

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

1. ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Т. М. АЙВАЗЯН, Н. С. ХАНУКАЕВА, А. В. ТИГРАНЯН 16
А. Г. ВАНЕСЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 4 V 1977

Хемилюминесцентным методом исследована ингибирующая способность четырех фенолов и α -нафтиламина при окислении холестерилпеларгоната (ХПел). Для них определены стехиометрические коэффициенты ингибирования I и константы скорости реакции $RO_2 + InH$. Обнаружено, что при введении 4-гидроксифенила в окисляющийся ХПел происходит усиление хемилюминесценции. Сделано предположение, что в отмеченном случае свечение обусловлено реакцией $RO_2 + In^* \rightarrow h\nu + \text{продукты}$.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 10.

В настоящее время холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) находят широкое практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако эксплуатация последних несколько затруднена ввиду их нестабильности к воздействию тепла, света, воздуха и т. д. Особенно они неустойчивы к воздействию кислорода, легко окисляются, что приводит к изменению температурных интервалов их мезофазы [1] и ряда других физических параметров, характерных для жидкокристаллических состояний [2, 3]. В связи с этим изучение механизмов окисления и стабилизации ХЖК представляет собой большой практический интерес, тем более что в настоящее время в этой области опубликовано всего лишь несколько работ [1, 3, 4].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния ингибиторов на процесс инициированного окисления ХЖК, а также в определении их активности и коэффициентов ингибирования в актах обрыва цепей. Объектом исследования служил ХПел, механизм инициированного окисления которого приводится в [5]. В качестве ингибиторов использованы α -нафтол, пирокатехин, ионол, 4-гидроксифенил и α -нафтиламин, инициатора—азодиизобутиронитрил (АИБН), растворителя—хлорбензол. ХПел очищали переосаждением из бензольного раствора в ацетон, ингибиторы—вакуумной возгонкой, АИБН—перекристаллизацией из этилового спирта, хлорбензол после обработки серной кислотой и промывки водой перегонялся на дистилляторе типа ОВ-503/1. Окисление

ХПел проводилось в растворе хлорбензола. Максимальная концентрация ХПел составляла 6 вес. %.

Опыты проводили на хемилюминесцентной установке СНК-7. Окислителем служил кислород воздуха, активатором (фотосенсибилизатора) — 9,10-дибромантрацен (ДБА). Реакционную смесь прогревали в течение 8—10 мин. до постоянной температуры (75°). После того как интенсивность свечения достигала постоянного значения I_0 , впускали в реакционную смесь раствор ингибитора в хлорбензоле, нагретый до такой же температуры.

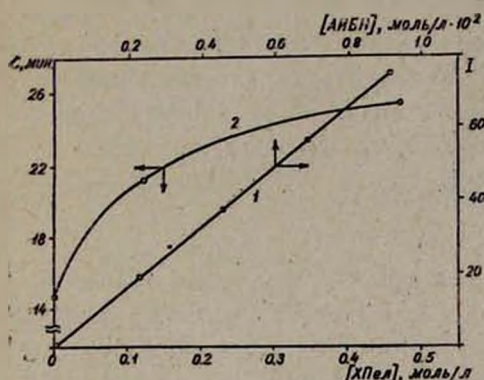


Рис. 1. Зависимости: 1 — интенсивности свечения от концентрации АИБН, $[ХПел] = 0,114$ моль/л; $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°С; 2 — периода индукции свечения от концентрации ХПел в присутствии $2,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионола, $[АИБН] = 6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°С.

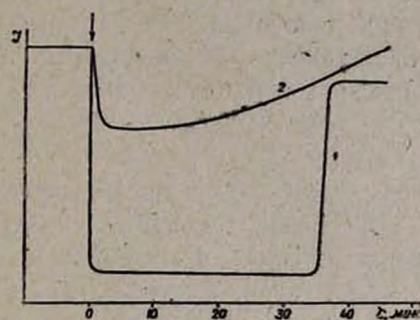
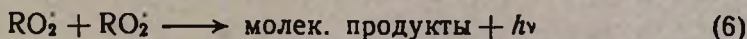


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции окисляющегося 0,114 моль/л ХПел в хлорбензоле в присутствии $2,77 \cdot 10^{-4}$ моль/л пирокатехина (1) и $2,77 \cdot 10^{-4}$ моль/л α-нафтиламина (2), $W_i = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°С.

В реакции жидкофазного окисления хемилюминесценция возникает при рекомбинации двух перекисных радикалов [6].



