

8. Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Н. И. Садова, Определение геометрического строения свободных молекул, Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 224.
9. F. A. Miller, W. G. Fateley, R. E. Witkowski, Spectrochim. Acta, 23A, 891 (1967).
10. G. Schultz, J. Felleguari, M. Kolonito, J. Mol. Struct., 50, 325 (1978).
11. V. Galasso, G. De Alti, A. Bigotto, Tetrah., 27, 6151 (1971).
12. V. A. Zubkov, T. M. Birshstein, I. S. Millevsкая, J. Mol. Struct., 27, 139 (1975).
13. J. E. Katon, W. R. Fearheller, J. E. Lipplincott, J. Mol. Spectrosc., 13, 72 (1964).
14. И. Е. Богатырева, М. В. Шишкина, А. В. Котов, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 806 (1976).
15. K. Higashi Bull. Chem. Soc. Jap., 35, 692 (1962).
16. В. А. Наулов, Р. Н. Зуардинова, ЖСХ, 25, 88 (1984).
17. G. W. Buchanan, Canad. J. Chem., 51, 1053 (1973).
18. R. Hoffmann, I. R. Swenson, J. Phys. Chem., 74, 415 (1970).
19. P. Scharfenberg, B. Rorosndal, I. Harglttal, Z. Naturforsch, 35A, 431 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 219—223 (1985 г.)

УДК 541.127

СООКИСЛЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЭФИРОВ ХОЛЕСТЕРИНА

Р. Л. ВАРДАНЯН и Г. В. ПАРСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 12 I 1984

Изучена кинетическая закономерность совместного окисления двенадцати двухкомпонентных смесей сложных эфиров холестерина. Показано, что скорости их окисления в зависимости от соотношения концентраций компонентов меняются линейно. Для индивидуальных эфиров и их смесей определены кинетические параметры окисления.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 10.

В работах [1, 2] изучен механизм окисления индивидуальных эфиров холестерина. Однако на практике в качестве жидкокристаллических термоминдикаторов используются их двух- и многокомпонентные смеси, поэтому целесообразно также изучение механизма и кинетических закономерностей окисления этих смесей.

Скорость инициированного окисления двухкомпонентных систем при давлениях кислорода, обеспечивающих переход всех радикалов $R\cdot$ в RO_2 , и квадратичном обрыве цепей, согласно [3], описывается формулой:

$$V_{O_2} = \frac{(r_1 [R_1H]^2 + 2 [R_1H] [R_2H] + r_2 [R_2H]^2) V_i^{1/2}}{\{(r_1^2/a_1^2) [RH]^2 + 2\Phi (r_1 r_2/a_1 a_2) [R_1H] [R_2H] + (r_2^2/a_2^2) [R_2H]^2\}^{1/2}} \quad (1)$$

где $a_1 = k_{p11}/k_{i11}^{1/2}$; $a_2 = k_{p22}/k_{i22}^{1/2}$; $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$; $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$; $\Phi = k_{i12}/(k_{i11} k_{i22})^{1/2}$; V_i — скорость инициирования; k_{p1j} , k_{i2j} — константы скоростей реакций продолжения и обрыва цепей, $[R_1H]$ и $[R_2H]$ — концентрации компонентов.

Анализ уравнения (1) показывает, что в зависимости от величины кинетических параметров соокисления (r_1 , r_2 и Φ) зависимость скорости

окисления от соотношения концентраций компонентов может быть линейной или же нелинейной [4]. Условие линейной зависимости выражается системой уравнений [5]:

$$\begin{cases} r_1 \frac{a_2}{a_1} + \Phi r_2 \frac{a_1}{a_2} - 2 = 0 \\ \Phi r_1 \frac{a_2}{a_1} + r_3 \frac{a_1}{a_2} - 2 = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Учитывая, что кинетические параметры a_i индивидуальных эфиров холестерина имеют близкие значения [1], при их совместном окислении можно ожидать линейной зависимости скорости окисления от состава смеси. Данное сообщение посвящено определению параметров r_i , a_i и Φ .

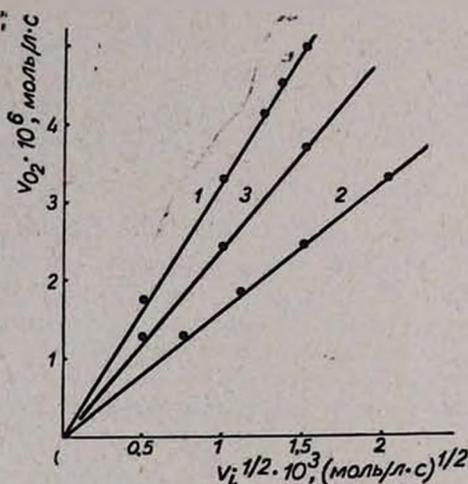


Рис. 1. Зависимость скорости окисления холестериллаурата (1), холестерилпропионата (2) и их смеси (3) при отношении компонентов 1:1 от скорости иницирования. $T=348$ К, $[RH]=0,52$ моль/л.

