wodoronadtlenki.

Szybkość inicjowania w procesach utleniania zależy przede wszystkim od szybkości rozkładu tworzących się w czasie procesu wodoronadtlenków na wolne rodniki.

Szybkość rozkładu poszczególnych wodoronadtlenków powstających przy utlenianiu kumenu i jego pochodnych mogą różnić się od siebie, co z kolei może powodować różnice w reaktywności tych związków w procesach utleniania.

Szybkość inicjowania w procesach utleniania pochodnych kumenu oznaczyłem metodą zastosowaną uprzednio w niniejszej pracy do wyznaczenia szybkości inicjowania w procesie utleniania kumenu, korzystając z przekształconego wzoru (17):

$$w_{i} = \frac{w_{utl}^{2}}{k_{p}^{2} k_{t} [RH]^{2}}$$

Szybkość utleniania w<sub>utl</sub> oznaczyłem przy pomocy aparatury gazometrycznej. Doświadczenia prowadziłem w temp. 100, 105 i 110°C. W tym zakresie temperatur szybkość utleniania jest dostatecznie duża dla dogodnego przeprowadzenia pomiarów. Procesy utleniania dla celów preparatywnych i w instalacjach przemysłowych prowadzi się z regły w temperaturach powyżej 100°.

W doświadczeniach oznaczałem początkowe szybkości utleniania mieszanin p-chloro, p-bromo, p-jodo i p-nitrokumenu z ich wodoronadtlenkami. Wodoronadtlenki użyte do inicjowania były specjalnie preparowane i starannie oczyszczane. Wyniki doświadczeń zestawiłem w tablicach od 14 do 23.



Wykres 15. Zależność wyrażenia k<sub>p</sub>k, dla utlenienia p-nitrokumenu od temperatury. Energia aktywacji 8,5 kcal/mol

Tablica 13

Cubatanada	1000	Temperatura	1100
utleniania	100	$k_{p}k_{t}^{-\frac{1}{2} \cdot 10^{2}}$	
		1/mol·sec	
p-chlorokumen	1,16	1,31	1,48
p-bromokumen	1,24	1,43	1,61
p-jodokumen	1,73	2,05	2,37
p-nitrokumen	0,70	0,81	1,19

Ekstrapolowane wartości k<sub>p</sub>k<sub>t</sub><sup>-</sup> 2 dla utleniania pochodnych kumenu tlenem cząsteczkowym

Tablica 14

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-chlorokumenu na szybkość utleniania p-chlorokumenu tlenem cząsteczkowym

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlen- ku p-chlo- rokumenu [ROOH] mol/l	Stężenie p-chlo- rokumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia Wutl <sup>•105</sup> mol/l·sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup> seo-1	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup> mol/1.sec	Długość łańcu- cha ki- netycz- nego
1	0,010	6,12	2,56	13,0	0,13	200
2	0,020	6,12	4,28	18,2	0,36	120
3	0,030	6,11	4,39	17,8	0,53	83
4	0,040	6,10	5,86	17,2	0,69	85
5	0,050	6,09	6,60	17,5	0,80	83
6	0,060	6,08	6,90	16,0	0,96	72
7	0,080	6,06	8,33	177,6	1,40	59
8	0,100	6,05	8,96	16,3	1,63	55
9	0,120	6,03	10,20	17,8	2,14	48
10	0,140	6,00	10,90	17,5	2,46	44
11	0,160	5,97	12,10 średni	<u>19.1</u> ia 17,1	3,06	40

(temp. 100°, p= 760 mm Hg)

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-chlorokumenu na szybkość utleniania p-chlorokumenu tlenem cząsteczkowym

-p.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-chloro- kumenu	Stężenie p-chlo- rokume- nu	Szybk <b>ość</b> utlenia- nia	Stala szybk <b>ości</b> inicj <b>o-</b> wania	Szybkość inicjowa- nia	Długo ść łańcucha kine – tycznego
	[ROOH]	[RH]	wutl.105	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup>	
	mol/l	mol/l	m <b>ol/l</b> .sec	sec <sup>-1</sup>	mol/l·sec	
1	0,010	6,10	3,77	22,3	0,22	170
2	0,020	6,10	5,34	22,3	0,45	120
3	0,030	6,09	6,76	24,1	0,72	94
4	0,040	6,09	7,64	23,0	0,92	83
5	0,050	6,08	8,61	23,4	1,17	74
6	0,060	6,08	9,40	23,3	1,40	67
7	0,070	6,07	10,35	24,3	1,70	61
8	0,080	6,06	10,81	23,3	1,86	58
9	0,090	6,05	11,91	25,1	2,26	53
0	0,100	6,05 średnia	12.75	25.9 23 <b>,7</b>	2,59	49

 $(temp. 105^{\circ}, p = 760 \text{ mm Hg})$ 

Tablica 16

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-chlorokumenu na szybkość utleniania p-chlorokumenu tlenem cząsteczkowym

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-chlo- rokumenu	Stężenie p-chlo- rokumenu	Szybk <b>o ś</b> ć utlenia- nia	Stała szybk <b>o</b> ści inicj <b>o-</b> wania	Szybk <b>ość</b> inicj <b>o-</b> wania	Długość łańcucha kinetycz- nego
	[ROOH]	[RH]	wutl.10 <sup>5</sup>	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	w <sub>1</sub> .10 <sup>6</sup>	-
	mol/l	unol/l	mol/l·sec	sec <sup>-1</sup>	mol/l·sec	
1	0,010	6,07	4,32	23,2	0,23	190
2	0,020	6,07	7,14	31,6	0,63	113
3	0,030	6,06	8,97	33,5	1,00	90
4	0,040	6,06	9,80	29,9	1,20	82
5	0,050	6,05	11,50	33,2	1,66	69
6	0,060	6,05	12,90	34,5	2,07	62
7	0,070	6,04	13,20	31,2	2 <b>,1</b> 8	61
8	0,080	6,03	14,50	33,2	2,66	55
9	0,090	6,03	15,20	32,4	2,92	52
10	0,100	6,02	15,70 średnia	<u>31.3</u> 31,4	3,13	50

 $(temp. 110^{\circ}, p = 760 mm Hg)$ 

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-bromokumenu na szybkość utleniania p-bromokumenu tlenem cząsteczkowym

$$(temp. 100^{\circ}, p = 760 \text{ mm Hg})$$

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-bromo- kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie p-bromo- kumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia Wutl•10 <sup>5</sup> mol/l•sec	Stała szybkości inicjo- wania 2.ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup> sec <sup>-1</sup>	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup> mol/l.sec	Długość łańcu- cha ki- netycz- nego
1	0,010	5,99	1,77	7,00	0,07	250
2	0,020	5,98	2,65	7,80	0,16	165
3	0,040	5,97	3,69	7,70	0,31	120
4	0,050	5,97	4,38	8,70	0,43	102
5	0,060	5,96	4,87	9,00	0,54	90
6	0,080	5,95	5,46	8,50	0,68	80
7	0,100	5 <b>,7</b> 8	5,78	9,50	0,95	61
8	0,120	5,94	7,42	10,50	1,26	59
9	0,140	5,92	8,21	11,30	1,58	52
10	0,160	5,88	8,95 średni	<u>11.70</u> a 9,17	1,87	53

