

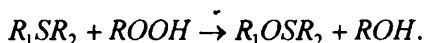
УДК 541.127

Л. Р. ВАРДАՅԱՆ, Բ. Լ. ՎԱՐԴԱՅԱՆ, Վ. Տ. ԱՐՄՅՈՒՅԱՆ,  
 Դ. Վ. ԿՈՇԻԿՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՏՅԱՆ

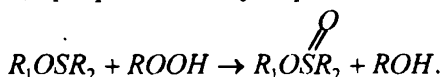
## ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТИОСЕМИКАРБАЗОМ

Изучено влияние тиосемикарбазона (ТСК) на процесс инициированного окисления кумола, холестерилпропионата (ХПр) и полиоксиэтилированного гексадеканола (ОС-20). Установлено, что во всех случаях ТСК проявляет ингибирующие свойства. Измерены кинетические параметры: стехиометрический коэффициент ингибирования и отношения  $k_1/k_2$ , характеризующие активности ингибитора. В окисляющемся кумоле вычислена температурная зависимость для константы скорости реакции  $RO_2^\bullet + InH \rightarrow ROOH + In^\bullet$  соответственно, получено, что  $k_1 = 4,49 \cdot 10^8 \exp(-5300/RT)$  л/моль·с.

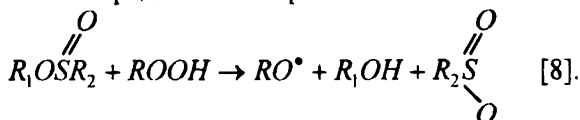
Серосодержащие органические соединения применяются как антиоксидентальные присадки к полимерным [1,2] и смазочным материалам [3]. Механизм их тормозящего действия сводится к тому, что они разрушают гидропероксиды, тем самым предотвращая вырожденное разветвление цепочки [4]. При этом серосодержащие соединения реагируют с гидропероксидами по реакции [5,6]:



Образовавшийся сульфоксид в свою очередь реагирует со следующей молекулой гидропероксида, превращаясь в сульфон:



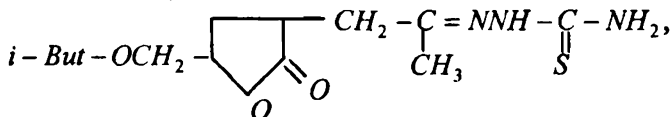
При сравнительно низких температурах (300–350К) эффективность серосодержащих соединений как ингибиторов окисления уменьшается по той причине, что при этих температурах гидропероксиды довольно устойчивы и практически не принимают участия в реакциях разветвления цепей [7], кроме того, продукты окисления сульфидов – сульфоны – могут являться источниками образования радикалов по реакции



Эффективность сульфидов можно повысить, вводя в их состав группы, способные реагировать со свободными радикалами. В этих случаях полученный продукт будет выполнять две функции: во-первых, как разрушитель гидропероксидов и, во-вторых, как акцептор свободных радикалов.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе изучена ингибирующая способность серосоединений, содержащих amino-группы. Роль amino-групп в алифатических аминах в реакциях обрыва цепей установлена в ряде работ [9–11].

В качестве объекта исследования был выбран тиосемикарбазон -2-(2-кетопропил)-5-изобутоксид-4-пентанолид (ТСК)



синтезированный на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. Способ синтеза и метод его очистки приведены в работах [12,13].

Ингибирующую способность ТСК изучали как на модельной реакции иницированного окисления кумола, так и в реакциях окисления ХПр и ОС-20. Иницированное окисление кумола и ХПр осуществляли в растворе хлорбензола, а ОС-20 – в бидистиллированной воде в интервале температур 335–355К. Инициаторами окисления служили азодиизобутиронитрил (АИБН) для кумола и ХПр и персульфат калия (ПК) для ОС-20. Способы очистки кумола, хлорбензола, АИБН, ХПр и ПК соответственно даны в работах [14,15]. ОС-20 специальной очистки не подвергался. Скорость окисления измеряли на газометрической установке с автоматическим регулированием давления [7] по поглощению кислорода.

