

Химия

УДК 531.1+547.554+661.185+665.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Э. Р. САРУХАНЫАН, П. Г. МИНАСЯН

ВЛИЯНИЕ НЕНАСЫЩЕННОГО ЦИАНЛАКТОНА НА КИНЕТИКУ АВТООКСИЛЕНИЯ КУМОЛА, ИНИЦИИРОВАННОГО ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Изучено влияние 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (НЦЛ) на кинетику автоокисления кумола в растворе хлорбензола, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты при 353 К. Установлено, что НЦЛ практически не влияет на стационарную скорость реакции, однако в его присутствии процесс начинается с некоторым периодом индукции (τ). При $2 \cdot 10^{-3} < [\text{НЦЛ}]_0 < 8 \cdot 10^{-3}$ (М) τ увеличивается.

Ионол и 2,2,6,6'-тетраметил-пиперидин-1-оксил ($RNO\cdot$) действуют как классические ингибиторы, однако их ингибирующее действие уменьшается в присутствии НЦЛ. Фактически наблюдается антагонизм ингибирующего действия в присутствии пар НЦЛ+ $RNO\cdot$ и НЦЛ+ионол. По всей вероятности, это обусловлено взаимодействием НЦЛ с активной НО-группой ионола и с фрагментом $>NO\cdot$ молекулы $RNO\cdot$. Предполагается совместное инициированное автоокисление кумола с НЦЛ.

Введение. В молекулах многих природных соединений содержится лактоновое кольцо. В частности в молекуле витамина С имеется ненасыщенное лактоновое кольцо, что делает это соединение довольно эффективным антиоксидантом. Естественно полагать, что биологическая активность таких соединений во многом обусловлена наличием лактонового кольца. Это одна из причин большого интереса к химии лактонов [1–4].

Для количественного изучения антиоксидантного действия какого-либо вещества общепринято исследовать его действие на скорость автоокисления модельных субстратов. Таким субстратом является кумол.

В настоящей работе изучается влияние 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (НЦЛ) на кинетику автоокисления кумола, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Хорошо известно, что автоокисление кумола протекает по механизму вырожденных радикально-цепных реакций с поглощением кислорода.

Экспериментальная часть. Скорость реакции определялась по объему поглощенного кислорода с помощью манометра. Давление в установке сохра-

нялось постоянным в результате автоматического включения электролизера, в котором происходит электролиз щавелевой кислоты с выделением адекватного объема углекислого газа. В качестве инициатора использовался ДАК, двукратно перекристаллизованный из чистого этанола. Кумол и дихлорбензол (фирмы "Sigma") перед использованием пропускали через колонку, наполненную активированным оксидом алюминия. Очищенный НЦЛ был любезно предоставлен кафедрой органической химии ЕГУ.

Полученные результаты и их обсуждение. Опыты проводились в одной и той же установке при $T=353\text{ K}$ (80°C).

Опыты, проведенные в отсутствие НЦЛ. Цель этих опытов заключается в следующем: на основании получаемых известных закономерностей убедиться в том, что использованные реактивы чистые и методика определения скорости реакции надежная.

1. *Определение зависимости скорости общей реакции от исходных концентраций инициатора $[\text{ДАК}]_0$.*

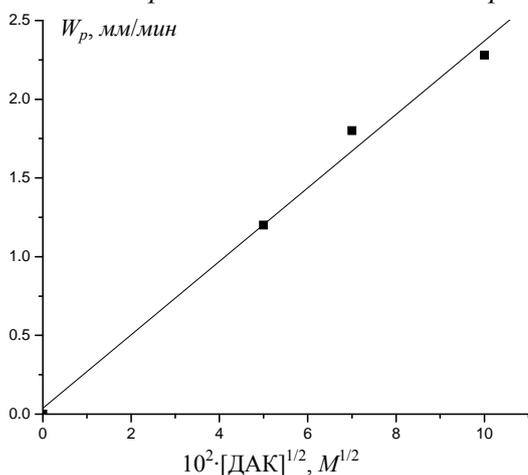


Рис. 1. График зависимости скорости реакции W_p от $[\text{ДАК}]_0^{1/2}$.

