

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ
 ХОЛЕСТЕРИЛФОРМИАТА

Г. Э. ДИИГЧЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, М. Г. ВАРДАНЯН и Б. Б. ХАНУКАЕВ

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 1 X 1976

Получены кинетические закономерности инициированного окисления холестерил-формата (ХФ). Установлено, что кажущийся порядок реакции окисления по ХФ и инициатору составляет 0,5 и 1, соответственно. Определена температурная зависимость константы скорости инициирования для азодиизобутиронитрила в окисляющемся ХФ в растворе хлорбензола — $k_i = 2,1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) \text{сек}^{-1}$.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Длительность эксплуатации жидких кристаллов (ЖК) в различных отраслях техники и медицины в основном связана с их окислительным старением [1, 2]. Однако данные о механизме и кинетических закономерностях окисления ЖК в литературе отсутствуют. Между тем, они позволили бы подобрать соответствующие антиоксиданты для стабилизации ЖК систем.

Объектами исследований мы выбрали холестерические ЖК — судя по строению, легко окисляющиеся и нестабильные соединения. Нами проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) ХФ и холестерилпропионата (ХП) на дериватографе при различных глубинах окисления. Эксперименты по определению закономерностей окисления проводились на манометрической установке с автоматической регулировкой давления при 65—85° при давлении кислорода $P_{O_2} = 640 \text{ мм рт. ст.}$ В качестве растворителя использовали хлорбензол. Максимальная концентрация ХФ составляла 0,48 моль/л. Скорость поглощения кислорода определяли по уравнению

$$W_{O_2} = \alpha \times \Delta n / \Delta t \text{ моль/л.сек} \quad (1)$$

где $\Delta n = n_t - n_0$ — высота столба ртути в момент времени t и t_0 , α — постоянная установки. При измерении малых скоростей инициированной реакции окисления вводили поправку на газовыделение. Согласно [3],

$$W_{O_2}^n = W_{O_2}^{on} + W_i / 2 \quad (2)$$

где $W_{O_2}^n$ — скорость цепного поглощения кислорода, $W_{O_2}^{on}$ — скорость поглощения кислорода, измеряемая на опыте, W_i — скорость инициирования.

Ошибка измеряемой скорости поглощения кислорода на нашей установке с учетом поправок находится в пределах 5—10%.

Важным параметром, характеризующим свойства ЖК систем, наряду с областью существования мезофазы является температура плавления. Закономерности ее изменения в зависимости от глубины окисления для ХФ и ХП были исследованы при помощи ДТА. Представленные результаты (рис. 1, табл. 1) указывают, что по мере увеличения глубины окисления (о глубине окисления судили по накопившимся перекисям) $t_{пл}$ уменьшается вплоть до комнатной температуры, т. е. окисление способствует быстрому старению ЖК систем.

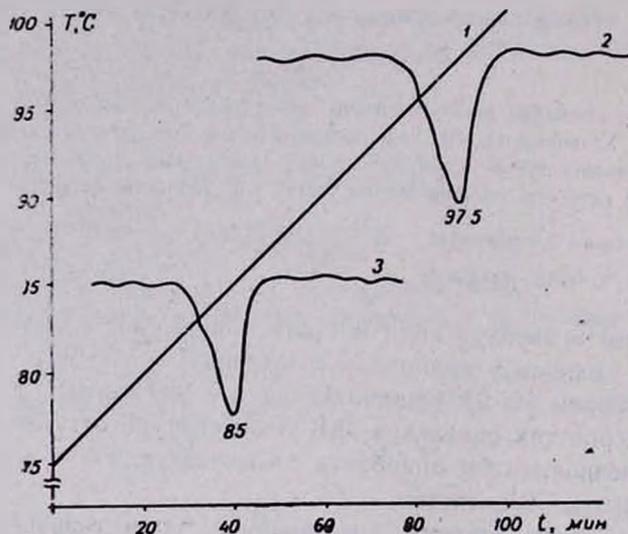


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ ХФ: 1 — рост температуры в печи, 2, 3 — ДТА ХФ соответственно до и после окисления, глубина окисления 9,2%.

Эти данные в свою очередь свидетельствуют о необходимости и важности изучения кинетических закономерностей окисления ЖК.

Таблица 1
Зависимость $t_{пл}$ ХФ и ХП от глубины окисления

[ROOH], %	Точка плавления, $^{\circ}\text{C}$	
	ХФ	ХП
0,0	97,5	103
4,1	93,0	—
5,0	—	96
6,2	91,0	—
9,2	85,0	—
15,0	—	81
Коричневая смола	25,0	50

Для количественной оценки окисляемости данного вещества необходимо точно знать скорость иницирования W_i , измеренную методом ингибирования для использованного азодинизобутиронитрила (АИБН) в окисляющемся ХФ. Известно [4], что

$$W_i = f[InH]/\tau$$

где f —число радикалов, обрывающихся одной молекулой ингибитора, $[InH]$ —концентрация ингибитора, моль/л, τ —период индукции, сек.

