

УДК 547-304.6:542.943,544.433.3:54.44
DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-2-41-44

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ СТИРОЛА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ПРИМЕРЕ 1-((E)-1-ФЕНИЛПЕНТ-1-ЕН-4-ИЛ-3-ИЛИДЕН)-2-(P-ТОЛУИЛ)ГИДРАЗИНА

© А.В. Антипин, С.А. Грабовский

Ранее было показано, что некоторые гидразоны способны ингибировать радикально-цепное окисление стирола. В данной работе экспериментальным методом изучено влияние растворителя и субстрата окисления на кинетику ингибирования термически инициированного радикально-цепного окисления стирола и тетрагидрофурана в присутствии 1-((E)-1-фенилпент-1-ен-4-ил-3-илиден)-2-(p-толуил)гидразина (**1**). В качестве растворителя использовали хлорбензол, либо ацетонитрил. Окисление проводили в термостатированном реакторе при температуре 310 К, в атмосфере кислорода воздуха. Инициатором служил 2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил. За кинетикой наблюдали по расходу кислорода на дифференциальной манометрической установке. Эксперименты проводили с добавлением в систему **1**, так и без него. Установлено, что добавление в реакционную систему **1** снижает скорость поглощения кислорода. Из величины скорости рассчитаны степени торможения радикально-цепного окисления и длины цепей до и после добавления ингибитора. Также при добавлении наблюдается индукционный период, после которого скорость поглощения кислорода повышается до величины, полученной без присутствия ингибитора. Из продолжительности индукционного периода рассчитывали стехиометрические коэффициенты (f), которые равны ~ 1.0 , за исключением смеси тетрагидрофуран-ацетонитрил, где $f = 1.5$. Из зависимостей степеней торможения от концентрации, в рамках классической модели ингибированного радикально-цепного окисления, рассчитаны константы реакции пероксильных радикалов с ингибитором, которые находятся в диапазоне $5.4 \cdot 10^4 - 2.0 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что позволяет охарактеризовать исследованный гидразон как ингибитор средней силы. Таким образом, экспериментально показано влияние состава реакционной среды на ингибирование в присутствии **1**. На основании полученных данных было выдвинуто предположение о влиянии полярности растворителя на реакционную способность пероксильных радикалов с **1**.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, ингибирование, гидразоны.

Введение. Радикально-цепные процессы окисления органических соединений приводят к старению материалов, снижению их механической прочности и накоплению соединений, содержащих активные формы кислорода, что делает проблему ингибирования крайне актуальной [1]. Для подавления цепного окисления широко применяют ингибиторы, способные обрывать цепь окисления. Важной особенностью эффективных ингибиторов является наличие слабых X-H связей или низкого окислительно-восстановительного потенциала [2]. Гидразоны представляют собой перспективный класс соединений, обладающих слабой N-H связью. Недавние исследования показали, что энергия диссоциации связи N-H для ароматических

гидразонов составляет ~ 77 ккал/моль, и они являются антиоксидантами [3]. Для ряда таких соединений в рамках классической модели ингибированного радикально-цепного окисления (схема 1), были измерены константы скорости реакции с пероксильными радикалами k_7 на уровне $10^5 - 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что сопоставимо с характеристиками промышленных арил-аминных стабилизаторов окисления [4].

Нумерация констант приводится согласно общепринятой схеме, InH – ингибитор, RH – окисляемый субстрат, R – радикал субстрата окисления, P – продукты окисления, r – радикал инициатора.

Кроме того, они находят применение в медицине в качестве лекарственных субстанций

АНТИПИН Аркадий Вячеславович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: rincewind@anrb.ru

ГРАБОВСКИЙ Станислав Анатольевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: stas_g@anrb.ru

(например, противотуберкулезный фтивазид) [5] и могут проявлять антиоксидантные свойства благодаря N–H группе. Ранее исследованные гидразоны показали способность улавливать пероксильные радикалы, приводя к ингибированию радикально-цепного окисления.

