ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԿԼԱՆՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Զ. ԽՈՋԱԲԱՂՅԱՆ, Զ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ

Բացահայտված են կարբոնաթթուների կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների վերաբերյալ դրականության մեջ գոյություն ունեցող տարաձայնությունները։

Ուսյց է տրված, որ 270—290 նմ մարզի թույլ կլանումները պատկանում են կարբոնաթթուների ածխաջրածնային շղթայի օքսիդացման արգասիքներին, իսկ իրենք՝ թթուներն այդ մարզում $n—\pi^*$ անցմանը համապատասխան կլանում չունեն։

Նկատված առանձնահատկությունները հնարավորություն են տալիս էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիան օգտագործել որպես անալիտիկ մեթոդ ճարպաթթուներում օքսիդացման արգասիքների բացահայտման համար։

ABOUT THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF CARBOXYLIC ACIDS

S. Z. KHOJABAGIAN, Z. A. GRIGORIAN and T. S. KURTIKIAN

It has been shown that the weak absorption in the range of 270—290 *nm* belongs to the oxidation products of the hydrocarbon chain in the carboxylic acids, while the latter have no absorption in this range which corresponds to the $n—\pi^*$ transition. The UV spectroscopy may serve as an appropriate method for the determination of oxidation products in fatty acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Штерн, К. Тиммонс,* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 71.
2. *Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест,* Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 61.
3. *Ю. П. Морозова,* Спектроскопия. Методы и приложения, Изд. «Наука», М., 1969, стр. 89.
4. *Ю. П. Морозова, Д. И. Калиненко,* Вопросы молекулярной спектроскопии, Изд. «Наука», Новосибирск, 1974, стр. 219.
5. *L.R. Caswell, G. M. Howard, T. H. Onisto,* J. Org. Chem., 41, 3312 (1976).

УДК 541.124—128

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

Р.Л.ВАРДАНЯН, О. А. ДЖАНГИРЯН, Г. В. ПАРСЯН, С. С. СУКИАСЯН и Ж. А. МОВСИСЯН

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Изучены кинетические закономерности инициированного окисления стеариновой кислоты (СК). Обнаружено, что скорость ее окисления в хлорбензоле при $T < 80°$ с

изменением концентрации СК достигает предельного значения и далее не меняется. Сделано предположение, что СК в хлорбензоле образует ассоциаты, не подвергающиеся окислению кислородом.

Рис. 4, библ. ссылок 10.

Продуктам термоокислительного превращения стеариновой кислоты посвящено много работ [1—4], однако в них практически отсутствуют данные о кинетических закономерностях ее низкотемпературного жидкофазного окисления. В настоящей работе изучены зависимости инициированного окисления СК от концентраций СК, инициатора и кислорода. Опыты по окислению проводили на манометрической установке при 75—90°. Инициатором служил азодинизобутиронитрил (АИБН), растворителем—хлорбензол. Константы скорости инициирования АИБН в окисляющейся СК определяли ингибиторным методом с использованием в качестве ингибитора α-нафтола. СК и АИБН очищали 3-кратным переосаждением из этилового спирта, α-нафтол—вакуум-возгонкой. Критерием чистоты СК служила температура плавления, определяемая на дериватографе марки «Паулик», которая составляла 70,5° и хорошо совпадала с литературными данными [5].

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления СК от концентраций АИБН и кислорода. Как видно, в отличие от обычных примеров инициированного окисления углеводородов [6], в случае СК не наблюдается насыщения скорости окисления от концентрации кислорода, а также зависимости скорости окисления от корня квадратного концентрации инициатора в изученном диапазоне концентраций. Первое связано с протеканием окисления СК в хлорбензоле в диффузионном режиме, о чем свидетельствует рост скорости окисления с увеличением интенсивности перемешивания реакционной смеси. Первый порядок скорости окисления от концентрации инициатора, по всей вероятности, является кажущимся и может быть объяснен по аналогии с [7, 8] участием первичных радикалов из инициатора в реакциях обрыва цепей.

