

ГЕТАРИЛГІДРАЗОНИ ЯК АНТИОКСИДАНТИ ПРИ ОКИСНЕННІ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

Володимир Виноградов, Алім Ніколаєвський, Олена Хижан.

Донецький національний університет

antioxidant104@yandex.ua

В роботі досліджено закономірності інгібування похідними гідразонів ароматичних альдегідів рідкофазного окиснення етилбензолу, кінетику реакції фенілгідразону бензальдегіда з гідропероксидом куміла, її вплив на ефективність гідразона як антиоксиданта.

Для уповільнення процесів окиснення, що йдуть за радикально-ланцюговим механізмом, застосовують антиоксиданти. Одними з них можуть бути сполуки гідразонового ряду. Реакційним центром яких є NH-група, яка близька за властивостями до ароматичних амінів, але з більш лабільним зв'язком. Додаткове введення фенольної групи в молекулу гідразонів може привести до створення нових сполук, що володіють комплексом інгібуючих властивостей. Вивчення антиоксидантної активності (АОА) похідних гідразонів при окисненні різноманітних модельних систем, її зв'язку з будовою речовин дає можливість розширити уявлення про механізми дії інгібіторів у радикально-ланцюгових процесах та цілеспрямовано синтезувати нові антиоксиданти.

Кількісно АОА та антирадикальну активність (АРА) сполук характеризували, відповідно, стехіометричним коефіцієнтом інгібування (f), константою швидкості реакції з пероксирадикалами (k_7). Аналіз даних, отриманих при ініційованому окисненні етилбензолу ЕТБ, показує, що заміна в гідразонній частині молекули феніла на π -дефіцитний гетарил приводить до зниження на порядок величини, при цьому f зростає. В свою чергу альдегідний гідроксил суттєво не впливає на процес ініційованого окиснення ЕТБ. Введення карбонільної групи в α -положення до реакційного центру знижує як k_7 , так і стехіометричний коефіцієнт інгібування. Це пов'язано з порушенням ланцюга супряження, який стабілізує гідразонільний радикал. Внаслідок цього радикали інгібіторів можуть активно приймати участь у реакціях продовження ланцюгів окиснення та побічних процесах, що і обумовлює низькі значення параметрів антиоксидантної активності. За наявності двох реакційних центрів в молекулах гідразонів (N-H и O-H), ймовірно, реалізується два паралельні процеси взаємодії з пероксирадикалами, переважає той, реакційний центр якого має меншу міцність зв'язку.

Встановлено, що інгібуючу дію при автоокисненні ЕТБ визначає активність радикалів інгібіторів в реакції з гідропероксидами, які йдуть, переважно, за радикальним механізмом. Виявлено, що фенілгідразон бензальдегіда (ФГ) активно впливає на розклад гідропероксиду кумілу (ГПК) з утворенням радикальних продуктів реакції. При одночасному введенні в ЕТБ, що окиснюється, ФГ і пірокатехіну в однаковій концентрації спостерігається синергізм антиоксидантної дії. Використання бінарних сумішей інгібіторів, що діють за різними механізмами, дає можливість суттєво впливати на процес високотемпературного автоокиснення ЕТБ.