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-bromokumenu na szybkość utleniania p-bromokumenu tlenem cząsteczkowym

$$(temp. 105, p = 760 mm Hg)$$

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-bromo- kumenu	Stężenie p-bromo- kumenu	Szybkość utlenia- nia	Stała szybk <b>ości</b> inicj <b>o-</b> wania	Szybk <b>ość</b> inicj <b>o-</b> wania	Długość łańcucha kine- tycznego
-	[ROOH]	[RH]	wutl.105	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	w <sub>1</sub> .10 <sup>6</sup>	
	mol/l	mol/l	mol/l.sec	sec <sup>-1</sup>	mol/l·sec	
1	0,010	5,97	2,79	10,7	0,11	250
2	0,020	5,96	4,06	11,4	0,23	175
3	0,030	5,95	5,22	12,6	0,38	140
4	0,040	5,95	5,71	11,3	0,45	127
5	0,050	5,94	6,35	11,2	0,56	115
6	0,060	5,94	7,37	12,6	0,76	97
7	0,080 -	5,93	8,09	11,7	0,94	86
8	0,090	5,93	9,26	13,3	1,20	77
9	0,100	5,92	9,93	13,8	1,38	72
10	0,120	5,91	10,70 średnia	13.4	1,61	66

Tablica 19

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-bromokumenu na szybkość utleniania p-bromokumenu tlenem cząsteczkowym

(temp.	110	p =	760	mm	Hg)	1
--------	-----	-----	-----	----	-----	---

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-bromo- kumenu [ROOH]	Stężenie p-bromo- kumenu [RH]	Szybkość utlenia- nia w <sub>utl</sub> •10 <sup>5</sup>	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> •10 <sup>6</sup>	Długość łańou- cha ki- netycz- nego
	mol/l	mo1/1	mol/l·sec	sec	mol/l·sec	
1	0,010	5,93	3,82	16,0	0,16	240
2	0,020	5,92	5,44	16,3	0,33	160
3	0,030	5,91	6,81	17,1	0,51	135
4	0,040	5,91	7,72	16,5	0,66	115
5	0,050	5,90	8,45	15,8	0,79	105
6	0,060	5,90	9,45	16,5	0,99	96
7	0,080	5,88	10,85	16,5	1,32	82
8	0,090	5,87	11,32	16,0	1,44	79
9	0,100	5,86	12,50	17,6	1,76	71
10	0,120	5,85	14,10 średnia	<u>18.7</u> 16,7	2,24	63

Wpływ stężenia wodoronadtlenku jodokumenu na szybkość utleniania p-jodokumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 100°, p = 760 mm Hg)

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-jodo- kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie p-jodo- kumenu [RH] mol/l	Szybkość utle- niania wutl•10 <sup>5</sup> mol/l·sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup> sec <sup>-1</sup>	Szybkość inicjo- wania wi•10 <sup>6</sup> mol/l·sec	Długość łańcu- cha k1- netycz- nego
1	0,010	4,97	1,20	1,93	0,02	600
2	0,020	4,96	1,69	1,95	0,04	420
3	0,040	4,95	2,41	1,98	0,08	300
4	0,050	4,94	2,72	2,03	0,10	270
5	0,060	4,94	2,96	1,99	0,12	250
6	0,080	4,93	3,50	2,10	0,17	205
7	0,100	4,91	3,90	2,10	0,21	185
8	0,120	4,89	4,36	2,21	0,25	175
9	0,140	4,87	4,73	2,25	0,32	150
10	0,160	4,85	5,06	2,27	0,36	140
11	0,180	4,83	5,28	2,22	0,40	130
12	0,200	4,81	5,48 średni	<u>2.17</u> a 2,10	0,43	125

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-jodokumenu na szybkość utleniania p-jodokumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 105<sup>0</sup>, p ≈ 760 mm Hg)

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-jodo- kumenu	Stężenie p-jodo- kumenu	Szybk <b>oś</b> ć utlenia- nia	Stała szybkości inicjo- wania	Szybkość inicjo- wania	D <b>lugość</b> lańcucha kinetycz- nego
	[ROOH]	[RH]	w <sub>ut1</sub> .10 <sup>5</sup>	2ek. 10 <sup>6</sup>	w,.10 <sup>6</sup>	
	mol/l	mol/l	mol/l·sec	seo-1	mol/l·sec	
1	0,010	4,94	1,61	2,67	0,03	540
2	0,020	4,93	2,36	2,73	0,05	470
3	0,040	4,91	3,27	2,65	0,11	300
4	0,050	4,90	3,69	2,70	0,13	280
5	0,060	4,90	4,12	2,80	0,17	240
6	0,080	4,88	4,79	2,87	0,23	210
7	0,100	4,86	5,41	2,95	0,30	180
8	0,120	4,85	5,76	2,79	0,34	170
9	0,140	4,83	6,34	2,93	0,41	155
10	0,160	4,81	6,60	2,80	0,45	145
11	0,180	4,79	7,10	2,90	0,52	135
12	0,200	4,77	7,45	2.91	0,58	130
			średni	a 2,80		

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-jodokumenu na szybkość utleniania p-jodokumenu tlenem cząsteczkowym (temp. 110°, p = 760 mm Hg)

Lp.	Stężenie wodoronad- tlenku p-jodo- kumenu	Stężenie p-jodo- kumenu	Szybkość utlenia- nia	Stała szybk <b>oś</b> ci inicjowa- nia	Szybkość inicjo- wania	Długość łańcu- cha ki- netycz- nego
	[ROOH]	[RH]	wutl.10 <sup>5</sup>	2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup>	w <sub>1</sub> .10 <sup>6</sup>	
	mol/l_	mol/1	mol/l·sec	sec <sup>-1</sup>	mol/l·sec	
1	0,010	4,92	2,16	3,44	0,03	720
2	0,020	4,91	3,07	3,49	0,07	430
3	0,040	4,89	4,34	3,51	0,14	310
4	0,050	4,88	4,85	3,53	0,18	270
5	0,060	4,87	5,25	3,46	0,21	250
6	0,080	4,85	6,29	⊃ <b>,</b> 75	0,30	210
7	0,100	4,83	6,89	3,64	0,36	190
8	0,120	4,81	7,65	3,77	0,45	170
9	0,140	4,79	8,28	3,82	0,54	150
10	0,160	4,77	8,66	3,68	0,59	150
11	0,180	4,75	9,29	3,79	0,68	135
12	0,200	4,73	9,86 średn:	<u>3.88</u> La 3,64	0,78	125

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-nitrokumenu na szybkość utleniania p-nitrokumenu tlenem cząsteczkowym

Lp.	Stężenie wodoronad- tlenku p-nitro- kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie p-nitro- kumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia wutl·10 <sup>2</sup> mol/l·sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup> sec <sup>-1</sup>	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup> mol/l.sec	Dłu- gość łań- cucha kine- tycz- nego
	0.040	6 Ali	4.44	7 45	0.07	165
	0,010	0,14 6 4 2	1,914	9.50	0,07	105
2	0,020	0,12	1,70	0,50	0.34	
2	0,030	6,12	2,20	10,40	0,31	11
4	0,040	6,12	2,58	7,80	0,51	
5	0,050	6,11	2,76	8,43	0,42	66
6	0,060	6,10	2,95	8,05	0,48	61
7	0,080	6,08	3,62	9,13	0,73	50
8	0,100	6,06	4,10	9,40	0,94	44
9	0,120	6,05	4,31	8,70	1,04	41
10	0,140	6,03	4,69	8,90	1,25	38
11	0,160	6,01	5,21	9,70	1,55	34
12	0,180	5,97	5,39	9,30	1,67	32
13	0,200	5,92	5,86	10,10	2,02	29
14	0,400	5,74	7,84	9,60		
15	0,600	5,58	9,71	10,40	No. 1	
16	0,800	5,37	12,50	14,00		
17	1,000	5,21	14,60	16.10	-	
			średnia <sup>x</sup> )	8,90		

 $(temp. 100^{\circ}, p = 760 mm Hg)$ 

x)Średnią dla 2ek<sub>d</sub> obliczono dla zakresu stężeń 0,01-0,20 <u>mola</u>

Wartości  $k_p k_t^2$  dla temperatur 100, 105 i 110°C uzyskałem przez ekstrapolowanie otrzymanych uprzednio wartości dla temp. 60, 70 i 80°, metodą pomiarów szybkości utleniania pochodnych kumenu w obecności inicjatora azodwuizobutyronitrylu. Wyniki zestawiłem w tablicy 13.

