

Е. И. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, Э. В. АЛЕКСЕЕВ, Э. И. КОЗЛОВ

КИНЕТИКА АВТООКИСЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК β -КАРОТИНА

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 10 II 1972)

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных исследованию автоокисления транс- β -каротина в растворах. Установлены некоторые закономерности окисления в темноте и на свету (¹), в присутствии свободно-радикальных инициаторов (², ³), а также изучена зависимость скорости окисления β -каротина от его концентрации (⁴, ⁵). Показано, что окисление β -каротина является радикальным цепным процессом (²). Однако все перечисленные результаты относятся лишь к окислению разбавленных (10^{-4} — 10^{-2} M) растворов при 50 и 60°. При переходе к системам с большей концентрацией β -каротина и при понижении температуры могут измениться как общий характер окисления, так и значения отдельных кинетических параметров реакции (связанные с этим проблемы обсуждаются в работе Майо (⁶)). К сожалению, исследование окисления концентрированных растворов β -каротина при температурах, близких к комнатной, невозможно из-за его малой растворимости. Поэтому в настоящей работе изучена кинетика автоокисления молекулярным кислородом твердых пленок чистого β -каротина (недавно мы обнаружили, что автоокисление кислородом воздуха твердых пленок ацетата витамина А и β -каротина при комнатной температуре протекает с высокой скоростью (⁷)).

Для получения однородных пленок с воспроизводимыми свойствами растворы β -каротина испаряли на быстро вращающихся подложках (плоскопараллельные кварцевые или стеклянные пластины) (⁸). Все операции по приготовлению растворов и получению пленок проводили в атмосфере аргона, очищенного от кислорода (на хромоникелевом катализаторе) и влаги (на окиси алюминия). Растворители (бензол и хлороформ) очищали обычными методами и насыщали аргоном. Использован синтетический β -каротин с т. пл. 173—175°. Степень окисления определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности при 470 мк. Для проведения окисления кварцевые окошки с пленкой β -каротина помещали в специальные кюветы, которые устанавливали в кюветной камере спектрофотометра СФ-4А. Точность термостатирования пленки $\pm 0,05^\circ$, точность термостатирования газовой системы $\pm 0,1^\circ$. При исследовании зависимости между количеством β -каротина в пленках и их оптической плотностью для получения пленок использовали растворы β -каротина в хлороформе, стабилизированные 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенолом. После измерения оптической плотности пленку растворяли в определенном количестве бензола и спектрофотометрически определяли концентрацию полученного раствора. Толщина пленок d измерена интерференционным методом (⁹)*. Расчеты выполнены методом наименьших квадратов.

Полученные пленки β -каротина имеют характерный зеркальный блеск. При визуальном и микроскопическом (в проходящем свете, ув. до 1600 \times) исследованиях никаких неоднородностей в пленках не обнаружено. Спектр

* Авторы благодарны Т. Бабаеву из лаборатории спектроскопии Таджикского государственного университета за проведение измерений.

пленки β -каротина показан на рис. 1. В интервале изменения d от ~ 15 до ~ 65 м μ зависимость оптической плотности пленки D от ее толщины имеет вид: $D = (1,2 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} d$, где d выражено в м μ . Таким образом, в изученном интервале толщин соблюдается закон Ламберта — Бэра.

Полученные данные использованы для расчета концентрации и ϵ β -каротина в пленках. $C = 1,55$ мол/л и $\epsilon = 79100 \pm 700$.

Окисление пленок β -каротина изучено в интервале давлений кислорода 120–750 мм рт. ст. при 25° и в температурном интервале от 12 до 45° при

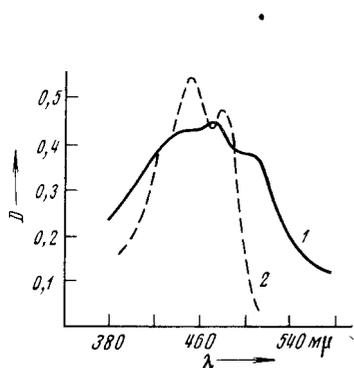


Рис. 1. Спектры β -каротина в твердой пленке (1) и в растворе (2)

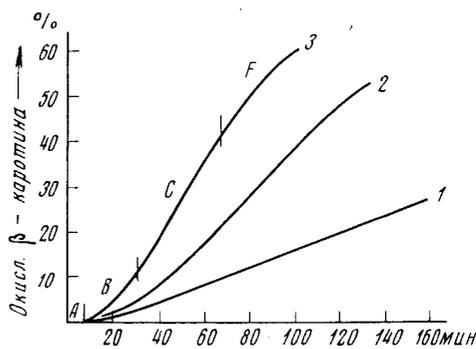


Рис. 2. Кинетические кривые окисления пленок β -каротина при 25° и различных давлениях кислорода: 1 — 206; 2 — 310; 3 — 450 мм рт. ст.

