

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 542.943:547.313:546.214

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОХИНОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ
1,4-ЗАМЕЩЕННЫХ БУТАДИЕНА

© 2021 г. А. Д. Чепелева^а, А. М. Гробов^а, А. В. Сирик^а, Е. М. Плисс^{а,*}

^а Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150000, Ярославль, Россия

*e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 29.07.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

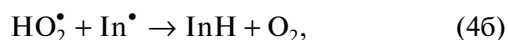
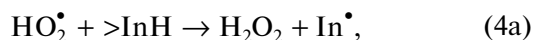
Методом высокочувствительной микроволнометрии при 323 К с использованием кинетического моделирования измерены константы скорости (k_4) и кинетические коэффициенты ингибирования ($f_{\text{кин}}$) окисляющихся 1,4-замещенных бутадиена реакции гидропероксильных радикалов (HO_2^\bullet) с введенными антиоксидантами (InH): 1,4-гидрохиноном и 1,4-бензохиноном. Подтвержден циклический механизм взаимодействия HO_2^\bullet с InH, приводящий к многократному обрыву цепей, о чем свидетельствует обнаруженный эффект длительного торможения процесса окисления субстратов гидрохиноном и бензохиноном и полученные значения $f_{\text{кин}} > 10^2$. Показано, что снижение величины k_4 при замене в 1,4-замещенных бутадиена заместителя при двойной связи с “ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ” на “ $-\text{COOH}_3$ ” обусловлено влиянием специфической сольватации.

Ключевые слова: циклический механизм ингибированного окисления, 1,4-замещенные бутадиена, гидропероксильный радикал

DOI: 10.31857/S0044453721050071

Механизм жидкофазного окисления 1,4-замещенных бутадиена ($\text{X}_1\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHX}_2$) приведен на Схеме 1 [1, 2].

Поскольку цепи окисления ведет гидропероксильный радикал (HO_2^\bullet), для ингибированного окисления этих субстратов характерны циклические механизмы обрыва цепей [1–5]:



InH: фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), ароматический амин (AmH), гидроксилламин ($>\text{NOH}$), соединение переходного металла в низшей валентной форме (Me^n); In^\bullet : феноксильный ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$), аминильный (Am $^\bullet$), нитроксильный ($>\text{NO}^\bullet$) радикалы, соединение переходного металла в высшей валентной форме (Me^{n+1}).

Для изученных InH количественные данные отсутствуют только для гидрохинонов. Получение и анализ этой информации и стало целью настоящей работы.

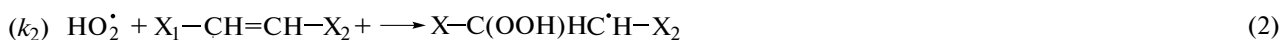


Схема 1. В качестве заместителей при двойной связи этих соединений служат $\text{X}_1, \text{X}_2 = -\text{H}, -\text{R}, -\text{COOR}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CHX}_2$, где k_1, k_2 и k_3 – константы скорости реакций (1), (2) и (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника HO_2^\bullet использовали *транс*-фенилбутadiен (ФБ), *транс,транс*-дифенилбутadiен (ДФБ) и метиловый эфир *транс*-фенилпентадиеновой кислоты (МФПК), растворителями служил хлорбензол (ХБ). Все реактивы приобретены в Aldrich, USA.

Кинетическую чистоту субстратов окисления и растворителя контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Flexag и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (фирма PerkinElmer, USA). Концентрация основного компонента $\geq 99.6\%$. Во всех экспериментах концентрация субстратов составляла 50% об. в хлорбензоле.

Ингибиторы: 1,4-гидрохинон, 1,4-бензохинон и С-1 приобретены в Aldrich, USA.

Инициатор АИБН (ОАО “Реактив”, Россия) трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольмометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта (аналогично [6]). Кинетику окисления исследовали при температуре 323 К и постоянной величине $W_i = 1.4 \times 10^{-7}$ моль/(л с).

