

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ
В АВТООКИСЛЯЮЩИХСЯ ТЕРМОИНДИКАТОРАХ

Г. В. ПАРСЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, Р. А. ГАСПАРЯН,
В. Г. ТИЩЕНКО, С. В. ШЕВЧУК и А. В. ТОЛМАЧЕВ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Научно-производственное объединение «Монокристаллреактив», Харьков.

Поступило 19 XI 1982

Изучена способность холестерических жидкокристаллических термондикаторов (ХЖКТ) к автоокислению в растворе. Методом ингибированного окисления для 5 термондикаторов определены предэкспоненты и энергии активации констант скоростей зарождения радикалов.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Ранее нами был изучен механизм жидкофазного окисления индивидуальных холестерических жидкокристаллических (ХЖК) веществ [1, 2], а также предложены антиоксиданты для их стабилизации [3, 4]. Однако на практике применяются не отдельные ХЖК вещества, а их многокомпонентные системы [5], механизм и скорость окисления которых [6] отличаются от таковых индивидуальных веществ. Поэтому необходимым является изучение в них механизма окисления и определения скорости образования первичных радикалов (W_0), что способствовало бы решению проблемы стабилизации ХЖКТ материалов. Стабилизация ХЖКТ в окислительных процессах осуществляется введением в систему антиоксидантов класса фенолов, ароматических аминов и других микродобавок. Время стабилизации (τ) при этом зависит от концентрации ингибитора (InH) и W_0 .

$$\tau = f [InH]_2 / W_0, \quad (1)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования. Из (1) следует, что при одной и той же концентрации InH τ зависит от W_0 , поэтому ее определение, кроме теоретического, имеет также практическое значение.

Определению W_0 и константы скорости зарождения свободных радикалов (k_0), а также нахождению их температурной зависимости для ХЖКТ и посвящено данное сообщение.

W_0 определяли методом ингибированного окисления. В качестве ингибитора применяли α -нафтол, для которого в окисляющихся ХЖК $f = 2$ [1]. Очистку α -нафтола осуществляли вакуумной возгонкой. Исследуемыми веществами служили выпускаемые промышленностью ХЖКТ марки «х. ч. а.» (табл. 1), растворителем — хлорбензол, очищенный по методике [1].

Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления. Суммарная концентрация R_1H для изученных термоиндикаторов при определении W_0 была одинакова и составляла 0,52 моль/л.

Таблица 1

Холестерические жидкокристаллические термоиндикаторы

Термоиндикатор	Температурный интервал мезофаз, К	Состав термоиндикатора	Содержание, вес. %
T ₁	313—318	Пеларгонат*	60
		Валерат	9
		Олеат	31
T ₂	318—323	Пеларгонат	65
		Олеат	24
		Валерат	11
T ₃	323—328	Пеларгонат	70
		Олеат	18
		Валерат	12
T ₄	363—368	Бутират	8
		<i>n</i> -Бутилбензоат	17
		<i>n</i> -Гептилоксибензоат	20
		Пеларгонат	55
T ₅	388—393	Пальмитат	40
		<i>n</i> -Гептилоксибензоат	34
		<i>n</i> -Бутилбензоат	24
		Бутират	2

* Приводится только название кислотного остатка сложного эфира холестерина.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении термоиндикатора T₁ в присутствии различных концентраций α -нафтола. Как видим, в начальный период времени T₁ практически не окисляется, а по мере расходования α -нафтола скорость поглощения кислорода термоиндикатором T₁ увеличивается, достигая скорости неингибированного окисления (пр. 1). Скорость образования радикалов для каждого термоиндикатора определяли из соотношения (1) построенной зависимости τ от концентрации $[\text{InH}]$. На рис. 2 приведена эта зависимость для автоокисляющегося T₁ при различных температурах. Линейная функция τ от $[\text{InH}]$ свидетельствует о том, что все цепи обрываются на ингибиторе.

При автоокислении индивидуальных ХЖК первичные радикалы образуются практически с одинаковой скоростью [7]. Поэтому скорость инициирования с участием кислорода для многокомпонентной смеси ХЖКТ опишется уравнением:

$$W_0^{1/n} = \sum_i [R_iH] (k_{10} O_2)^{1/n}, \quad (2)$$

где n —порядок реакции по углеводороду в реакции зарождения цепей и равняется 1, 2 и т. д. В растворах первичные радикалы из ХЖКТ образуются по тримолекулярной реакции [1]



Следовательно, уравнение (2) для изученных термоминдикаторов, например для трехкомпонентной смеси, запишется так:

$$W_0^{1/2} = (k_{10}^{1/2} [R_1H] + k_{20}^{1/2} [R_2H] + k_{30}^{1/2} [R_3H]) [O_2]^{1/2} \quad (3)$$

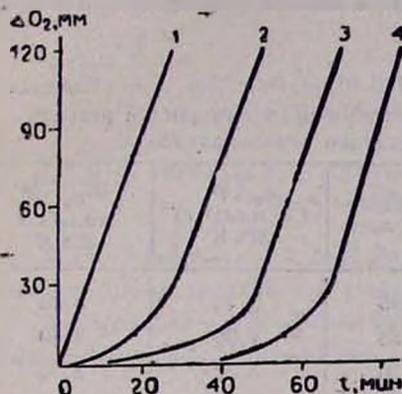


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода термоминдикатором T_1 при 378 К. $[\alpha\text{-Нафтол}] = 0$ (1); 0,4 (2); 0,93 (3); $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4).