Другой особенностью инициированного окисления СК является неподчинение общепринятому уравнению зависимости скорости окисления от концентраций СК и инициатора

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

где k_2 и k_6 — константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей; [RH] — концентрация окисляемого вещества (в нашем случае СК); W_{O_2} и W_i — скорости реакций окисления и инициирования, соответственно. Как видно из рис. 3, при [СК] $\geqslant$ 0,04 *моль/л* и $T = 80°$ W_{O_2} не меняется с изменением ее концентрации. Можно было предположить, что подобная зависимость связана с уменьшением константы скорости инициирования за счет уменьшения вероятности выхода радикалов из клетки в объем с увеличением [СК]. Для проверки методом ингибирования были измерены константы скорости инициирования (k_i) АИБН в окисляющейся СК при различных ее концентрациях. k_i определяли по формуле

$$\tau = f\,[InH]/k_i\,[И]$$

где τ—период индукции окисления СК в присутствии ингибитора; f — стехиометрический коэффициент ингибирования в актах обрыва цепей; [InH] и [И]—соответственно концентрации ингибитора и инициатора. В расчетах для α-нафтола принимали $f=2$. Из рис. 2 видно, что выполняется линейная зависимость τ от концентрации InH, т. е. в условиях опытов все цепи обрываются на ингибиторе, и что период индукции окисления при одной и той же концентрации инициатора и ингибитора не зависит от [СК]. Это означает, что константа скорости инициирования, в свою очередь, не зависит от [СК] и при трех различных ее концентрациях равна $k_i = (2{,}5 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}$ *л/моль·с* (Т=80°). Следовательно, эффект насыщения скорости окисления от концентрации СК нельзя объяснить изменением скорости инициирования.

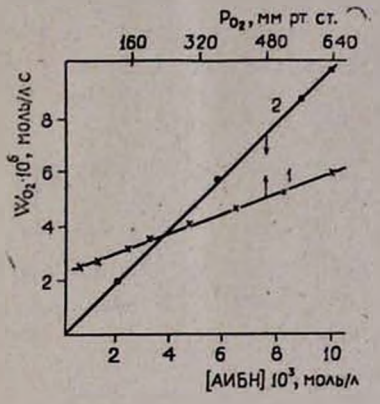

Рис. 1. Зависимость скорости окисления СК: 1 — от парциального давления кислорода в газовой фазе: [АИБН]= $=1{,}3 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, [СК]=0,28 *моль/л*, $T=80°$ и 2 — от концентрации АИБН; [СК]=0,1 *моль/л*, $T=90°$.

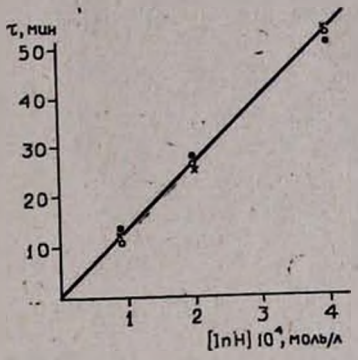

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления СК от концентрации α-нафтола. [АИБН]=$1.24 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $T=$ $=80°$, [СК]= × — 0,035, ● — 0,07 и ○ — 0,14 *моль/л*.

На рис. 3 представлены зависимости скорости окисления СК от ее концентрации при различных температурах, откуда следует, что при 90° в пределах до [СК]=0,25 *моль/л* выполняется линейная зависимость между $1/W_{O_2}$ и 1/[СК], т. е. до насыщения скорость окисления от концентрации СК описывается эмпирической формулой

$$W_{O_2} = \frac{A[СК]}{B + C[СК]} \quad \text{или} \quad 1/W_{O_2} = C/A + \frac{B}{A}[СК]^{-1}$$

где A, B и C — постоянные величины для данной температуры и концентрации инициатора, и при 90° их отношения равны: $A/B = 1{,}45 \cdot 10^{-4}\ с^{-1}$, $A/C = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$ *моль/л·с* и $B/C = 8{,}62 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*. Отношение A/C представляет собой предельное значение скорости окисления при данных температуре и концентрации инициатора.

Обнаруженные закономерности можно объяснить, предположив, что концентрированный раствор СК в хлорбензоле представляет собой структурированное состояние. В частности, молекулы СК в хлорбензоле мо-

гут образовывать отдельные ассоциаты (сольваты, мицеллы). Как известно [1], в СК окисление преимущественно идет в α-положении относительно карбоксильной группы и, если образуются подобные ассоциаты, то α-положение будет стерически затруднено для атаки пероксидными радикалами. В этом случае окислению будут подвергаться только несвязанные молекулы, концентрация которых не зависит от увеличения общей концентрации СК, поскольку добавление новых порций СК приведет к увеличению $СК_{связ.}$ из-за равновесия $(СК)_{связ.} \rightleftarrows (СК)_{своб.}$. Если это так, то при повышенных температурах одновременно с деструкцией существующих ассоциатов должна увеличиваться концентрация свободной стеариновой кислоты, т. е. насыщение скорости окисления с повышением температуры наступит при более высоких концентрациях СК, что и наблюдается на опыте (рис. 3). Это хорошо согласуется с работами Фукса [9, 10], где определены критические концентрации мицеллообразования СК при различных температурах и в различных средах.