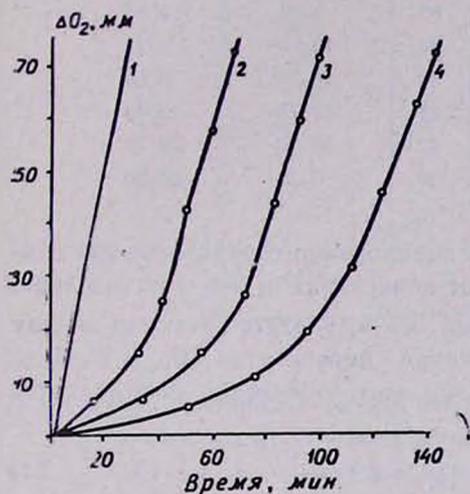


Рис. 2. Кинетические кривые ингибированного α -нафтилом окисления 0,48 моль/л ХФ в хлорбензоле: АИБН = $1,76 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 74^\circ$. 1, 2, 3, 4 — концентрация ингибитора: 0; $0,69 \cdot 10^{-3}$; $1,38 \cdot 10^{-3}$; $2,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно.

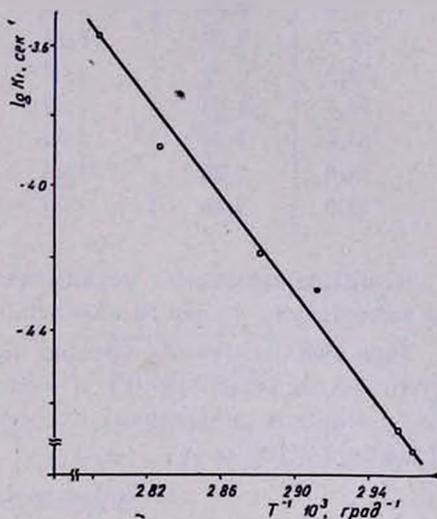


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости иницирования АИБН в окисляющемся 0,48 моль/л ХФ в хлорбензоле.

В качестве ингибитора использовали α -нафтол. В расчетах предполагалось, что для него в окисляющемся ХФ $f=2$. τ определяли из кинетических кривых окисляющегося ХФ (рис. 2). α -Нафтол брали в таких концентрациях, чтобы все цепи обрывались на ингибиторе, т. е. выполнялась линейная зависимость τ от $[InH]$. Результаты серии опытов по определению W_i приведены в табл. 2. Пользуясь значением W_i вычислили константу скорости иницирования (k_i) для АИБН (табл. 2), температурная зависимость которой представлена на рис. 3.

Из угла наклона этой кривой нашли, что

$$k_i = 2,21 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) \text{ сек}^{-1}$$

Полученные значения предэкспоненты и энергии активации находятся в хорошем согласии с литературными данными [5].

Таблица 2

Значение W_1 и k_1 для АИБН в окисляющемся ХФ

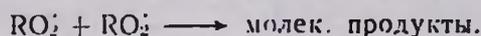
$t, ^\circ\text{C}$	$[\text{InH}] \cdot 10^3,$ моль/л	$[\text{АИБН}] \cdot 10^3,$ моль/л	$\tau,$ мин	$W_1 \cdot 10^7,$ моль/л-сек	$k_1 \cdot 10^5,$ сек $^{-1}$
64,5	0,35	2,02	31	3,90	1,93
65,0	0,34	2,02	27	4,16	2,06
65,0	0,68	2,02	55	4,16	2,06
74,0	1,38	1,76	53	8,04	6,40
74,0	0,69	1,76	28	8,01	6,40
74,0	2,07	1,76	86	8,04	6,40
70,5	0,70	2,02	22	10,86	5,28
74,5	1,06	1,52	26	13,70	9,03
80,5	1,38	1,52	25	19,15	12,60
85,0	2,76	1,26	26	33,20	26,40
85,0	3,46	1,26	36	33,20	26,40

С целью выяснения механизма инициированного окисления ХФ сняты зависимости скорости окисления от концентрации ХФ и инициатора.