Исследования показали, что иницированное окисление кумола, ХПр и ОС-20 протекает по радикально-цепному механизму. Начальные скорости поглощения кислорода (рис. 1) для кумола и ХПр описываются уравнением

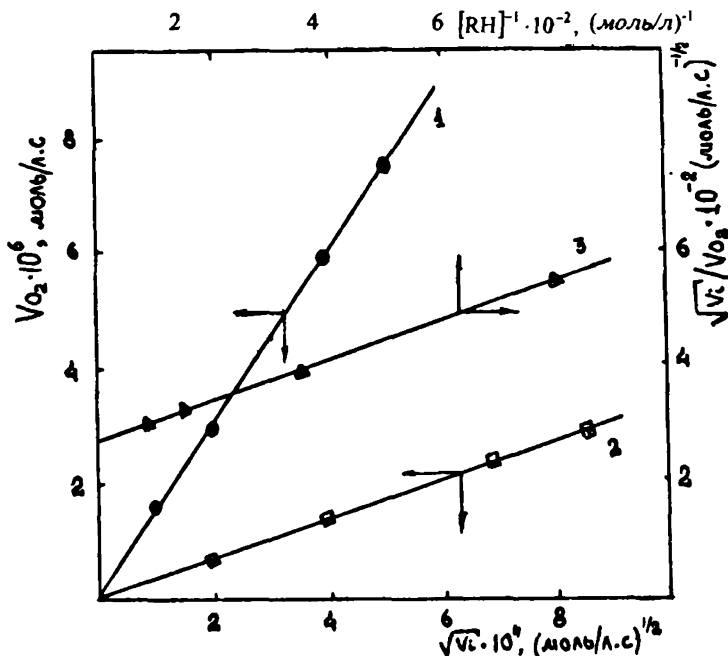


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 3,8 моль/л кумола (1), 0,5 моль/л ХПр (2) от скорости иницирования и зависимость отношения  $[O_2]/[RH]$  от обратной концентрации ОС-20(3). Температура 355 К.

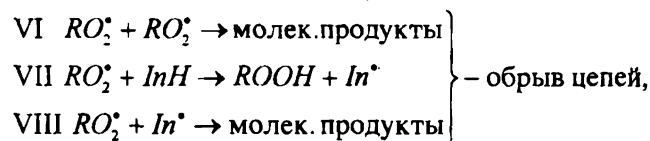
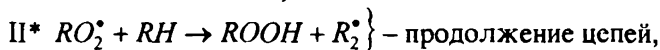
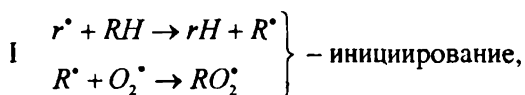
$$V_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{V_i}, \quad (1)$$

а для ОС-20 –

$$V_{O_2} = \frac{a[RH]}{b + C[RH]} \cdot \sqrt{V_i}, \quad (2)$$

где  $[RH]$  – концентрация окисляемого вещества,  $V_i$  – скорость инициирования (для АИБН  $k_i = 10^{15} \exp(-30800/RT) \text{ c}^{-1}$  [16], а для ПК  $k_i = 4,04 \cdot 10^{16} \exp(-37000/RT) \text{ c}^{-1}$  [16]),  $k_2$  и  $k_6$  – соответственно константы скорости реакции продолжения ( $RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$ ) и обрыва ( $RO_2^* + RO_2^* \rightarrow$  молек. продукты) цепей,  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные величины, зависящие от параметров  $k_2$  и  $k_6$ .

В присутствии акцепторов свободных радикалов (ингибиторов) схема иницированного окисления углеводов включает следующие элементарные реакции [17]:



где  $I$  – инициатор,  $InH$  – ингибитор,  $In^*$  – радикал ингибитора. При выполнении условия  $f \cdot [InH] \gg k_6 [RO_2^*]$  для скорости окисления получается выражение

$$V_{O_2} = \frac{k_2 [RH]}{f \cdot k_7 [InH]} \cdot V_i. \quad (3)$$

Здесь  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования (емкость ингибитора), равный числу цепей, обрываемых на одной молекуле ингибитора.

Активность исследуемого вещества как ингибитора окисления характеризуется по величинам  $k_7$  (или  $k_7/k_2$ ) и  $f$ . Естественно, чем больше значения этих параметров, тем активнее данный ингибитор. Значение  $k_7$  (или  $k_7/k_2$ ) определяем графически, спрямляя кривые, полученные по уравнению (3). Параметр  $f$  определяется из соотношения [17]:

$$\tau = f \cdot [InH]_0 / V_i, \quad (4)$$

где  $[InH]_0$  – начальная концентрация ингибитора,  $\tau$  – период индукции (время действия ингибитора).

