

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.127:547.294

**ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГИДРАЗИДОВ В
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Л. Р. ВАРДАНЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, В. С. АРУТЮНЯН,
Т. В. КОЧИКЯН и А. А. АВЕТИСЯН**

Горисский филиал Государственного инженерного университета Армении
Ереванский государственный университет

Поступило 8 XI 1999

Исследовано влияние гидразида 4-оксибутановой кислоты и 3-метил-4-(2-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-она на процесс иницированного окисления кумола, холестерилпропионата и полиоксиэтилированного гексадеканола. Установлено, что во всех случаях оба гидразида проявляют ингибирующее действие. По эффективности и емкости ингибирования они не уступают классическому ингибитору α -нафтолу, не обладают токсичностью, а способы их синтеза выгодно отличаются простотой и экономичностью.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 14.

При стабилизации углеводов и полимерных материалов на практике широко используются такие антиоксиданты, как замещенные и незамещенные фенолы и ароматические амины [1,2]. Основным недостатком этих продуктов является их токсичность [3,4].

С целью поиска нетоксичных антиоксидантов в настоящей работе исследована ингибирующая способность некоторых гидразилов в реакциях окисления углеводов. Выбор этих гидразилов обоснован тем, что они, во-первых, не токсичны ($LD_{50} = 8000 \text{ мг/кг}$) [5]; во-вторых, содержат остатки алифатических аминов, которые работают как ингибиторы окисления [6,7]; в третьих, способы их синтеза не трудоемки и экономичны [8].

Экспериментальная часть

В качестве гидразидов были использованы гидразид 4-оксибутановой кислоты (I) и 3-метил-4-(2-гидразинокарбонилэтил)-2-пиразолин-5-он (II). Способы синтеза и методы очистки гидразидов приведены в работах [8,9].

В качестве окисляющихся веществ использовали кумол, закономерности окисления которого описаны в литературе [1], полиоксиэтилированный гексадеканол (ОС-20) и холестерилпропионат (ХПр). Иницированное окисление кумола и ХПр осуществляли в растворе хлорбензола, а ОС-20 – в бидистиллированной воде при 338-355 К. 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 [7,10,11]. ОС-20 специальной очистке не подвергался. За скоростью окисления следили по поглощению кислорода на газометрической установке с автоматическим регулированием давления. Концентрации кумола и ХПр во всех опытах составляли соответственно 4,3 и 0,5 моль/л, а концентрация ОС-20 варьировалась в пределах (0,125-1) 10^{-2} моль/л.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что иницированное окисление кумола, ХПр и ОС-20 протекает по радикально-цепному механизму. Причем начальные скорости поглощения кислорода для кумола и ХПр описываются уравнением

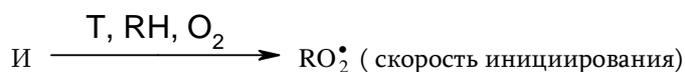
$$V_{O_2} = k_2 [RH] V_i^{1/2} / k_6, \quad (1)$$

а для ОС-20 – уравнением

$$V_{O_2} = a[RH]V^{1/2}/(b+c[RH]), \quad (2)$$

где [RH] – концентрация окисляемого вещества, V_i – скорость иницирования (для АИБН $k_i = \exp(-30800/RT) c^{-1}$ [12], а для ПК $k_i = 4,04 \cdot 10^{16} \exp(-33700/RT)$, k^2 и k^6 – соответственно константы скорости реакции продолжения ($RO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$) и обрыва ($RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \longrightarrow$ продукты) цепей.

В присутствии ингибиторов простейшую схему иницированного окисления углеводов можно представить в следующем виде





где И – инициатор, InH – ингибитор, In – радикал ингибитора. При выполнении условия $f[\text{InH}] \gg k_6[\text{RO}_2^\bullet]$ для скорости окисления получается выражение:

$$V_{\text{O}_2} = k_2[\text{RH}] V_i / f k_7[\text{InH}], \quad (3)$$

где f – коэффициент (емкость) ингибирования, равный числу обрываемых цепей одной молекулой ингибитора.

Если ингибитор расходуется только в реакции обрыва цепей, то период индукции (τ) – время действия ингибитора

$$\tau = f [\text{InH}]_0 / V_i. \quad (4)$$

Определение активности ингибитора сводится к определению параметров f и отношения k_2/k_7 . В случае сильных (активных) ингибиторов уравнение (3) не приемлемо для определения отношения k_2/k_7 , поскольку в их присутствии практически полностью затормаживается процесс окисления ($V_{\text{O}_2} \approx V_i$). Для активных ингибиторов k_2/k_7 определяется из той же кинетической кривой с использованием уравнения (5) [13].

$$\Delta [\text{O}_2] / [\text{RH}] = -k_2 \ln(1-t/\tau) / k_7, \quad (5)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ – концентрация поглощенного кислорода за время t , (τ – период индукции, который определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых с $\text{tg}\alpha_1$ ($2\text{tg}\alpha_2$) (рис.1, кр.3).

