

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124—128

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ПРИ  
СОВМЕСТНОМ ОКИСЛЕНИИ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Р. А. ГАСПАРЯН и Г. В. ПАРСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 29 XI 1982

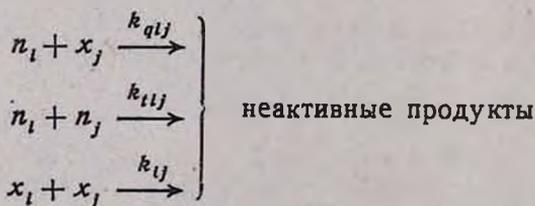
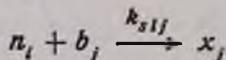
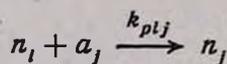
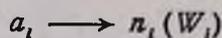
Одним из параметров, характеризующих эффективность антиоксидантов при окислении индивидуальных веществ, является константа скорости реакции ингибитора с пероксидными радикалами ( $k_s$ ) или же ее отношение к константе скорости продолжения ( $k_p$ ) или обрыва цепей ( $k_t$ ). В частности,  $k_s/k_t^{1/2}$  определяется из формулы (1)

$$W_0/W - W/W_0 = 2\beta [InH]_0, \quad (1)$$

где  $\beta = k_j(W_i k_t)^{1/2}$ ,  $[InH]_0$  — исходная концентрация ингибитора,  $W_0$  и  $W$  — скорости окисления в отсутствие и в присутствии ингибитора, соответственно,  $W_i$  — скорость иницирования.

Ниже будет показано, что скорость окисления многокомпонентной смеси тоже описывается уравнением (1), где  $\beta$  в данном случае является функцией от состава реагирующих компонентов и кинетических параметров. В данной работе анализируется зависимость  $\beta$  от этих параметров.

Механизм окисления многокомпонентной смеси в присутствии ингибиторов будет включать следующие элементарные реакции:



где

$$a_i = R_i H, \quad b_i = In_i H, \quad x_i = In_i, \quad n_i = R_i O_2$$

В стационарных условиях без учета побочных путей расходования ингибиторов и в условиях длинных цепей можно записать соотношение

$$W = \sum_{ij} k_{pij} a_i n_j \quad (2)$$

$$\sum_i k_{pij} n_i a_j = \sum_j k_{pij} n_j a_i \quad (3)$$

$$W_i = \sum_{ij} k_{iij} n_i n_j + \sum_{ij} k_{sij} n_i b_j + \sum_{ij} k_{qij} n_i x_j \quad (4)$$

$$\sum_i \frac{dx_i}{dt} = \sum_{ij} k_{sij} n_i b_j - \sum_{ij} k_{qij} n_i x_j - \sum_{ij} k_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

Случай  $k_{ij} = 0$  рассмотрен в [2].  $n_i$  определяется из соотношений (3–5) с предположением

$$k_{ij}/k_{ii} = \sum_{\alpha\beta} k_{q\alpha i} k_{q\beta j} n_\alpha n_\beta / \sum_{\alpha\beta} k_{q\alpha i} k_{q\beta i} n_\alpha n_\beta \quad (6)$$

Концентрацию радикалов  $n_i$  выразим через концентрацию  $n_1$ , используя соотношение (3)

$$n_i = a_{ii} n_1 \quad (7)$$

где  $a_{ii} = A_{ii}/A_{11}$ ,  $A_{ij}$  — алгебраическое дополнение элемента  $a_{ij}$  в определителе системы линейных однородных уравнений (3). Подставляя (6) и (7) в (4) и (5), получим следующую систему:

$$\begin{cases} KZ^2 + n_1 Z - K_s n_1 = 0 \\ W_i - K_i n_1^2 = K_s n_1 - n_1 Z = 0 \end{cases} \quad (8)$$

где

$$K = k_{11} \sum_{\alpha\beta} k_{q\alpha 1} k_{q\beta 1} a_{1\alpha} a_{1\beta}, \quad K_s = \sum_{ij} k_{sij} a_{1i} b_j$$

$$Z = \sum_{ij} k_{qij} a_{1i} x_j, \quad K_i = \sum_{ij} k_{ij} a_{1i} a_{1j}$$

Учитывая, что решение системы (8) слабо зависит от  $k \cdot k_i$  [3], для концентрации пероксидных радикалов получим:

$$n_1 = W_i / [K_s + (K_i W_i)^{1/2}] \quad (9)$$

Подставляя (9) в (2), с учетом (7) получим выражение для скорости окисления многокомпонентной системы в присутствии ингибиторов:

$$W = \frac{W_i}{K_s + (K_i W_i)^{1/2}} \sum_{ij} k_{pij} a_i a_{1j} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что скорость окисления при фиксированных концентрациях  $R_i H$  не имеет экстремальных точек от концентрации ингибитора. В случае двухкомпонентной смеси в присутствии одного ингибитора имеем:

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = 2\beta_{\text{эфф}} [I_{RH}]_0 \quad (11)$$