На рис. 2 представлены кинетические кр. 1 и 2 поглощения кислорода ХПр и кумолом в присутствии стабилизатора ТСК. Видно, что во всех случаях появляются четко выраженные периоды индукции. Аналогичные результаты получены и в окисляющемся ОС-20. Проводя серии опытов с различными концентрациями ТСК и спрямляя кривые, полученные по уравнению (4), мы вычислили значения  $f$ . Результаты приведены в таблице. Из

\* Использована общепринятая нумерация элементарных реакций.

представленных на рис. 2 кривых следует также, что начальные скорости поглощения кислорода настолько малы ( $\leq 2 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с), что находятся в пределах ошибки эксперимента. Следовательно, применять уравнение (3)

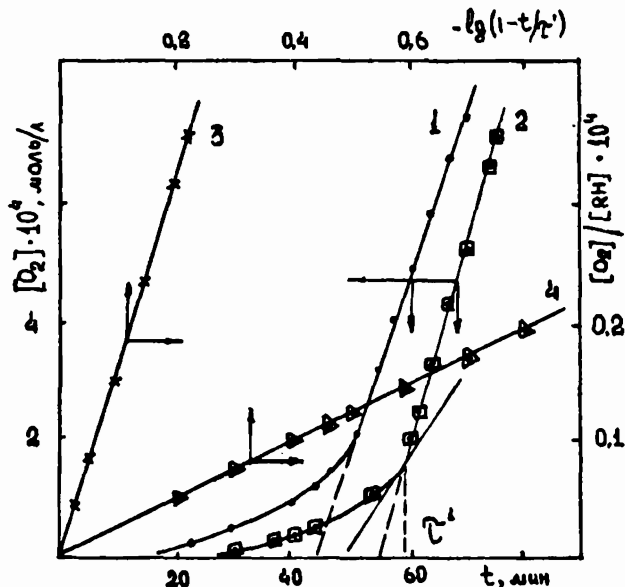


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода (1,2) и их анаморфоза (3,4) в координатах уравнения (5) реакции инициированного окисления ХПр: 1 –  $[RH]=0,5$  моль/л,  $V_i=3,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с. и кумола: 2 –  $[RH]=3,8$  моль/л,  $V_i=1,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с в присутствии  $1,75 \cdot 10^{-4}$  и  $1,05 \cdot 10^{-4}$  моль/л ТСК соответственно.  $T=355$  К.

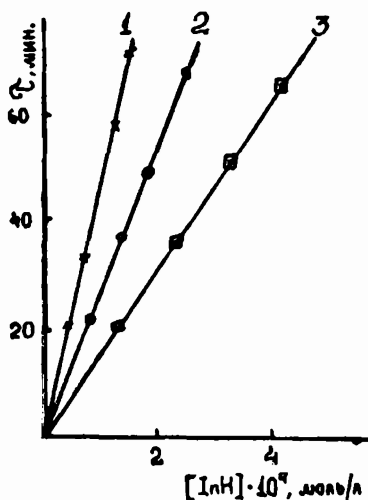


Рис. 3. Зависимость периодов индукции инициированного окисления: 1 – кумола ( $[RH]=3,8$  моль/л,  $V_i=1,73 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с); 2 – ОС-20 ( $[RH]=5,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $V_i=2,13 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с); 3 – ХПр ( $[RH]=0,5$  моль/л,  $V_i=5,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с) от концентрации ТСК. Температура 355 К.

в нашем случае для определения отношения  $k_1/k_2$  для ТСК было бы некорректным. В связи с этим использовано уравнение [18]

$$\frac{[O_2]}{[RH]} = -\frac{k_2}{k_1} \ln\left(1 - \frac{t}{\tau'}\right), \quad (5)$$

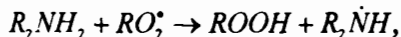
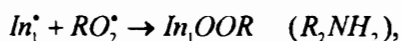
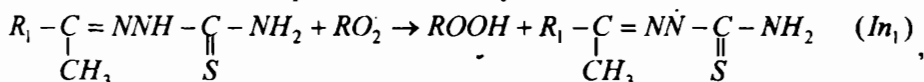
где  $[O_2]$  – концентрация поглощенного кислорода за время  $t$ ,  $\tau'$  – период индукции, который определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых с  $\text{tg}\alpha_1 = 2\text{tg}\alpha_2$ . Здесь  $\text{tg}\alpha_1$  – есть тангенс угла наклона после выхода из периода индукции, а  $\text{tg}\alpha_2$  – касательная к кривой поглощения кислорода до выхода из периода индукции (см. рис. 2).

