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-

ные радикалы образуются по реакции $2RH+O_2 \rightarrow 2R\cdot + H_2O_2$. Сделано предположение, что в процессе термостарения ХЖК окисляется в первую очередь холестериновое кольцо.

Рис. 6, табл. 2, библ. ссылок 10.

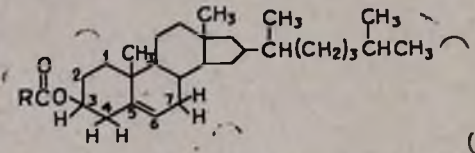
Автоокисление

Наиболее вероятным путем зарождения радикалов в автоокисляющихся углеводородах является реакция с участием кислорода по би- или тримолекулярному механизму

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HO_2\cdot$$

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2$$

Тримолекулярный механизм образования первичных радикалов в жидкой фазе впервые был предложен Денисовым [1] на основе теоретических соображений и позже экспериментально подтвержден на ряде углеводородов с энергией разрываемой С—Н связи $Q_{C-H} \leqslant 370$ *кДж/моль* [2—5]. В окисляющихся ХЖК радикалы могут



R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$, C_6H_5

образовываться в одном из положений 3, 4 и 7, где энергия С—Н связей составляют 340±5 *кДж/моль* [6], и тримолекулярный механизм по термохимии (q_{03}=—100 *кДж/моль*) выгоднее бимолекулярного (q_{02}=—138 *кДж/моль*).

Механизм образования свободных радикалов изучали на примере холестерилпеларгоната (ХПел). Его окисление проводили в растворе хлорбензола в интервале 75—115°. Инициаторами служили азодиизобутиронитрил (АИБН, до 75°), перекись дикумила (ПК), ингибитором—α-нафтол. Способ очистки реактивов и метод проведения опытов приведены в [7].

Константы скорости зарождения свободных радикалов (k_{i0}) определяли как по начальной скорости окисления, так и по периоду индукции ингибированного окисления. Были сняты начальные зависимости скорости автоокисления от концентраций ХПел и кислорода, а также скорости зарождения радикалов от концентрации ингибитора. Из рис. 1 и 2 следует, что скорость окисления описывается выражением [8]

$$W_{O_2} = k_{i0}^{1/2} \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH]^2 \cdot [O_2]^{1/2}$$

а первичные радикалы образуются по тримолекулярному механизму

$$RH + O_2 + HR \longrightarrow \dot{R} + H_2O_2 + \dot{R}$$

Значения $k_2/\sqrt{k_6}$ определялись из инициированного окисления ХПел. В интервале 91—115° для $k_2/\sqrt{k_6}$ получено

$$k_2/\sqrt{k_6} = 1{,}6 \cdot 10^7 \cdot \exp(-62600/RT)\ л^{1/2}/моль^{1/2} \cdot сек^{1/2}$$

В этом же температурном интервале для k_{i0} получено

$$k_{i0} = 2{,}75 \cdot 10^5 \exp(-72600/RT)\ л^2/моль^2 \cdot с$$

Из выражения k_{i0} следует, что значения предэкспонента действительно соответствуют тримолекулярным реакциям [8]. Значение k_{i0} определяли также в массе, изотропной (для 4 ХЖК) и холестерической (для холестерилбензоата) фаз. Опыты проводили в калориметре «Кальве-800». Критерием окисления являлось тепловыделение. k_{i0} определяли по периоду индукции тепловыделения ингибированного окисления, W_{i0} — согласно выражению

$$\tau = \frac{2[InH]_0}{W_{i0}}$$

При определении W_{i0} (k_{i0}) опыты проводили в условиях, когда все цепи обрывались на ингибиторе, т. е. выполнялась линейная зависимость τ от концентрации ингибитора.

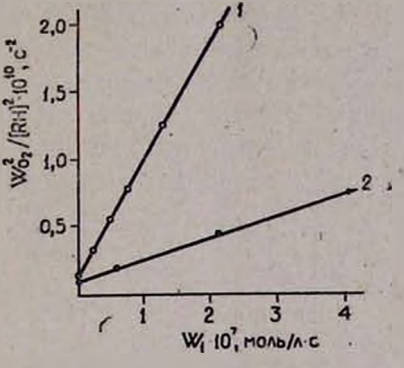


Рис. 1. Зависимость $W_{O_2}^2/[RH]^2$ от W_i в окисляющемся ХПел. 1 — 100°, [RH] = 0,48 *моль/л*, 2 — 91°, [RH] = 0,53 *моль/л*, растворитель — хлорбензол.