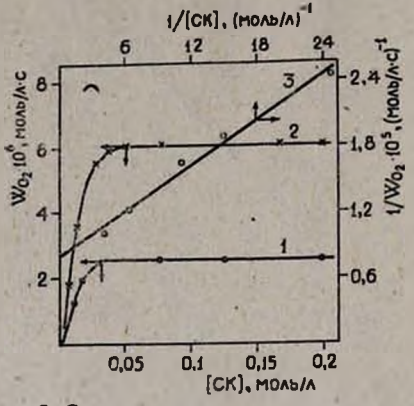

Рис. 3. Зависимость W_{O_2} СК от ее концентрации. 1—[АИБН] $= 3 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $T = 75°$, 2 — [АИБН] $= 1.24 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $T = 80°$, 3 — [АИБН] $= 6{,}2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, $T = 90°$.

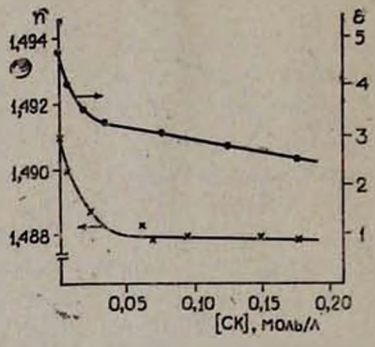

Рис. 4. Зависимость 1 — показателя преломления ($T = 80°$) и 2 — диэлектрической проницаемости ($T = 70°$) от концентрации СК.

В пользу образования ассоциатов свидетельствуют также исследования ряда физических параметров, описывающих свойства раствора СК в хлорбензоле. Так, например, на рис. 4 представлены зависимости показателя преломления (1) и диэлектрической проницаемости (2) от [СК]. Видно, что в обоих случаях на кривых обнаруживаются изломы в пределах [СК] $= 0{,}03 \pm 0{,}01$ *моль/л*, т. е. при тех же концентрациях, когда W_{O_2} становится независимой от [СК] (рис. 3).

На основании полученных результатов можно предположить, что эффект насыщения скорости окисления СК в хлорбензоле обусловлен образованием ассоциатов (мицеллы, сольваты), которые не участвуют в реакции окисления кислородом.

ՍՏԵԱՐԻՆԱԹԹՎԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՔԼՈՐԲԵՆԶՈԼՈՒՄ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Օ. Ա. ՋՀԱՆԳԻՐՅԱՆ, Դ. Վ. ՓԱՐՍՅԱՆ,
Ս. Ս. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ստերինաթթվի (ՍԹ) հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները։ Ցույց է տրված, որ $T \geqslant^{\circ}$ ՍԹ օքսիդացման արագությունը կախված վերջինիս կոնցենտրացիայից ունի հագեցման բնույթ։ Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա կատարված է ենթադրություն, որ ՍԹ քլորբենզոլում գոյացնում է ասոցիատներ, որոնք թթվածնով չեն ենթարկվում օքսիդացման։

KINETIC INVESTIGATIONS OF STEARIC ACID INITIATED OXIDATION IN CHLOROBENZENE

R. L. VARDANIAN, O. A. JANGIRIAN, G. V. PARSIAN,
S. S. SOUKIASSIAN and Zh. A. MOVSISSIAN

The kinetics of stearic acid (SA) liquid phase initiated oxidation has been investigated. It has been found that at $t \leqslant 80°C$ the oxidation rate of SA displays a saturated nature and is independend of the acid concentration. It has been concluded from experimental data that SA forms associates in chlorobenzene which undergo no oxidation by oxygen.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. Добиш, И. Немеш, Р. Керепеш*, ЖФХ, 40, 328 (1966).
2. *Н. И. Мицкевич, В. А. Лашицкий, Б. В. Ерофеев*, ДАН СССР, 11, 752 (1966).
3. *Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, В. А. Лашицкий*, Нефтехим., 5, 381 (1965).
4. *Н. И. Мицкевич, Е. Т. Денисов, В. Е. Агабеков*, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1975, стр. 188.
5. Краткая химическая энциклопедия, М., 1965, стр. 1026.
6. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус*, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 20.
7. *Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев*, Арм. хим. ж., 20, 295 (1977).
8. *Р. Л. Варданян, Г. Э. Дингчян, Б. Б. Ханукаев, А. С. Варданян*, Кин. и кат., 19, 72 (1978).
9. *В. Т. Тихонов, Г. И. Фукс, Н. А. Кузнецова*, Колл. ж., 34, 998 (1974).
10. *Г. И. Фукс, В. Т. Тихонов*, Колл. ж., 36, 931 (1976).

УДК 541.124—128

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р. Л. ВАРДАНЯН
Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Изучены кинетические закономерности авто- и инициированного окисления холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Обнаружено, что в окисляющемся ХЖК первич-