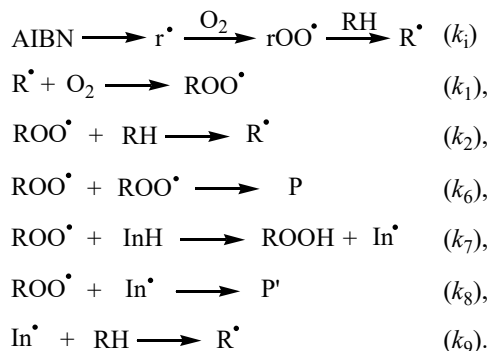


Схема 1. Механизм жидкофазного термически инициированного радикально-цепного окисления

При этом в ранее опубликованных работах кинетические параметры ингибирования были изучены главным образом на одной модельной системе – при инициированном окислении стирола в хлорбензоле. Влияние природы растворителя и структуры окисляющегося субстрата оставалось практически не исследованным. Между тем изменение среды реакции (например, неполярный PhCl vs. полярный MeCN) или замена стирола на другой субстрат (тетрагидрофуран, ТГФ) может существенно повлиять на эффективность ингибитора.

Настоящая работа посвящена количественной оценке параметров ингибирования (стехиометрического коэффициента ингибирования f и константы скорости с пероксильными радикалами k_7) радикально-цепного окисления в присутствии рассматриваемого ароматического гидразона при различных условиях. В частности, определены f и k_7 для двух растворителей (хлорбензол и ацетонитрил) и двух субстратов (стирол и ТГФ). Полученные результаты позволят проанализировать влияние полярности среды и природы субстрата на антиоксидантную эффективность гидразона и уточнить механизмы его действия как ингибитора радикально-цепного окисления.

Экспериментальная часть. 2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (AIBN) очищали двукратной перекристаллизацией из 96%-ного этилового спирта. Стирол (St) очищали от ингибитора на колонке с окисью алюминия с последующей ва-

куумной перегонкой при 40°C/15 мм.рт.ст. Хлорбензол ($\geq 98\%$) перегоняли при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 131^\circ\text{C}$), хранили без доступа влаги. Тетрагидрофуран, предварительно очищенный от пероксидов над NaOH, перегоняли в атмосфере аргона ($T_{\text{кип}} = 66^\circ\text{C}$), до эксперимента хранили в под атмосферой аргона при -18°C . Ацетонитрил очищали однократной перегонкой ($T_{\text{кип}} = 82^\circ\text{C}$). В качестве ингибиторов исследовали 1-((E)-1-фенилпент-1-ен-4-ил-3-илиден)-2-(p-толуил)гидразин (**1**, схема 2), синтезировали по известной методике [6].

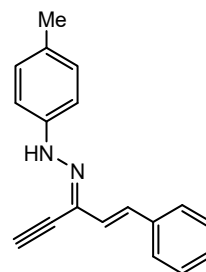


Схема 2. Структурная формула ингибитора

Ингибирующее действие изучали в модельной системе термически инициированного AIBN радикально-цепного окисления при 37°C в атмосфере воздуха ($P_0 = 1$ атм) [7]. Субстратом окисления в зависимости от условий эксперимента выступали стирол или тетрагидрофуран, растворителем являлись хлорбензол или ацетонитрил. Количество поглощенного кислорода измеряли с помощью манометрической дифференциальной установки с датчиком перепада давления в кинетическом режиме, как описано ранее [8]. Скорость инициирования (w_i) предварительно измеряли в серии экспериментов из периода индукции (t_{ind}), используя 2,2,5,7,8-пентаметил-6-хроманол (PMC) в качестве эталонного ингибитора: $w_i = 2[\text{PMC}]_0/t_{\text{ind}}$. Раствор исследуемого соединения в хлорбензоле добавляли в количестве от 3 до 25 мкл микрошприцем. Определение периода индукции, расчет констант скорости реакции с пероксильными радикалами и стехиометрического коэффициента ингибирования проводили аналогично [7–10].

Результаты и обсуждение. При добавлении в реакционную среду раствора (**1**) происходит снижение начальной скорости поглощения кислорода, а также наблюдается индукционный период (рис. 1), что свидетельствует об ингибировании радикально-цепного окисления.

Параметры ингибирования радикально-цепного окисления соединением **1** в системе различного состава при $T = 310\text{K}$, $[St] = 1.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[TGF] = 6.17 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $w_i = 1.3\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$