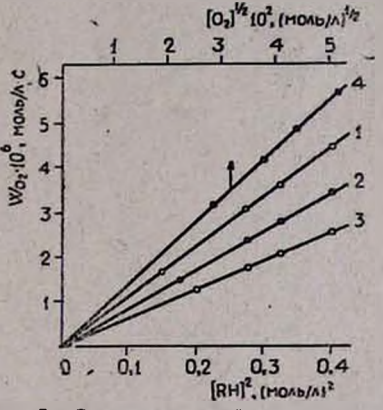


Рис. 2. Зависимость W_{O_2} от $[RH]^2$: 1 — 109,5°, 2 — 104,5°, 3 — 100° и W_{O_2} от $[O_2]^{1/2}$ (4), RH] = 0,63 *моль/л*; T = 115°, растворитель — хлорбензол.

Ввиду того, что опыты по тепловыделению при автоокислении проводились в массе, не было возможности определить порядок реакции по окисляющему субстрату, и предполагалось, что первичные радикалы образуются по бимолекулярному механизму. В этом случае

$$W_{i0} = k_{i0}[RH][O_2]$$

Результаты расчета k_{i0} приведены в табл. 1. Для сопоставления там же приведены значение k_{i0} для изученных ХЖК при 115°. Из таблицы следует, что у исследованных веществ первичные радикалы зарождаются примерно с одинаковой скоростью. Кроме того, видно, что для ХПел предэкспонент и энергия активации близки к значениям, полученным при автоокислении в растворе хлорбензола, где обнаружено, что первичные радикалы образуются по тримолекулярному механизму. Сле-

довательно, можно полагать, что по тримолекулярному же механизму осуществляется зарождение радикалов в массе как в случае ХПел, так и в случае остальных изученных ХЖК веществ.

Таблица 1

Значения энергий активаций и предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакции $RH + O_2$ для некоторых ХЖК

Вещество	Температурный интервал, °С	E, *кДж/моль*	A, *л/моль·с*	$k_{10} \times 10^6$, *л/моль·с* при 115°
Пропионат	115—136	165	$1{,}55 \cdot 10^{16}$	4,9
Пеларгонат	115—136	88,6	$6{,}36 \cdot 10^{8}$	5,5
Лаурат	113—141	150	$3{,}4 \cdot 10^{14}$	2,1
Капринат	122—141	159	$3{,}55 \cdot 10^{15}$	1,77
Бензоат	150—165	127	$8{,}12 \cdot 10^{11}$	5,25
Пеларгонат в растворе	91—115	72,6	$2{,}75 \cdot 10^{5}$	42,6

Различия в значениях предэкспонентов и энергиях активации, по всей вероятности, объясняются компенсационным эффектом. Как видно из рис. 3, наблюдается хорошая корреляция между $\lg A$ и энергией активации, откуда

$$\lg A = -3{,}2 + 0{,}115E.$$

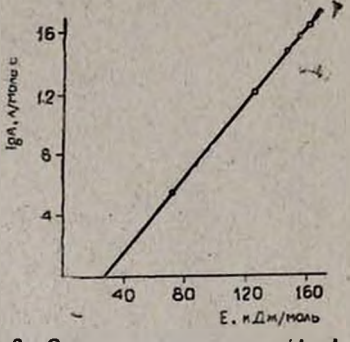


Рис. 3. Зависимость между $\lg A$ и энергией активации для реакции зарождения радикалов в системе ХЖК + O_2. x — ХПел в растворе.

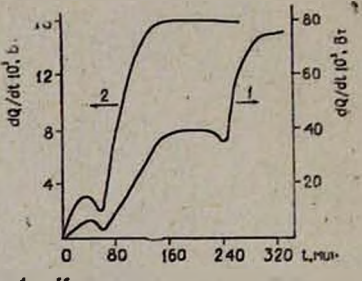


Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения при автоокислении одного грамма ХБ (1—147°) и ХПр (2—111,7°).

