

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА В РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА ДОБАВКАМИ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА И α -НАФТИЛАМИНА

© Г. Г. Гарифуллина*, Р. Н. Насретдинова

Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: Garifa@inbox.ru

Исследованы ингибирующие свойства трех стабильных нитроксильных радикалов и α -нафтиламина. Способность к снижению скорости процесса окисления этилбензола определена величиной эффективной константы скорости ингибирования и емкостью ингибитора. Для трех бинарных композиций проявляется усиление свойств ингибирования при их совместном присутствии.

Ключевые слова: скорость окисления, акцепторы свободных радикалов, усиление эффекта торможения.

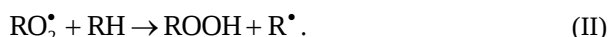
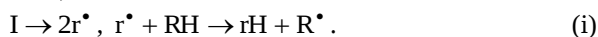
Введение

Реакции жидкофазного окисления органических соединений, процессы окислительной деструкции полимерных изделий протекают по свободно-радикальному механизму [1]. По данному механизму происходит порча пищевых и лекарственных продуктов. Для снижения скорости названных нежелательных процессов широкое применение нашли ингибиторы. Классическими ингибиторами являются замещенные ароматические амины и фенолы, однако для них характерен кумулятивный эффект [2]. Поиск новых ингибирующих соединений и их композиций является актуальной задачей. Известно, что стабильные нитроксильные радикалы нашли применение как соединения, обладающие противоопухолевой активностью [2]. Таким образом, поиск новых ингибирующих соединений и их композиций является актуальной задачей.

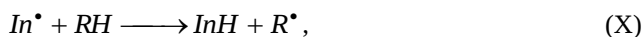
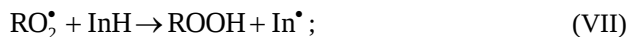
Кислород является мощным окислителем и одним из исходных продуктов системы. Исследование ингибирующей активности трех нитроксильных радикалов и α -нафтиламина проводили по кинетике расходования кислорода.

Методика эксперимента

Способность нитроксильных радикалов к снижению скорости жидкофазного окисления этилбензола изучали при постоянной температуре опытов 348 К в присутствии известного инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН). В условиях эксперимента окисление этилбензола протекает с участием алкильных и пероксильных радикалов этилбензола (реакции I–VI).



Добавки в систему нитроксильного радикала и альфа-нафтиламина вызывают протекание реакций (VII–X) [3–5]:



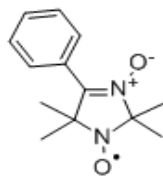
где I – инициатор, RH – субстрат окисления, InH – ингибитор, Pr – молекулярный продукт, $R^{\bullet}$ и $RO_2^{\bullet}$ – алкильные и пероксильные радикалы этилбензола соответственно.

Добавки ингибиторов в окисляющуюся систему приводят к замене активных алкильных и пероксильных радикалов этилбензола, ведущих цепи окисления, на малоактивные радикалы из молекулы ингибитора или на молекулярные продукты процесса. Эффективность ингибирующих соединений определяется величиной константы скорости реакции (VII) и стехиометрическим коэффициентом ингибирования f. Измерительным инструментом является дифференциальная манометрическая установка, которая широко применяется для исследования жидкофазных окислительных процессов [6–7].

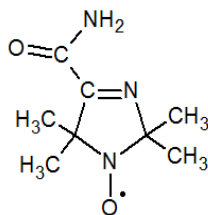
Инициатор процесса окисления АИБН очищали перекристаллизацией.

Результаты и обсуждение

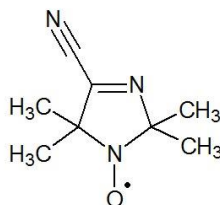
В экспериментах по окислению этилбензола использовали и три следующих стабильных нитроксильных радикала: 2,2,5,5-тетраметил-3-оксо-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил (АО1), 4-карбомоил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксил (АО2), 2,2,5,5-тетраметил-4-циано-3-имидазолин-1-оксил (АО3), – а также α -нафтиламин (АО4).



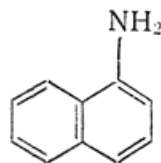
Нитроксильный радикал 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил.



Нитроксильный радикал 4-карбомоил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксил.



Нитроксильный радикал 2,2,5,5-тетраметил-4-циано-1-оксил.



α -Нафтиламин.

