ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.127 + 532.783

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В СИСТЕМЕ RH+O_2

I. ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТ

Г. Э. ДИНГЧЯН, Н. С ХАНУКАЕВА и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 8 IV 1977

Методом измерения начальных скоростей поглощения кислорода и ингибированного окисления холестерилпеларгоната (ХПел) сделано предположение, что образование свободных радикалов при автоокислении ХПел осуществляется по тримолекулярной реакции $2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$. Вычислена константа скорости этой реакции $k_{10} = 2{,}75 \cdot 10^5 \exp(-17400/RT)$ *л²/моль²·сек*. По результатам инициированного окисления ХПел определена $k_{RO_2^{\cdot}+RH}/k^{1/2}_{RO_2^{\cdot}+RO_2^{\cdot}} = 1{,}6 \cdot 10^7 \exp(-15000/RT)$ *л$^{1/2}$/моль$^{1/2}$·сек$^{1/2}$*.

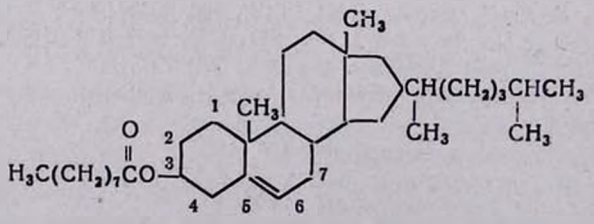
Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 8.

Образование свободных радикалов при окислении органических веществ происходит как по бимолекулярной, так и тримолекулярной реакциям [1—3]. Вероятность их протекания в основном зависит от энергий разрываемых С—Н связей.

$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \qquad (02)$$

$$RH + O_2 + RH \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2 \qquad (03)$$

Учитывая, что теплоты образования $HO_2^{\cdot}$ и H_2O_2 соответственно равны 47 и 138 *ккал/моль*, нетрудно увидеть, что реакция (03) энергетически наиболее выгодна для $Q_{C-H} \leqslant 90$ *ккал/моль*. В окисляющемся ХПел первичные радикалы могут образовываться в одном из положений 3, 4 и 7, где энергии С—Н связей составляют 81 ± 1 *ккал/моль* [4], и тримолекулярный механизм ($q_{03} = -24$ *ккал/моль*) выгоднее бимолекулярного ($q_{02} = -33$ *ккал/моль*). Настоящая работа посвящена изучению механизма образования свободных радикалов в окисляющемся ХПел (I).



(I)

Кинетические кривые поглощения кислорода ХПел показали, что за время протекания опыта окисление идет с постоянной скоростью, т. е. скорость образования свободных радикалов превышает скорость образования радикалов из накапливающейся перекиси.

Очищенный переосаждением в ацетоне из бензольного раствора ХПел имел т. пл. 78°. Хлорбензол после обработки серной кислотой и промывки водой перегоняли на дистилляторе типа ОВ-503/1. Инициаторы—азодиизобутиронитрил (АИБН) и перекись дикумила (ПК), перекристаллизовывали из этанола, ингибитор—α-нафтол, возгоняли в вакууме. Окисление ХПел проводили в растворе хлорбензола в интервале 75—115°. Максимальная концентрация ХПел составляла 0,9 *моль/л*.

Опыты проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления. Константы скорости зарождения свободных радикалов определяли как по начальной скорости окисления, так и по ингибированному окислению.

Инициированное окисление ХПел. В условиях стационарного режима инициированного окисления и при выполнении неравенства $W_{O_2} \gg W_i$ (где W_{O_2} — скорость окисления, а W_i — скорость инициирования) скорость цепного окисления определяется выражением

$$W_{O_2} = k_2 k_6^{-1/2} [RH]\, W_i^{1/2} \qquad (II)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости реакций

$$RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \qquad (2)$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{молек. продукты} \qquad (6)$$

Опыты по инициированному окислению ХПел показали, что зависимость (II) выполняется только в условиях квадратичного обрыва цепей и при $W_{O_2} \gg 10\, W_i$.