Константы скоростей реакций образования радикалов ХПел в растворе при 115° примерно на порядок больше, чем в массе. Это объясняется влиянием среды, в частности плотности, вязкости и т. д., при которых проводились исследования. Так, например, в [9] обнаружено, что скорость тепловыделения при автоокислении холестерилбензоата скачкообразно увеличивается при переходе из твердокристаллической фазы в холестерическую и изотропно-жидкую фазы. При этом переходе действительно наблюдается уменьшение плотности и вязкости среды. Этот результат нами подтвержден на примере холестерилпропионата. На рис. 4 представлены типичные кинетические кривые тепловыделения автоокисляющихся бензоата и пропионата. Видно, что в точках фазовых

переходов наблюдается быстрый рост тепловыделения (скорости окисления). Существующие минимумы на кривых связаны с эндотермическими процессами фазовых переходов (плавление и переход в изотропную жидкость).

Инициированное окисление

При инициированном жидкофазном окислении холестерилформиата [7] обнаружено, что скорость окисления в первом приближении зависит от скорости инициирования в первой степени и от концентрации формиата в степени 0,5. Этот результат был подтвержден на примерах холестерина (Х), холестерилацетата (ХА), холестерилбутирата (ХБ) и ХПел. Как видно из рис. 5, зависимость скорости окисления от концентрации холестерина и его эфиров растет нелинейно, причем, когда $[RH] \geqslant 0{,}15$ *моль/л*, кривая имеет как бы параболический характер (участок ОА), а уже при $[RH] > 0{,}15$ *моль/л*—линейный (участок АВ). Нелинейность объясняется тем, что концентрация RH настолько мала, что не все первичные радикалы из инициатора АИБН ($rO_2^{\cdot}$) атакуют его и часть их расходуется в актах обрыва цепей. По мере роста концентрации RH доля радикалов $rO_2^{\cdot}$, участвующих в реакциях продолжения цепей, увеличивается и, начиная с $[RH] \geqslant 0{,}15$ *моль/л*, они практически не участвуют в реакциях обрыва цепей. Аналогичные результаты получены в [10], где изучалось инициированное окисление 2,4,4-триметилпентана, полиэтилена и полипропилена.

Согласно изложенному, механизм инициированного окисления при условии коротких цепей будет включать следующие реакции:

$$И \longrightarrow 2r^{\cdot} + N_2 \qquad (W_p)$$

$$r^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (W_i) \qquad (0)$$

$$rO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow r^{\cdot} + r\,OOH \qquad (2')$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (1)$$

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

$$\left.\begin{aligned} rO_2^{\cdot} + rO_2^{\cdot} &\longrightarrow \\ rO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} &\longrightarrow \\ RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} &\longrightarrow \end{aligned}\right\} \text{Молек. продукты} \qquad \begin{matrix}(4)\\(5)\\(6)\end{matrix}$$

откуда с учетом общего газового баланса и предполагая, что $k_5 = \sqrt{k_4 k_6}$, для скорости окисления получим выражение

$$W_{O_2} = \frac{\dfrac{k_2'}{\sqrt{k_4}}[RH]\sqrt{W_i} + \dfrac{k_2' k_2}{k_5}[RH]^2}{\dfrac{k_2'[RH]}{\sqrt{W_i k_4}} + 1} + \frac{1-\beta}{\beta} \times \frac{W_i}{2} \qquad (1)$$

Если наши предположения верны, то полученные результаты должны описываться уравнением (1). Действительно, варьируя концентрацией RH, можно достичь неравенства $k_2'[RH] \gg \sqrt{W_i k_4}$, тогда

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}}[RH]\sqrt{W_i} + \frac{\beta+1}{2\beta}W_i \qquad (2)$$

откуда

$$W_{O_2}/\sqrt{W_i} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}}[RH] + \frac{\beta+1}{2\beta}\sqrt{W_i} \qquad (3)$$

или

$$W_{O_2}/W_i = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}}\frac{[RH]}{\sqrt{W_i}} + \frac{\beta+1}{2\beta} \qquad (3а)$$

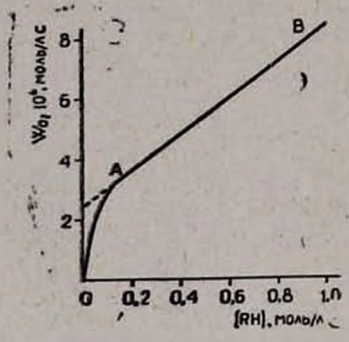


Рис. 5. Зависимость усредненной скорости окисления от концентрации холестерина и его эфиров при $W_i = 1{,}68 \cdot 10^{-6}$ *моль/л·с*, $T = 75°$.