Для исследования эффективности ингибиторов важно установление кинетического режима окисления модельного субстрата [1]. Для доказательства наличия кинетического режима окисления выполнены опыты по окислению этилбензола только в присутствии инициатора окисления АИБН. Эксперимент показал, что для системы «этилбензол + АИБН» действительно кинетическая кривая поглощения кислорода линейна, что подтверждает частный нулевой порядок реакции по кислороду. Именно нулевой порядок реакции по кислороду является доказательством кинетического режима окисления модельного субстрата – этилбензола. Для кинетического режима окисления модельного субстрата скорость определяющей стадией является реакция пероксильного радикала с исходной молекулой этилбензола [3].

Добавки к стандартному опыту исследуемых веществ АО1–АО4 вовлекают элементарные реакции с участием акцепторов свободных радикалов. В конкуренции по алкильному и пероксильному радикалам этилбензола побеждают именно молекулы нитроксильного радикала и альфа-нафтиламина.

Экспериментально участие молекул ингибиторов АО1–АО4 в реакциях обрыва цепей доказывают кинетические кривые поглощения кислорода, а именно: снижаются начальные скорости процесса окисления этилбензола (рис. 1). Начальные скорости поглощения кислорода вычисляли по программе «Метод наименьших квадратов». Эксперимент показал, что скорость поглощения кислорода симбатно зависит от добавок исследуемых ингибирующих веществ в окисляющую систему: с повышением концентрации добавок исследуемых веществ снижается скорость окисления этилбензола.

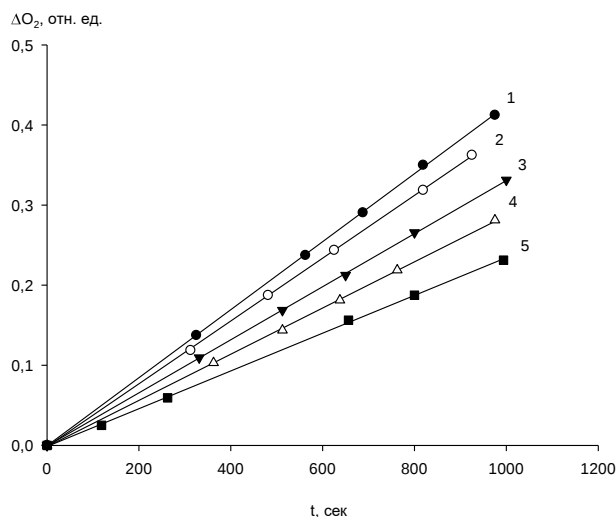


Рис. 1. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода для реакции окисления этилбензола без добавок (1) и с добавками АО1 (2–5):
 2 – $0.125 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $0.375 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $0.625 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 5 – $0.875 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_i = 2.9 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К.

По кинетическим кривым поглощения кислорода вычисляли начальные скорости процесса окисления этилбензола. Для всех исследованных веществ АО1–АО4 получены аналогичные экспериментальные результаты.

Известно, что радикально-цепной режим окисления этилбензола сохраняется и в присутствии ингибирующих добавок. Для цепного жидкофазного процесса окисления органических соединений выполняется уравнение (1):

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = f k_{in} [AO] / \sqrt{2k_6 V_i}, \quad (1)$$

где $[AO]$ – концентрация добавок исследуемых веществ, моль/л; V_0^0 и V_0 – начальные скорости поглощения кислорода в окисляющейся системе в отсутствие и при добавке акцептора свободных радикалов соответственно, моль/л·с; V_i – скорость образования свободных радикалов из АИБН, моль/л·с; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; k_{in} и $2k_6$ – константы скорости гибели цепей окисления на антиоксиданте и квадратичного обрыва цепей на пероксильных радикалах этилбензола соответственно; величина $2k_6$ для этилбензола равна $4 \cdot 10^7$ л/моль·с [7].

Таблица 1

Начальные скорости окисления этилбензола
в присутствии разных концентраций АО2; $T = 348$ К

$[AO1] \cdot 10^4$, моль/л	$V_{O_2} \cdot 10^6$, моль/л·с	F , отн. ед.
0.00	4.38	0
0.63	4.14	0.11
1.25	4.17	0.10
3.75	3.96	0.20
6.25	3.84	0.26
8.75	3.92	0.22

Зависимости скорости поглощения кислорода от концентрации добавленных соединений АО1–АО4 действительно описываются в координатах уравнения (1) с достаточно высоким коэффициентом корреляции. Используя значение константы скорости рекомбинации для пероксильных радикалов этилбензола по литературным данным, определены количественные характеристики ингибирования для АО1–АО4 в виде произведения константы скорости реакции VII на величину стехиометрического коэффициента ингибирования. Данное произведение величин определяет способность ингибитора к торможению процессов окисления и называется эффективной константой скорости ингибирования. Значения эффективных констант скоростей ингибирования для исследованных веществ представлены в табл. 2.