Z uzyskanych danych wynika, że w początkowym zakresie stężeń wodoronadtlenków pochodnych kumenu, reakcja ich rozkładu na wolne rodniki, które inicjują proces utleniania jest podobnie jak w przypadku wodoronadtlenku kumenu reakcją pierwszego rzędu, a zatem szybkość inicjowania da się przedstawić równaniem:



w<sub>i</sub> = 2ek<sub>d</sub> [ROOH]

Wykres 16. Zależność wyrażenia 2ek, dla rozkładu wodoronadtlenków od temperatury

- A WNT p-chlorokumenu Energia akt 17 <u>kcal</u>
- B WNT p-bromokumenu Energia akt 17 kcal mol
- C WNT p-jodokumenu Energia akt 16 kcal

Przy wzroście stężenia wodoronadtlenków istnieje tendencja do zmiany rzędu reakcji z pierwszego na drugi.

Obliczono energię aktywacji dla procesu rozkładu wodoronadtlenków p-chloro, p-bromo i p-jodokumenu, wynosi ona odpowiednio 17, 17 i 16 kcal/mol. Na wykresie 16 przedstawiono zależność logarytmów stałej 2ek<sub>d</sub> dla poszczególnych związków od odwrotności temperatury absolutnej. Z wykresów tych widać, że zmiana stałych szybkości reakcji z temperaturą przebiega według prawa Arrheniusa.

Uzyskane dane pozwalają na stwierdzenie, że podstawniki w pierścieniu benzenowym mają bardzo istotny wpływ na szybkość inicjowania w łańcuchowym procesie utleniania pochodnych kumenu.

Wprowadzenie atomów chloru, bromu lub jodu względnie grupy nitrowej do pierścienia benzenowego w kumenie zwiększa wielokrotnie szybkość rozkładu utworzonych wodoronadtlenków i powoduje fakt, że np. p-chlorokumen utlenia się kilkakrotnie szybciej od kumenu mimo zmniejszenia (w porównaniu z kumenem) reaktywności p-chlorokumenu względem rodników nadtlenowych.

Interesujące jest, że dezaktywujący wpływ wymienioych wyżej podstawników na reaktywność pochodnych kumenu względem rodników nadtlenowych jest bez porównania mniejszy od aktywującego wpływu tych samych podstawników na proces rozkładu wodoronadtlenków na wolne rodniki.

Celem dodatkowego sprawdzenia, czy za zwiększenie szybkości utleniania p-chlorokumenu w porównaniu z kumenem odpowiedzialne jest stadium inicjowania, przeprowadziłem szereg doświadczeń (w aparaturze gazometrycznej) w których mierzyłem początkowe szybkości utleniania mieszanin kumenu z wodoronadtlenkiem p-chlorokumenu. Wyniki doświadczeń przedstawia tablica 24.

Obserwacja, że szybkość utleniania kumenu wyraźnie wzrasta w tych warunkach, jest jeszcze jednym dowodem, że za zwiększenie reaktywności p-chlorokumenu w procesie autoksydacji, odpowiedzialne jest stadium inicjowania łańcuchowego procesu utleniania.

Tablica 24

Wpływ stężenia wodoronadtlenku p-chlorokumenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym

Lp.	Stężenie wodoro- nadtlenku p-chloro- kumenu [ROOH] mol/l	Stężenie p-chloro- kumenu [RH] mol/l	Szybkość utlenia- nia wutl <sup>•105</sup> mol/l·sec	Stała szybkości inicjo- wania 2ek <sub>d</sub> .10 <sup>6</sup> sec-1	Szybkość inicjo- wania w <sub>i</sub> .10 <sup>6</sup> mol/l.sec	Długość łańcucha kinetycz- nego
1	0,010	6,57	3,10	13,2	0,13	240
2	0,020	6,57	4,35	12,2	0,24	180
3	0,040	6,56	6,47	14,4	0,58	110
4	0,050	6,54	7,10	14,0	0,70	100
5	0,060	6,53	7,66	13,6	0,82	94
6	0,080	6,50	9,20	14,8	1,18	78
7	0,100	6,47	10,00	14.2	1,42	65
			średnia			

 $(temp. 100^{\circ}, p = 760 mm Hg)$ 

W dotychczasowych badaniach nad reaktywnością chlorowcowych pochodnych kumenu w procesie utleniania Dikij i Jurżenko [48] stwierdzili obniżenie reaktywności tych substancji w porównaniu z kumenem niepodstawionym. Autorzy ci prowadzili proces utleniania w aparacie przepływowym przez długi okres czasu.

Przeprowadzone przeze mnie badania nad przebiegiem procesu utleniania chlorowcowych i nitrowych pochodnych kumenu w aparaturze przepływowej wykazały, że w początkowych stadiach procesu szybkości utleniania można uszeregować w następujący sposób: nitrokumen < kumen < p-jodokumen < p-bromokumen < p--chlorokumen.

W dalszych stadiach procesu utleniania sytuacja ulega zmianie i największą szybkość utleniania wykazuje kumen. Wyniki doświadczeń przedstawia wykres 17.

Zaobserwowane rozbieżności można wytłumaczyć większą podatnością podstawionych wodoronadtlenków na procesy rozkładu. W



Wykres 17. Utlenianie pochodnych kumenu tlenem gazowym w reaktorze przepływowym, temp. 110C dodatek 0,2% Ba(OH)<sub>2</sub>

procesach rozkładu mogą wytwarzać się substancje inhibujące proces utleniania. Ponadto stężenie wodoronadtlenków pochodnych kumenu maleje w tempie szybszym niż wodoronadtlenku kumenu na skutek szybszego rozkładu tych substancji.

Dzięki zastosowanej w niniejszej pracy metodzie pomiarów poczatkowych szybkości utleniania mieszanin substancji utlenianych z odpowiadającymi im wodoronadtlenkami można uzyskać bardziej precyzyjne informacje dotyczące roli wodoronadtlenków w procesie utleniania.

Przyczyną uzyskiwania dokładniejszych danych jest głównie możliwość eliminowania wpływu ubocznych produktów utleniania, które tworzą się nieuchronnie przy prowadzeniu procesu przez długi okres czasu.

# 6. Wpływ położenia podstawników w pierścieniu benzenowym na reaktywność podstawionych kumenów względem rodników nadtlenowych

Dane literaturowe dotyczące wpływu położenia podstawników na reaktywność związków alkiloarylowych względem rodników nadtlenowych są nader szczupłe. I tak Russell [42] stwierdził, że m-ksylen jest mniej reaktywny od p-ksylenu.

Hock i Kropf [49] próbowali utleniać o-nitrokumen w aparaturze z przepływem tlenu w celu uzyskania na tej drodze wodoronadtlenków o-nitrokumenu. Próby te nie dały pozytywnych rezultatów.