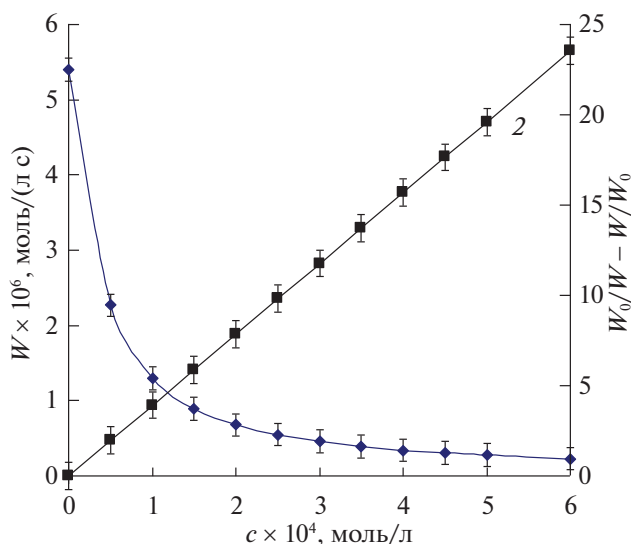


Рис. 1. Зависимости W (1) и $W_0/W - W/W_0$ (2) от концентрации гидрохинона (c); ДФБ, 323 К, $W_i = 1.4 \times 10^{-7}$ моль/(л с).

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле: $W_i = 2[\text{InH}]_0/\tau_{\text{ind}}$ [4], где τ_{ind} – длительность индукционного периода, InH – фенольный ингибитор С-1.

Обработку кинетических данных проводили по оптимизационной программе Кинетика 2012 [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начальная скорость ингибированного окисления (W) постоянна во времени, не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне 20–100 кПа и при увеличении $[\text{InH}]_0$ уменьшается (типичный пример приведен на рис. 1, кривая 1). Приведенные факты свидетельствуют, что ингибированное окисление 1,4-замещенных бутadiена протекает по реакциям (i) – (4б) в соответствии с уравнением [6]:

$$W_0/W - W/W_0 = f_{\text{кин}} k_4 [\text{InH}]_0 / (W_i \times 2k_3)^{0.5}, \quad (5)$$

где $f_{\text{кин}} k_4 = (fk_{4a}[\text{InH}] + fk_{4b}[\text{In}^\bullet]) / 2[\text{InH}]_0$, W_0 и W – скорости неингибированного и ингибированного окисления, W_i – скорость иницирования, f и $f_{\text{кин}}$ – стехиометрический и кинетический коэффициент ингибирования¹ соответственно. Типичный пример обработки кинетических зависимостей $W - [\text{InH}]$ в координатах этого уравнения приведен на рис. 1 (анаморфоза 2). При этом значение f принималось равным двум, поскольку отражало один цикл превращения по реакциям (4а) и (4б).

В соответствии с уравнением (5), рассчитан параметр $k_4/(2k_3)^{0.5}$. Для получения значения k_4 использована известная для исследуемых субстратов величина $2k_3 = (1.0 \pm 0.2) \times 10^8$ л/(моль с) [2, 3]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Представленные значения $f_{\text{кин}}$ являются нижней границей указанной величины, поскольку отражают лишь длительность проведения опыта. Скорость ингибированного окисления в режиме линейного обрыва цепей длительно сохраняет постоянное значение, практически на порядок ниже W_0 (см. рис. 1 при $[\text{InH}] \geq 10^4$ моль/л). Этот результат свидетельствует о том, что гидрохинон и бензохинон многократно обрывают цепи окисления 1,4-замещенных бутadiена, как и для других антиоксидантов [1–3].

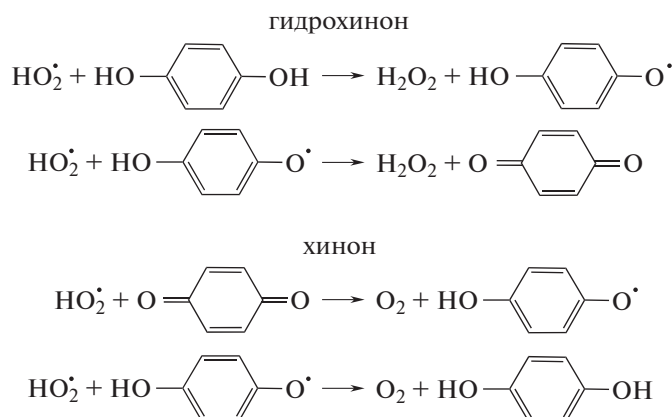
¹ Под кинетическим коэффициентом ингибирования понимается величина отношения реального периода индукции (τ) к теоретическому времени превращения ингибитора ($\tau_{\text{инд}}$), т.е. $f_{\text{кин}} = \tau/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}} = f[\text{InH}]/w_i$ (f – стехиометрический коэффициент ингибирования) [5, 6].