Анализ результатов эксперимента согласно табл. 2 позволяет отнести исследованные стабильные нитроксильные радикалы АО1–АО3 к акцепторам свободных радикалов на уровне ароматических аминов и замещенных фенолов [1]. Эффективность нитроксильного радикала АО1 практически равна таковой величине для α -нафтиламина.

Таблица 2

Значения эффективных констант скоростей ингибирования $f \cdot k_{In}$ для исследованных веществ АО1–АО4

Вещество	$f \cdot k_{In} \cdot 10^{-4}$, л/моль·с
АО1	1.10 ± 0.11
АО2	0.44 ± 0.07
АО3	0.51 ± 0.08
АО4	1.02 ± 0.10

Следует отметить, что по мере участия в реакции VII молекула ингибитора расходуется, снижается эффективность его применения. Возникает реальная потребность увеличения срока действия ингибиторов на окислительные процессы. Одним из таких свойств ингибиторов является синергизм, когда эффект суммарного действия двух ингибиторов гораздо больше, чем просто эффект аддитивного сложения их действия [8–10]. Для выявления эффекта синергизма в системах «нитроксильный радикал + альфа-нафтиламин» исследовали три бинарные системы, в которых мольную долю компонентов меняли от 0 до 100%, при этом суммарное значение концентраций обоих ингибиторов оставалась постоянным. Для бинарной системы АО1 + АО4 при равенстве мольной доли АО1 в 50% скорость поглощения этилбензола снижается в 2 раза по сравнению с эффектом суммарного их действия. Для двух других бинарных систем АО2 + АО4 и АО3 + АО4 эффект суммарного их действия равен 1.4 и 1.3 раза соответственно. Таким образом, в исследованных бинарных системах проявляется синергизм – взаимное усиление тормозящего действия двух ингибиторов на процесс окисления.

Известны эффекты синергизма для ингибиторов различных классов. Механизм синергизма подробно описан в литературе [8–10]. Стабильные нитроксильные радикалы являются ловушками алкильных радикалов этилбензола, что, в свою очередь, приводит к снижению концентрации пероксильных радикалов, которые образуются по реакции I; альфа-нафтиламин – акцептор пероксильных радикалов, по этой причине он снижает концентрацию алкильных радикалов, которые образуются по реакции II. Таким образом, механизм синергизма заключается во взаимопомощи двух ингибиторов в акцептировании свободных радикалов в окисляющейся системе. Наличие синергизма в ингибирующей композиции позволяет резко снизить их добавки в окисляющуюся систему, что представляет большое практическое значение.

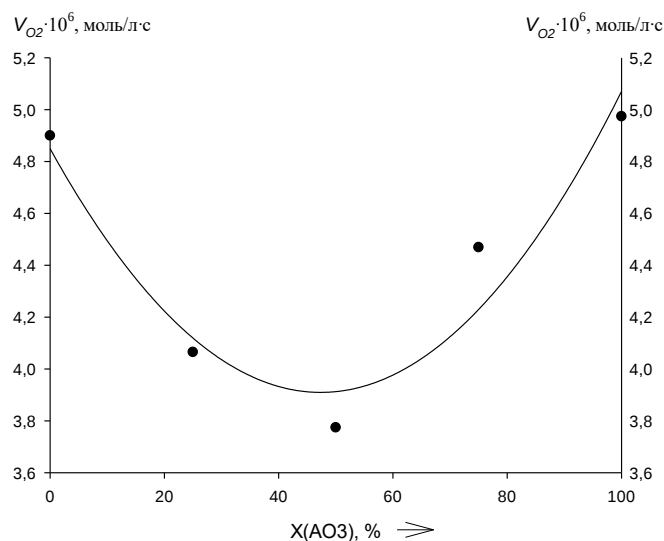


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от мольной доли содержания АО3 в ингибирующей композиции;
 $V_i = 2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/с, $T = 348$ К.