На рис.1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода иницированного окисления кумола в присутствии различных концентраций продуктов (I) и (II). Видно, что (кр. 2 и 3) появляются четко выраженные периоды индукции, которые спрямляются в координатах уравнения (4), (пр. 4 и 5). Из углового коэффициента этих прямых были рассчитаны значения f , характеризующие емкость ингибитора. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Для сравнения там же приводятся значения k_2/k_7 и f для α -нафтола – классического антиоксиданта для углеводородов.

Параметр k_2/k_7 , характеризующий ингибирующую активность исследованных веществ при окислении кумола, ОС-20 и ХПр, определяли, спрямляя кинетические кривые поглощения кислорода в координатах уравнения (5) (рис.2). Отметим, что аналогичные зависимости были получены также и при окислении ОС-20 и ХПр. Вычисленные таким способом значения k_2/k_7 для ингибиторов (I), (II) и α -нафтола при окислении кумола, ОС-20 и ХПр приведены в таблице.

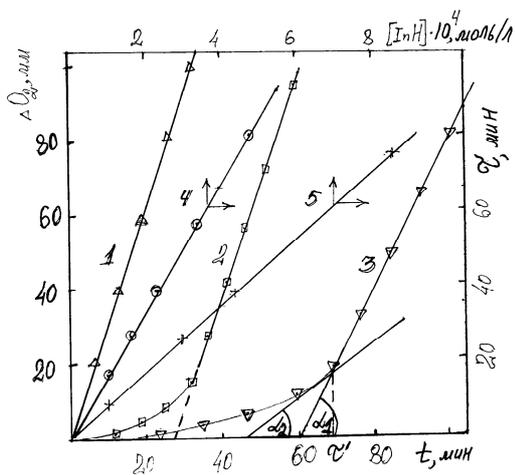


Рис.1. Кинетические кривые поглощения кислорода окисляющимся кумолом в отсутствие (1) и в присутствии ингибиторов I (2, $[InH] = 1,6 \cdot 10^{-4}$, $V_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$) и II (3, $[InH] = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V_i = 7,29 \cdot 10^{-7}$ моль/л.с). Зависимость периодов индукции окисления кумола от концентрации I (4, $V_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$) и II (5и $V_i = 7,29 \cdot 10^{-7}$ моль/л.с). $T = 355$ К.

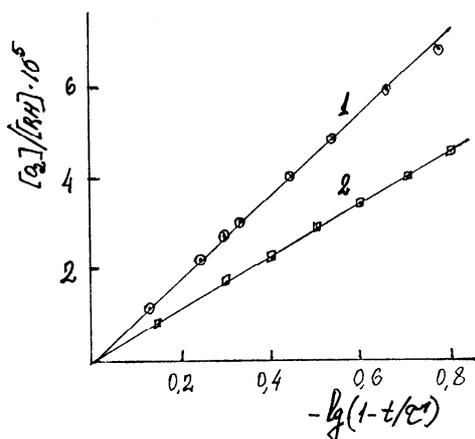


Рис. 2. Зависимость параметра $[O_2]/[RH]$ от $\lg(1-t/\tau)$ окисляющегося кумола в присутствии ингибиторов I (1) и II (2). $[RH] = 4,3$ моль/л, $T = 355$ К.

Из таблицы следует, что оба исследованных вещества проявляют ингибирующее действие как для замещенных ароматических углеводородов (кумол), так и для простых (ОС-20) и сложных эфиров (ХПр). Причем значения f в случае ингибитора (II) во всех случаях больше двух. Это связано с тем, что в продуктах (I) и (II) ингибирующими служат (NH группы, число которых в (II) в два раза больше, чем в (I).

Вычисленные значения k_2/k_7 в ОС-20 и ХПр для обоих ингибиторов соответственно, на один и два порядка больше, чем для кумола. Это можно объяснить тем, что молекулы ингибитора существенно пассивируются из-за образования водородных связей типа $InH \dots RH$ или $InH \dots RO_2$ [11], что приводит к уменьшению константы скорости реакции K_7 .

