

УДК 541.14:547.551.2

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

© Г. Г. Гарифуллина<sup>1\*</sup>, Л. Р. Латыпова<sup>2</sup>, Ш. М. Салихов<sup>2</sup>,  
Р. Н. Насретдинова<sup>1</sup>, А. Г. Мустафин<sup>1,2</sup>, И. Б. Абдрахманов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

+7 (960) 807 36 74.

\*Email: Garifa@inbox.ru

<sup>2</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 231 27 50.

На примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана изучены антирадикальные свойства 12 новых аминов. Антирадикальная активность исследованных веществ количественно охарактеризована эффективной константой скорости ингибирования  $fk_{in}$  и стехиометрическим коэффициентом ингибирования.

**Ключевые слова:** ингибиторы жидкофазного окисления, константа скорости реакции, синергизм.

### Введение

Известно, что ароматические амины нашли широкое применение в качестве ингибиторов нежелательных радикально-цепных процессов [1–3]. Ингибиторы окисления (антиоксиданты) играют важную роль в современной технологии получения полимеров, смазочных материалов, углеводородного топлива, растворителей, полупродуктов органического синтеза и пищевых продуктов. Они также выполняют функцию защиты живых организмов от вредного действия кислорода, света, радиоактивного излучения.

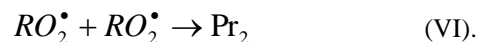
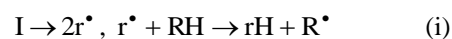
На базе отдельных антиоксидантов и биологически-активных добавок формируются новые фармацевтические препараты и БАД-ы, назначенные для терапии и профилактики ряда заболеваний, регуляции обмена веществ. По этой причине поиск новых соединений с аналогичными свойствами представляет собой практическое значение исследования.

Нами испытаны 12 новых вторичных аминов с использованием классических методов исследования реакций жидкофазного окисления органических соединений: манометрического метода по поглощению кислорода и метода кинетической спектрофотометрии.

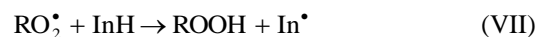
### Методика эксперимента

Антирадикальные свойства аминов изучали на модельной реакции инициированного радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в кинетическом режиме при 348 К. В качестве инициатора окислительного процесса использовали азодиизобутиронитрил (АИБН). Инициированное окисление 1,4-диоксана в стандартных условиях эксперимента протекает в кинетическом режиме по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи по реакции (VI) и включает общий для большинст-

ва органических соединений ряд элементарных стадий (принята традиционная для механизма окисления нумерация элементарных стадий) [1–3]:



В присутствии ингибитора обрыв цепи на радикалах  $RO_2^{\bullet}$  протекает по реакциям:



где I – инициатор, RH – субстрат окисления, InH – ингибитор, Pr – молекулярный продукт,  $R^{\bullet}$  и  $RO_2^{\bullet}$  – алкильные и пероксильные радикалы 1,4-диоксана соответственно,



В качестве количественной характеристики антирадикальной активности использовали эффективную константу ингибирования  $fk_{in}$ , где  $f$  – емкость ингибитора, показывающая число радикальных интермедиатов, погибающих на одной молекуле ингибитора в актах обрыва цепи,  $k_m$  – константа скорости обрыва цепи окисления на ингибиторе [8]. Эффективную константу скорости ингибирования определяли путем измерения влияния добавок аминов на скорость окисления модельного субстрата в присутствии изученных объектов. Измерительным инструментом служила уни-

версальная манометрическая дифференциальная установка (УМД), устройство которой подробно описано в монографии [4].

Исследованные амины поглощают в УФ области. Поэтому оценку стехиометрического коэффициента ингибирования исследуемых соединений проводили методом кинетической спектрофотометрии. УФ-спектры растворов снимали на спектрофотометре UV-2401 PC фирмы SHIMADZU в кварцевых кюветках толщиной 1 см относительно раствора сравнения. Раствор сравнения содержал все компоненты реакционной смеси, кроме добавленных аминов. Экспериментально определили зависимость величины оптической плотности от длины волны и концентрации добавленного амина, что позволило вычислить молярный коэффициент поглощения для исследованных 12 аминов на максимуме их поглощения. Кинетику расщепления замещенных фенолов от времени реакции окисления 1,4-диоксана в присутствии аминов изучали при длине волны, при которой данный амин имеет максимум поглощения (табл. 1).