Если учесть, что свободные радикалы, помимо распада инициатора, образуются еще реакциями (0,2) или (0,3), то выражение (II) преобразуется в вид

$$W_{O_2}^2/[RH]^2 = k_2^2 k_6^{-1} (W_{i0} + k_i [И]) \qquad (III)$$

где W_{i0} — скорость зарождения цепей по реакциям (02) или (03), k_i — константа скорости инициирования, [И] — концентрация инициатора. Для использованных инициаторов k_i равнялись: $k_i^{АИБН} = 2{,}21 \cdot 10^{15} \exp(-31000/RT)$ *сек*$^{-1}$ [5], а $k_i^{пк} = 3{,}98 \cdot 10^{14} \exp(-34400/RT)$ *сек*$^{-1}$ [6]. Из графика в зависимости $W_{O_2}^2/[RH]^2 - W_i$ нетрудно определить $k_2 k_6^{-1/2}$. Условия проведенных экспериментов и результаты расчетов $k_2 k_6^{-1/2}$ приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На основании результатов табл. 1 получается, что

$$k_2 k_6^{-1/2} = 1{,}6 \cdot 10^7 \exp(-15000/RT)\ л^{1/2}/моль^{1/2}/сек^{1/2}.$$

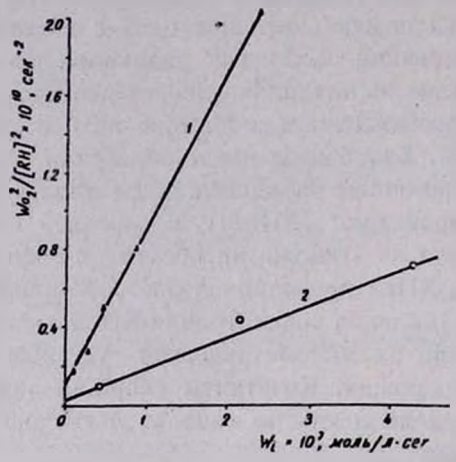


Рис. 1. Зависимость $W_{O_2}^2/[RH]^3$ от W_i в окисляющемся ХПел: 1 — 100°, [RH]=0,48 *моль/л*; 2 — 91°, [RH]=0,53 *моль/л*, растворитель—хлорбензол.

Таблица 1

Значения $k_2k_6^{-1/2}$ для ХПел (растворитель—хлорбензол)

Температура, °С	[RH], *моль/л*	[И]*·10³, *моль/л*	$W_i \cdot 10^8$, *моль/л·сек*	$W_{O_2} \cdot 10^6$, *моль/л·сек*	$k_2k_6^{-1/2} \cdot 10^2$, *л·моль$^{-1/2}$·сек$^{-1/2}$*
75	—	—	—	—	0,52 [5]
91	0,53	0,80	43,20	4,49	1,33
	0,53	0,40	21,60	3,56	
	0,53	0,16	4,32	1,59	
	0,53	—	—	—	
100	0,48	33,80	9,35	4,25	2,63
	0,48	8,35	9,35	4,25	
	3,40	0,93	1,95	1,95	
	0,48	0,00	—	1,78	
109	0,48	17,76	13,95	6,84	3,64
	0,48	8,88	6,99	4,53	
	0,48	3,55	2,79	3,64	
	0,48	0,00	—	1,66	

* При 75 и 91° в качестве инициатора использовали АИБН.

Зарождение цепей при автоокислении ХПел. Из рис. 1 видно, что в отсутствие инициатора ХПел окисляется с заметной скоростью (отрезок на ординате, рис. 1). Были изменены зависимости скорости автоокисления от концентрации ХПел и кислорода. Оказалось, что $W_{O_2} \sim [RH]^2/[O_2]^{1/4}$ (рис. 2 и 3). Учитывая, что в отсутствие инициатора

