

УДК 541.12.035:542.978

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ГАГАРИНА, О. Т. КАСАЙКИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ЦЕПЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ $\beta$ -КАРОТИНА

Основные количественные характеристики окислительных превращений углеводов — кинетический закон расходования вещества и суммарная скорость процесса определяются закономерностями изменения скорости инициирования свободных радикалов  $w_i$  по мере развития реакции. При автоокислении молекулярным кислородом свободные радикалы образуются в реакциях зарождения и при вырожденных разветвлениях цепей. Реакционная способность соединения по отношению к молекулярному

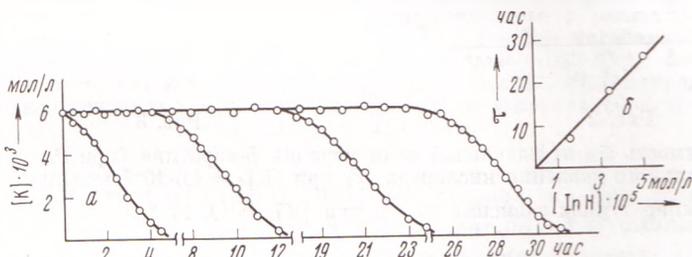


Рис. 1 а — расходование  $\beta$ -каротина в присутствии сантохина (в мол/л) слева направо соответственно: 0;  $1,65 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,07 \cdot 10^{-5}$ , б — зависимость периода торможения  $\tau$  от начальной концентрации ингибитора,  $t = 50^\circ \text{C}$

кислороду характеризуется величиной скорости зарождения цепей  $w_0$ . Скорость вырожденного разветвления  $w_{\text{разв}}$  непосредственно связана с активностью промежуточных продуктов в инициировании цепей окисления. Поэтому величину  $w_i$  следует рассматривать как важную характеристику процесса, количественно определяющую склонность тех или иных соединений к окислению наряду с другими кинетическими параметрами, такими как константы скорости продолжения цепей, рекомбинации радикалов и др. (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Было установлено (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>), что полиеновый углеводород  $\beta$ -каротин (К), содержащий протяженную систему сопряженных двойных связей, при температурах, немного превышающих комнатную, быстро окисляется цепным путем по автокаталитическому закону. Полученные кинетические данные дают основание предположить большую активность  $\beta$ -каротина и продуктов его окисления в инициировании свободных радикалов.

В настоящей работе исследовалась скорость инициирования цепей по ходу процесса окисления  $\beta$ -каротина. В работе был использован один из вариантов метода ингибиторов, заключающийся в измерении периодов индукции  $\tau$  — времени, в течение которого добавки ингибитора подавляют цепной процесс.

Окисление  $\beta$ -каротина (производства фирмы «Roche», Базель) проводилось в растворе *m*-ксилола чистым кислородом или в смеси с азотом при  $50$ – $70^\circ \text{C}$ . Концентрация  $\beta$ -каротина определялась по спектрам поглоще-

ния (<sup>4</sup>). В качестве ингибитора был взят 2,2,4-три-метил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (сантохин) — один из самых эффективных антиоксидантов для β-каротина (<sup>4</sup>).

На рис. 1а приведены кинетические кривые расходования β-каротина с добавками различных количеств сантохина до начала процесса окисления. Видно, что по окончании периодов торможения реакция протекает со скоростью, близкой к скорости неингибированного процесса. Это означает, что влияние сантохина и продуктов его превращения проявляется только в периоде торможения.

Предварительное выдерживание сантохина в условиях окисления, но без β-каротина в течение времени, сопоставимого с τ, не влияло на величину периода торможения при последующем введении β-каротина. Следова-

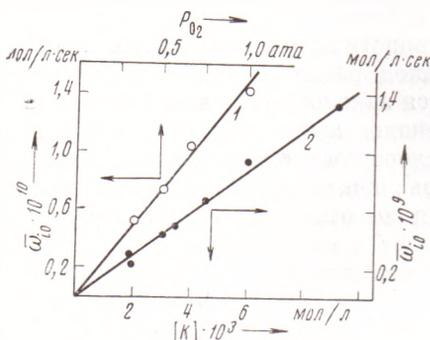


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\bar{w}_{10}$  от начальной концентрации β-каротина (при  $P_{O_2} = 1$  ата) (1) и парциального давления кислорода (2) при  $[K]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $t = 50^\circ$

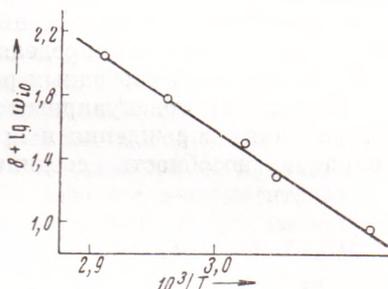


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость  $\bar{w}_{10}$  при  $[K]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $P_{O_2} = 1$  ата

тельно, расходование сантохина связано только с цепным процессом окисления полиена.