Скорость инициирования рассчитывали по уравнению  $V_i = k_i [AIBN]$ , где  $k_i$  – константа скорости инициирования,  $c^{-1}$ . При расчете скорости инициирования полагали, что  $k_i = 2ek_p$ , где  $k_p$  – константа скорости распада АИБН,  $e$  – вероятность выхода радикалов в объем. Константу скорости распада АИБН рассчитывали по справочным данным, приведенным для распада данного инициатора в среде циклогексанола:

$$\lg k_p = 17.70 - 35 / (4.575T \times 10^{-3}), \quad e = 0.5 \quad [2, 3].$$

1,4-диоксан предварительно очищали по стандартной методике [5]. АИБН дважды перекристаллизовывали из свежеперегнанного этилового спирта, затем сушили в вакууме.

### Результаты и обсуждение

Исследовано влияние 12-и аминов на окисление 1,4-диоксана:

1-(2-Циклопент-1-ен-1-илфенил)-3-фенилмочевина (АО1), 1-(2-Циклопент-1-ен-1-илфенил)-3-проп-2-ен-1-илмочевина (АО2), 1-(2-Циклопент-1-ен-1-илфенил)-3-фенилтиомочевина (АО3), *N*-Фенилспиро[3,1-бензотиазин-4,1'-циклопентан]-2-амин (АО4), 1-(2-Циклопент-1-ен-1-илфенил)-3-проп-2-ен-1-илтиомочевина (АО5), *N*-Проп-2-ен-1-илспиро[3,1-бензотиазин-4,1'-циклопентан]-2-амин (АО6), 2-метил-2-этил-6-нитроиндолин (АО7), 2-метил-2-этил-5-нитроиндолин (АО8), 2-метил-2-этил-индолин (АО9), 2-метил-2-этил-5,7-(1-метил-2-бутенил)-индолин (АО10), 2-метил-2-этил-6-броминдолин (АО11) и 2-метил-2-этил-5,7-диброминдолин (АО12). Синтез данных аминов приведен в [6]. Экспериментально установленные спектральные характеристики: максимум поглощения и молярный коэффициент поглощения данных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные формулы изученных аминов, длина волны максимума поглощения, молярный коэффициент поглощения

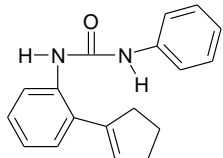
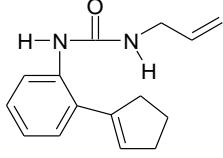
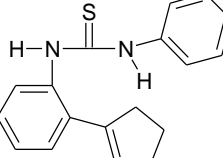
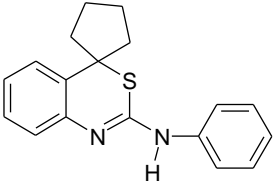
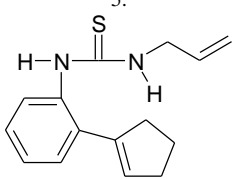
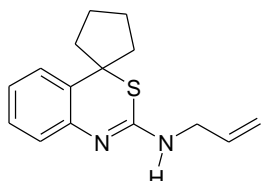
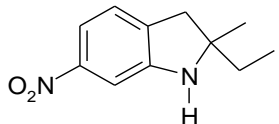
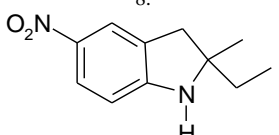
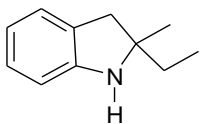
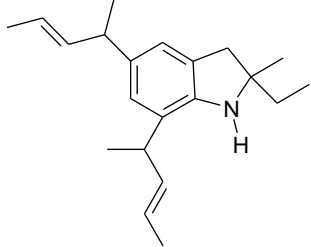
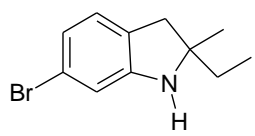
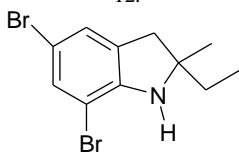
Структурная формула	Мг, г/моль	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$ , л/моль·см
1. 	278	245.0	$(3.26 \pm 0.10) \cdot 10^4$
2. 	242	230.0	$(2.40 \pm 0.16) \cdot 10^4$
3. 	294	248.0	$(2.46 \pm 0.21) \cdot 10^4$

Таблица 1 (продолжение)