$$W_{O_2} = k_2k_6^{-1/2}[RH]\,W_{i0}$$

получим, что

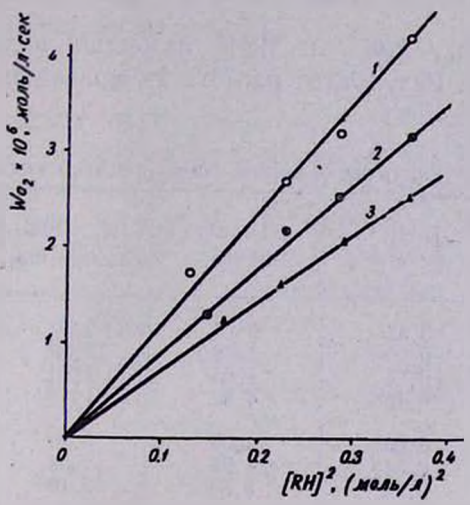


Рис. 2. Зависимость W_{O_2} от $[RH]^2$: 1 — 109,5, 2 — 104,5, 3—100°С, растворитель—хлорбензол.

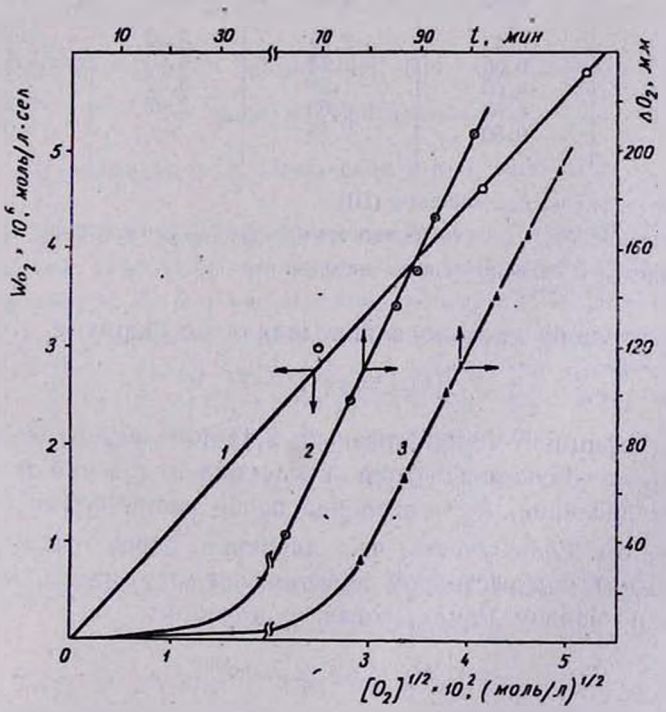


Рис. 3. Зависимость W_{O_2} от $[O_2]^{1/2}$, [RH]=0.63 *моль/л* в хлорбензоле при 115°, 2 и 3 — кинетические кривые поглощения кислорода ХПел в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* (2) и $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* α-нафтола, [RH]= =0,5 *моль/л* при 115°.

$$W_{l0} = k_{l0}\,[\mathrm{RH}]^2\,[\mathrm{O_2}].$$

При известных W_{O_2}, $k_2k_6^{-1/2}$ и [RH] нетрудно подсчитать значение W_{l0}, а оттуда k_{l0}. Результаты расчета k_{l0} приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константа скорости зарождения цепей при автоокислении ХПел

Температура, °С	[RH], *моль/л*	$[O_2]\cdot10^3$, *моль/л*	$W_{O_2}\cdot10^6$, *моль/л·сек*	$k_{l0}\cdot10^5$, *л²/моль²·сек*
91	0,53	6,20	0,90	0,98*
100	0,60	4,68	2,60	1,63
	0,54	4,65	2,10	1,66
	0,48	4,62	1,63	1,58
104,5	0,60	4,05	3,20	2,41
	0,54	4,04	2,58	2,38
	0,48	3,99	2,18	2,77
109,5	0,60	3,46	4,24	
	0,54	3,35	3,27	2,88
	0,48	3,30	2,69	2,70
	0,36	3,21	1,78	2,88
115	0,63	2,75	5,52	5,99**
	0,63	1,73	4,63	6,47
	0,63	1,24	3,72	5,77
	0,63	0,62	2,97	7,35
	0,50	2,85	—	5,35***

* Определен из соотношения (III).