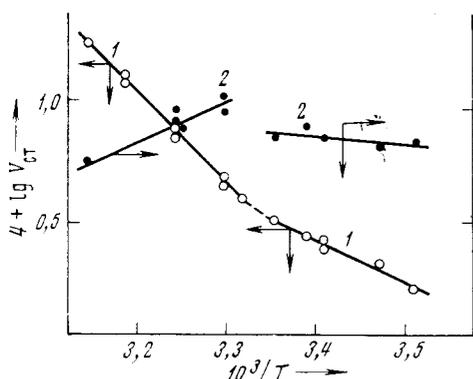


Рис. 3. Температурная зависимость стационарной скорости окисления (1) пленок β -каротина и k_p/k_t (2) при $P_{O_2} = 720$ мм рт. ст.

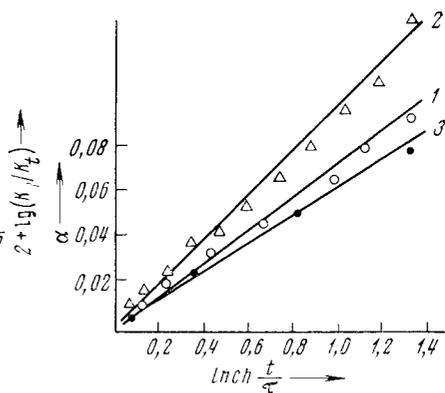


Рис. 4. Линейные анаморфозы начальных участков кривых окисления пленок β -каротина: 1 — при 15, 2 — 35, 3 — 45°

720 мм рт. ст. При 25° стационарная скорость окисления $V_{ст}$ растет с давлением кислорода.

Методом ингибиторов (с помощью 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола) определена скорость инициирования при 35° и различных давлениях кислорода. В интервале P_{O_2} 277–720 мм рт. ст. скорость инициирования меняется от $5,4 \cdot 10^{-5}$ до $9,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л·сек. Стационарная скорость реакции $V_{ст}$ пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования. Характерные кинетические кривые приведены на рис. 2.

Все кинетические кривые окисления пленок β -каротина независимо от условий проведения реакции имеют один и тот же вид. Кривую такого типа можно разделить на четыре участка: А — индукционный период; В — период ускорения; С — участок, характеризующийся стационарной скоростью окисления; F — период замедления.

Для стационарного состояния дифференциальное уравнение, связывающее концентрацию кислорода в пленке с толщиной, имеет вид

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC = 0, \quad (1)$$

где x — координата в направлении, перпендикулярном поверхности пленки; C и D — соответственно концентрация и коэффициент диффузии кислорода в пленке; k — суммарная константа скорости химических реакций с участием кислорода. Для граничных условий: $C = C_0$ при $x = 0$ и $C \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$ решением уравнения (1) будет функция $C = C_0 / \sqrt{VD/k} \cdot [1 - \exp(-\sqrt{VD/k} \cdot x)]$. При $k \ll D$ или при $l \ll 1$ $C = C_0$. В другом предельном случае, когда $k \gg D$ или когда l

Таблица 1

Энергии активации (ккал/моль) для различных стадий окисления пленок β -каротина

Температурный интервал, °C	$E_p - E_t$	Энергия активации для стационарного участка
12—25	$1,6 \pm 1,2$	$9,9 \pm 0,8$
28—45	$-10,5 \pm 1,7$	$20,0 \pm 0,8$

очень велико, $C = (C_0/l) \sqrt{VD/k}$. Здесь C_0 — концентрация кислорода на поверхности пленки и l — толщина пленки. В первом случае скорость окисления $V_1 = kC_0$, а во втором случае $V_2 = (C_0/l) \sqrt{kD}$. При изменении толщины пленки в интервале от 300 до 490 Å скорость окисления (при 35° и 720 мм рт. ст.) постоянна (среднеквадратичное отклонение $\pm 1,5\%$). Следовательно, процесс окисления изученных нами пленок не лимитируется диффузией кислорода — реакция протекает в кинетическом режиме.