W ramach niniejszej pracy zbadałem reaktywność orto-, meta-1 para-chlorokumenów względem rodników nadtlenowych. Doświadczenia prowadziłem w aparaturze gazometrycznej stosując metodę utleniania wyżej wymienionych substancji w obecności inicjatora azodwuizobutyronitrylu.

Uzyskano w ten sposób następujące wartości dla k k

- w 60° dla p-chlorokumenu 0,382.10<sup>-2</sup> (1/mol sec)2 21
  - dla m-chlorokumenu  $0.239 \cdot 10^{-2}$
- w 80° dla p-chlorokumenu 0,674.10<sup>-2</sup> dla m-chlorokumenu 0,422.10-2

55

11

Energia aktywacji  $E_p - \frac{1}{2}$  wynosiła dla p-chlorokumenu 6,6 kcal/mol, a dla izomeru meta 6,7 kcal/mol.

Podkreślić należy, że w tych warunkach o-ohlorokumen nie ulegał utlenieniu.

Pomiar stałej k<sub>p</sub>k<sup>2</sup> prowadzony w analogiczny sposób dla o-nitrokumenu dał wynik podobny do wyniku uzyskanego w przypadku o-chlorokumenu.

Uzyskane dane wskazują na to, że obecność atomu chloru i grupy nitrowej w położeniu orto w stosunku do grupy izopropylowej w niezwykle silny sposób obniża reaktywność wiązania C-H wobec rodników nadtlenowych. Zjawisko to jest prawdopodobnie związane z przeszkodą steryczną i świadczy o dużej selektywności rodników nadtlenowych.

#### III. WNIOSKI KOŃCOWE

1. W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad kinetyką utleniania kumenu i jego chlorowcowych i nitrowych pochodnych do odpowiednich wodoronadtlenków.

Wpływ stężenia wodoronadtlenków na szybkość utleniania oznacza mierząc początkowe szybkości utleniania mieszanin substancji utlenionych z odpowiadającymi im czystymi wodoronadtlenkami.

Metoda ta pozwoliła na wyeliminowanie wpływu produktów ubocznych, które tworzą się w trakcie długotrwałego prowadzenia procesu utleniania.

2. Przeprowadzono porównawcze badania przy pomocy inicjatora azodwuizobutyronitrylu nad reaktywnością kumenu, p-fluoro, p-chloro, p-bromo, p-jodo i p-nitrokumenu względem rodników nadtlenowych. Stwierdzono dezaktywujący wpływ wszystkich wymienionych podstawników.

3. Wykazano, że szybkość procesu inicjowania, spowodowanego rozkładem wodoronadtlenków pochodnych kumenu na wolne rodniki jest większa od szybkości inicjowania reakcji wodoronadtlenkiem kumenu. Wpływ aktywujący podstawników w procesie rozkładu wodoronadtlenków jest znacznie większy niż ich deaktywujący wpływ na reakcję pochodnych kumenu z rodnikami nadtlenowymi.

W rezultacie, podstawniki powodują zwiększenie reaktywności pochodnych kumenu w procesie utleniania w porównaniu z kumenem.

4. Badania wykazały, że reakcja rozkładu wodoronadtlenku kumenu i wodoronadtlenków pochodnych kumenu prowadząca do wytworzenia wolnych rodników jest reakcją pierwszego rzędu względem wodoronadtlenku.

Przy wyższych stężeniach wodoronadtlenków istnieje tendencja do przejścia reakcji na reakcję drugiego rzędu.

5. Na przykładzie chlorokumenów zbadano wpływ położenia podstawnika w pierścieniu benzenowym na szybkość reakcji chlorokumenów z rodnikami nadtlenowymi. p-Chlorokumen okazał się reaktywniejszy od izomeru meta. Izomer orto wykazał znikomą reaktywność. Również o-nitrokumen wykazał znikomą reaktywność wobec rodników nadtlenowych.

6. Zbadano wpływ dodatku chlorobenzenu na szybkość utleniania kumenu tlenem cząsteczkowym. Wykazano, że chlorobenzen zachowuje się jak neutralny rozpuszczalnik w stadium reakcji kumenu z rodnikami nadtlenowymi. Natomiast chlorobenzen wyraźnie wpływa na stadium inicjowania spowodowane rozkładem wodoronadtlenków na wolne rodniki.

#### IV. METODYKA BADAŃ I SUBSTANCJE WYJŚCIOWE

#### 1. <u>Metodyka badania szybkości reakcji utleniania tlenem</u> cząsteczkowym

Badania nad szybkością procesów utleniania tlenem cząsteczkowym przeprowadzano w dwóch typach aparatów:

a) w aparaturze gazometrycznej, gdzie proces utleniania prowadzono w małej kolbce kwarcowej mierząc ilość zużywanego tlenu, b) w aparacie przepływowym, którego zasadniczy element stanowił szklany cylindryczny reaktor z wtopionym dnem ze spieku szklanego, przez który przepuszczano gazowy tlen.

#### a) <u>Aparatura gazometryczna do badania kinetyki procesów</u> <u>utleniania</u>

Schemat aparatury przedstawiony jest na rys. 1. Pomiary przeprowadzano w następujący sposób:odmierzoną próbkę badanych roztworów (od 1 do 5 ml) umieszczano w kolbce wykonanej ze szkła kwarcowego (1). Następnie przepłukiwano całą aparaturę tlenem przez kolejne podłączanie do pompy próżniowej i zbiornika z tlenem (7). Biuretę (3) napełniano tlenem ustalając ciśnienie. Umieszczano kolbę w termostacie (2) o żądanej tem-



Rys. 1. Schemat aparatury gazometrycznej do utleniania substancji organicznych w fazie ciekłej

1 - kolba kwarcowa; 2 - termostat; 3 - biureta gazowa, 4 gruszka dla wyrównywania poziomu; 5 - manostat; 6 - manometr; 7 - zbiornik tlenu peraturze i uruchamiano wytrząsarkę. Temperaturę w termostacie utrzymywano z dokładnością do -0,01°. Do doświadczeń stosowano tlen z butli (99,8%), który uprzednio oczyszczano przepuszczając go przez filtr z sit molekularnych (sorbent kapilarny 4A, produkcji Zakładów Sodowych w Mątwach). Stałe ciśnienie w układzie pomiarowym otrzymywano przez podnoszenie gruszki (4) połączonej przy pomocy węża gumowego z biuretą. Jako ciecz zamykającą stosowano rtęć.

Stałe ciśnienie regulowano przy pomocy manostatu (5), gdzie cieczą zamykającą był olej silikonowy. Manostat umożliwiał utrzymywanie stałego ciśnienia z dokładnością  $^+$ 0,1 mm Hg. Biuretę i manostat utrzymywano w stałej temperaturze 25° z dokładnością do  $-0.005^{\circ}$ .

Kolbę reakcyjną wytrząsano z częstotliwością 600 obr/min. Dalsze zwiększenie częstotliwości obrotów nie powodowało zwiększenia szybkości utleniania, co świadczyło o tym, że szybkość dyfuzji tlenu nie ograniczała szybkości procesu.

Opisana aparatura odznaczała się dużą stabilnością i pozwalała na pomiar pochłaniania tlenu z szybkościami od 5 do 1000 mm<sup>3</sup>/min, przy objętości utlenianej próbki od 1 do 5 ml. Dokładność pomiarów i powtarzalność wyników charakteryzuje tablica 25, w której przedstawiono przykładowo szybkości utleniania mieszaniny kumenu z wodoronadtlenkiem kumenu, w równoległych doświadczeniach.