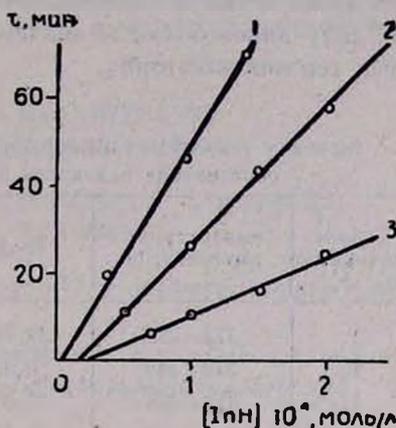


Рис. 2. Зависимость τ от концентрации α -нафтола автоокисляющегося термоминдикатора T_1 , $T = 378$ (1); 383 (2); 390 К (3).

В специальных опытах было показано, что $W_0 \sim [O_2]$. Концентрацию растворенного кислорода определяли по формуле

$$[O_2] = \alpha \gamma (P - P_{x_6}),$$

где α —объемная доля кислорода в газовой фазе, γ —коэффициент Генри, равный $2,45 \cdot 10^{-3} \exp(3760/RT)$ моль/л·атм [8], P —атмосферное давление, P_{x_6} —давление паров растворителя (хлорбензол) над раствором. Учитывая, что давление паров растворенного вещества (термоминдикатор) над раствором практически отсутствует, P_{x_6} мы определяли с помощью формулы $P_{x_6} = (1 - X_2) P_{x_6}^0$, где X_2 —молярная доля растворенного вещества. Значение $P_{x_6}^0$ взято из [9].

Из (3) следует, что если $[R_1H] \neq [R_2H] \neq [R_3H]$, то мы не сможем однозначно определить $(k_{10}^{1/2} + k_{20}^{1/2} + k_{30}^{1/2})$. По этой причине в табл. 2 приведены параметры температурной зависимости для эффективной константы скорости иницирования $k_{s\phi\phi}^{1/2}$, равной

$$k_{s\phi\phi}^{1/2} = \sum_i [R_iH] k_{i0}^{1/2} / \sum_i [R_iH].$$

В этой же таблице для сопоставления приведены значения $k_{s\phi\phi}$ при 378 К. Предэкспоненту и энергию активации для $k_{s\phi\phi}$ определяли из

зависимости $k_{эфф} - T^{-1}$ методом наименьших квадратов. Точность определения E составляла ± 2 кДж/моль.

Из табл. 2 видно, что первичные радикалы в изученных термондикаторах образуются примерно с одинаковой скоростью. Это можно объяснить тем, что кислотные остатки в сложных эфирах холестерина практически не принимают участия в акте зарождения радикалов. Этот вывод подтверждается данными работы [10], в которой установлено, что в ХЖК веществах окислению подвергается α -С-Н связь относительно двойной связи холестеринового кольца. Для термондикаторов T_1 и T_4 получились большие значения k_0 из-за наличия пероксидов в исходных термондикаторах.

Таблица 2

Значения энергий активации и предэкспонентов констант скоростей реакций образования радикалов при автоокислении термондикаторов

Термондикатор	Температурный интервал, К	$\lg A$	E , кДж/моль	$k_0 \cdot 10^3$, (л ² /моль ² ·с) 378 К	$W_{O_2} \cdot 10^4$, моль/л·с 378 К
T_1	373—388	22,78	195	6,45	3,60
T_2	372—388	6,41	83	1,96	3,10
T_3	373—388	19,03	170	3,30	2,55
T_4	373—388	19,69	171	10,50	1,80
T_5	377—390	11,10	112	3,96	1,60

Из табл. 2 следует также, что найденные значения энергий активации для примолекулярных реакций отличаются от теоретически оцененной величины (45,0 кДж/моль [11]). Завышенные значения можно объяснить, предположив, что реакция протекает через предварительное образование комплекса, который бимолекулярно реагирует с другой молекулой субстрата

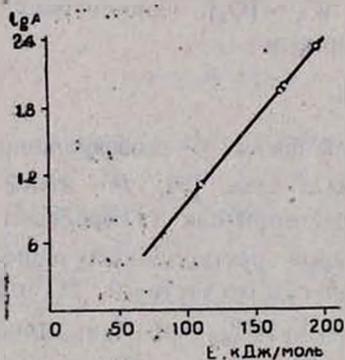
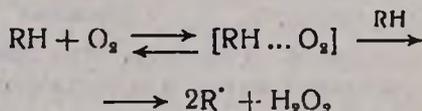


Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от энергии активации образования радикалов в автоокисляющихся термондикаторах.