** Значение $k_2k_6^{-1/2}$ взято из его температурной зависимости.

*** Определен ингибированным методом.

Концентрацию кислорода определяли по формуле

$$[\mathrm{O_2}] = \alpha\gamma\,(P - P_{хб})$$

где γ — коэффициент Генри, равный $2{,}45\cdot10^{-3}\ \exp(-900/RT)$ *моль/л·атм* [7], α — объемная доля кислорода в газовой фазе, P — атмосферное давление, $P_{хб}$ — давление паров растворителя (хлорбензол) над раствором. Если учесть, что давление паров растворенного вещества (ХПел) над раствором практически отсутствует, то нужно $P_{хб}$ вычислить по закону Рауля, согласно которому

$$P_{хб} = (1 - X_2)\,P^0_{хб}$$

где X_2 — мольная доля растворенного вещества, $P^0_{хб}$ — — парциальное давление паров чистого хлорбензола. Значение $P^0_{хб}$ взято из [8].

Таким образом, для k_{l0}, измеренного в интервале 91—115°, получается выражение:

$$k_{l0} = 2{,}75\cdot10^5\ \exp(-17400/RT)\ \text{л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}.$$

Значение k_{i0} измерялось также методом ингибированного окисления по периоду индукции по формуле

$$W_{i0} = f[I_n H]/\tau$$

где f — число радикалов, обрываемых одной молекулой ингибитора, τ — период индукции в секундах. В качестве ингибитора использовали α-нафтол, для которого $f = 2$. Опыты проводили при 115° в атмосфере кислорода (рис. 3). Для k_{i0}, измеренного этим методом, получили значение $5{,}35 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, которое практически совпадает со значением k_{i0}, измеренным по поглощению кислорода в зависимости от его концентрации при $[RH] = 0{,}63$ *моль/л*.

Таким образом, судя по полученным результатам, зарождение цепей в автоокисляющемся ХПел происходит по тримолекулярной реакции. Наиболее вероятна реакция (03)

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$$

Если учесть, что окисление ХПел происходит в холестериловом кольце, то тримолекулярный механизм зарождения цепей можно ожидать и в случае остальных эфиров той же кислоты.

ԱԶԱՏ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄԸ $RH+O_2$ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

I. ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏ

Հ. Ե. ԴԻՆԳՉՅԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Թթվածնի կլանման սկզբնական արագությունների չափման և հարուցված օքսիդացման եղանակով կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ խոլեստերիլպելարգոնատի (ԽՊել) ինքնաօքսիդացման դեպքում ազատ ռադիկալները գոյանում են եռամոլեկուլյար ռեակցիայով $2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$*։ Հաշված է այդ ռեակցիայի արագության հաստատունը* $k_{i0} = 2{,}75 \cdot 10^{15} \exp(-174000/RT)$ *մոլ*$^{-2}$*·վրկ։ ԽՊել հարուցված օքսիդացման արդյունքների հիման վրա որոշված է*

$$k_{RO_2^{\cdot}+RH}/k^{1/2}_{RO_2^{\cdot}+RO_2^{\cdot}} = 1.7 \cdot 10^{7} \exp(-15000/RT)\ \text{լ}^{1/2}/\text{մոլ}^{1/2}\cdot\text{վրկ}^{1/2}$$*։*

FREE RADICAL GENERATION IN $RH + O_2$ SYSTEM

I. CHOLESTERYLPELARGONATE

H. E. DINGCHIAN, N. S. KHANUKAEVA and R. L. VARDANIAN

Investigations carried out by a method of measuring the initial rates of oxygen absorption and initiated oxidation of cholesterilpelargonate lead to an assumption that free radical generation during cholesterylpelargonate self-oxidation is realized by the threemolecular reaction $2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$. The reaction rate constant has been calculated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус,* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., Изд. «Наука», 1965.
2. *Е. Т. Денисов,* ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
3. *Р. Л. Варданян, И. Г. Вернер, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 14, 575 (1973).
4. *Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков,* Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Минск, Изд. «Наука и техника», 197
5. *Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев,* Арм. хим. ж., 3 295 (1977).
6. *Е. Т. Денисов,* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Из «Наука», М., 1971.
7. *Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 10, 1244 (1969).
8. Таблицы физических величин, М., «Атомиздат», 1976.