Tablica 25

Utlenianie kumenu z dodatkiem wodoronadtlenku kumenu w równoległych doświadczeniach

Stężenie	wydoronadtlenku	1 kumenu 0,	1
----------	-----------------	-------------	---

temp. 100°C, p 760 mm Hg

Lp.	1	2	3	4	5	6
wutl 10 <sup>5</sup> mol/l.sec	1,68	1,68	1,73	1,68	1,62	1,67

## b) Aparatura przepływowa do badania procesów utleniania

Schemat aparatury przedstawiony jest na rys. 2. 0,25 mola preparatu wprowadzono do szklanego, cylindrycznego reaktora (5) wyposażonego w dolnej części w porowatą płytkę ze spieku szklanego G3, o średnicy 20 mm i umieszczonego w termostacie ogrzewa-



Rys. 1. Aparatura do reakcji utleniania 1 - gazometr; 2 - fleometr; 3 - płuczka Köllikera ze stężonym kwasem siarkowym; 4 - wieża ze stałym NaOH; 5 - reaktor ze spiekiem szklanym; 6 - termostat; 7 - chłodnica zwrotna; 8 łapacz w naczyniu Dewara; 9 - manometr;

nym do żądanej temperatury (temperaturę utrzymano w granicach -0,05°). Tlen pobierany z gazometru (1) przepływał przez fleometr (2), płuczkę Koellikera (3) (wypełnioną stęż. H<sub>2</sub>SO), wieżę (4) (zawierającą stały NaOH) i przedostawał się poprzez porowatą płytkę do reaktora (5) w postaci drobnych rozpylonych banieczek. Ciśnienie w układzie dozującym mierzono za pomocą wskazań manometru (9). Szybkość wprowadzania tlenu wynosiła 4 l/h. Nieprzereagowany tlen poprzez chłodnicę (7) i łapacz śladów porwanej cieczy (8) wypuszczano do atmosfery. Łapacz umieszczano w naczyniu Dewara wypełnionym mieszaniną oziębiającą. Przebieg procesu kontrolowano, pobierając z reaktora pipetą w określonych odstępach czasu próbki utlenianej substancji, w których oznaczano zawartość wodoronadtlenku jodometrycznie metodą Kolthoffa i Medalia [50], zmodyfikowaną przez Hocka i Kropfa [51].

#### 2. Substancje używane w doświadczeniach

a) KUMEN otrzymano według Bernhauera i Meyera [52] na drodze alkilowania benzenu alkoholem izopropylowym w obecności H2SO, jako katalizatora. Stosowano alkohol izopropylo-80% wy cz. i benzen cz. produkcji P.O.Ch. Gliwice. Frakcję izopropylobenzenową uzyskaną z wydajnością 71,5%, poddawano dalszemu oczyszczeniu przez wielokrotne wytrząsanie ze stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie przez przemywanie 10% NaOH i wodą destylowaną. Po wysuszeniu nad bezw. MgSO, cz. destylowano w próżni w atmosferze azotu na kolumnie destylacyjnej o 35 półkach teoretycznych. Zbierano frakcję środkową o t.w.  $38^{\circ}/10$  mm Hg. Uzyskany pro-dukt posiadał następujące własności:  $d_4^{20}$  0,8619,  $n_D^{20}$  1,4918 (Lit.:  $d_D^{20}$  0,86179,  $n_D^{20}$  1,49146 [53]). Substancję przechowywano w atmosferze azotu w lodówce. Bezpośrednio przed użyciem do procesu utleniania kumen sączono przez 10 cm warstwę neutralnego chromatograficznego tlenku glinowego o stopniu aktywności I, produkcji E. Merck, Darmstadt.

Gazowo-cieczowa analiza chromatograficzna przeprowadzona na chromatografie Perkin-Elmer Model 116, wykazywała występowanie tylko jednego piku (Kolumna 3m, temp. 120°, gaz nośny wodór, przepuszczany z prędkością 100 ml/min, kolumna wypełniona Carbowaxem 1500 na proszku teflonowym 10:90).

b) WODORONADTLENEK KUMENU wyodrębniono z technicznego produktu (70%) pochodzącego z Zakładów Chemicznych Oświęcim.
220 g technicznego produktu umieszczano w czteroszyjnej kolbie sulfonacyjnej o pojemności 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło KPG, wkraplacz i termometr. Kolbę umieszczono w łaźni lodowej, wlano do niej 220 ml eteru naftowego o t.w. 50 do 60° i wkraplano 200 ml 25%-go roztworu wodnego NaOH z taką szybkością, aby temperatura nie przekraczała 10<sup>0</sup>. Wydzielała się sól sodowa wodoronadtlenku w postaci białych kryształów. Kryształy odsączono, przemyto 100 ml 25% NaOH, a następnie 200 ml eteru naftowego.

Z uzyskanej w ten sposób soli sodowej wydzielono wolny wodoronadtlenek kumenu przez wysycenie wodnej suspensji dwutlenkiem węgla. Wydzielony olej ekstrahowano eterem naftowym (150 ml).

Z warstwy eterowej otrzymano ponownie sól sodową w sposób wyżej opisany przy użyciu 170 ml 25% wodnego roztworu NaOH. Sól sodową odsączano, przemywano 25% roztworem NaOH, następnie 200 ml eteru naftowego i krystalizowano z wody.

Z oczyszczonej w ten sposób soli sodowej wodoronadtlenku kumenu wydzielano wolny wodoronadtlenek przez wysycanie wodnej suspensji  $CO_2$ . Warstwę olejową oddzielano od warstwy wodnej, suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>, odsączano od MgSO<sub>4</sub> i destylowano w próżni. Zbierano środkową frakcję o t.w. 59°/0,2 mm Hg,  $n_D^{2O}$  1,5245.

Analiza:

W substancji oznaczono zawartość tlenu aktywnego metodą jodometryczną

dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> obliczono 10,51% 0 akt. otrzymano 10,42% 0 akt.

Cienkowarstwowa analiza chromatograficzna [36] próbki wodoronadtlenku kumenu nie wykazała obecności fenolu, alkoholu alfa-kumylowego, acetofenonu i nadtlenku dwu-alfa-kumylowego.

c) NADTLENEK DWU-ALFA-KUMYLOWY, otrzymywano przez podgrzewanie wodoronadtlenku kumenu i kumenu do temp. 100° do 110° przez 4 h w obecności chlorku miedziawego [54].

Surowy produkt po odsączeniu katalizatora i oddestylowaniu pod próżnią nadmiaru kumenu, krystalizowano kilkakrotnie z alkoholu etylowego. Oczyszczony produkt topił się w temp. 39 do  $40^{\circ}$ C (lit.  $40^{\circ}$ C) [54].

Cienkowarstwowa analiza chromatograficzna [36] próbki nadtlenku dwukumylowego nie wykazała obecności fenolu, wodoro--nadtlenku kumenu, alkoholu alfa-kumylowego i acetofenonu. d) NITROKUMENY. Mieszaninę izomerycznych o- m- i p-nitrokumenów otrzymywano na drodze nitrowania kumenu nieszaniną nitrującą, stosując przepis Hauna i Kobego [55]. Z warstwy organicznej po odkwaszeniu, wydzielano frakcję mononitrokumenową przez destylację próżniową, a nie przez destylację z parą wodną jak podali wyżej wymienieni autorzy. Cieczowo gazowa analiza chromatograficzna wykazała obecność we frakcji mononitrokumenowej wszystkich trzech izomerów w ilościach: 25,4% orto, 6,3% meta i 68,3% para.

