

УДК 544.2:544.42:544.43

В. Ю. Маслова, А. М. Ніколаєвський, Олена І. Хижан, Г. А. Тихонова, Олександр І. Хижан*
 *Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ХІНОЛІЛГІДРАЗОНІВ ПРИ ОКИСНЕННІ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Досліджено вплив хінолілгідрозонів різної будови на процес окиснення етилбензолу в гомогенній та гетерогенній системах з використанням хемілюмінесцентного та йодометричного методів дослідження.

Ключові слова: антиоксидантна активність, хінолілгідрозони, етилбензол.

Вступ. Окиснення вуглеводнів, спиртів, кислот, жирів та інших органічних речовин являє собою ланцюговий процес. Такі процеси призводять до зіпсування цінних харчових продуктів (згіркнення жирів, руйнування вітамінів), втрати механічної міцності і зміни кольору полімерів (каучук, пластмаса, волокно), осмоленню палива, утворення кислот і шламу в турбінних та трансформаторних маслах та ін.

Для уповільнення таких процесів застосовують антиоксиданти. Вони можуть також запобігти руйнівній дії вільних радикалів на клітини живих організмів. Серед ефективних антиоксидантів можна виділити арилгідрозони, які обривають ланцюги по реакції з пероксильними радикалами [1, 2]. Одними з найбільш перспективних антиоксидантів і біоантиоксидантів можуть бути речовини, отримані в результаті комбінації ефективних антиоксидантів з гетероциклічними фрагментами.

Такими сполуками є хінолілгідрозони. В структурі цих сполук з одного боку міститься фрагмент алкалоїду ліпідину, з іншого боку – фрагмент гідрозону з лабільним NH- зв'язком. Хінолінове ядро, яке входить до складу ліпідину, є фрагментом лікарських препаратів (плазмоцид, хінін). Крім того, 6-етокси-2,2,4-триметілгідрохінолін (етоксикін) є одним з ефективних інгібіторів низькотемпературного окиснення вуглеводнів [3]. Тому вивчення властивостей цих сполук залишається актуальною проблемою сьогодення.

Метою даної роботи є вивчення антиоксидантних властивостей хінолілгідрозонів гідроксибензалдегідів при ініційованому та автоокисненні етилбензолу в гомогенній та гетерогенній системах.

Експериментальна частина. Вибір етилбензолу (ЕТБ) в якості субстрату (джерела пероксирадикалів), що окиснюється, обумовлений тим, що процес окиснення цього вуглеводню є однією з найбільш добре вивчених в якісному і кількісному відношенні модельних систем рідиннофазного окиснення.

Методи дослідження кінетики процесу – хемілюмінесцентний та йодометричний. Кількісно антиоксидантну активність (АОА) характеризували періодом індукції (τ), стехіометричним коефіцієнтом інгібування (f), константою швидкості взаємодії з пероксильними радикалами (k_7). Для вивчення АОА хінолілгідрозонів в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України були синтезовані і ідентифіковані п'ять хімічних сполук, що представлені на рис. 1. Нумерація сполук зберігається в подальшому викладі результатів досліджень. Для відносного порівняння їх АОА використовувалася активність типового антиоксиданту – іонолу (4-метил-2,6-дитретбутилфенол).

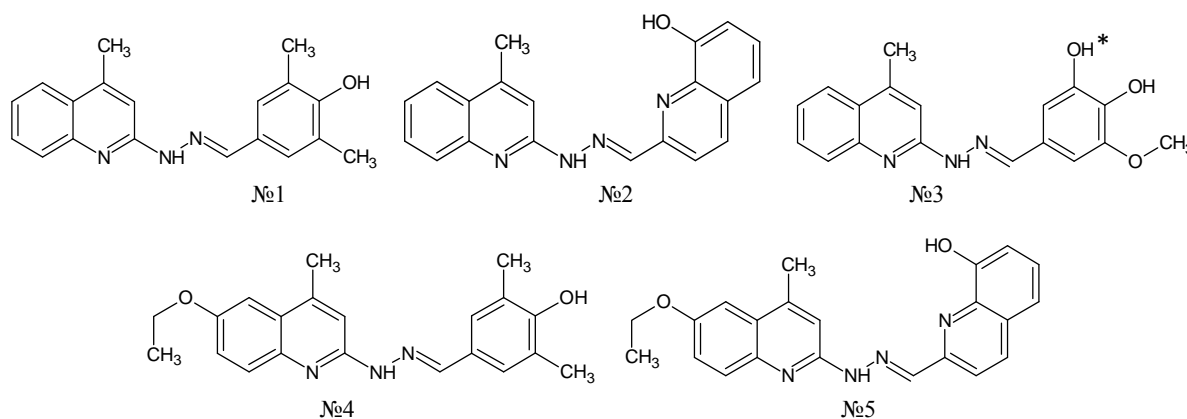
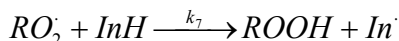