Растворитель, субстрат	$[InH]_0 \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹	$w_{нач} \cdot 10^7$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	ν	t_{ind} , с	F	f	k_7 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
PhCl, St	0	7.9	62			1.04	$20.3 \cdot 10^4$
	2.8	1.44	11	2144	6.8		
	3.5	1.14	9	2860	8.7		
	4.7	0.7	5	3788	11.3		
MeCN, St	0	10	71			1.0	$8.4 \cdot 10^4$
	2.8	3.2	23	2499	2.8		
	3.5	2.4	17	2945	3.9		
	4.7	2.1	15	3762	4.55		
MeCN, TGF	0	3.63	26			1.5	$5.4 \cdot 10^4$
	2.8	1.33	9	2644	2.35		
	3.5	1.2	8	3801	2.7		
	4.7	0.88	6	5031	3.86		
PhCl, TGF	0	4.5	32			0.9	$6.7 \cdot 10^4$
	2.8	2.11	15	1645	1.7		
	3.5	1.11	8	2891	3.8		
	4.7	0.92	6	3898	4.76		

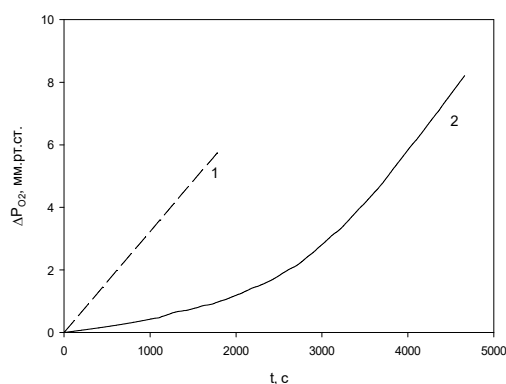


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода при радикально-цепном окислении: 1 – без ингибитора; 2 – в присутствии $[1]_0 = 4.7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Субстрат – стирол $1.71 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, растворитель хлорбензол, $T = 310 \text{ K}$. $[AIBN]_0 = 3.45 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-2}$

В рамках классической модели жидкофазного радикально-цепного окисления (схема 1) из продолжительности индукционного периода рассчитаны стехиометрические коэффициенты f , которые типично находятся в пределах 1, хотя для условий TGF в ацетонитриле наблюдается величина 1.5 (табл.).

Из начальных скоростей окисления были рассчитаны длины цепей (ν) и степени торможения:

$$F = \frac{w_0}{w_{нач}} - \frac{w_{нач}}{w_0}$$

их зависимости от концентрации имеют линейный характер. Из концентрационных зависимостей рассчитаны константы ингибирования k_7 , результаты представлены в таблице. Для расчета использованы константы рекомбинации пероксильных радикалов стирола $2k_6 = 5.5 \cdot 10^7 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [10], тетрагидрофурана $2k_6 = 3.1 \cdot 10^7 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [11]. Различие констант скорости ингибирования в хлорбензоле и ацетонитриле в случае использования системы окисления стирола более выражено, чем для тетрагидрофурана. Возможно, это связано с поведением стирольного радикала, который является растущим полимером, и в растворе ацетонитрила он начинает быстрее образовывать глобулярные структуры, которые снижают наблюдаемую реакционную способность в полярном растворителе быстрее, чем в менее полярном хлорбензоле.

Заключение. Экспериментально показано, что ароматический гидразон 1-((E)-1-фенилпент-1-ен-4-ил-3-илиден)-2-(p-толуил)гидразин проявляет способность ингибировать радикально-цепное окисление как стирола, так и тетрагидрофурана. Для всех исследованных систем наблюдалось снижение скорости поглощения кислорода и появление индукционного периода, что подтверждает механизм цепепрерывающего действия гидразона. Стехиометрический коэф-

коэффициент ингибирования f в изученных системах равен 1.0 ± 0.1 , однако для системы «ТГФ – ацетонитрил» зарегистрировано повышение значения f до ~ 1.5 , что может указывать на дополнительные процессы взаимодействия радикалов с ингибитором. Константы скорости реакции с пероксильными радикалами (fk_7) находятся в диапазоне $5.4 \cdot 10^4 - 2.0 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что позволяет охарактеризовать исследованный гидразон как ингибитор средней силы. Сравнение результатов для разных сред показало, что влияние растворителя и субстрата существенно: в случае стирола различие между неполярным PhCl и полярным MeCN выражено сильнее, чем в случае ТГФ. Вероятно, это связано с особенностями поведения стирольного радикала, способного образовывать агрегированные структуры в полярных растворителях, что снижает его наблюдаемую реакционную способность. Полученные данные расширяют представления о механизмах действия гидразонов как антиоксидантов и подчеркивают необходимость учета как природы растворителя, так и природы субстрата при оценке их ингибирующей активности.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме «Кинетическое, спектрально-люминисцентное и теоретическое исследование ключевых интермедиатов в химических и биохимических процессах окисления» рег. № НИОКТР-125020601626-9.