Характер температурной зависимости скорости окисления (рис. 3) свидетельствует о влиянии физического состояния пленки на ход реакции окисления. В области около 27° происходит резкое изменение температурной зависимости скорости, сопровождающееся увеличением энергии активации на стационарном участке почти в два раза (см. табл. 1). Такие явления хорошо известны в химии твердого состояния⁽¹⁰⁾; обычно они обусловлены изменением характера молекулярной подвижности системы в результате фазовых переходов. Не исключено, что в пленке β -каротина в указанной температурной области происходит фазовый переход; в результате меняется температурная зависимость молекулярной подвижности и связанная с ней температурная зависимость скорости реакции окисления. Возможны и другие причины.

Характерной чертой реакции окисления пленок β -каротина является существование периода ускорения (B), по окончании которого реакция идет с постоянной скоростью до довольно глубоких степеней превращения (рис. 2). Известно, что окисление β -каротина в растворе — цепной радикальный процесс⁽²⁾. Если при окислении твердой пленки происходит выработанное разветвление цепей, то наличие периода ускорения обусловлено возрастанием скорости иницирования. Если же это процесс неразветвленный, то скорость иницирования постоянна и ускорение реакции обусловлено повышением концентрации радикалов в нестационарном режиме.

Найденная нами линейная зависимость скорости окисления от корня квадратного из скорости иницирования свидетельствует о квадратичном обрыве цепей в окисляющейся пленке β -каротина. При этом для неразветвленного цепного процесса степень превращения α в периоде ускорения определяется уравнением⁽¹¹⁾

$$\alpha = \frac{k_p}{k_t} \ln \operatorname{ch} \frac{t}{\tau}, \quad (2)$$

где k_p и k_t — соответственно константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи, t — время и τ — половина периода ускорения. Последняя величина соответствует условию, когда при концентрации радикалов $n =$

$= 0,965 n_{ст}$ ($n_{ст}$ — стационарная концентрация радикалов) скорость окисления в пределах точности эксперимента ($\pm 3,5\%$) не отличается от стационарной скорости.

Как показывает рис. 4, в координатах $\alpha - \ln ch t / \tau$ получены линейные анаморфозы участков ускорения кинетических кривых. Это свидетельствует в пользу предположения о неразветвленном характере процесса окисления пленок β -каротина.

В этом предположении рассчитаны значения k_p / k_t для различных температур (рис. 3) и найдены разности энергий активаций реакций продолжения и обрыва цепи, $\Delta E = E_p - E_t$ (табл. 1).

Таким образом, в низкотемпературной области энергии активации реакций продолжения и обрыва цепи практически одинаковы, тогда как выше 27° энергия активации обрыва значительно превышает энергию активации реакции продолжения цепи. Причина этого явления остается пока неясной.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить проф. А. Д. Абкина и проф. Г. И. Самохвалова за полезное обсуждение результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
31 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Роров, N. Janishlieva, C. R. Acad. Bulg. Sci., **20**, 321 (1967).
² Э. В. Алексеев, А. Б. Гагарина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2474.
³ А. Н. El-Tinay, C. O. Chichester, J. Org. Chem., **35**, 2290 (1970). ⁴ А. Б. Гагарина, О. Т. Касаикина, Н. М. Эмануэль, ДАН, **195**, 387 (1970). ⁵ Э. В. Алексеев, Е. И. Финкельштейн и др., Хим. фарм. журн., **5**, № 2, 38 (1971).
⁶ F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2654 (1967). ⁷ Е. И. Финкельштейн, Э. И. Козлов, Г. И. Самохвалов, Кинетика и катализ, **11**, 71 (1971). ⁸ Л. А. Лызина, Оптика и спектроскопия, **5**, 286 (1958). ⁹ В. М. Коровина, Л. И. Альперовичи др., Оптика и спектроскопия, **25**, 236 (1968). ¹⁰ Е. И. Финкельштейн, Высокомолек. соед., **Б11**, 340 (1969). ¹¹ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., 1966.