

*Химия*

УДК 531.1+547.554+661.185+665.312

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

### КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАННОГО ДАК АВТООКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ХЛОРБЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Изучена кинетика автоокисления кумола в хлорбензольных растворах, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) при 353 К.

Установлено, что при  $[кумол]_0 \leq 3,0 M$  закон стационарной скорости автоокисления описывается классическим уравнением радикально-цепных реакций. Однако процесс начинается с некоторым периодом индукции, продолжительность которого зависит от  $[ДМСО]_0$ . Кроме того, ДМСО уменьшает стационарную скорость. Изучено также влияние смеси ДМСО+ионол на кинетику реакции.

Из полученных данных следует, что ДМСО является слабым ингибитором для радикально-цепных реакций.

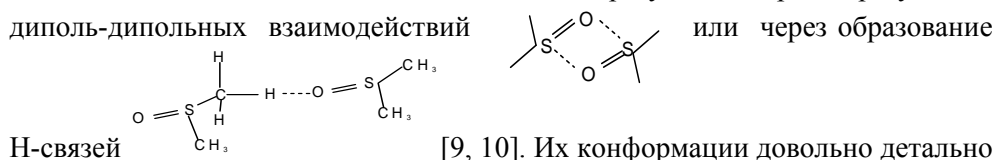
**Введение.** Поиск доступных, невредных ингибиторов старения пищевых продуктов, лекарственных веществ, некоторых синтетических веществ, например пластмасс, каучуков и т.д., считается актуальной задачей. Эти ингибиторы одновременно являются антиоксидантами. Как правило, и природные, и синтетические антиоксиданты содержат элементы N (в основном в виде аминных групп), S (в виде SO-, SH-групп), OH-группы (в основном фенолы).

Объектом наших исследований являлся диметилсульфоксид (ДМСО), который входит в состав некоторых мазей и способствует проникновению ряда лекарств через мембраны [1, 2]. Изучалось его антиоксидантное действие на кинетику автоокисления кумола, которое протекает по механизму вырожденно радикально-цепных реакций.

В [3] имеются сведения о серосодержащих ингибиторах. Они оказались предметом исследования после того, когда выявилась их способность стабилизировать полимеры [4]. Этому во многом способствовала работа [5], в которой было показано, что сульфиды легко окисляются гидропероксидами (промежуточные соединения при автоокислении многих органических соединений). При этом сульфиды окисляются до сульфоксидов, а дальше образуются соответствующие сульфоны. Естественно, в результате указанных реак-

ций разрушаются гидропероксиды, основные “виновники”, вызывающие вырожденное разветвление цепей. Константы скоростей указанных реакций при 353 K порядка  $10^{-3} \div 10^{-2} M^{-1} c^{-1}$  [6].

Сульфоксиды, в их числе ДМСО – сильные полярные соединения [7, 8]. Они и окисляются, и восстанавливаются, образуют димеры в результате диполь-дипольных взаимодействий



**Экспериментальная часть.** Подробности эксперимента и методы очистки реагентов описаны в [17]. Все опыты проводились с использованием одной и той же установки. Следует только отметить, что скорость автоокисления кумола определялась газометрически – по объему поглощенного кислорода. Все опыты ставились только при  $T=353 K$ , инициатором являлся диметил азоизомасляной кислоты (ДАК). Объем поглощенного  $O_2$  соответствует показанию манометра (в мм).

**Полученные результаты и их обсуждение.**

I. *Изучение влияния ДМСО на скорость автоокисления кумола в хлорбензоле в отсутствие ионола.*

1. Изучение влияния [ДАК]<sub>0</sub>. Кинетические данные приведены в таблице 1. Условия опытов:  $[кумол]_0=3 M$ ,  $[ДМСО]_0=1,5 M$ .