где

$$\beta_{\text{эфф}} = \frac{k_{s21} + k_{s11} \alpha_{12}}{(k_{i11} \alpha_{12}^2 + 2k_{i12} \alpha_{12} + k_{i22})^{1/2} W_i^{1/2}} \quad (12)$$

Проведем исследование на экстремум функции (12) по  $\alpha_{12} = = k_{p21} [R_1H]/k_{p12} [R_2H]$ . Рассмотрим случай, когда суммарная концентрация  $RH$  постоянна. Тогда из условия  $d\beta_{\text{эфф}}/dX = 0$ , где  $X$  — доля  $R_1H$  в смеси, находим экстремальное значение

$$X_0 = \frac{k_{p12}(k_{s21}k_{i12} - k_{s11}k_{i22})}{(k_{s11}k_{p21} + k_{s21}k_{p12})k_{i12} - (k_{s11}k_{p12}k_{i22} + k_{s21}k_{p21}k_{i11})} \quad (13)$$

Полагая, что  $d^2\beta_{\text{эфф}}/dX^2|_{X=X_0} < 0$ , находим условия максимума

$$\Phi < \min \left\{ \frac{\beta_1}{\beta_0}; \frac{\beta_0}{\beta_1} \right\} \quad (14)$$

где  $\beta_0$  и  $\beta_1$  — значения  $\beta_{\text{эфф}}$  при  $X=0$  и  $X=1$ , соответственно.  $\Phi = k_{s12}/(k_{s11}/k_{i22})^{1/2}$ . Подставляя (13) в (12), с учетом, что  $\beta_i = k_{s1}/k_{i1}^{1/2}$ , получим

$$\beta_{\text{max}} = \left( \frac{\beta_0^2 - 2\Phi\beta_0\beta_1 + \beta_1^2}{1 - \Phi^2} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Таким образом, из (14) следует, что двухкомпонентная смесь может быть эффективно стабилизирована, если соотношение констант скоростей реакции обрыва пероксидных радикалов удовлетворяет условию  $\Phi < 1$ . Это условие, как показано в [4], выполняется во многих двухкомпонентных системах.

В случае  $\Phi=1$  из (12) получим следующее выражение для  $\beta_{\text{эфф}}$ :

$$\beta_{\text{эфф}} = \beta_0^+ (\beta_1 - \beta_0) \frac{rX}{rX + (1 - X)} \quad (16)$$

где  $r = k_{p21}k_{i11}^{1/2}/k_{p12}k_{i22}^{1/2}$ . Из (16) видно, что в данном случае  $\beta_{\text{эфф}}$  не имеет экстремальных точек и меняется от  $X$  практически линейно.

Выражение (15) можно использовать для определения константы  $\Phi$ , что облегчит нахождение двух остальных кинетических параметров  $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$  и  $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$  [4], которые характеризуют реакционную способность данного пероксидного радикала в реакции с углеводородом. Заметим, что в случае линейной зависимости скорости окисления от состава двухкомпонентной смеси эти параметры при неизвестном  $\Phi$  однозначно не определяются [5]. При  $\Phi \neq 1$  параметры  $r_1$  и  $r_2$  определяются однозначно.

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
2. В. Ф. Цепалов, ЖФХ, 35, 1086, 1443 (1961).
3. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпникох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, № 10, 1718.
4. В. И. Тимохин, И. А. Опейда, Р. В. Кучер, Нефтехимия, 17, 555 (1977).
5. И. А. Опейда, ДАН УССР, № 3, 245 (1976).

Армянский химический журнал, т. 36, № 12, стр. 767--769 (1983 г.)

УДК 547.724.3

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

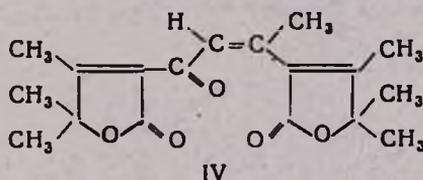
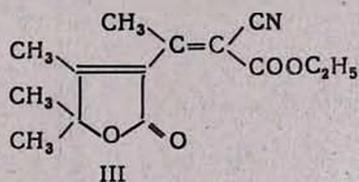
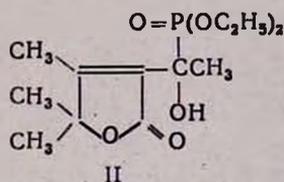
### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВETИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН,  
З. А. АКОПЯН и Н. Г. ТОВМАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 XI 1982

Ранее были установлены кристаллографические характеристики в ряду ненасыщенных лактонов [1]. В продолжение этих исследований осуществлены некоторые химические превращения 2-ацетил-2-бутен-4-олидов с сохранением лактонного кольца и установлены кристаллографические характеристики полученных соединений. Соединения II и III получены нами на базе 2-ацетил-2-бутен-4-олида (I) ранее [2, 3]:



Синтез IV осуществлен взаимодействием I с водным раствором гидроксида калия. Выход 96%.

Это же соединение образуется с выходом до 66% при синтезе I взаимодействием диметилацетилкарбинола и ацетоуксусного эфира в присутствии поташа [4].

Для синтезированных веществ II—IV методом рентгеноструктурного анализа определены сингония, параметры решетки, пространствен-