Спрямляя кинетические кривые поглощения кислорода в координатах уравнения (5), мы вычислили отношения  $k_1/k_2$ . Результаты этих расчетов приведены в таблице, здесь же – параметры  $f$  и  $k_1/k_2$  для модельного ингибитора  $\alpha$ -нафтола. Сравнивая значения  $f$  и  $k_1/k_2$  ТСК с  $\alpha$ -нафтолом, видим,

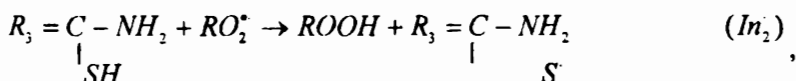
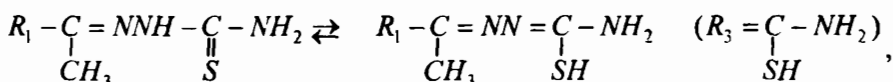
Значения  $f$ ,  $k_1/k_2$  и  $k_7$  ТСК в окисляющемся 3.8 моль/л кумоле, 0,5 моль/л ХПр и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л ОС-20

Температура, К	Окисляемое в-во	$V_1 \cdot 10^7$ , моль/л·с	$[ТСК] \cdot 10^4$ , моль/л	$\tau$ , мин	$f$	$\frac{k_7}{k_2} \cdot 10^{-3}$	$k_7 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с
335	кумол	3,1	0,55	16	5,2	145,1	2,74
340	кумол	2,0	0,75	30	4,8	131,8	3,09
348	кумол	1,5	0,75	44	5,3	109,8	3,59
355	кумол	1,05	1,05	60	5,1	95,2	4,12
355*	кумол	1,5	2,25*	50*	2,0*	40,5*	1,75*
335	ХПр	1,8	1,05	45	4,6	17,5	—
340	ХПр	2,2	1,5	57	5,0	16,4	—
348	ХПр	2,2	1,5	60	5,3	14,9	—
355	ХПр	3,1	1,75	45	4,8	13,8	—
355*	ХПр	2,5	1,75*	23*	2,0*	—	—
335	ОС-20	3,3	2,10	40	3,8	2,25**	—
340	ОС-20	3,0	3,00	67	4,0	2,20	—
348	ОС-20	2,6	3,05	82	4,2	2,12	—
355	ОС-20	2,0	2,75	80	3,5	2,07	—
355*	ОС-20	2,0	2,75*	46*	2,0*	3,2*	—

что по активности ТСК не уступает  $\alpha$ -нафтолу. Более того, стехиометрический коэффициент ингибирования  $f$  для ТСК в окисляющемся кумоле в 2,5 раза больше по сравнению с  $\alpha$ -нафтолом. Этот факт, на наш взгляд, нельзя объяснить тем, что атом серы в молекуле ТСК принимает участие в молекулярном распаде гидропероксидов, поскольку, как было указано выше, при температурах наших экспериментов ( $T \leq 355$  К) гидропероксиды исследованных веществ (в частности кумола и ХПр) устойчивы и практически не принимают участия в реакциях разветвления цепей [7, 19]. Коэффициент  $f \geq 4$  можно объяснить, предполагая следующий механизм действия ТСК:

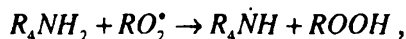
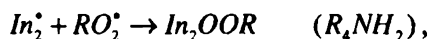


В качестве альтернативного механизма ингибирования ТСК можно предположить также следующее превращение ТСК:



\* В качестве ингибитора использован  $\alpha$ -нафтол.

\*\* Это является эффективной величиной, поскольку в случае ОС-20 вместо отношения  $k_7/k_2$  имеем  $(k_7 + k_7'K_p[\text{RH}]) / (k_2 + k_2'K_p)$ .



Значения  $k_7/k_2$  в ОС-20 и ХПр существенно меньше, чем в кумоле. Это связано с тем, что молекулы ТСК, образуя водородные связи с молекулами ОС-20 и ХПр типа  $RNH_2 \dots RN$ , ослабляют реакционную способность  $-NH_2$  ингибирующей группы.

Учитывая, что для кумола  $k_2 = 4,677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$  л/моль·с [20], из приведенных в таблице отношений  $k_7/k_2$  были вычислены значения  $k_7$ . Выяснилось, что в интервале исследованных температур константа скорости обрыва цепей на ТСК ( $k_7$ ) в аррениусовых имеет следующий вид:

$$k_7 = 3,72 \cdot 10^8 \exp(-4800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

Полученная энергия активации находится в согласии с таковыми для привычных ингибиторов [21].