Таблица 1

$10^3 [ДАК]_0, M$	2,5	5,0	10
$10^2 [ДАК]_0^{1/2}, M^{1/2}$	5,0	7,1	10
$W_p, мм/мин$	1,2	1,6	2,3
$[\tau], мин$	26	19	7
$10^2 \tau^{-1}, мин^{-1}$	3,8	5,2	14,3

На основании этих данных можно показать, что  $W_p \sim [ДАК]_0^{1/2}$  и  $W_{ин} \sim 1/\tau \sim [ДАК]_0$ , где  $\tau$  – период индукции.

Выводы следующие: в присутствии ДМСО механизм обрыва цепей не меняется и протекает по квадратичному закону; ДМСО реагирует с первичными радикалами, которые образуются в результате мономолекулярного распада ДАК.

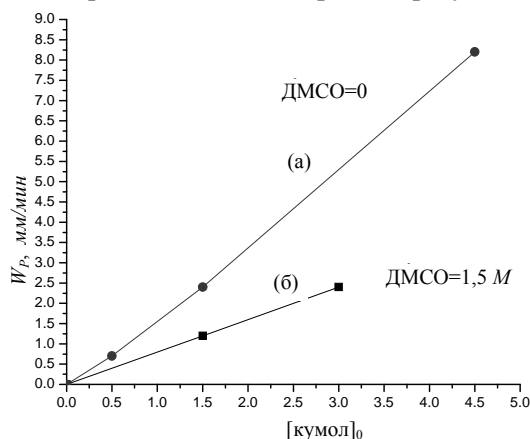


Рис. 1. Зависимость  $W_p$  от  $[\text{кумол}]_0$ :  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{ДМСО}]_0 = 0$  (а),  $[\text{ДМСО}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (б).

2. Изучение влияния  $[\text{кумол}]_0$ . Опыты проводились как в отсутствие, так и в присутствии ДМСО. На основании полученных кинетических данных составлен рис. 1.

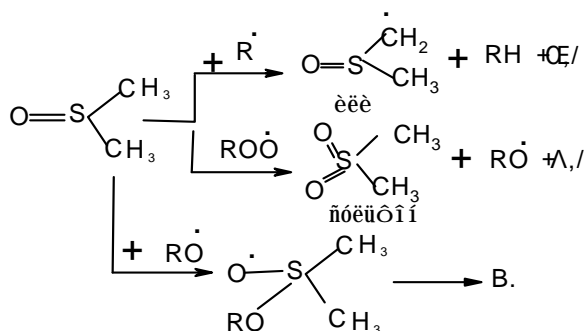
Из рисунка следует, что в обоих случаях  $W_p$  прямо пропорционально концентрации кумола. Интересно отметить, что добавление ДМСО приводит к уменьшению стационарной скорости реакции.

3. Изучение зависимости  $W_p$  от  $[\text{ДМСО}]_0$ . Условия опытов:  $[\text{кумол}]_0 = 3 \text{ M}$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

$[\text{ДМСО}]_0, \text{ M}$	0	0,6	1,13	1,50	2,0
$W_p, \text{ мм/мин}$	3,3	3,0	2,8	2,3	0,62

Из приведенных данных следует, что с увеличением  $[\text{ДМСО}]_0$  закономерно уменьшается стационарная скорость реакции. Это можно объяснить тем, что ДМСО конкурирует с кумолом в захвате радикалов  $\text{RO}\cdot$  и  $\text{ROO}\cdot$ , которые образуются в системе и продолжают цепи.



Естественно, что реакции А и В не приводят к обрыву цепей. Реакция В не приводит к поглощению  $\text{O}_2$ , но способствует превращению сравнительно малоактивного радикала  $\text{ROO}\cdot$  в более активный радикал  $\text{RO}\cdot$ . Такой процесс может протекать с радикалами  $\text{HOO}\cdot$ , которые образуются в начальной стадии процесса:  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HOO}\cdot$ .