Из данных рис. 1б видно, что период торможения реакции возрастает пропорционально начальной концентрации ингибитора.

По зависимости τ от  $[InH]_0$  в цепной автокаталитической реакции может быть определено среднее значение скорости инициирования цепей  $w_i$  в периоде торможения. Если взаимодействие ингибитора с ведущими цепи свободными радикалами существенно превышает их рекомбинацию, то изменение концентрации ингибитора в периоде торможения описывается уравнением (<sup>2</sup>)

$$-d[InH] / dt = k_7[RO_2][InH] = w_i / f,$$

где  $w_i = w_0 + \sum k_i[P_i]$  — изменяющаяся во времени суммарная скорость инициирования цепей,  $\sum k_i[P_i]$  — скорость вырожденного разветвления цепей за счет промежуточных продуктов, образующихся в периоде торможения,  $f$  — стехиометрический коэффициент обрыва цепей на ингибиторе.

Интегрирование этого уравнения приводит к зависимости

$$([InH]_0 - [InH]_\tau) f = \bar{w}_i \tau,$$

где  $\bar{w}_i = \left( \int_0^\tau w_i dt \right) / \tau$  — среднее значение скорости инициирования в перио-

де торможения. Если ингибитор достаточно эффективен, то он подавляет цепную реакцию вплоть до полного израсходования. В этом случае  $[InH]_\tau \ll [InH]_0$  и выполняется зависимость

$$\bar{w}_i = f[InH]_0 / \tau. \quad (1)$$

При введении ингибитора в начале реакции по величине  $\tau$  с использованием зависимости (1) определяется  $w_{i0}$ , которая в общем случае может превышать скорость зарождения цепей  $w_0 \leq \bar{w}_{i0} < w_0 + \Sigma k_i [P_i]_{\tau}$ , где  $[P_i]_{\tau}$  — концентрация промежуточных продуктов, образовавшихся к моменту израсходования ингибитора. Коэффициент обрыва цепей  $f = 1,3$  был определен по формуле (1) при известной скорости иницирования цепей в присутствии изобисизобутиронитрила.

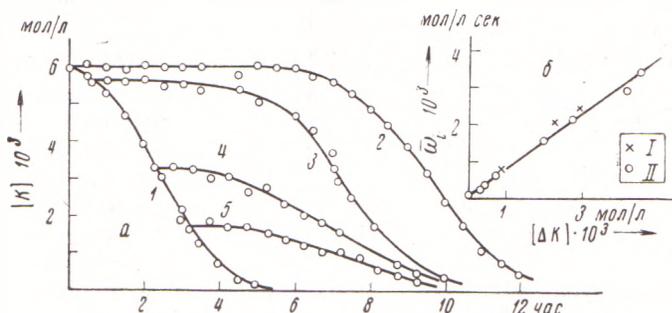


Рис. 4 а — кинетические кривые расходования  $\beta$ -каротина при окислении с добавками сантохина, введенного в различные время по ходу реакции (в мол/л): 1 — без ингибитора, 2 —  $1,6 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $3,32 \cdot 10^{-5}$ , 4 —  $9,95 \cdot 10^{-5}$ , 5 —  $1,29 \cdot 10^{-4}$ ,  $t = 50^\circ \text{C}$ ; б — зависимость  $\bar{w}_i$  от глубины превращения полиена для различных начальных концентраций каротина (мол/л): I —  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ; II —  $6 \cdot 10^{-3}$

По зависимости  $\tau$  от  $[\text{InH}]_0$  была определена  $\bar{w}_{i0}$  при различных начальных концентрациях  $\beta$ -каротина и парциальных давлениях кислорода (рис. 2). Оказалось, что  $\bar{w}_{i0}$  пропорциональна концентрации исходных веществ  $\bar{w}_{i0} = k_0 [\text{K}]_0 [\text{O}_2]$ . Это позволяет предположить, что зарождение цепей происходит по бимолекулярной реакции  $\text{K} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_0} nr$ .

Из температурной зависимости, представленной на рис. 3, следует, что  $k_0 = 3,7 \cdot 10^{12} \exp(-25700/RT)$  мол $^{-1}$ ·л·сек $^{-1}$  (концентрация кислорода в *m*-ксилоле при  $50^\circ$  и  $P = 1$  ата равна  $0,9 \cdot 10^{-2}$  мол/л).

В молекуле  $\beta$ -каротина имеются реакционноспособные С—Н-связи в циклогексеновом кольце, находящиеся в  $\alpha$ -положении к полиеновой цепи и много ненасыщенных связей, активированных сопряжением. Поэтому взаимодействие  $\beta$ -каротина с кислородом может включать отрыв атома водорода, а также присоединение молекулы кислорода к ненасыщенным связям.