Интенсивность хемилюминесценции I пропорциональна скорости реакции рекомбинации перекисных радикалов — скорости иницирования (рис. 1, 1)

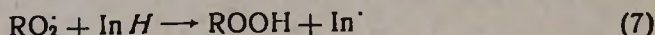
$$I = \eta_0 k_0 [RO_2^{\cdot}]^2 = \eta_0 W_i \quad (1)$$

где η_0 — квантовый выход свечения, k_0 — константа скорости реакции (6), W_i — скорость иницирования. Введение ингибиторов приводит к уменьшению концентрации перекисных радикалов и, следовательно, к снижению интенсивности свечения. На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые хемилюминесценции ингибированного окисления ХПел, согласно которым, по мере расходования ингибитора происходит увеличение концентрации радикалов $RO_2^{\cdot}$ и усиление интенсивности свечения.

Активности ингибиторов ($k_7/\sqrt{k_6}$) в окисляющемся ХПел в растворе хлорбензола определялись по формуле

$$(I_0/I)^{1/2} = 1 + \frac{k_7}{\sqrt{k_6} W_i} [\ln H]_0 \quad (II)$$

где I_0 и I — интенсивности свечения в присутствии и в отсутствие ингибитора, $[\ln H]_0$ — начальная концентрация ингибитора, k_7 — константа скорости обрыва перекисных радикалов ингибитором



При выборе ингибиторов с целью стабилизации окислительных процессов немаловажным является также параметр (f), характеризующий число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора в актах обрыва цепей. Для вычисления f использовалась формула

$$f = \tau \cdot W_i / [\ln H]_0 \quad (III)$$

где τ — период индукции свечения.

Из уравнения (III) следует, что f можно определить только при известном W_i . Как видно из рис. 1 (кр. 2), W_i уменьшается (увеличение τ , см. формулу III) с увеличением концентрации ХПел (это, по-видимому, связано с уменьшением коэффициента выхода радикалов в объем). Поэтому величина W_i определялась из выражения (III) в предположении, что для α -нафтола $f = 2$. При этом получили $W_i = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Так как во всех опытах концентрация [ХПел] = 0,114 моль/л, а [АИБН] = $6,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то при расчетах f и $k_7/k_6^{1/2}$ использовали такое же значение W_i . Результаты расчета f и $k_7/k_6^{1/2}$ приведены в таблице. Значение $f = 1,35$ для α -нафтиламина, по всей вероятности, занижено, т. к. из кинетических кривых свечения окисляющегося ХПел в присутствии α -нафтиламина (рис. 2, кр. 2) невозможно с большой точностью определить τ , а $f = 5$ для 4-гидроксифенила объясняется, по-видимому, влиянием продуктов его окисления.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для всех использованных ингибиторов (кроме 4-гидроксифенила) хорошо описываются формулой (II). Из углов наклонов были определены значения $k_7/k_6^{1/2}$, приведенные в таблице. Судя по литературным данным [7], константа скорости реакции k_7 для ионола в большинстве случаев мало зависит от среды и сорта перекисных радикалов и имеет усредненное значение $1,80 \cdot 10^4$ л/моль·сек. Если предположить, что в окисляющемся ХПел k_7 для ионола имеет такое же значение, то для константы скорости реакции обрыва перекисных радикалов ХПел при $k_7/k_6^{1/2} = 5,25$ л^{1/2}/моль^{1/2}·сек^{1/2} получается $k_6 = 1,17 \cdot 10^7$ л/моль·сек, что соответствует значению k_6 циклогексена ($1,05 \cdot 10^7$ л/моль·сек) [7]. На основании этого факта можно предположить, что окисление ХПел преимущественно происходит в α положении двойной связи холестеринного кольца.

Приведенные в таблице значения k_7 для остальных ингибиторов рассчитаны из соответствующих значений $k_7/k_8^{1/2}$ с использованием найденного значения k_8 . Судя по значениям k_7 , в окисляющемся ХПел наиболее эффективным ингибитором является пирокатехин.

Таблица

Значения k_7 и f ингибиторов в окисляющемся ХПел при 75°C

И н г и б и т о р		$k_7/k_8^{1/2}$ $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$	$k_7 \cdot 10^{-5}$, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	f
название	формула			
Пирокатехин	<chem>Oc1ccccc1O</chem>	90,72	3,55	2
4-Гидроксифенил	<chem>Oc1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	50,60	1,73	5
α -Нафтол	<chem>Oc1cccc2ccccc12</chem>	46,66	1,60	2
α -Нафтиламин	<chem>Nc1cccc2ccccc12</chem>	38,56	1,32	1,35
Ионол	<chem>Cc1cc(O)c(Cc2ccccc2)cc1C</chem>	5,25	0,18	2