II. Изучение влияния ионола (2,6-дитретбутил-4-метилфенол). Ионол нами успешно использовался при изучении влияния ненасыщенного цианлактона на кинетику автоокисления кумола [17]. Установлено, что в отсутствие ДМСО и в присутствии ионола реакция начинается после некоторого периода индукции ( $\tau_D$ ). Как и ожидалось, при совместном присутствии ДМСО и ионола период индукции увеличивается ( $\tau_{D+И}$ ). Поэтому период индукции, соответствующий только ингибирующему действию ионола, определяется как  $\tau = \tau_{D+И} - \tau_D$ . На рис. 2 приведены результаты исследования влияния  $[ионол]_0$  на  $W_p$  в присутствии ДМСО;  $[кумол]_0=3 M$ ,  $[ДМСО]_0=1,5 M$ ,  $[ДАК]_0=1 \cdot 10^{-2} M$ .

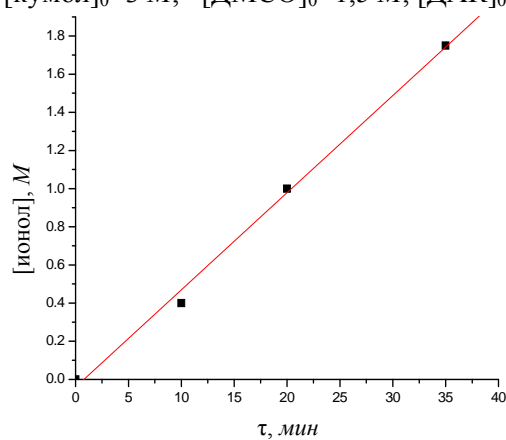


Рис. 2.

Из рисунка следует, что зависимость между  $\tau$  и  $[ионол]_0$  прямолинейная. При изучении влияния  $[ДАК]_0$  было отмечено, что  $1/\tau \sim [ДАК]_0$  (см. табл. 1). Этот результат дает основание утверждать, что  $W_{ин} \sim [ДАК]_0$ . Пользуясь этим результатом и рис. 2, можно определить  $k_{ин}$  при 353 К.

$$\text{Известно, что } W_{ин} = f \frac{[InH]}{\tau},$$

где  $f$  – коэффициент ингибирования для данного ингибитора. Он показывает, сколько первичных радикалов реагирует с одной молекулой InH. Для ионола  $f=2$ . Таким образом,

$$W_{ин} = 2 \frac{1 \cdot 10^{-3}}{20} = 1 \cdot 10^{-4} M / мин = 1,6 \cdot 10^{-6} M / с, \quad k_{ин} = \frac{W_{ин}}{[ДАК]_0} = 1,6 \cdot 10^{-4} с^{-1},$$

что совпадает с литературными данными [18]. Этот результат доказывает, что полученные нами кинетические данные надежные.

Изучено также влияние  $[ДАК]_0$  на скорость автоокисления кумола в присутствии смеси ДМСО+ионол. Это необходимо для того, чтобы ответить на вопрос: меняется ли механизм обрыва цепей в присутствии данной смеси. Условия опытов:  $[кумол]_0=3 M$ ,  $[ДМСО]_0=1,5 M$ ,  $[ионол]_0=1 \cdot 10^{-3} M$ .

Таблица 3

$10^3 [ДАК]_0, M$	5	7,5	10
$10^2 [ДАК]_0^{1/2}, M^{1/2}$	7,1	8,7	10
$W_p, мм/мин$	1,2	1,6	2,30

Из этих данных следует, что  $W_p \sim [ДАК]_0^{1/2}$ . Это указывает на то, что в смеси ДМСО+ионол цепи обрываются по квадратичному механизму.

Общий вывод следующий: ДМСО является слабым ингибитором, в частности для автоокисления кумола.