Analizę wykonano posługując się chromatografem firmy Perkin Elmer model 116 z detektorem drutowym. Kolumna o długości 400 cm, wypełniona smarem silikonowym osadzonym na Cellicie, gaz nośny wodór, szybkość przepływu wodoru 100 Ncm<sup>3</sup>/min temp. kolumny 165°C. Aparat cechowano przy użyciu próbek czystych izomerów orto, meta i para nitrokumenów.

Czyste izomery orto i para wydzielano z frakcji mononitrokumenowej na drodze kilkakrotnej destylacji frakcyjnej na kolumnie o długości 120 cm, wypełnionej spiralkami metalowymi. Zdolność rozdzielcza kolumny odpowiadała 35 półkom teoretycznym.

Frakcję p-nitrokumenową zbierano w temp. 134°C/13 mm Hg, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5248 (lit. 1,5248 [56]). Cieczowo-gazowa analiza chromatograficzna wykazywała obecność tylko jednego piku na chromatogramie. Warunki przeprowadzania analizy chromatograficznej podano przy omawianiu analizy mieszaniny izomerycznych nitrokumenów.

e) WODORONADTLENEK p-NITROKUMENU otrzymano przez utlenianie p-nitrokumenu tlenem gazowym w aparaturze przedstawionej na rys. 2. Bezpośrednio przed reakcją p-nitrokumenem sączono przez 10 cm warstwę obojętnego tlenku glinowego do chromatografii o stopniu aktywności 1. Proces utleniania prowadzono w temp. 110°C, dodając w czasie procesu 0,1% Ba(OH)<sub>2</sub> dla usunięcia tworzących się kwaśnych produktów ubocznych. Po 18 h utleniania stężenie wodoronadtlenku p-nitrokumenu osiągnężo 2.00 mole/litr. Z mieszaniny po reakcji wydzielono wodoronadtlenek p-nitrokumenu na drodze przemiany w jego sól sodową w sposób podobny jak opisano przy otrzymywaniu wodoronadtlenku kumenu. Z uzyskanej w ten sposób soli sodowej wydzielano wolny wodoronadtlenek p-nitrokumenu przez wysycanie wodnej suspensji dwutlenkiem węgla. Wydzielony olej po przemyciu wodą destylowaną zastygał na białą krystaliczną masę, która po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym krystalizowano kilkakrotnie z mieszaniny benzenu z heksanem. Tak oczyszczony preparat wykazywał t.t. 41,5-42,0° (lit.: 42° [57, 58, 59] ).

Analiza: w substancji oznaczano zawartość tlenu aktywnego wg Hocka i Kropfa [51].

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N obliczono 8,11% O akt. otrzymano 8,01% O akt.

f) p-KUMIDYNE otrzymywano na drodze redukcji p-nitrokumenu żelazem redukowanym w obecności nadmiaru kwasu solnego stosując przepis podany przez Hauna i Kobego. [55].

Surową aminę poddawano dalszemu oczyszczeniu przez przeprowadzenie jej w pochodną acetylową według Carpentera, Eastera i Wooda [60]. Acetylową pochodną przekrystalizowano z lekkiej benzyny, otrzymując produkt o t.t. 104-105°C (lit.: 105-106 [60].

Z pochodnej acetylowej otrzymano wolną aminę przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z 50% roztworem KOH i etanolem. Aminę po ususzeniu nad stałym KOH destylowano w próżni. Do dalszych reakcji używano frakcji o t.w. 103-105°/15 mm Hg.

g) o-, m- i p-CHLOROKUMEN otrzymano z odpowiednich kumidyn metodą Sandmayera.

p-C h l o r o k u m e n. Do zlewki o pojemności 3 l (umieszczonej w łaźni lodowo-solnej) i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz wkraplacz wprowadzono 750 g stężonego kwasu solnego i wkraplano przy uruchomionym mieszadle 205 g (1,5 mola) p-kumidyny. Do wydzielonego w postaci drobnych kryształów chlorowodorku p-kumidyny dodano 250 g drobno potłuczonego lodu i wkraplano roztwór 105 g (1,5 mola) NaNO<sub>2</sub> w 300 ml wody, z taką szybkością aby temperatura nie przekroczyła  $+5^{\circ}$ C.

Otrzymany w ten sposób roztwór soli dwuazoniowej wlewano szybko do roztworu 170 g CuCl w 750 g stężonego kwasu solnego, umieszczonego w 2,5 1 trójszyjnej kolbie sulfonacyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr. Zawartość kolby mieszano przez 3 h w temp. pokojowej, a następnie powoli podgrzewano na łaźni wodnej do temp. 60°C. dla zakończenia rozkładu soli dwuazoniowej. Produkt po reakcji Sandmayera destylowano z parą wodną, warstwę organiczną destylatu oddzielano od warstwy wodnej i przemywano kolejno: dwukrotnie 20% roztworem NaOH, wodą destylowaną, 10-krotnie stężonym H2S0, aż do zaniku zabarwienia i trzykrotnie wodą destylowaną. Następnie produkt suszono na bezw. MgSO, i po odsączeniu destylowano w próżni w atmosferze azotu na kolumnie destylacyjnej o zdolności rozdzielczej odpowiadającej 35 półkom teoretycznym. Zbierano frakcję środkową o t.w. 73°/10 mm Hg n<sup>D</sup><sub>20</sub> 1,5114 (lit.: 74°C i 1,51174 [53]).

Frakcję tę analizowano chromatograficznie, posługując się chromatografem firmy Perkin-Elmer z katarometrem drutowym. Jako fazy stacjonarnej używano monostearynianiu polioksyetylenosorbitanu osadzonego w ilości 20% na chromosorbie (długość kolumny 600 cm, temp. 155°, gaz nośny wodór, szybkość przepływu wodoru 100 Ncm<sup>7</sup>/min). Na chromatografie uzyskano tylko jeden pik odpowiadający p-chlorokumenowi. W podanych wyżej warunkach uzyskuje się rozdzielenie izomerycznych o-, m- i p-chlorokumenów.

o-C h l o r o k u m e n otrzymywano i oczyszczano w sposób analogiczny jak p-ohlorokumen wychodząc z o-kumidyny. Przy destylacji próżniowej zbierano frakcję środkową o t.w.  $69^{\circ}/10 \text{ mm Hg n}_{D}^{20}$  1,5161 (lit.: 68,8°C i 1,51678 [53]).

Frakcję tę analizowano chromatograficznie w sposób opisany wyżej. Na chromatogramie uzyskano tylko jeden pik, odpowiadający o-chlorokumenowi. m-C h l o r o k u m e n otrzymywano wg następującego schematu:



Acetylową pochodną p-kumidyny otrzymywano w sposób podany wyżej. Pozostałe przemiany prowadzące do m-nitrokumenu przeprowadzano stosując przepisy podane przez Carpentera i współpracowników [60]. Redukcję m-nitrokumenu do m-kumidyny przeprowadzono wg Hauna i Kobego [55], a wymianę grupy aminowej na chlorową przeprowadzano w sposób analogiczny jak przy otrzymywaniu p-chlorokumenu. Surowy m-chlorokumen oczyszczano w sposób analogiczny jak surowy p-chlorokumen. Przy destylacji próżniowej zbierano frakcję środkową o t.w.  $71^{\circ}/10$  mm Hg  $n_{\rm D}^{20}$  1,5433 (lit.: 1,5136 [61]).

h) WODORONADTLENEK p-CHLOROKUMENU otrzymano według następującego schematu:



p-C h l o r o a n i l i n a, produkcji Zakładów Chemicznych "Boruta" w Zgierzu. Przed użyciem do dwuazowania produkt destylowano w próżni. Używano produktu o p.t. 69,5°.

p-C h l o r o b r o m o b e n z e n, otrzymywano z p-chloroaniliny metodą Sandmayera, stosując przepis podany przez Hartwella [62]. Otrzymywano produkt w postaci bezbarwnych kryształów o p.t. 64<sup>0</sup>.

p-C h l o r o f e n y l o d w u m e t y l o k a r b i n o l otrzymywano z p-bromochlorobenzenu przez związek Grignarda stosując przepis podany przez Benkstera i współpracowników [61]. Do dalszych przemian używano frakcji o t.w.  $92-94^{\circ}/3$ mm Hg o p.t.  $43^{\circ}$  (lit.:  $43,3^{\circ}$  [63]).