Рис. 1

Результати та обговорення. Встановлено, що введення хінолілгідрозонів призводить до зниження хемілюмінесцентного світіння, тобто хінолілгідрозони взаємодіють з пероксильними радикалами етилбензолу:



З використанням залежностей відносної інтенсивності $(I_0/I)^{1/2}$ хемілюмінесценції в реакції окиснення етилбензолу від концентрації інгібітору $[InH] \cdot 10^5$ моль·л⁻¹: 1 – сполука 1, 2 – сполука 2, 3 – сполука 3. $V_i = 5.4 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. $T = 343$ К, які представлені на рис. 2, за рівнянням

$$\frac{[RO_2]_0}{[RO_2]} = \sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 V_i}} [InH]$$

були розраховані константи швидкості реакції з пероксирадикалами ЕТБ, а з періодів індукції визначені стехіометричні коефіцієнти інгібування. Ці параметри представлені в табл. 1.

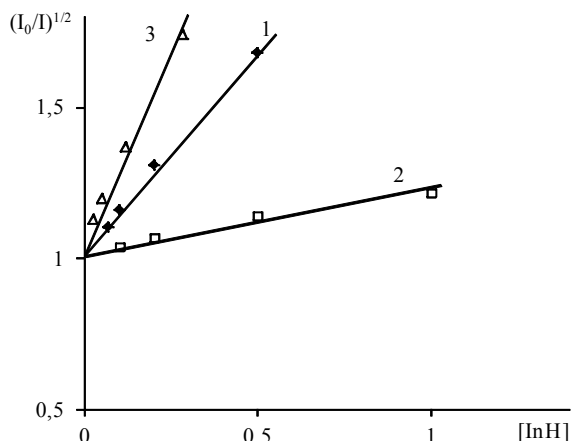


Рис. 2

Таблиця 1

Параметри антиоксидантної дії хінолілгідрозонів та іонулу (6) при ініційованому окисненні етилбензолу ($V_i = 5.4 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, $T = 343$ К) та їх квантово-хімічні характеристики електронної структури

№	k_7 , л/моль·с	f	D_{O-H} , кДж/моль	D_{N-H} , кДж/моль
1	$(7,60 \pm 0,02) \cdot 10^5$	2,5	310,8	283,2
2	$(2,70 \pm 0,07) \cdot 10^4$	–	293,2	269,4
3	$(8,90 \pm 0,07) \cdot 10^5$	3,9	316,2*	262,7
			293,2	
4	$(1,20 \pm 0,08) \cdot 10^3$	–	317,1	290,3
5	слабо інгібує	–	293,6	280,2
6	$(3,10 \pm 0,02) \cdot 10^4$	2,0	304,1	–

Найбільш вірогідними реакційними центрами, по яким йде обрив ланцюгів окиснення є NH- та OH- групи гідразонової частини молекули. Для встановлення того, який з цих реакційних центрів вносить основний вклад в антирадикальну активність гідрозонів були проведені квантово-хімічні розрахунки міцності NH- та OH- зв'язків.

У наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока з використанням напівемпіричного методу AM1 здійснювалася повна оптимізація по всіх геометричних параметрах молекули. Розрахунок електронної структури радикалів гідрозонів проводився в рамках цього ж методу в наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока. Величини міцності NH-зв'язків (D_{N-H}) та OH-зв'язків (D_{O-H}) для ряду хінолілгідрозонів різної будови представлені в табл. 1.

Порівняння D_{N-H} та D_{O-H} в хінолілгідрозонах гідроксибензальдегідів свідчить про те, що N-H зв'язок є менш міцним, а значить більш реакційно-здатним стосовно пероксирадикалів. Якщо порівнювати АОА сполук 1 і 4 то можна бачити, що введення метоксигрупи в хінолінове ядро декілька підвищує міцності як OH, так і N-H-зв'язку. Це призводить до зниження параметрів АОА. Така ж сама залежність спостерігається для сполук 2 і 5. Найбільш ефективний антиоксидант в досліджуваному ряду сполука 3, антиоксидантна активність його вище стандартного інгібітору - іонулу. Високе значення стехіометричного коефіцієнту цього хінолілгідрозону пояснюється наявністю декількох реакційних центрів в молекулі.

Ефективні антиоксиданти не завжди зберігають свою активність при окисненні органічних речовин в гетерогенних системах. Тому була досліджена антиоксидантна активність хінолілгідрозонів при окисненні молекулярним киснем емульсії прямого типу етилбензол-вода (1:3), ініційованого азодіізобутіронітрилом. Встановлено, що хінолілгідрозони виявляють антиоксидантну активність при окисненні в цій системі. Вони знижують швидкість процесу, що можна побачити з представленого рис. 3. На ньому зображені кінетичні криві накопичення $[ROOH] \cdot 10^2$, моль·л⁻¹ при ініційованому окисненні ЕТБ в емульсії в присутності хінолілгідрозонів різної будови: 0 – без інгібітору, 2 – сполука №2, 4 – сполука №4, 5 – сполука №5. $[InH] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. $T = 343$ К.