Заключение

1. Стабильные нитроксильные радикалы и α -нафтиламин проявляют свойства акцепторов свободных радикалов в реакции окисления этилбензола. Для исследованных веществ определены эффективные константы скорости ингибирования $f \cdot k_{In}$, (величина $f \cdot k_{In}$ находится в интервале $(0.44–1.1) \cdot 10^4$ л/моль·с, емкость ингибитора для нитроксильных радикалов равна единице, для α -нафтиламина равна двум).

2. Для трех бинарных ингибирующих композиций с изученными нитроксильными радикалами и α -нафтиламином установлен эффект синергизма: скорость процесса окисления снижается от 1.3 до 2-х раз при их совместном введении в окисляющийся этилбензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997. 266 с.
2. Плисс Е., Сень В., Тихонов И. Нитроксильные радикалы в химических и биохимических процессах. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.
3. Гарифуллина Г. Г., Насретдинова Р. Н., Гатиятуллина А. И., Мустафин А. Г., Петрова А. В. Влияние заместителей на антиокислительную активность терпеноидов в модельной реакции окисления этилбензола // Вестник Башкирского государственного университета. 2022. Т. 37. №4. С. 1007–1015.
4. Гарифуллина Г. Г., Сахаутдинов Г. Ф., Маликова Р. Н., Саттарова А. Ф., Шалашова А. В., Насретдинова Р. Н. Антиокислительная активность некоторых терпеноидов в модельной реакции окисления этилбензола // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. №4. С. 835–841.
5. Garifullina G. G., Nasretdinova R. N., Gerchikov A. Ya., Shaymordanova G. M., Petrova A. V., Mustafin A. G. Antioxidant efficiency of triterpenoids in radical chain oxidation of organic compounds // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2024. No. 1. P. 39–51. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02516-7>
6. Хайруллина В. Р., Мартынова Ю. З., Хамитова Г. М., Насретдинова Р. Н. Поиск ингибиторов 5-липогсигеназы среди некоторых производных 3,4-дигидропиримидин-2-она // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. 2024. Т. 23. №6. С. 145–146.
7. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984. С. 376.
8. Карпухина Г. В., Эмануэль Н. М. Классификация синтетических смесей антиоксидантов и механизмов синергизма // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. №5. С. 1163–1167.
9. Эмануэль Н. М. Механизм действия антиоксидантов. Современные представления // Нефтехимия. 1982. Т. 22. №4. С. 435–447.
10. Denisov E. T., Afanasev I. B. Oxidation and antioxidant in organic chemistry and biology. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005. 982 p.

Поступила в редакцию 11.09.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.2

**THE EFFECT OF SYNERGISM IN THE REACTION OF INITIATED OXIDATION
OF ETHYLBENZENE BY ADDITIVES OF NITROXYL RADICAL
AND α -NAPHTHYLAMINE**

© **G. G. Garifullina***, **R N. Nasretdinova**

*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: garifa@inbox.ru*

The inhibitory properties of three stable nitroxyl radicals and α -naphthylamine were studied. The ability to reduce the rate of oxidation of ethylbenzene is determined by the value of the effective inhibition rate constant and the capacity of the inhibitor. All of the binary compositions of the nitroxyl radicals with α -naphthylamine exhibited enhanced inhibitory properties.

Keywords: inhibitors of liquid phase oxidation, reaction rate constant, synergism.

Received 11.09.2024.

Об авторах/About the authors

ГАРИФУЛЛИНА Гарифа Губайдулловна

Институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях,
Уфимский университет науки и технологий, Россия.
Доцент кафедры физической химии и химической экологии,
доцент, канд. хим. наук.
Email: Garifa@inbox.ru

НАСРЕТДИНОВА Римма Наилевна

Институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях,
Уфимский университет науки и технологий, Россия.
Доцент кафедры физической химии и химической экологии,
доцент, канд. хим. наук.
Email: nasretdinovarn@mail.ru

GARIFULLINA Garifa Gubaidullovna

Institute of Chemistry and Protection in Emergency Situations,
Ufa University of Science and Technology, Russia.
Associate Professor of the Department of Physical Chemistry
and Chemical Ecology, Docent, Ph.D. in Chemistry.
Email: garifa@inbox.ru

NASRETDINOVA Rimma Naillevna

Institute of Chemistry and Protection in Emergency Situations,
Ufa University of Science and Technology, Russia.
Associate Professor of the Department of Physical Chemistry
and Chemical Ecology, Docent, Ph.D. in Chemistry.
Email: nasretdinovarn@mail.ru