

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

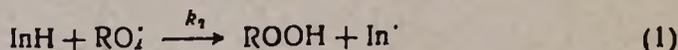
ОБ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ В РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ХОЛЕСТЕРИНА

Р. Л. ВАРДАНЯН и З. А. ГРИГОРЯН

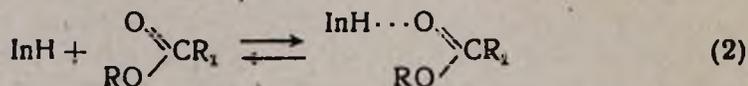
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 II 1985

Тормозящее действие ингибиторов на радикально-цепные реакции окисления обусловлено обрывом цепей при взаимодействии пероксидных радикалов с молекулами ингибитора. Эффективность ингибиторов при этом характеризуется константой скорости реакции



Определенные значения  $k_7$  для ряда фенолов и ароматических аминов при окислении эфиров холестерина [1, 2] являются эффективными, поскольку молекулы ингибитора могут сольватироваться за счет водородных связей, образующихся между OH- или NH-группами и карбоксильной группой эфира [3], пероксидными радикалами, а также между собою. В данной работе мы рассматривали влияние водородной связи типа



Скорость расходования ингибиторов в такой системе определяется уравнением

$$-d[\text{InH}]/dt = k_7 [\text{InH}] \cdot [\text{RO}_2] \quad (3)$$

Учитывая (2), для скорости расходования ингибитора получим [3]:

$$-d[\text{InH}]/dt = k_7 [\text{InH}]_z [\text{RO}_2] / (1 + K_0 [\text{RH}]) \quad (4)$$

Из (3) и (4) видно, что определяемая на опыте эффективная константа скорости взаимодействия пероксидных радикалов эфира с ингибитором равна [3]

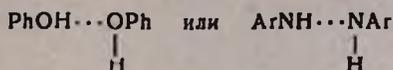
$$k_7^{\text{эфф}} = k_7 / (1 + K_0 [\text{RH}]), \quad (5)$$

где  $k_7$ —истинная константа скорости реакции  $\text{RO}_2$  с ингибитором,  $[\text{RH}]$ —концентрация эфира,  $[\text{InH}]_z$ —суммарная концентрация ингибитора.

Из уравнения (5) следует, что для вычисления истинных значений констант скорости реакции ингибиторов с пероксидными радикалами необходимо знать константу равновесия образования комплексов  $K_0$ .

В настоящей работе ИК спектрофотометрическим методом определены константы равновесия  $K_0$  для ряда ингибиторов, а также вычислены значения констант скоростей реакции  $k_7$ .

В качестве ингибитора использованы приведенные в табл. 2 фенолы и амины, значения  $k_7^{экc}$  для которых измерены в работах [1, 2]. Из эфиров холестерина применен холестерилпеларгонат. Растворителем служил тетрахлорметан. ИК спектры изучали на приборе UR-20 при 348 К. При расчете  $K_0$  брали такие концентрации ингибитора, при которых отсутствуют межмолекулярные водородные связи типа



Как видно из рисунка (кр. 1, 2), в ИК спектрах  $\alpha$ -нафтола, кроме основного пика поглощения ( $3610 \text{ см}^{-1}$ ), имеется дополнительная полоса поглощения в области  $3440 \text{ см}^{-1}$ , характерная для водородной связи между ОН-группами фенола. Эта полоса уменьшается с уменьшением концентрации  $\alpha$ -нафтола и полностью исчезает при  $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  (кр. 3). Для каждого ингибитора экспериментально определена максимальная концентрация  $\text{InH}$ , ниже которой в ИК спектрах отсутствует поглощение в области  $3440 \text{ см}^{-1}$ .

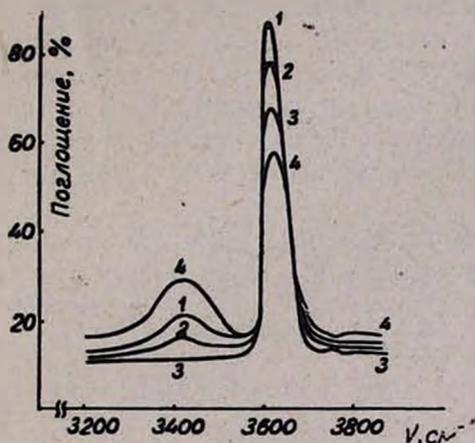


Рис. ИК спектры поглощения  $8 \cdot 10^{-2}$  (1),  $5 \cdot 10^{-2}$  (2) и  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  (3)  $\alpha$ -нафтола и  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$   $\alpha$ -нафтола (4) в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  холестерилпеларгоната. Растворитель  $\text{CCl}_4$ , 348 К.

Комплексообразование изучено в пределах концентраций ингибитора с линейной зависимостью между оптической плотностью и концентрацией ингибитора.

На рисунке (кр. 4) представлен спектр поглощения  $\alpha$ -нафтола в присутствии холестерилпеларгоната. Видно, что с введением пеларгоната интенсивность полосы поглощения при  $3610 \text{ см}^{-1}$  уменьшается и возникает новая полоса поглощения в более длинноволновой области ( $3440 \text{ см}^{-1}$ ), характерная для ОН-группы, связанной водородной связью с карбонильной группой эфира.