Химический факультет ЕГУ

Поступила 26.10.2009

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Даниленко М.В., Туркевич Н.М. Клиническое применение димексида. Киев: Здоровье, 1976, с. 88.
2. Du X., Lu D., Daharsh E.D., Yao A., Dewoody R., Yao J.A. J. Pharmacological and Toxicological Methods, 2006, v. 54, p. 164–172.
3. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка, 1997, с. 154–175.
4. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1989, 321 с.
5. Denison G.H., Condit R.C. Ind. Eng. Chem., 1975, v. 37, p. 1102–1105.
6. Золотова Х.В., Гедвиц Л.Л., Денисов Е.Т. Нефтехимия, 1975, т. 15, № 1, с. 146–150.
7. Осипов С.А., Минкин П.И., Гороновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965, с. 264.
8. Lopy A., Handrechy A. Effets du milieu en synthèse organique. Paris: Ed. Masson, 1996, p. 334.
9. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 2, с. 120.
10. Norton R.V., Douglas J.B. J. Org. Mag. Res., 1974, v. 6, p. 89–94.
11. Tai J.C. J. Computational Chem., 1981, v. 2, № 2, p. 161–167.
12. Wang H., Liu W., Hung J. J. Chem. Thermodynamics, 2004, v. 36, p. 743–752.
13. Wang L., Zhang L. Chemical Physics Letters, 2002, v. 356, p. 490–496.
14. Resende J.M., Ceolin de Bona J., de Soula Sombriu P. Chemical Physics, 2005, v. 309, p. 283–289.
15. Gilbert B.C., Norman R.O.C., Sealy R.C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 303–307.
16. Gilbert B.C., Norman R.O.C., Sealy R.C. Ibid, p. 308–311.
17. Бейлерян Н.М., Саруханян Э. Р., Минасян П.Г. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2010, № 2, с. 13–18.
18. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 51.

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

ԴԻՍԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ (ԴՄՍՕ) ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱԶՈՒՉՈՎԱՐԱԳԱԹՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼՈՎ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ  
ՔԼՈՐԲԵՆՉՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿՈՒՄՈԼԻ  
ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

#### Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է քլորբենզոլային լուծույթում ազոիզոկարազաթթվի դինիտրիլով հարուցված կումոլի ինքնաօքսիդացման կինետիկան դինեթիլսուլֆօբութիլի (ԴՄՍՕ) ներկայությամբ 353 Կ ջերմաստիճանում: Յույց է տրվել, որ  $[կումոլ]_0 \leq 3,0U$ -ի դեպքում ռեակցիայի արագությունը ( $W_n$ ) նրա ստացիոնար տիրույթում նկարագրվում է ռադիկալաշրթայական ռեակցիաներին հասուկ օրենքով: Միայն թե ռեակցիան սկսվում է որոշ ինդուկցիոն

Ժամանակամիջոցից հետո, որի տևողությունը կախված է  $[AIBN]_0$ -ից: Բացի դրանից՝  $AIBN$ -ի ներկայությամբ  $W_p$ -ն փոքրանում է: Ուսումնասիրել ենք նաև  $AIBN$ -իոնոլ խառնուրդի ազդեցությունը հիշյալ ռեակցիայի կինետիկայի վրա: Հոդվածում քննարկված են ստացված կինետիկական տվյալները: Կարելի է եզրակացնել, որ  $AIBN$ -ն թույլ ինհիբիտոր է՝ մասնավորապես կումոլի ինքնաօքսիդացման համար:

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

STUDY OF DMSO INFLUENCE ON CUMENE AUTOOXIDATION  
KINETICS IN CHLOROBENZENE SOLUTIONS INITIATED BY AIBN

Summary

The influence of DMSO on cumene autooxidation kinetics in chlorobenzene solutions initiated by AIBN has been studied at 353 K.

It is established that in presence of DMSO the steady state rate ( $R_s$ ) obeys the law, which describes the kinetics of radical chain reactions. But in presence of DMSO the reaction begins to occur after some induction period, which depends on  $[DMSO]_0$ . It is also established that DMSO decreases the  $R_s$ . The influence of DMSO+ionol mixture on kinetics of cited reaction is studied. The obtained kinetic data are discussed. One may conclude that DMSO is a weak inhibitor particularly for cumene autooxidation.