Таблица 1. Значения $f_{\text{кин}}$ и k_4 (л/(моль с)) в 1,4-замещенных бутадиена при 323 К

Ингибитор	ДФБ		ФБ		МЭФПК	
	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$
Гидрохинон	$>10^2$	2.1 ± 0.2	$>10^2$	1.3 ± 0.2	$>10^2$	0.7 ± 0.1
Бензохинон	$>10^2$	2.9 ± 0.3	$>10^2$	2.1 ± 0.2	$>10^2$	1.2 ± 0.2

Отметим, что в одном и том же субстрате значения k_4 для гидрохинона и бензохинона

близки (см. табл. 1). Это неудивительно, поскольку отражают единый цикл превращений [4]:



Отметим, что при переходе от ДФБ к МФПК, т.е. при замене фрагмента “–C₆H₅” на “–COOCH₃”, значения k_4 падают в ~3 раза (табл. 1). Этому эффекту можно дать следующее объяснение. Экспериментально измеряемая константа скорости реакций HO_2^\bullet отражает суперпозицию эффектов специфической и неспецифической сольватации и является по существу эффективной величиной [2, 8, 9]. Влияние неспецифической сольватации сведено к минимуму самой постановкой эксперимента: во всех опытах концентрация субстратов составляла 50 об. % в ХБ, т.е. значения диэлектрической проницаемости среды были практически одинаковыми. При этом весьма вероятным оставалось образование водородных связей между сложноэфирным фрагментом МФПК и используемыми антиоксидантами. Не следует исключать и сольватации гидропероксильного радикала в этой среде. Таким образом, можно полагать, что снижение величины k_4 и обусловлено влиянием специфической сольватации.

Интересно сравнить полученные данные с известными для 1,2-замещенных этилена. При ингибированом гидрохиноном окислении дифенилэтилена величина $k_4 = 1.4 \times 10^5$ (323 К, [4]), что

близко к полученному в настоящей работе значению 2.1×10^5 л/(моль с) для ДФБ (табл. 1).

Таким образом, получен еще один аргумент в пользу предложенного в [1, 2] механизма окисления 1,2-замещенных этилена и 1,4-замещенных бутадиена, когда радикалом-носителем цепей является HO_2^\bullet .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00148).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pliss E.M., Machtin V.A., Grobov A.M. et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2017. V. 49. № 3. P. 173. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.21065/abstract>.
2. Pliss E.M., Machtin V.A., Soloviev M.E. et al. // Ibid. 2018. V. 50. № 3. P. 397. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/kin.21169>.
3. Гробов А.М., Мачтин В.А., Плюсс Р.Е. и др. // Вестн. Технологич. ун-та. 2016. Т. 19. №. 21. С. 10.
4. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC Press, 2005. 992 p. <https://onlinelibrary.wiley.com/> <https://doi.org/10.1201/9781420030853>
5. Pliss E.M., Tikhonov I.V., Rusakov A.I. In: Nitroxides – Theory, Experiment and Applications / Ed. By A.I. Kokorin. Intech: Rijeka, 2012. Ch. 9. P. 263.

- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.201348273>
6. *Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. P. 162 . <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.10041>
 7. *Соколов А.В., Лошадкин Д.В., Попов С.В. и др.* Кинетика 2012 – Программа для расчета кинетических параметров химических и биологических процессов. Официальный бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности “программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем”, № 3, опублик. 20.03.2013. https://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html
 8. *Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K.* Oxidation of Organic Compounds: Medium Effects in Radical Reactions. Burlington: Elsevier Science, 2013. 619 p.
 9. *Pliss E.M., Machtin V.A., Pliss R. et al.* // React. Kin. Mech. Cat. 2018. V. 123. P. 559. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11144-017-1336-2>