Таким образом, сравнивая значения  $k_7$  и  $f$  с аналогичными параметрами  $\alpha$ -нафтола, можно заключить, что исследованный нами продукт – тиосемикарбазон-2-(2-кетопропил)-5-изобутоксид-4-пентанолид является довольно активным антиоксидантом для кумола, ХПр и ОС-20. Этот продукт после предварительного испытания можно будет рекомендовать для стабилизации окислительных процессов других органических веществ.

ЕГУ, Горисский филиал АрмГИУ

Поступила 03.11.1999

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фойгт Н. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 118.
2. Шляпникох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1969, с. 344.
3. Кулшев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972, с. 358.
4. Денисов Е.Т. Механизм гомолитического распада молекул в жидкой фазе. – Кинетика и катализ, 1981, т. 9, с. 111.
5. Coulson C. – Disc Faraday Soc., 1947, N 2, p. 9.
6. Иванов К.И., Савинова В.К. Сб.: Вопросы химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 250.
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 119.
8. Armstrong C., Plant M.A., Scott G. – Eur. Pol. J., 1975, v. 11, N2, p. 161.
9. Александров А.Л., Кирсанова Л.Д. – Изв. АН СССР (сер. хим.), 1980, N11, с. 2469.
10. Симонян Г.С., Налбандян Дж. М., Согомонян Б.М. – Арм. хим. ж., 1989, т. 42, N7, с. 436.
11. Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Варданян Р.Л., Бейлерян Н.М. Кинетика и катализ, 1992, т. 33, N2, с.275.
12. Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И. – Арм. хим. ж., 1985, т. 38, N8, с. 523.
13. Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И., Айтадзе М.Г. – Арм. хим. ж., 1985, т. 38, N11, с. 688.
14. Варданян Р.Л. Окисление и стабилизация холестеринных эфиров: Автореф. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Черноголовка, 1986.
15. Лабораторная техника орг. химии. Под ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966.
16. Денисов Е.Т. Константы скоростей гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 51.

17. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибиторы цепных реакций. Черногловка, 1996, с. 65.  
 18. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. – Нефтехимия, 1976, т. 16, N3, с. 366.  
 19. Варданян Р.Л. – Арм. хим. ж., 1982, т. 35, N2, с. 93.  
 20. Гапанова М.С., Фелотова Т.В., Цепалов В.Ф., Лебедев Я.С. – Кинетика и катализ, 1971, т. 12, N5, с. 1137.  
 21. Цепалов В.Ф., Харитонов А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. – Кинетика и катализ, 1975, т. 18, N5, с. 1261.

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,  
 Տ. Վ. ԴՈՇԻԿՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ  
 ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ ԹԻՈՍԵՄԻԿԱՐԲԱՉՈՆՈՎ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է թիոսեմիկարբազոնի (ԹՍԿ) ազդեցությունը կումոլի, խլիստերիլպրոպիոնատի (ԽՊր) և պոլիօքսիէթիլացված հեքսադեկանոլի (ՕՍ-20) հարուցված օքսիդացման ռեակցիաների արագության վրա: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում ԹՍԿ-ը ցուցաբերում է արգելակող հատկություն: Չափված են արգելակիչի բնութագրող կինետիկական պարամետրերը: Կումոլի օքսիդացման ընթացքում որոշվել է  $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In$  ռեակցիայի արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը՝  $k_7 = 4,49 \cdot 10^8 \exp(-5300/RT) \text{ l/mol. s}$ :

L. R. VARDANIAN, R. L. VARDANIAN, V. S. HAROUTUNIAN,  
 T. V. GHOSHIKIAN, A. A. AVETISIAN

THE INHIBITORATION OF OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC  
 SUBSTANCES BY TIOSEMICARBAZONE

Summary

It is studied that the TSK influence of cumene, CHP and OS-20 on initiation on the quickness of oxidation rate of reactions is studied. It is shown that in any case TSK displays an inhibitorating character. Kinetic parameters characterizing the inhibitor are measured. During the oxidation of cumene in the reaction  $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In$  the temperature dependence of velocity constant is determined as:  $k_7 = 4,49 \cdot 10^8 \exp(-5300/RT) \text{ l/mol. s}$ .