Сопоставляя значения $\lg A$, E и k_0 видим, что при близких значениях k_0 значительно отличаются параметры $\lg A$ и E . Это, по всей вероятности, объясняется компенсационным эффектом.

Действительно, как видно из рис. 3, наблюдается хорошая корреляция между $\lg A$ и энергией активации, откуда

$$\lg A = -5,75 + 0,14 E$$

В табл. 2 приведены также скорости автоокисления термондикаторов при 378 К. Суммарная концентрация R_1H , как и при опреде-

лении W_0 , была равна 0,52 моль/л. Видно, что первые три вещества окисляются быстрее последних двух. На первый взгляд, как следует из табл. 2, термоиндикатор T_4 должен был окисляться в $(10,5/1,96)^{1/n} = 2,3$ раза быстрее, чем T_2 , т. к. $W_{0_1} \sim (k_0)^{1/n}$. Этот факт объясняем присутствием холестерилолеата в термоиндикаторах T_1 — T_3 . В холестерилолеате $C=C$ двойная связь, кроме холестеринового кольца, содержится еще и в кислотном остатке, что является причиной его окисления с большей скоростью, чем эфиры насыщенных кислот. Это приведет к тому, что низкотемпературные термоиндикаторы окажутся менее стабильными к окислению, чем высокотемпературные.

**ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆ
ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՑՈՂ ԹԵՐՄՈՒՆԻԿԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ**

Գ. Վ. ՓԱՐՍՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ր. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ Վ. Տ. ՏԻՇԵՆԿՈ,
Ս. Վ. ՇԵՎՉՈՒԿ և Ա. Վ. ՏՈԼՄԱՉԵՎ

Ուսումնասիրված է 5 կՂԹ թերմոինդիկատորների ինքնօքսիդացման ընդունակությունը քլորբենզոլի լուծույթում:

Արգելակված օքսիդացման եղանակով որոշված է հարուցման արագության հաստատունի նախաէքսպոնենտի և ակտիվացման էներգիայի արժեքները:

**DETERMINATION OF THE RADICAL FORMATION RATE IN THE
AUTOXIDATION OF THERMOINDICATORS**

G. V. PARSIAN, R. L. VARDANIAN, R. A. GASPARIAN,
V. T. TISCHENKO, S. V. SHEVCHOOK and A. V. TOLMACHEV

The autoxidation ability of certain thermoindicators in chlorobenzene solutions has been investigated. The preexponential value of the free radical formation rate constant and that of the corresponding activation energy have been determined for five thermoindicators during the autoxidation by an inhibited oxidation method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Յ. Ըինգչյան, Ն. Տ. Խանուկաևա, Ր. Լ. Վարձանյան, Արմ. քիմ. յ., 30, 644 (1977).
2. Ր. Լ. Վարձանյան, Գ. Յ. Ըինգչյան, Բ. Բ. Խանուկաև, Ա. Տ. Վարձանյան, Կին. և կատ. 19, 142 (1978).
3. Կ. Մ. Այվազյան, Ր. Լ. Վարձանյան, Կին. և կատ., 19, 72 (1978).
4. Ր. Լ. Վարձանյան, Ա. Գ. Վանեսյան, Կ. Մ. Այվազյան, Ա. Յ. Կիսրանյան, ԸԱՈ ՄՄՄՐ, 1979, 248.
5. Տույժստա և քրիմենաա յիձոքոքրիստալլիչեսկիչ տերմոինձիկատորո՜, Նո՜ոսիբիրսկ, 1980.
6. Ն. Ա. Օլեյձա, Ա. Գ. Մատ՜ուենո, ԸԱՈ ՄՄՄՐ, սեր. «Բ», Նո 4, 281 (1979).
7. Բ. Բ. Խանուկաև, Ն. Տ. Խանուկաևա, Ր. Լ. Վարձանյան, Արմ. քիմ. յ., 33, 605 (1980).
8. Լ. Ն. Ըենիսո՜ա, Ե. Կ. Ըենիսո՜ւ, Կին. և կատ., 10, 1244 (1969).
9. Կաբլիչս ֆիզիչեսկիչ յելյաչնի, Աոմիձձաձ, Մ., 1976.
10. Ր. Լ. Վարձանյան, Օ. Ա. Ըյանյուրյան, Գ. Յ. Փարսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Արմ. քիմ. յ., 38, 735 (1983).
11. Ե. Կ. Ըենիսո՜ւ, ԸԱՈ ՄՄՄՐ, 130, 1055 (1960).