Объектом исследования являлись приведенные в таблице сложные эфиры холестерина и их двухкомпонентные смеси. Чистоту эфиров проверяли методом ДТА на дериватографе марки «Паулик-Паулик-Эрдей» [6]. Скорость окисления определяли по поглощению кислорода на газометрической установке. Методика проведения эксперимента и способ очистки реагентов описаны в [1]. Опыты проводились при 348 и 373 К в растворе хлорбензола в присутствии инициаторов—азодиизобутиронитрила (АИБН) или дикумилпероксида (ПК). Давление кислорода составляло 85 кПа. Предварительными опытами установлено, что скорость окисления индивидуальных эфиров и их смесей не меняется с изменением давления кислорода в пределах 17—85 кПа. При иницированном окислении учитывались газовыделение в результате распада АИБН, рекомбинация пероксидных радикалов и поглощение кислорода первичными радикалами из инициатора [7].

На рис. 1 представлены зависимости скоростей окисления холестериллаурата, -пропионата и их смеси при соотношении концентраций

компонентов 1:1 от скорости иницирования. Полученные данные свидетельствуют о квадратичном обрыве пероксидных радикалов. С помощью данных рисунка были определены значения a_i для индивидуальных эфиров и для смеси.

$$a_{\text{смесь}} = \frac{r_1 x^2 + 2X(1-x) + r_2(1-x)^2}{((r_1^2/a_1^2)x^2 + 2\Phi(r_1 r_2/a_1 a_2)x(1-x) + (r_2^2/a_2^2)(1-x)^2)^{1/2}} \quad (3)$$

X — доля первого компонента в смеси.

Полученные результаты приведены в таблице. V_i вычислялась с учетом, что для АИБН

$$k_i = 2,2 \cdot 10^{13} \exp(-130000/RT) c^{-1} [8],$$

Таблица

Значения параметров a_i для эфиров холестерина и их двухкомпонентных смесей, $T = 348 \text{ K}$

Смесь	$a_i \cdot 10^3, (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$				
	соотношение концентраций компонентов				
	1	1	1:0,5	1:1	0,5:1
Пеларгонат—пропионат	5,20	3,45	4,60	4,34	3,80
Пеларгонат— <i>n</i> -оксibenзойная кислота	5,20	2,57	4,45	3,90	3,22
Пеларгонат—олеат	5,20	23,30	11,30	14,50	17,30
Пеларгонат—лаурат	5,20	7,00	5,40	6,10	6,40
Лаурат—валерат	7,00	6,09	6,50	6,55	6,30
Лаурат—пропионат	7,00	3,45	5,25	5,15	7,17
Лаурат—масленат	7,00	7,60	7,20	7,30	7,40
Лаурат—капронат	7,00	7,90	7,30	7,40	7,60
Лаурат—капринат	7,00	7,20	7,10	7,10	7,15
Лаурат—стеарат	7,00	7,80	6,90	6,90	6,87
Лаурат—бензоат	7,70	7,20	7,10	7,20	7,15
Капронат—масленат (373 K)	15,20	16,20	15,80	15,70	15,50

На рис. 2 представлены зависимости скоростей окисления смесей от соотношения концентраций компонентов. Видно, что во всех случаях зависимость линейная. Линейная зависимость получается также для остальных изученных смесей.

Определение кинетических параметров соокисления r_i и Φ проводилось с помощью метода, описанного в [9] на основании уравнения:

$$\beta_{\text{эфф}} = \left(\frac{\beta_1^2 - 2\Phi\beta_1\beta_2 - \beta_2^2}{1 - \Phi^2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где β_i — значения $k_{st}/k_i^{1/2}$, k_{st} — константа скорости реакции линейного обрыва цепей на ингибиторе для индивидуальных эфиров, определенная методом иницированного окисления отдельных компонентов смеси в присутствии ингибитора α -нафтола. Параметр $\beta_{\text{эфф}}$ определялся по методике, описанной в [7].