Опыты проводились при следующих условиях: $[\text{кумол}]_0=3,6\text{ M}$,

$$[\text{ДАК}]_0=(2,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}\text{ M}.$$

Растворитель $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Из рис. 1 следует, что зависимость W_p от $[\text{ДАК}]_0^{1/2}$ линейная. Это соответствует теоретическим представлениям о кинетике радикально-цепных реакций, когда цепи обрываются по квадратическому закону.

2. *Методом ингибиторов изучался механизм иницирования цепей.*

В качестве ингибитора использовался RNO^* . Его исходная концентрация варьировалась в интервале $(2,5 \div 10,0) \cdot 10^{-4}\text{ M}$. Реакции протекали с четкими периодами индукции τ (рис. 2).

Условия опытов: $[\text{кумол}]_0=3,6\text{ M}$, $[\text{ДАК}]_0=5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

Из рис. 2 следует, что зависимость τ от $[\text{RNO}^*]_0$ линейная. Полученная прямая позволяет определить скорость иницирования ($W_{ин}$):

$$W_{ин} = f \frac{[\text{RNO}^*]_0}{\tau} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ M / с},$$

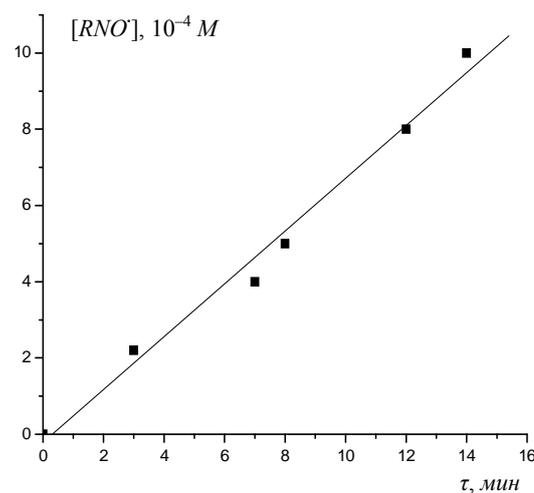


Рис. 2. Зависимость τ от $[\text{RNO}^*]_0$.

где f – коэффициент ингибирования, для $[RNO^*]$ $f=1$. Полагая, что

$$W_{ин} = k_{ин}[ДАК]_0, \text{ получаем } k_{ин} = \frac{W_{ин}}{[ДАК]_0} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Согласно литературным данным, для ДАК при 353 К

$$k_{ин} = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/(1,98 \cdot 353)) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} [5].$$

Обычно для изучения кинетики окисления жирорастворимых субстратов, в частности кумола, в качестве ингибитора используется ионол (2,6-дитретбутил-4-метил фенол). Нами тоже использован ионол. Как и следовало ожидать, он ингибирует автоокисление, что следует из данных таблицы 1. Условия опытов те же.

Таблица 1

$10^4 [\text{ионол}]_0, M$	1	5	10
$\tau, \text{ мин}$	5	30	50

Из этих данных

$$W_{ин} = f \frac{[\text{ионол}]_0}{\tau} = 2 \frac{10 \cdot 10^{-4}}{50} = 4 \cdot 10^{-5} M / \text{мин} = 0,67 \cdot 10^{-6} M / \text{с},$$

отсюда $k_{ин} = \frac{W_{ин}}{[ДАК]_0} = \frac{0,67 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что близко к литературным данным ($k_{ин} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 353 К).

Таким образом, можно считать, что полученные нами кинетические данные надежные.

Изучение влияния НЦЛ на кинетику иницированного автоокисления кумола.

1. *Определение зависимости W_p от $[ДАК]_0$.* Опыты проводились при следующих условиях: $[\text{кумол}]_0 = 3,6 M$, $[\text{НЦЛ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$.