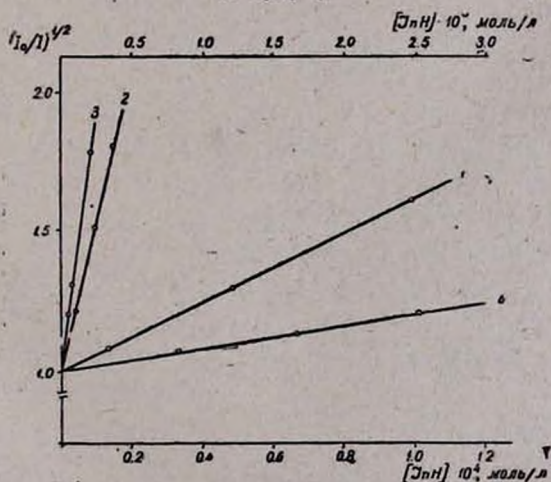
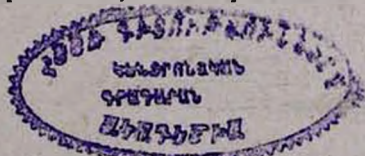


Рис. 3. Зависимости параметров $(I_0/I)^{1/2}$ от концентрации ингибиторов при $W_i = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, $[ХПел] = 0,114$ моль/л, $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°C. 1 — ионол, 2 — α -нафтол, 3 — пирокатехин, 4 — α -нафтиламин.



Особый интерес представляет увеличение интенсивности свечения при введении 4-гидроксифенила в окисляющийся ХПел (рис. 4). На первый взгляд кажется, что 4-гидроксифенил служит инициатором, либо фотосенсибилизатором хемилюминесценции. Однако опыты, где пытались обнаружить свечение в системе ХПел—ДБА—хлорбензол—4-гидроксифенил, т. е. в отсутствие инициатора, дали отрицательные результаты. Свечение не обнаружено также в отсутствие активатора ДБА. Кроме того, из рис. 4 (кр. 1) видно, что введение 4-гидроксифенила в систему инициатор—хлорбензол, как и следует из [6], приводит к уменьшению свечения, и по мере его расходования интенсивность свечения S-образно растет, достигая первоначального уровня ($I_0/I \approx 1$). Подобный характер изменения интенсивности свечения не позволяет использовать уравнение (II) для определения активности ингибиторов.

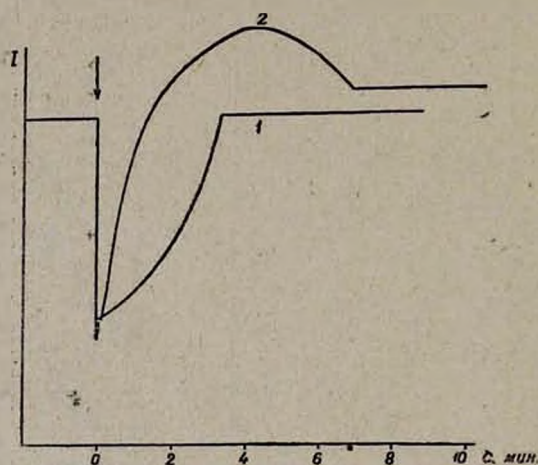
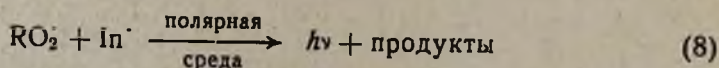


Рис. 4. Кинетические кривые хемилюминесценции ингибированного 4-гидроксифенилом: 1 — чистого хлорбензола, 2 — в присутствии 0,114 моль/л ХПел. $W_i = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°C .

При окислении спиртов [8, 9] было обнаружено, что добавки ароматических аминов также приводят к сильному увеличению интенсивности хемилюминесценции. На основании этих данных сделано предположение [9], что новая хемилюминесцентная реакция может быть реакцией между перекисными радикалами окисляющегося вещества (если среда полярная) и радикалами ингибитора.



Если это так, то

$$\Delta I = \frac{\eta_8 - 2\eta_8}{2} W_i - \frac{k_8}{2(\eta_8 - 2\eta_8)k_7^2} \cdot \frac{\Delta I^2}{[\text{In} H]^2} \quad (IV)$$

где $\Delta I = I - I_0$ — разность интенсивностей свечения, соответственно в присутствии и в отсутствие ингибитора, η_8 — квантовый выход химилуминесцентной реакции (8).

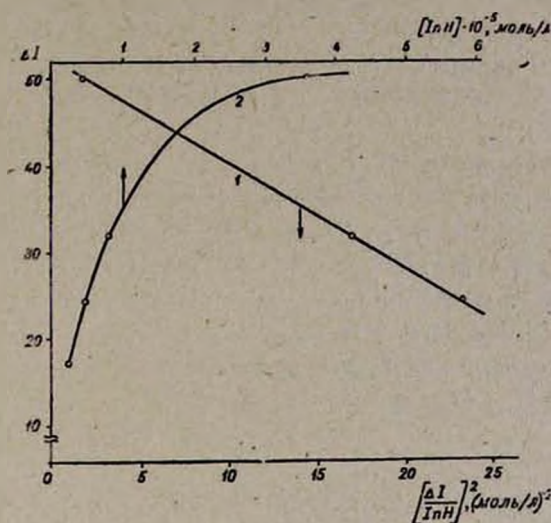


Рис. 5. Зависимость ΔI от $[InH]$ и от $\Delta I^2/[InH]^2$ в окисляющемся 0,114 моль/л ХПел, ингибитор—4-гидроксифенил, $W_1 = 6,59 \cdot 10^{-7}$ моль/л · сек, $[ДБА] = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 75°C .