Wodoronadtlenek p-chlorokumenu otrzymywano z p-chlorofenylodwumetylokarbinolu działaniem 50% nadtlenku wodoru i stęż.  $H_2SO_4$  według przepisu podanego przez de Ruytera van Stevenicka i Kooymana [64]. Surowy produkt krystalizowano kilkakrotnie z n-heksanu. Do badań używano produktu o p.t. 35° (lit.: 34-35° [64]).

Analiza: W substancji oznaczano zawartość tlenu aktywnego wg Hocka i Kropfa [51].

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>S10<sub>2</sub> obliczono 8,39% 0 akt. otrzymano 8,25% 0 akt.

i) p-BROMOKUMEN otrzymano z p-aminokumenu metodą Sandmeyera. W zlewce o pojemności 3 l (znajdującej się w łaźni lodowo--solnej) zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszczono 505 ml 40% kwasu bromowodorowego i wkraplano przy uruchomionym mieszadle 205 g (1,5 mola) p-kumidyny. Wydzielił się bromowodorek p-kumidyny w postaci drobnych kryształów. Do ochłodzonej mieszaniny (do 0°) wkroplono roztwór 105 g (1,5 mola) NaNO<sub>2</sub> w 190 ml wody, z taką szybkością, aby temperatura nie przekraczała +5°. Otrzymany w ten sposób roztwór soli dwuazoniowej wlewano szybko do roztworu 185 g CuBr w 145 ml 40% kwasu bromowodorowego, umieszczonego w 2,5 l trójszyjnej kolbie aulfonacyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr. Zawartość kolby podgrzewano ostrożnie na łażni wodnej do temp. 30°, w tej

temperaturze zaczynał się rozkład soli dwuazoniowej. Dla zakończenia reakcji rozkładu zawartość kolby podgrzewano do temp.  $60^{\circ}$ . p/Bromokumen stanowił górną warstwę produktu reakcji. p-Bromokumen destylowano z parą wodną. Surowy produkt oczyszczano analogicznie jak p-chlorokumen. Przy destylacji zbierano frakcję środkową o t.w.  $90^{\circ}$ C/10 mm Hg,  $n_D^{20}$  1,5364,  $d_4^{20}$  1,2854 (lit.: odpowiednio 89,4 1,53617 1,28535 [53]). Frakcję tę analizowano chromatograficznie w warunkach takich jak p-chlorokumen. Na chromatogramie uzyskano tylko jeden pik, odpowiadający p-bromokumenowi. W stosowanej metodzie analizy uzyskuje się całkowite rozdzielenie izomerycznych o- m- i p--bromokumenów.

j) WODORONADTLENEK p-BROMOKUMENU otrzymano przez utlenienie p-bromokumenu tlenem gazowym w aparaturze przedstawionej na rys. 2. Bezpośrednio przed reakcją substancję sączono przez 10 cm warstwę obojętnego tlenku glinowego do chromatografii o stopniu aktywności 1. Proces utleniania prowadzono w temp. 110°C,dodając w czasie procesu 0,1%Ba(OH)<sub>2</sub> dla usunięcia tworzących się ubocznie kwaśnych związków. Po 9 godzinach utleniania stężenie wodoronadtlenku p-bromokumenu osiągnęło 2,5 mola/litr.

Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono wodoronadtlenek p-bromokumenu przez przeprowadzenie w sól sodową w sposób analogiczny jak opisano przy oczyszczaniu wodoronadtlenku kumenu. Z uzyskanej w ten sposób soli sodowej wydzielano wolny wodoronadtlenek p-bromokumenu przez wysycenie wodnej substancji dwutlenkiem węgla. Wydzielony olej po przemyciu wodą destylowaną zastygał na białą krystaliczną masę, którą po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym krystalizowano kilkakrotnie z n-heksanu. Tak oczyszczony preparat wykazywał t.t. 43,5 - 44,0° (lit.: 43,5 [48]).

Analiza: w substancji oznaczano zawartość tlenu aktywnego wg Hocka i Kropfa [51].

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br obliczono 6,89% O akt. otrzymano 6,83% O akt. k) p-JODOKUMEN otrzymywano z p-kumidyny. Roztwór soli dwuazoniowej (z 1,5 mola p-kumidyny) otrzymywano w sposób analogiczny jak w przypadku syntezy p-chlorokumenu. Roztwór ten o temp.  $+5^{\circ}$ , dodawano przy mieszaniu do roztworu 268 g jodku potasu w 200 ml wody i pozostawiano na noc. Na drugi dzień ogrzewano pod chłodnicą zwrotną aż do zaprzestania wydzielania się azotu. Następnie mieszaninę przenoszono do rozdzielacza i oddzielano warstwę organiczną od wodnej. Warstwę organiczną destylowano z parą wodną po dodaniu 200 ml 20% NaOH. P-Jodokumen znajdował się w dolnej warstwie destylatu. Surowy produkt oczyszczano analogicznie jak p-chlorokumen. Przy destylacji zbierano frakcję środkową o t.w.  $100^{\circ}/7$  mm Hg n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5752, d<sub>25</sub> 1,3141.

Frakcję tę analizowano chromatograficznie w warunkach podanych przy analizie p-chlorokumenu. Na chromatogramie uzyskano tylko jeden pik, odpowiadający p-jodokumenowi. W stosowanej metodzie analizy uzyskuje się całkowite rozdzielenie izomerycznych o-, m-i p-jodokumenów.

1) WODORONADTLENEK p-JODOKUMENU otrzymywano przez utlenienie p-jodokumenu tlenem gazowym w sposób analogiczny do otrzymywania wodoronadtlenku p-bromokumenu. Po 7,5 godzinach utleniania stężenie wodoronadtlenku p-jodokumenu osiągnęło wartość 1,7 mola/litr.

Z mieszaniny poreakcyjnej wodoronadtlenek p-jodokumenu wydzielano przez przeprowadzenie w sól sodową w sposób analogiczny jak opisano przy oczyszczaniu wodoronadtlenku kumenu. Z uzyskanej w ten sposób soli sodowej wydzielano wolny wodoronadtlenek p-jodokumenu przez wysycenie wodnej suspensji dwutlenkiem węgla. Wydzielony olej po przemyciu wodą destylowaną zastygał na białą krystaliczną masę, którą po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapniowym krystalizowano kilkakrotnie z n-heksanu. Tak oczyszczony preparat wykazywał t.t. 57° (lit.: 56° [48]).

Analiza: w substancji oznaczano zawartość tlenu aktywnego wg Hocka i Kropfa [51].