Таблица 2

$10^3 [ДАК]_0, M$	2,5	5,0	7,5
$W_p, \text{ мм/мин}$	1,6	2,3	3,5

Из этих данных следует, что в присутствии лактона $W_p \sim [ДАК]_0^n$, где $0,5 \leq n < 0,7$. Это указывает на то, что лактон мало влияет на механизм обрыва цепей. Только с увеличением $W_{ин}$ становится вероятным еще и линейный обрыв цепей с участием молекулы НЦЛ.

2. *Зависимость W_p от $[\text{кумол}]_0$ в присутствии НЦЛ.* В отсутствие ионола изучалось влияние $[\text{кумол}]_0$ на W_p . Получены следующие кинетические данные при $[ДАК]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[\text{НЦЛ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$.

Таблица 3

$[\text{кумол}]_0, M$	2,16	3,0	3,6
$W_p, \text{ мм/мин}$	1,2	1,8	2,1
$\tau, \text{ мин}$	12	10	8

Легко можно показать, что $W_p \sim [\text{кумол}]_0$.

Интересно отметить, что в присутствии НЦЛ автоокисление кумола начинается после некоторого периода индукции. Это указывает на то, что НЦЛ может реагировать с первичными радикалами, которые образуются в результате гомолиза инициатора. По всей вероятности, НЦЛ также подвергается иницированному автоокислению. Этот результат вызвал необходимость исследовать влияние $[\text{НЦЛ}]_0$, которая варьировалась в интервале $(0 \div 10) \cdot 10^{-3} M$. Полученные кинетические данные приведены в таблице 4 ($[\text{ДАК}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[\text{кумол}]_0 = 3,6 M$).

Таблица 4

$10^3 \cdot [\text{НЦЛ}]_0, M$	0	2	4	8	10
$W_p, \text{мм/мин}$	2,3	2,2	2,0	2,0	2,7
$\tau, \text{мин}$	2	14	13	12	6

Из этих данных следует:

а) $[\text{НЦЛ}]_0$ практически не влияет на скорость стационарного течения реакции;

б) τ имеет максимальное значение при $[\text{НЦЛ}]_0 \cong 2 \cdot 10^{-3} M$, точность определения $\tau \pm 1 \text{ мин}$. При дальнейшем увеличении $[\text{НЦЛ}]_0$ наблюдается, с одной стороны, уменьшение τ , с другой – увеличение стационарной скорости. Мы полагаем, что это может быть вызвано соокислением НЦЛ и кумола.

Для того чтобы лучше понять поведение НЦЛ в данной системе, мы исследовали влияние смесей НЦЛ+ионол и НЦЛ+RNO'. Получены следующие данные при $[\text{ДАК}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $[\text{кумол}]_0 = 3,6 M$ (табл. 5).

Таблица 5

$10^3 \cdot [\text{НЦЛ}]_0, M$	0	2	5	10	$10^3 \cdot [\text{НЦЛ}]_0, M$	0	2	5	8	10
$10^3 \cdot [\text{ионол}]_0, M$	0,5	0	1	1	$10^3 \cdot [\text{RNO}]_0, M$	0	0	5	8	8
$W_p, \text{мм/мин}$	2,0	2,2	1,7	2,0	$W_p, \text{мм/мин}$	2,3	2,2	1,5	2,0	2,4
$\tau, \text{мин}$	30	17	5	25	$\tau, \text{мин}$	0	15	9	5	14

Влияние обеих смесей идентично: при совместном присутствии НЦЛ с ионолом или с RNO' уменьшается ингибирующее влияние обоих классических ингибиторов. Можно полагать, что OH-группа ионола и $-\text{NO}'$ фрагмент RNO' могут взаимодействовать с очень полярной группой $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ НЦЛ. Это предположение обосновано следующим фактом.

Нами изучалось влияние НЦЛ на скорость реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOO}^-$ как в отсутствие, так и в присутствии ионных ПАВ (додецилсульфата натрия и хлорида додецилтриметиламмония) [6]. Было установлено, что как H_2O_2 , так и HOO^- активизируются в результате их взаимодействия с полярной группой $-\overset{\delta+}{\text{C}} \equiv \overset{\delta-}{\text{N}}$. Было показано, что при этом увеличивается скорость неради-

кального пути реакции. Нам кажется, что этот результат интересен еще и по следующим соображениям.