Значения k_2/k_7 и коэффициентов f для гидразидов (I) и (II) и α -нафтола в окисляющихся кумоле, ХПр и ОС-20

Ингибитор	Т, К	Окисляемое вещество						
		Кумол			ХПр		ОС-20*	
		f	$k_2/k_7 \cdot 10^5$	$k_7 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с	f	$10^4 \cdot$ k_2/k_7	f	$10^3 \cdot$ k_2/k_7
I	338	2,2	2,65	0,81	1,7	4,43	2,0	—
I	343	2,0	2,97	0,89	2,0	4,75	1,8	—
I	350	2,3	3,47	1,02	1,9	5,24	2,2	—
I	355	2,1	3,86	1,12	1,8	5,60	1,9	2,8
II	338	4,1	1,73	1,24	2,9	4,06	3,2	—
II	343	3,8	1,92	1,38	2,6	4,28	2,7	—
II	350	3,5	2,23	1,59	2,7	4,58	2,9	—
II	355	3,5	2,47	1,75	2,5	4,80	2,8	3,0
α -нафтол	355	2,0	2,47	1,75	2,0	—	2,0	7,5

* – Здесь k_2/k_7 является эффективной величиной, поскольку при инициированном окислении ОС-20 вместо уравнения (3) получается более сложное выражение $(k_2 + k_2'k_p)V_i / (K_7 + k_7'k_p[RH])f[InH]$.

Учитывая, что для кумола $K_2 = 4,677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$ [14], из приведенных в таблице отношений K_2/K_7 для исследованных двух ингибиторов были вычислены значения константы скорости реакции K_7 при различных температурах. Результаты этих расчетов также приведены в таблице. При спрямлении их в координатах $\lg K_7 - T^{-1}$ получается, что для ингибитора(I)

$$K_7 = 6,61 \cdot 10^6 \exp(-4500/RT), \text{ л/моль с,}$$

а для ингибитора (II)

$$K_7 = 1,58 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT), \text{ л/моль с.}$$

Сравнивая полученные значения K_7 , а также приведенные в таблице значения f с этими же параметрами классического ингибитора α -нафтола, можно заключить, что исследованные нами гидразиды являются активными ингибиторами окисления кумола, ХПр и ОС-20. Для рекомендации изученных гидразидов в качестве антиоксидантов для других объектов ведутся соответствующие исследования.

ՀԻՂԻՍՁԻԴՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՐԱՑՆԱՆՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕՔՍԻՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Տ. Վ. ԴՈՉԻԿՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 4-օքսիբուտանաթթվի հիդրազիդի և 3-մեթիլ-4-(2-հիդրազինակարբիլ-2-պիրազոլին-5-օնի) հինիբիրացնող հատկությունների ազդեցությունը կումոլի, խոլեստերիլ պրոպիոնատի և ՕՍ-20-ի օքսիդացման ռեակցիաների վրա: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում երկու հիդրազիդներն էլ հանդիսանում են օքսիդացման ռեակցիայի ինհիբիտորներ: Ընդ որում իրենց ակտիվությամբ (ըստ $RO_2^* + InH \rightarrow ROOH + In^*$ ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքի և քանակաչափական f գործակցի) նրանք չեն զիջում դասական դարձած այնպիսի ինհիբիտորի, ինչպիսին α -նաֆթոլն է:

THE INHIBITING ABILITY OF HYDRAZIDES IN OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

L. R. VARDANYAN, R. L. VARDANYAN, V. S. HARUTYUNYAN,
T. V. KOCHIKYAN and A. A. AVETISYAN

The influence of 4-oxy butane acid and 3-methyl-4-(2-hydrazinocarbonyl ethyl)-2-pyrazoline-5-on on the initiated oxidation of cumole, cholesteryl propionate and polyoxyethyl hexadecanole has been studied. In all of the cases both of the hydrazides were established to exhibit an inhibiting effect, not inferior in to the classic inhibitor- α -naphthole in regard to effectiveness and capacity of inhibition.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
- [2] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, РАН, 1997.
- [3] *Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде.* Л., Химия, 1975, с.310.
- [4] *Вредные вещества в промышленности.* Л., Химия, 1976, с.362.
- [5] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А., Кинзирский А.С.* Актуальные проблемы экспериментальной и клинической медицины. Изд. Минздрава РА, Ереван, 1998, с. 409.
- [6] *Александров А.Л., Краснова Л.Д.* // Изв.АН СССР; сер.хим., 1980, №11, с. 2469.
- [7] *Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Варданян Р.Л., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, №2, с. 275.
- [8] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 33, №8, с. 523.
- [9] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Ковалев Г.В., Бугаева Л.И., Антадзе М.Г.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 33, №11, с. 688.
- [10] *Лабораторная техника органической химии* // под ред. Б.Кейла. М., Мир, 1966.
- [11] *Варданян Р.Л., Григорян З.А.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, №8, с. 610.
- [12] *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 51.
- [13] *Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Феодорова В.В.* // Кинетика и катализ, 1975, т. 16, №1, с. 332.
- [14] *Гапанова М.С., Федотова Т.В., Цепалов В.Ф., Лебедев Я.С.* // Кинетика и катализ, 1971, т. 12, №5, с. 1137.