По величине площади пика поглощения и с помощью градуированных прямых определены концентрации несвязанного ингибитора и

комплекса. Для каждого  $\text{InH}$  значения константы равновесия  $K_0$  определены при различных концентрациях ингибитора и пеларгоната, но при постоянном их отношении.

Как видно из табл. 1, значение  $K_0$  не меняется в зависимости от суммарной концентрации фенола и пеларгоната, хотя при низких концентрациях  $\text{PhOH}$  точность определения  $K_0$  уменьшается, что связано с увеличением ошибки при измерении пиков ИК спектров поглощения.

Таблица 1  
Данные по комплексообразованию 2,4,6-три-  
третбутилфенола с холестерилпеларгонатом  
при отношении  $[\text{PhOH}]/[\text{RH}]=1:1$

$[\text{PhOH}] \cdot 10^2$ , моль/л	$[\text{PhOH}]_{\text{связ}} \cdot 10^4$ , моль/л	$K_0$ , (моль/л) <sup>-1</sup>
2,62	$19,1 \pm 1,8$	$3,2 \pm 0,3$
0,72	$11,5 \pm 1,1$	$3,1 \pm 0,3$
0,33	$3,0 \pm 0,4$	$3,4 \mp 0,5$
0,18	$0,1 \pm 0,025$	$3,3 \pm 0,8$

Результаты по определению  $K_0$  для изученных ингибиторов приведены в табл. 2. Здесь же приведены коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) ингибиторов. Как и следовало ожидать, большие значения  $K_0$  получаются для ингибиторов с пространственно незатрудненными ОН-группами. Сравнительно высокие значения  $K_0$  для ингибитора АО-40 объясняются его полифункциональностью. У этого ингибитора три ОН-группы, и по существу его парциальная константа равновесия равна  $1/3 K_0=3,3$ .

Истинные значения константы скорости реакции  $k_7$ , рассчитаны подставлением в уравнение (5) соответствующего значения  $K_0$ . Как видно из табл. 2, расчетные значения  $k_7$  не сильно отличаются от  $k_7^{\text{эксп}}$ . Больших расхождений  $k_7^{\text{эксп}}$  и  $k_7$  при тех же значениях  $K_0$  можно ожидать при  $[\text{RH}] > 1$  (см. уравнение 5).

Таблица 2  
Константы равновесия комплексообразования между пеларгонатом  
и ингибиторами и константы скорости реакции этих ингибиторов  
с пероксидными радикалами пеларгоната, 348 К

Ингибитор	$\epsilon$ , л/моль·см	$K_0$ , л/моль	$k_7^{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$ , л/моль·с	$k_7 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·с
$\alpha$ -Нафтол	202	9,2	$16 \pm 1$	90,0
2,6-Дитретбутил-4-метилфенол	160	4,6	$1,8 \pm 2$	5,9
4-Оксибифенил	180	8,2	$17,3 \pm 1$	88,0
1,3,5-Трис(5-дитретбутил-4-гидроксибензил)мезитилен (АО-40)	200	10	$2,2 \pm 2$	13,0
2,4,6-Тритретбутилфенол	175	3,25	$12,5 \pm 2$	32,8
N-Фенил- $\alpha$ -нафтиламин	95	5,3	$0,45 \pm 2$	1,6
Дифениламин	90	4,8	—	—

Таким образом, образование водородной связи приводит к уменьшению эффективности ингибиторов. Кроме того, в случае многофункциональных ингибиторов водородная связь препятствует упорядочению системы, лишая эфиры холестерина жидкокристаллических свойств. Подобное явление было обнаружено в [4] при стабилизации холестерилпеларгоната стабилизатором АО-40. Эту особенность необходимо учитывать при подборе ингибиторов для стабилизации холестерических жидких кристаллов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Варданян Р. Л., Айвазян Т. М., Ханукаева Н. С., Тигранян А. В., Ванесян А. Г. — Арм.хим.ж., 1978, т. 31, № 10, с. 738.
2. Айвазян Т. М., Варданян Р. Л. — Кин. я кат., 1978, т. 19, № 6, с. 1424.
3. Эмануэль В. М., Заиков Г. Е., Майзус Э. К. — Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973, с. 205.
4. Варданян Р. Л., Ванесян А. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 510.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 649—652 (1986 г.)*

УДК 547.743.1+547.281+542.953.4

### ПРЕВРАЩЕНИЕ 2,2-ДИМЕТИЛ-3-ФЕНИЛПРОПИЛИДЕН- БЕНЗИЛАМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, С. О. МИСАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН,  
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наярит», Ереван

Поступило 23 XII 1985

Ранее нами было показано, что N-бензилальдимины, содержащие в  $\alpha$ -положении карбонильной части молекулы  $\beta$ -фенилэтильную группу, под действием каталитического количества натрия подвергаются иминиминной изомеризации и дальнейшей внутримолекулярной циклизации с образованием производных пиперидина [1, 2].

С целью выяснения возможности получения производных пирролидина из N-бензилальдиминов, содержащих в  $\alpha$ -положении карбонильной части молекулы бензильную группу, нами синтезирован 2,2-диметил-3-фенилпропилиденбензиламин (I) и изучено поведение его в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле, диметилсульфоксиде (ДМСО). N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и в суперосновной среде (КОН+ДМСО). Синтез осуществлен по схеме. Данные приведены в таблице.