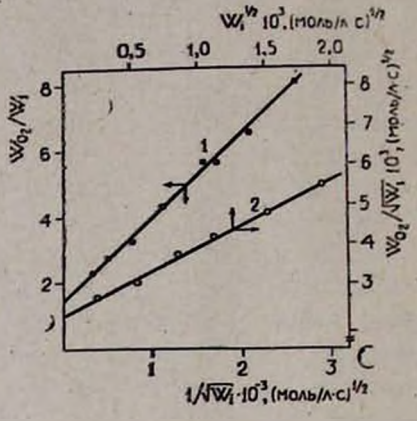


Рис. 6. Зависимость W_{O_2}/W_i от $1/\sqrt{W_i}$ (1) и $W_{O_2}/\sqrt{W_i}$ от $\sqrt{W_i}$ (2) окисляющегося ХФ, [RH]=0,48 *моль/л*, $T = 75°$, растворитель — хлорбензол.

Для наглядности на примере окисляющегося холестерилформиата на рис. 6 приводится спрямление в координатах $W_{O_2}/\sqrt{W_i}$ от $\sqrt{W_i}$ и W_{O_2}/W_i от $1/\sqrt{W_i}$. Линейная зависимость скорости окисления от концентрации всех использованных эфиров, описывающаяся уравнением (2), соответствует участку АВ на рис. 5, где отрезок от координаты W_{O_2} есть величина $\frac{\beta+1}{2\beta} \cdot W_i$. Отсюда, учитывая, что в условиях наших опытов $W_i = 1{,}68 \cdot 10^{-6}$ *моль/л·с*, значение вероятности выхода радикалов в объем АИБН составит $0{,}45 \pm 0.05$. Вычисленные по уравнениям (2), (3) и (3а) значения β и $k_2/\sqrt{k_6}$ хорошо совпадают. Значения $k_2/\sqrt{k_6}$ изученных эфиров и холестерина приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения $k_2/\sqrt{k_6}$ для холестерина и его эфиров при 75° в хлорбензоле ($w_i = 1{,}68 \cdot 10^{-6}$ *моль/л·с*)

Вещество	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^3$ $(л/моль \cdot с)^{1/2}$
Холестерин	5,36
Холестерилформиат	6,35
Холестерилацетат	4,45
Холестерилпропионат	3,40
Холестерилбутират	4,07
Холестерелпеларгонат	5,20

Как видим, холестерин и его эфиры имеют примерно одно и то же значение $k_2/\sqrt{k_6}$, т. е. кислотные остатки в соответствующих эфирах

практически не влияют на их окисляемость. Эти результаты наводят на мысль, что окисление ХЖК идет в холестериновом кольце, возможно, в одном из α-положений относительно двойной связи.

ԽՈԼԵՍՏԵՐԻՆԱՅԻՆ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների (ԽՀԲ) ինքնա- և հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափություններըւ ծուլց է տրված, որ օքսիդացվող ԽՀԲ առաջնային ռադիկալները գոյանում են ըստ $2RH+O_2\rightarrow R'+H_2O_2$ *ռեակցիայիւ Կատարված է ենթադրություն, որ ԽՀԲ ջերմիկ ծերացման ժամանակ օքսիդացումը առաջին հերթին սկսվում է խոլեստերինային օղակից։*

THE OXIDATION MECHANISM OF CHOLESTEROL LIQUID CRYSTALS

R. L. VARDANIAN

The kinetics of cholesterol liquid crystal (CLC) auto and initiated oxidation has been investigated. It has been shown that free radical generation during CLC auto-oxidation is realized by the reaction $2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$. Apparently the oxidation during the thermal ageing of CLC initially includes the cholesterol ring.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Т. Денисов,* ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
2. *Е. Т. Денисов,* ДАН СССР, 141, 130 (1961).
3. *Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 4, 53 (1963).
4. *Р. Л. Варданян, И. Г. Вернер, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 14, 575 (1973).
5. *Ю. И. Гудименко, В. Е. Агабеков, Н. И. Мицкевич, И. И. Корсак,* ДАН БССР, 21, 709 (1977).
6. *Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков,* Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Изд. «Наука и техника», Минск, 1975.
7. *Г. Э. Дингчян, Н. С. Ханукаева, Р. Л. Варданян,* Арм. хим. ж., 30, 644 (1977).
8. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус,* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 84.
9. *Б. Б. Ханукаев, Р. Л. Варданян, Н. С. Ханукаева,* в сб. «Химическая кинетика и катализ», Изд. «Наука», М., 1979, стр. 43.
10. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 14, 306 (1973).