

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ
 ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Г. В. ПАРСЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН и А. Ц. САРКИСЯН

Горисский физико-технический отдел АФ ВНИИ ИРЕА
 Горисский филиал Армянского педагогического института
 им. Х. Абовяна

Поступило 27 X 1977

Применение жидких кристаллов (ЖК), в том числе холестерических (ХЖК), чаще всего осуществляется под воздействием тепла, света, электрических, магнитных полей и т. д. Поэтому практический и теоретический интерес представляет изучение влияния этих факторов на процесс их старения (окисления). В литературе имеется обширный материал по влиянию магнитного поля на кинетику химических реакций, протекающих по радикальному механизму [1—3]. Учитывая, что окисление ХЖК осуществляется по радикальному механизму [4], можно было ожидать ощутимое влияние магнитного поля на кинетику их окисления, что и являлось целью данного сообщения.

В качестве объектов исследования были взяты холестерилпропионат (ХПр), холестерилбензоат (ХБенз) и холестериллаурат (ХЛ). Растворителем служил хлорбензол, инициатором—азодиизобутиронитрил (АИБН). Использованные реактивы очищались по методике [4]. Опыты проводились в электромагните радиоспектрометра ЭПА-2. За скоростью окисления следили по поглощению кислорода на манометрической установке в диффузионном режиме. Порядок проведения эксперимента заключался в следующем: реакционную смесь (ХЖК, хлорбензол, АИБН) помещали в круглую плоскостенную ячейку и прогревали 8—10 мин. до постоянной температуры в магнитном поле. После чего следили за поглощением кислорода. Полученные результаты сопоставлялись с окислением ХЖК в отсутствие магнитного поля. Приведенные данные относятся к начальным стадиям окисления.

Из рисунка следует, что во всех случаях в присутствии магнитного поля кинетические кривые проходят значительно ниже, чем без него. Причем с увеличением напряженности поля скорость окисления уменьшается, стремясь к нулю, и при $H \geq 2$ кЭ ХПр практически не окисляется.

В случае же ХБенз и ХЛ опыты проводили в массе соответственно при 149 и 133° (Н=0,5 кЭ). В этих условиях скорость окисления уменьшается примерно в 2 раза. Воспроизводимость этих результатов составляет ±30%. Низкая воспроизводимость результатов наблюдается и в работах [3, 5].

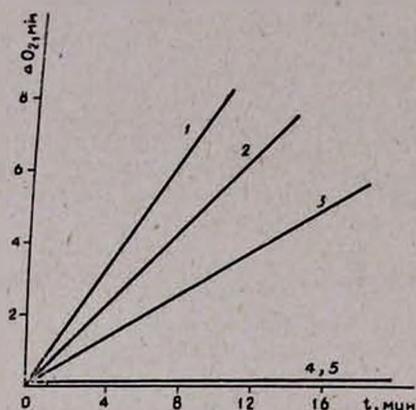
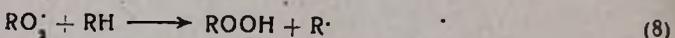
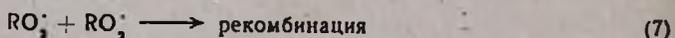
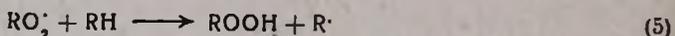
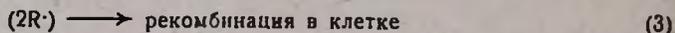
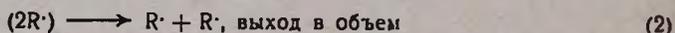


Рис. Кинетические кривые поглощения кислорода при: 1 — Н=0; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 2,25; 5 — 3,75 кЭ. [АИБН] = $9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ХПр] = 0,82 моль/л в хлорбензоле, Т=75°.

Влияние магнитного поля на скорость радикальных реакций, согласно [1—3, 5], может возникать на стадии рекомбинации двух радикалов, оказавшихся в одной клетке и образующих радикальную пару. При термическом распаде инициаторов образующиеся радикальные пары за время существования в клетке находятся в синглетном состоянии, а при выходе в объем переходят в триплетное. Рекомбинация радикалов селективна по спину и, в основном, происходит из синглетного состояния. Снижение скорости реакции магнитным полем, по-видимому, связано с уменьшением вероятности перехода синглет—триплет ($S \rightarrow T$) мультиплетности в первичных радикальных парах. Это приводит к увеличению скорости их рекомбинации в клетке.

Жидкофазное окисление органических соединений [6], в том числе и ХЖК [4] в присутствии инициатора, при условии неравенства $[RO_2] \gg [R^{\cdot}]$ включает следующие элементарные реакции:



где I — инициатор; RH, R^{\cdot} и RO_2^{\cdot} — окисляемое вещество и его соответствующие радикалы (скобки означают, что радикалы находятся в клетке).

Из схемы следует, что магнитное поле, по-видимому, влияет на скорость реакций (2), (3), (4), (6) и (7) [5].

Обнаруженный эффект влияния магнитного поля на суммарную скорость реакции окисления в условиях наших опытов существенно больше, чем теоретически предсказанные [3, 5, 7], согласно которым, скорость радикальных реакций в магнитных полях может меняться максимум в пределах 15—20%. Следовательно, можно полагать, что, помимо влияния магнитного поля на направление $S \leftrightarrow T$ переходов в радикальных парах, поле действует и по другому механизму, характер которого еще не раскрыт.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Бучаченко, Усп. хим., 45, 761 (1976).
2. С. И. Кубарев, Е. А. Пшеничников, А. С. Шустов, Теоретич. и эксперимент. химия, 12, 436, 443 (1976).
3. Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин, Усп. хим., 46, 569 (1977).
4. Р. Л. Варданян, Г. Э. Дингчян, Б. Г. Ханукаев, А. С. Вартамян, Кин. и кат., 19, 72 (1978).
5. Е. Л. Франкевич, Вестн. АН СССР, № 2, 80 (1978).
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд «Наука», М., 1965.
7. С. И. Кубарев, Теоретич. и эксперимент. химия, 20, 3, (1979).
8. С. И. Кубарев, А. С. Шустов, Тезисы II Всесоюзн. конфер. по эффектам магнитного поля в химических реакциях, Киев, 1978, стр. 74.