На рис. 4а представлены кинетические кривые расходования полиена с добавками ингибитора, введенного в разные моменты времени по ходу реакции. Видно, что с глубиной реакции периоды торможения сокращаются, несмотря на увеличение концентрации добавленного ингибитора. Эти данные свидетельствуют об увеличении скорости иницирования цепей по мере расходования  $\beta$ -каротина.

Из данных рис. 4б следует, что при окислении  $\beta$ -каротина, взятого в различных начальных концентрациях  $[\text{K}]_0$ , скорость иницирования цепей возрастает пропорционально количеству израсходованного полиена  $\bar{w}_i = b \Delta[\text{K}]$ , т.е. суммарной концентрации продуктов окисления ( $\Delta[\text{K}] = \Sigma [P_i]$ ) и  $b = 0,8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ .

Ранее было показано, что скорость расходования  $\beta$ -каротина может быть описана уравнением цепной реакции с квадратичным обрывом цепей  $W = -d[\text{K}] / dt = a[\text{K}]\sqrt{w_i}$ , где  $a = k_2 / \sqrt{k_6}$ ,  $k_2$  и  $k_6$  — соответственно эффективные константы скорости продолжения и обрыва цепей (3).

В табл. 1 приведены результаты определения параметра  $a$  из данных по кинетике автоокисления  $\beta$ -каротина при  $[K]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  мол/л (рис. 4а, 1) и полученных значений скорости иницирования цепей до 30% превращения полиена. Скорость реакции определялась графическим дифференцированием кинетической кривой (рис. 4).

Таблица 1

Определение величины  $a$  и длины цепей  $\nu$  при автоокислении  $\beta$ -каротина

$t$ , час.	$[K] \cdot 10^3$ , мол/л	$W \cdot 10^7$ , мол/л·сек	$\bar{w}_i \cdot 10^8$ , мол/л·сек	$a$ , (л/мол·сек) <sup>1/2</sup>	$\nu$
0	6	1,4	0,087	0,8	160
0,75	5,5	2,4	0,45	0,64	55
1,5	4,7	3,7	1,0	0,78	37
2,0	3,9	4,9	1,7	0,95	28
				ср. 0,79	

Значение  $a = 0,79$  (л/мол·сек)<sup>1/2</sup> находится в хорошем согласии с величиной  $a = 0,8$  (л/мол·сек)<sup>1/2</sup>, ранее определенной по скорости окисления  $\beta$ -каротина в присутствии азобисизобутиронитрила (3).

Совпадение величины параметра  $a$  при

столь различных условиях определения свидетельствует о том, что вычисленные в настоящей работе  $\bar{w}_i$  достаточно близки к истинным значениям  $w_i(t)$  в соответствующие моменты времени по ходу реакции, по крайней мере, до 30% превращения полиена.

Длина цепи процесса автоокисления  $\beta$ -каротина  $\nu = W/\bar{w}_i$ , как это следует из данных табл. 1, велика и составляет 160–20 звеньев. В работе (6) была измерена скорость иницирования цепей в окисляющемся изопропилбензоле при 110°. В начале реакции, когда израсходовалось 10% углеводорода,  $w_i$  изменялась в пределах  $5 \cdot 10^{-9} - 1,0 \cdot 10^{-7}$  мол/л·сек.

Измерения, проведенные в настоящей работе, показывают, что при окислении  $\beta$ -каротина в концентрации  $6 \cdot 10^{-3}$  мол/л при 50° скорость образования свободных радикалов (до 30%) превращения возрастает от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $2,0 \cdot 10^{-8}$  мол/л·сек. Если учесть, что в этом процессе концентрация окисляющего вещества в 10<sup>3</sup> раз меньше, а температура на 60° ниже, чем при окислении изопропилбензола, то следует сделать вывод, что активность  $\beta$ -каротина и продуктов его превращения в процессах, приводящих к образованию свободных радикалов (зарождение и вырожденное разветвление цепей), существенно превышает реакционную способность изопропилбензола — соединения, достаточно легко окисляющегося в ряду алкилароматических углеводородов.

Таким образом, высокая реакционная способность  $\beta$ -каротина по отношению к реакциям окисления обусловлена большой скоростью образования свободных радикалов при непосредственном взаимодействии углеводорода с кислородом и возрастанием ее в последующих окислительных превращениях промежуточных продуктов окисления полиена.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
6 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. M. Emanuel, XXXIII Intern. Congr. of IUPAC, Boston, U.S.A., 4, 325 (1971).  
<sup>2</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. <sup>3</sup> Э. В. Алексеев, А. Б. Гагарина и др. Изв. СССР, сер. хим. 1968, 2474. <sup>4</sup> А. Б. Гагарина, О. Т. Касакина, Н. М. Эмануэль, ДАН, 195, 387 (1970). <sup>5</sup> Э. В. Алексеев, А. Б. Гагарина и др., Изв. АН СССР, сер. химич. 1972, 312. <sup>6</sup> В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов и др., Кинетика и катализ, 6, 607 (1965).