Из теории известно, что многие органические соединения подвергаются автоокислению по вырожденному радикально-цепному механизму. В этом случае характерно самоускорение реакции после ее стационарного течения. Это вызывается гомолизом промежуточно образовавшегося гидропероксида:



В присутствии НЦЛ не только отсутствует самоускорение, но наблюдается отклонение реакции от стационарности с уменьшением скорости.

По-видимому, это обусловлено тем, что реакция (1) не проявляется в присутствии НЦЛ. Согласно гипотезе, выдвинутой в [6], НЦЛ может реагировать с ROOH по нерадикальному механизму. Естественно, что это гипотеза должна быть проверена.

Химический факультет ЕГУ

Поступила 26.10.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Дангян М. Т. Успехи химии, 1977, т. 66, № 7, с. 1250–1276.
2. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г. Хим. ж. Армении, 1993, т. 46, № 3–4, с. 219–236.
3. Казарян П.А., Галоян Г.М., Аветисян А.А., Казарян А.П., Мурадян Р.Е. Вестник Межд. академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности, 2006, т. 11, № 8, вып. 2, с. 261–263.
4. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г. Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, № 4, с. 698–712.
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 51.
6. Бейлерян Н.М., Асатурян М.З., Минасян П.Г. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2010, № 1, с. 12–17.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԻՅԱՆՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՑԻԱՆԼԱԿՏՈՆԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԶՈՒԶՈՎԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԳԻՆԻՏԻԿԻԼՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԿՈՒՄՈԼԻ
ԻՆՔՆԱՕՐՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է 2-ցիան-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի (ՉՅԼ) ազդեցությունը քլորբենզոլային լուծույթում ազոիզոկարապաթթվի դինիտրիլով հարուցված կուսումի ինքնաօքսիդացման կինետիկայի վրա 353 Կ-ում:

Յույց է տրված, որ ՉՅԼ-ը գործնականորեն չի ազդում ինքնաօքսիդացման ստացիոնար տիրույթի արագության վրա, բայց դրա ներկայությամբ պրոցեսն սկսում է որոշ ինդուկցիոն ժամանակամիջոցից հետո, որի մեծությունը կախված է [ՉՅԼ]₀-ից:

Իոնոլը և իմինօքսիլային կայուն ազատ ռադիկալը ազդում են որպես դասական ինհիբիտորներ: ՉՑԼ-ի ներկայությամբ նվազում է ինչպես իոնոլի, այնպես էլ RNO^{\bullet} -ի արգելակող ազդեցությունը:

Հավանաբար, դա պայմանավորված է ՉՑԼ+իոնոլ և ՉՑԼ+ RNO^{\bullet} փոխազդեցություններով: Ենթադրվում է, որ ՉՑԼ-ը կումոլի հետ ենթարկվում է հարուցված ինքնաօքսիդացման:

N. M. BEYLERIAN, E. R. SAROUKHANYAN, P. G. MINASYAN

THE ACTION OF UNSATURATED CYANO LACTON ON INITIATED
BY AIBN CUMENE AUTOOXIDATION KINETICS

Summary

The action of 2-cyano-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide (UCL) on cumene autooxidation kinetics in chlorobenzene solution initiated by AIBN at 353 K has been studied.

It has been established that UCL practically does not act on the steady state reaction rate, but in its presence some induction period is being noticed which depends on $[UCL]_0$.

Ionol as well as TEMPO act as classical inhibitors, but their inhibitory action is being decreased in UCL presence. An interaction antagonism is being noticed in presence of UCL+ionol and UCL+TEMPO pairs. Probably it is due to interaction of UCL molecule with ionol as well as with TEMPO. It is assumed that UCL may be cooxidized with cumene.