На рис. 3 представлена зависимость $\beta_{\text{эфф}}$ для α -нафтола от соотношения концентраций компонентов при окислении смеси масленат-лаурат. Опыты проводили при 383 К. В качестве инициатора использовали ПК. V_i для ПК вычисляли из усредненного значения константы скорости иницирования [10]. Из рис. 3 видно, что $\beta_{\text{эфф}}$ принимает максимальное значение при соотношении концентраций компонентов 7:3. Используя максимальное значение $\beta_{\text{эфф}}$ и значения β_1, β_2 , с помощью уравнения (4) и системы уравнений (2) для смеси лаурат-масленат получим $\Phi = 0,991$; $r_1 = 0,87$; $r_2 = 1,16$. Необходимо отметить, что кинетические параметры a_1 и β_1 определяются с точностью $\pm 10\%$, а r_1 и Φ вычисляются с точностью $\pm 0,15\%$ [9].

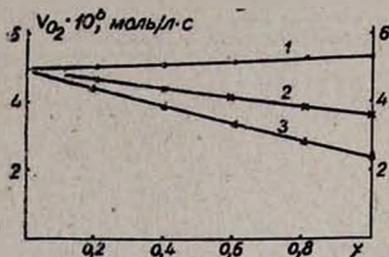


Рис. 2. Зависимость скорости со-окисления двухкомпонентных смесей лаурат-масленат (1), лаурат-пеларгонат (2) и лаурат-проционат (3) от соотношения компонентов. $T = 348$ К; $[RH] = 0,52$ моль/л.

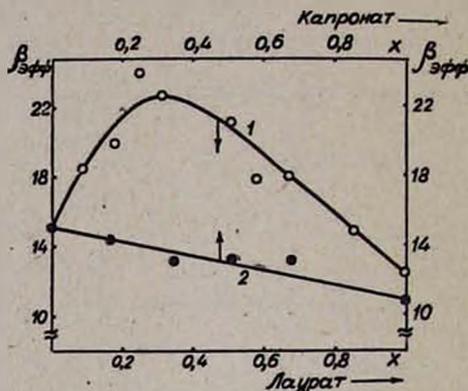


Рис. 3. Зависимость $\beta_{\text{эфф}}$ α -нафтола от соотношения компонентов при соокислении смесей масленат-лаурат (1) при $T = 348$ К и масленат-капронат (2), $T = 383$ К.

Из уравнений (1) и (2) следует, что если при окислении отношение a_1/a_2 близко к единице, то параметры $r_1 = r_2 = 1$ и $\Phi = 1$. В таких случаях измеряемая величина $\beta_{\text{эфф}} = \beta$ будет меняться линейно от соотношения концентраций компонентов. В качестве иллюстрации на рис. 3 (пр. 2) представлена зависимость β для α -нафтола от соотношения концентраций компонентов при соокислении маслената с капронатом. Для этой смеси $a_1/a_2 = 1,06$. Как видно, эта зависимость линейная. Естественно, что в подобных случаях невозможно определить кинетические параметры окисления r_1, r_2 и Φ .

ԽՈՒՆՏՆԵՐԻՆԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԵՐԿԿՈՄՊՈՆԵՆՏԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ Գ. Վ. ՓԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են խոլեստերինի եթերների երկկոմպոնենտային համակարգերի համատեղ օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ նրանց օքսիդացման արագությունները կոմպոնենտների կոն-

ցնտրացիայից կախված փոփոխվում են գծայնորեն, Երկկոմպոնենտային համակարգերի համար որոշված են համատեղ օքսիդացման կինետիկական պարամետրերը:

COOXIDATION OF BICOMPONENT SYSTEMS OF CHOLESTERYL ETHERS

R. L. VARDANIAN and G. V. PARSIAN

The kinetic regularities of the cooxidation of bicomponent systems of cholesteryl ethers have been studied. It has been shown that their oxidation rates change linearly depending on the component concentrations.

The cooxidation kinetic parameters have been determined for bicomponent systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 35, 93 (1982).
2. Р. Л. Варданян, О. А. Джангирян, Г. В. Парсян, З. А. Григорян, Арм. хим. ж., 36, 735 (1983).
3. В. Ф. Цепалов, ЖФХ, 35, 1086 (1961).
4. И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, ДАН Укр. ССР, № 4, 281 (1979).
5. И. А. Опейда, ДАН Укр. ССР, № 3, 245 (1976).
6. Р. Л. Варданян, А. Г. Ванвсян, Арм. хим. ж., 36, 481 (1983).
7. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Кн. в кат., 25, 1048 (1984).
8. Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
9. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Арм. хим. ж., 36, 764 (1983).
10. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомологических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 12.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 223—228 (1985 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92+543.25+688.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Х. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) С ДИМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1984

Исследовано взаимодействие хлоридного и бромидного комплексов золота (III) с диметилтиоцином амперометрическим методом. Взаимодействие имеет место как в солянокислой, так и в сернокислой средах (рН от 3 до 1 н) в присутствии хлорид- и бромид-ионов. Оптимальная концентрация галогенидов составляет 0,1—4,0 н для хло-