При окисненні етилбензолу в емульсії не спостерігається чітких періодів індукції. Тому в якості критерію оцінки антиоксидантної активності гідрозонів використовується співвідношення часу досягнення концентрації гідропероксиду $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ - τ до часу досягнення такої концентрації без інгібітору – τ_0 .

Антиоксидантна дія хінолілгідразонів обумовлена обривом ланцюгів окиснення по реакції з пероксирадикалами субстрату, що окиснюється. Про це свідчить прямолінійна залежність τ/τ_0 від концентрації інгібітору. Параметри антиоксидантної активності хінолілгідразонів (τ/τ_0) при ініційованому окисненні емульсії при $T=343\text{K}$; $[\text{InH}]=1\cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ і розраховані значення коефіцієнта ліпофільності ($\log P$) досліджуваних сполук представлені в табл. 2. З таблиці видно, що в цілому, хінолілгідразони виявляють високу антиоксидантну активність. Але не спостерігається кореляції між антиоксидантною активністю хінолілгідразонів при окисненні в гомогенній та гетерогенній системах. Це може бути пов'язано з розподілом учасників окиснювального процесу між водною та органічною фазами. Тому були розраховані значення коефіцієнтів ліпофільності ($\log P$) для досліджуваних сполук. З цих значень випливає, що розподіл може бути фактором, який впливає на АОА, але внесок його не є визначальним.

Висновки. Встановлено, що хінолілгідразони є інгібіторами радикально-ланцюгових процесів окиснення етилбензолу. Антиоксидантну дію цього ряду речовин обумовлено обривом ланцюгів окиснення по реакції з пероксирадикалами субстрату, що окиснюється. Досліджувані сполуки можуть бути перспективними інгібіторами окиснення органічних речовин, антиоксидантна активність яких вище стандартного інгібітору – іонолу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антиоксидантная активность арилгидразонов в процессе окисления подсолнечного масла / Е. И. Хижан, А. И. Хижан, Г. А. Тихонова, В. Ю. Маслова // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 3. – С. 490–494.
2. Особенности антиоксидантного действия фенилгидразона бензальдегида / А. Н. Николаевский, В. В. Виноградов, Е. И. Хижан, О. П. Книга // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 94–101.
3. Некипелова Т. Д. Механизм разветвления цепей в реакции окисления этоксихина / Т. Д. Некипелова, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль // Докл. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – Т. 250. – С. 734–740.

Поступила в редакцию 03.04.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние хинолилгидразонов разного строения на процесс окисления этилбензола в гомогенной и гетерогенной системах с использованием хемиллюминесцентного и йодометрического методов исследования.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, хинолилгидразоны, этилбензол.

SUMMARY

We have studied the effect of different structures of quinolilhydrazones by oxidation of ethylbenzene in homogeneous and heterogeneous systems using iodometric and chemiluminescent methods.

Keywords: antioxidant activity, quinolilhydrazone, ethylbenzene.

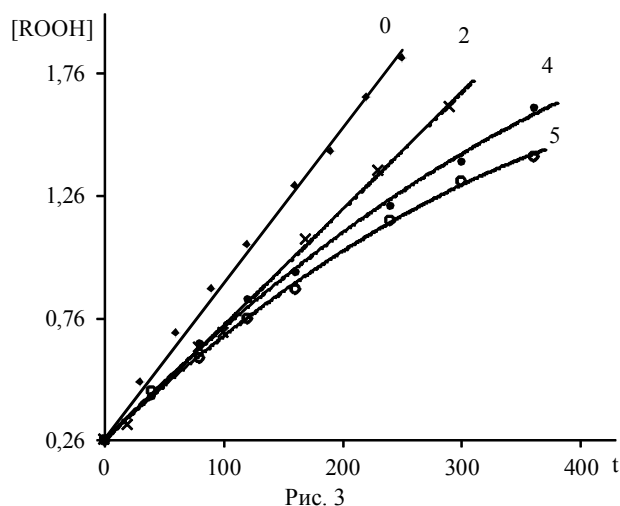


Рис. 3

Таблиця 2

№	τ/τ_0	$\log P$
1	1,7	$4,6 \pm 0,5$
2	1,3	$3,4 \pm 0,5$
3	1,4	$4,1 \pm 1,1$
4	1,6	$4,7 \pm 0,8$
5	1,7	$4,0 \pm 0,8$
6	1,4	$5,3 \pm 0,3$