При квадратичном обрыве цепей в результате реакции между двумя радикалами $[\text{RO}_2]$ и выполнении неравенства $W_0 \gg W_1$ (где W_0 — скорость окисления) скорость цепного окисления определяется выражением [6]

$$W_0 = k_2 k_6^{-1/2} [\text{RH}] W_1^{1/2} \quad (4)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости реакций:



Опыты по окислению ХФ с инициатором показали, что зависимость (4) не выполняется. Как видно из рис. 4, скорость окисления в первом приближении зависит от концентрации ХФ и скорости инициирования следующим образом:

$$W_0 = k_{\text{эф}} [\text{ХФ}]^{1/2} W_1$$

Подобная зависимость до сих пор не встречалась при инициированном окислении углеводородов [6, 7] и кислородсодержащих соединений [8]. Первый порядок по инициатору можно объяснить линейным обрывом цепей, т. е. наличием в реакционной смеси ингибиторов. Однако в этом случае, во-первых, кинетические кривые окисления ХФ в присутствии инициатора должны были бы иметь периоды индукции, и, во-вторых, при измерении периодов индукции ингибированного окисления должно было наблюдаться явление синергизма (известно, что смеси двух ингибиторов вызывают явление синергизма [9]), что не имело места. В противном случае, вычисленное нами значение констан-

ты скорости инициирования не должно было бы соответствовать литературным данным [5], а получилось бы заниженным.

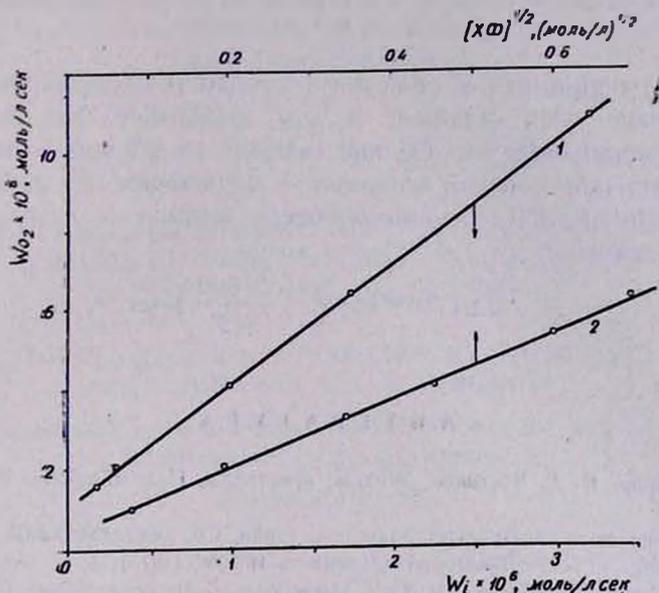


Рис. 4. Зависимость скорости окисления от: 1—скорости инициирования, $[XФ]=0.48$ моль/л, 2 — концентрации $[XФ]^{1/2}$, $W_i=1.75 \cdot 10^{-6}$ моль/л.сек. Растворитель хлорбензол, $t=75^\circ$.

Наблюдаемый порядок по окисляемому веществу и первый порядок по инициатору могут быть кажущимися, но причину этого, на наш взгляд, необходимо искать либо в специфических свойствах жидких кристаллов, либо в химическом строении холестерических сложных эфиров. Ее, по-видимому, можно объяснить, исходя из представления о ходе реакции окисления в двух или нескольких направлениях.

ԽՈՒՆՏԵՐԻՒԼ ՖՈՐՄԻԱՏԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱԶՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Է. ԴԻՆԿՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Դ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ. Բ. Բ. ԽԱՆՈՒԿՅԱՆԿ

Ստացված են խոլեստերիլ ֆորմիատի հարուցված հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկ օրինաչափությունները: Պարզվել է, որ h_3 օքսիդացման ռեակցիայի թվաքող կարգը ըստ ֆորմիատի 0,5 է, իսկ ըստ հարուցիչի 1: Որոշված է իզոդիֆերոստրոնիտրիլի հարուցման հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը $k_1 = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) \text{ վրկ}^{-1}$ h_3 քլորբենզոլային լուծույթում:

KINETIC REGULARITIES OF CHOLESTERYL FORMIATE OXIDATION

H. E. DINGCHIAN, R. L. VARDANIAN, M. G. VARDANIAN
and B. B. KHANUKAEV

Kinetic regularities of cholesteryl formiate (CF) liquidphase initiated oxidation have been obtained. It was established that the oxidation reaction apparent order for CF and initiator is 0,5 and 1, respectively. The initiation rate constant temperature dependence for azodisobutyronitrile in oxidizing CF, in chlorobenzene solution is expressed by the following formula

$$k_i = 2,21 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}.$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Изд. «Госунт», Иваново, 1974, стр. 90.
2. Конференция по жидким кристаллам соц. стран, Сб. докладов Халле, 1976.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 16, 366 (1976).
4. C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Am. Chem. Soc., 77 3233 (1955).
5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. Изд. «Наука», М., 1971, стр. 51.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
7. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений, Изд. «Наука», М., 1973.
8. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородосодержащих соединений, Изд. «Наука», М., 1975.
9. М. Я. Мескина, Н. А. Азатян, В. Г. Карпухина, Э. К. Майзус, Сб. «Теория и практика жидкофазного окисления», Изд. «Наука», М., 1974, стр. 232.