Литература

1. Denisov E.T., Khudyakov I.V. // Chem. Rev. 1987. Vol. 87. № 6. P. 1313.
2. Ingold K.U., Pratt D.A. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. № 18. P. 9022.
3. Grozav A., Porumb I.-D., Găină L.I., Filip L., Hanganu D. // Molecules. 2017. Vol. 22. № 2. P. 260. DOI: 10.3390/molecules22020260
4. Grabovskii S.A., Odin, I.S., Golovanov, A.A., Antipin, A.V., Safiullin, R.L. Aromatic Cross-Conjugated Hydrazones as Inhibitors of The Radical Chain Oxidation of Styrene // Kinetics and Catalysis. 2024. Vol. 65. № 5. P. 451–457. DOI: 10.1134/S0023158424601852
5. Belogurova V.P., Suslova A.L. Resistance of M. Tuberculosis to Streptomycin and Phthivazid and Incidence of Postoperative Complications in Patients With Pulmonary Tuberculosis // Problemy tuberkuleza. 1964. Vol 42. P. 44–48. 1964. PMID 14321040.
6. Itakhunov R.N., Odin I.S., Gusev D.M., Grabovskiy S.A., Gordon K.V., Vologzhanina A.V., Sokov S.A., Sosnin I.M., Golovanov A.A. // Org. Biomol. Chem. 2022. Vol. 20. № 44. P. 8693. DOI: 10.1039/D2OB01427K
7. Burton G.W., Doba T., Gabe E.J., Hughes L., Lee F.L., Prasad L., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. № 24. P. 7053.
8. Grabovskiy S.A., Antipin A.V., Grabovskaya Y.S., Andriayshina N.M., Akchurina O.V., Kabal'nova N.N. // Lett. Org. Chem. 2017. Vol. 14. № 1. P. 24.
9. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kin. 2002. Vol. 34. № 3. P. 162.
10. Howard J.A., Ingold K.U. // Can. J. Chem. 1965. Vol. 43. P. 2729.
11. Howard J.A., Ingold K.U. // Can. J. Chem. 1969. Vol. 47. P. 3809.

EFFECT OF REACTION MEDIUM ON THE INHIBITION OF RADICAL-CHAIN OXIDATION OF STYRENE AND TETRAHYDROFURAN USING 1-((E)-1-PHENYLPENT-1-EN-4-YL-3-YLIDENE)-2-(p-TOLUYL)HYDRAZINE

© A.V. Antipin, S.A. Grabovskii

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Some hydrazones have previously been shown to inhibit the radical chain oxidation of styrene. This study examines the influence of the solvent and oxidation substrate on the kinetics of inhibition of thermally initiated radical chain oxidation of styrene and tetrahydrofuran in the presence of 1-((E)-1-phenylpent-1-en-4-yl-3-ylidene)-2-(p-toluy)hydrazine (**1**). Chlorobenzene or acetonitrile were used as solvents. Oxidation was carried out in a thermostatted reactor at a temperature of 310 K, under an atmosphere of atmospheric oxygen. 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile was used as the initiator. The kinetics were monitored by oxygen consumption using a differential manometric apparatus. Experiments were conducted with and without the addition of **1** to the system. It was found that the addition of **1** to the reaction system reduces the rate of oxygen uptake. The degrees of inhibition of radical chain oxidation and the chain lengths before and after the addition of the inhibitor were calculated from the rate. An induction period is also observed upon addition, after which the rate of oxygen uptake increases to the value obtained without the inhibitor. From the duration of the induction period, the stoichiometric coefficients (f) were calculated, which were equal to ~ 1.0 , with the exception of the tetrahydrofuran-acetonitrile mixture where $f = 1.5$. From the dependences of the degrees of inhibition on concentration, within the framework of the classical model of inhibited radical chain oxidation, the constants of the reaction of peroxy radicals with the inhibitor were calculated, which are in the range of $5.4 \cdot 10^4 - 2.0 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, which allows us to characterize the studied hydrazone as a medium-strength inhibitor. Thus, the effect of the reaction medium composition on the inhibition by **1** was experimentally shown. Based on the obtained data, an assumption was put forward about the effect of solvent polarity on the reactivity of peroxy radicals with 1-((E)-1-phenylpent-1-en-4-yl-3-ylidene)-2-(p-toluy)hydrazine.

Keywords: radical chained autoxidation, inhibition, hydrazones.