- [7] Falconer J.W., Knox J.H.: Proc. Roy. Soc. (London), <u>A 250</u>, 493 (1959).
- [8] Knox J.H.: Trans. Faraday Soc., 56, 1225 (1960).
- [9] Knox J.H., Norrish R.G.W.: Proc. Roy. Soc. (London) <u>A 221</u>, 151 (1954).
- [10] Emanuel' N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K.: "Cepnye reakcii okislenija uglevodorodov v źidkoj faze" Izd. "Nauka" Moskva 1965.
- [11] Beackstroem H.J.L.: J.Am. Chem. Soc. 49, 1460 (1927).
- [12] Bach A.N.: Ż.R.F.Ch.O.: 29, 373 (1897).
- [13] Engler G.: Ber. <u>30</u>, 660 (1897).
- [14] Farmer E.H., Bloomfield G.F., Sundralingam A., Sutton D.A.: Trans. Faraday Soc. <u>38</u>, 348 (1942).
- [15] Bateman L., Gee G.: Proc. Roy. Soc. (London) <u>195A</u>, 391 (1948).
- 10 Bolland J.L.: Quart.Revs 3, 1 (1949).
- [17] Bateman L., Bolland J.L., Gee G.: Trans. Faraday Soc. <u>47</u>, 274 (1951).
- 18 Bateman L., Gee G.: Trans. Faraday Soc. 47, 155 (1951).
- [19] Farmer E.G., Sutton D.A.: J.Chem. Soc. 1946, 10.
- [20] Bateman L.: Quart.Revs 8, 147 (1954).
- [21] Semenov N.N.: "O nekotorych problemach chimiceskoj kinetiki i reakcionnoj sposobnosti" Izd. Ak. Nauk SSSR, Moskva 1958, str. 10, 614.
- [22] Berezin I.V., Denisov E.T., Emanuel' N.M.: "Voprosy chimićeskoj kinetiki, kataliza i reakcionnoj sposobnosti" Izd. Ak. Nauk SSSR Moskva 1955.
- [23] Knorre D.G., Majzus Z.K., Obuchova L.K., Emanuel' N.M.: Usp. Chim. <u>26</u>, 416 (1957).
- [24] Emanuel' N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K.: "Cepnye reakcii okislenija uglevodorodov v źidkoj faze" Izd. Nauka Moskva 1965.

- [25] Semenov N.N.: Z.F.Ch. 17, 187 (1943).
- [26] Bateman L., Hughes H., Morris A.L.: Discussions Faraday soc. 14, 190-199 (1953).
- [27] Majzus Z.K., Skibida I.P., Emanuel' N.M., Jakovleva V.N.: Kinetika i Kataliz 1, 55-62 (1960).
- [28] Twigg G.H.: Discussions Faraday Soc. 14, 240 (1953).
- [29] Armstrong G.P., Hall R.H., Quin D.C.: J.Chem. Soc. <u>1950</u>, 666.
- [30] Antonovskij V.L., Denisov E.T., Kuznecov I.A., Mechrjuŝev Ju.Ja., Solnceva L.V.: Kinetika i Kataliz 6, 607 (1965).
- [31] Antonovskij V.L., Denisov E.T., Solnceva L.V.: Kinetika i Kataliz 6, 815 (1965).
- [32] Cepalov V.F.: Zavodskaja Laboratoria 30, (1) 111 (1964).
- [33] Sen J.N., Boozer C.E., Hammond G.S.: J.Am. Chem. Soc. 77. 3244 (1955).
- [34] Kulicki Z., Terman L.M., Cepalov V.F., Sljapintoch B.Ja.: Izv. Ak. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk 253 (1963).
- [35] van Hook, Tobolsky A.: J.Am. Chem. Soc. 80, 779 (1958).
- [36] Baranowski R., Gregorowicz Z., Kulicka J., Kulicki Z.: Chemia Analityczna <u>11</u>, 135 (1966).
- [37] Antonovskij V.L., Makalec B.J., Golyŝeva G.P., Terent'ev V.A.: "Chimija perekisnych soedinenij" Izd. Akademii Nauk SSSR Moskva 1963 str. 219.
- [38] Bailey H.C., Godin G.W.: Trans. Faraday Soc. <u>52</u>, 68 (1956).
- [39] Bell E.R., Raley J.H., Rust F.F., Seubold F.H., Vaughan W.E.: Discussions Faraday Soc. 10, 246 (1951).
- [40] Walling Ch., Heaton L.: J.Am. Chem. Soc. 87, 38 (1965).
- [41] Davies A.G.: "Organic Peroxides" Butterworths London 1961 str. 170.
- [42] Russell G.A.: J.Am. Chem. Soc. 78, 1047 (1956).
- [43] Russell G.A.: J.Am. Chem. Soc. 79, 3871 (1957).
- [44] Szwarc M.: J.Chem. Phys. 16, 128 (1948).
- [45] Szwarc M., Roberts J.S.: J.Chem. Phys. 16, 609 (1948).
- [46] Szwarc M., Leigh C.H., Schon A.N.: J.Chem. Phys. <u>19</u>, 657 (1951).
- [47] Leigh C.H., Schon A.H., Szwarc M.: Proc. Roy. Soc. (London) <u>209 A</u>, 97 (1951).
- [48] Dikij M.A., Jurzenko T.J.: "Chimija perekisnych soedinenij" Izd. Akad. Nauk SSSR Moskva 1963 str. 305.
- [49] Hock H., Kropf H.: J.prakt. Chem. 9, 173 (1959).
- [50] Kolthoff I.M., Medalia A.J.: J.Am. Chem. Soc. <u>71</u>, 3789 (1949).
- [51] Hock H., Kropf H.: Chem. Ber. <u>92</u>, 1115 (1959).
- [52] Bernhauer K., Meyer H.: Monatsh. 53, 721 (1929).
- [53] Dreisbach R.R.: "Physical Properties of Chemical Compounds" Am. Chem. Soc. Washington 1955.
- [54] Antonovskij V.L., Emielin J.D.: Ż.Vsiesojuz. Chim.Obszcz.
  im. Mendelejeva 2, 471 (1964).
- [35] Haun J.W., Kobe K.A.: Ind. Eng. Chem. 43, 2355 (1951).
- [56] Brown H.C., Bonner W.H.: J.Am. Chem. Soc. 76, 605 (1954).
- [37] Hock H., Kropf H.: Chem. Ber. 88, 1546 (1955).
- [58] Wichterle O., Cefelin P.: Coll. Czech. Chem. Comm. 22, 274 (1957).
- [59] Sergeev P.G., Sladkov A.M.: 2.0.Ch. 27, 538 (1957).
- [60] Carpenter M.S., Easter W.M., Wood T.F.: J. Org.Chem. <u>16</u>, 593 (1951).
- [61] Benkeser R.A., Hickner R.A., Hoke D.J.: J.Am. Chem. Soc. 80, 2282 (1958).

74

- [62] Hartwell J.L.: Organic Syntheses 24, 22 (1944).
- [63] Brown H.C., Okamoto Y., Ham G.: J.Am. Chem. Soc. <u>79</u>, 1906 (1957).
- [64] de Ruyter van Steveninck A.W., Kooyman E.C.: Rec. trav. chim. <u>79</u>, 413 (1960).
- [65] Baltz G., Schieman G.: Chem. Ber. <u>60</u>, 1186 (1927).
- [66] Troszkiewicz Cz., Kiersznicki T.: Zesz. Naukowe Pol. Śl. Seria: Chemia 226, str. 55 (1965).

## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
  - M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,-Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25 Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20 Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80 Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,-Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15 Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,-Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6.30 Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9. --Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5.80 Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40 Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50 Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4.70 Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,-Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40 Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30 Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50 Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7.65 Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6.40 Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10 Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3.65 Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5.50 Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7.50 Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40 Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6.90 Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50 Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20 Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,-Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8.-Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,--Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5.---Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,-Chemia z. 33, 1997 r., s. 75, zł 6,-Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,-