Из рис. 5 (кр. 2) видно, что значение ΔI при концентрации ингибитора больше $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л приближается к постоянной величине. Это объясняется тем, что 'практически все перекисные радикалы ХПел расходуются только по реакции $RO_2 + InH$ и, следовательно, хемилуминесценция обусловлена реакцией $RO_2 + In$. Значение $k_7/\sqrt{k_8}$ для 4-гидроксибифенила определялось из графической зависимости $\Delta I - \Delta I^2/[InH]^2$ (рис. 5, кр. 1), откуда получается, что

$$k_7/k_8^{1/2} = 50,6 \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}; \quad \eta_8 - 2\eta_8 = 1,58 \cdot 10^8.$$

Из сопоставления активности использованных ингибиторов в окисляющемся ХПел с их активностями в углеводородах (например, в кумоле [10]) следует, что они располагаются в один и тот же ряд. Следовательно, для стабилизации ХЖК веществ можно применять ингибиторы, которые лучше защищают углеводород от окислительных процессов.

ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱՅՎՈՂ
ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ
ՔԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

I. ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԴՈՆԱՏ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ,
Ա. Վ. ՏԻԳՐԱՆՅԱՆ ԵՎ Ա. Գ. ՎԱՆԵՍՅԱՆ

Խոլեստերիլպելարգոնատի (ԽՊԵԼ) օքսիդացման պրոցեսում քեմիլյումինեսցենցիոն եղանակով հետազոտված է չորս ֆենոլների և α -նաֆտիլամինի ինհիբիտացիոն հատկությունները։ Նրանց համար որոշված են ինհիբիտացիոն ստեխիոմետրիկ գործակիցը f և $RO_2 + InH \rightarrow$ ռեակցիայի արագության հաստատունը։ Ցույց է տրված, որ օքսիդացվող (ԽՊԵԼ) 4-հիդրօկսիբիֆենիլ ավելացնելուց տեղի է ունենում քեմիլյումինեսցենցիայի ուժեղացում։ Կատարված է ենթադրություն, որը նշված դեպքում լուսարձակումը պայմանավորված է $RO_2 + InH \rightarrow$ ռեակցիայով։

DETERMINATION OF INHIBITOR ACTIVATION IN OXIDIZABLE
CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS BY THE
CHEMILUMINESCENCE METHOD

I. CHOLESTERYL PELARGONATE

R. L. VARDANIAN, T. M. AYVAZIAN, N. Z. KHANUKAEVA,
A. V. TIGRANIAN and A. G. VANESSIAN

The inhibiting properties of four phenols and α -naphthylamine have been investigated by means of a chemiluminescence method during the oxidation of cholesteryl pelargonate (ChPel). The stoichiometric inhibition coefficient and the rate constant of the reaction $RO_2 + InH$ were determined. It was found that when 4-hydroxybiphenyl was added to the ChPel to be oxidized an intensification in the chemiluminescence took place. Apparently the luminescence in this case conditioned by the reaction $RO_2 + InH \rightarrow hv$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Յ. Դինգչյան, Բ. Բ. Խանուկաև, Մ. Գ. Վարդանյան, Ր. Լ. Վարդանյան, Արմ. քիմ. ժ., 30, 295 (1977).
2. Ս. Ս. Տուկասյան, Ր. Լ. Վարդանյան, Изв. АН Арм. ССР, сер. физ. 13, 228 (1978).
3. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, Уч. зап. Ивановского гос. ун-та, № 128, 1974, стр. 90.
4. И. Г. Чистяков, И. И. Горина, М. Ю. Рубцова, Кристаллография, 22, 334 (1977).
5. Ր. Լ. Վարդանյան, Գ. Յ. Դինգչյան, Բ. Բ. Խանուկաև, Ա. Ս. Վարդանյան, Կին. և կատ., 19, 72 (1978).

6. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, Изд. «Наука», М., 1966.
7. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
8. Р. Л. Варданян, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кин. и кат., 12, 903 (1971).
9. Р. Л. Варданян, Кин. и кат., 15, 794 (1974).
10. В. Ф. Цепалов, А. А. Харитонova, Г. П. Гладышев, Н. М. Эмануэль, Кин. и кат., 18, 1395 (1977).