4.		294	219.0	$(2.26 \pm 0.12) \cdot 10^4$
5.		258	250.0	$(2.40 \pm 0.19) \cdot 10^4$
6.		258	312.0	$(5.24 \pm 0.23) \cdot 10^3$
7.		206	254.0	$(1.28 \pm 0.11) \cdot 10^4$
8.		206	268.0	$(9.59 \pm 0.23) \cdot 10^3$
9.		161	302.0	$(3.63 \pm 0.20) \cdot 10^3$
10.		296	286.0	$(1.41 \pm 0.12) \cdot 10^3$
11.		240	252.0	$(2.06 \pm 0.22) \cdot 10^4$
12.		319	256.0	$(1.63 \pm 0.14) \cdot 10^4$

Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора окисления – азодиизобутиронитрила (АИБН) [6]. За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода на дифференциальной манометрической установке. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода имеет линейный вид, порядок реакции по кислороду нулевой, что является подтверждением наличия кинетического режима окисления модельного субстрата [1]. Вычислен параметр окисляемости 1,4-диоксана в виде отношения  $k_2/2k_6 = (7.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-4} (\bar{e}/\bar{i}\bar{e}\bar{i} \cdot \bar{n})^{1/2}$ , который соответствует литературным данным [2]:  $k_2/2k_6 = 9.0 \cdot 10^{-4} (\bar{e}/\bar{i}\bar{e}\bar{i} \cdot \bar{n})^{1/2} (\bar{e}\bar{e}\bar{d} \cdot)$ , что свидетельствует о кинетической чистоте используемого в экспериментах субстрата окисления.

Введение в реакционную смесь исследуемых веществ приводит к снижению начальной скорости окисления модельного субстрата вследствие обрыва цепи на молекулах аминов по реакции (7)  $[\text{RO}_2^\bullet + \text{InH} \rightarrow \text{In}^\bullet + \text{ROOH}]$ , очевидным доказательством этого является изменение вида кинетических кривых поглощения кислорода в присутствии добавок образцов изученных веществ.

Установлено, что добавки вторичных аминов АО (1–4, 8, 12) снижают начальную скорость окисления 1,4-диоксана, а при добавлении аминов - АО (5; 7; 9–11) наблюдается период индукции в поглощении кислорода, что служит очевидным доказательством их антиокислительного действия. Наглядной моделью служат типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана, приведенные на рис. 1 и рис. 2, в отсутствие и при наличии исследуемых производных аминокислот.

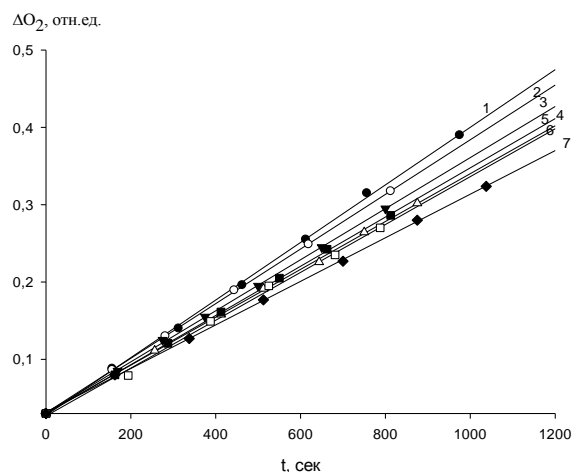


Рис. 1. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствие (1) и при наличии исследуемых веществ:

2-[AO1]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3-[AO2]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
4-[AO3]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
5-[AO4]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 6-[AO6]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
7-[AO12]= $1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $V_i = 2,9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с,  
T=348K

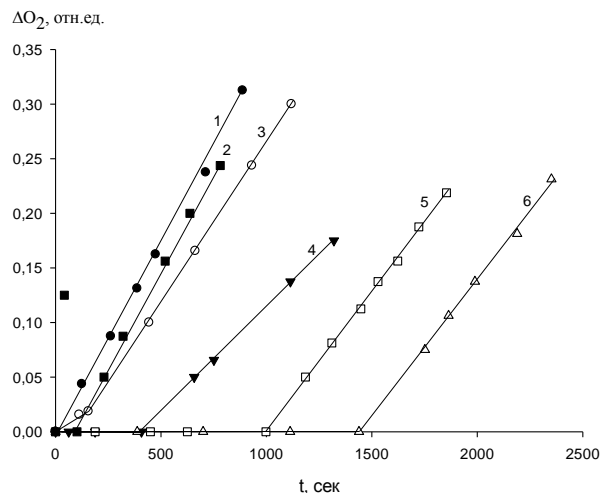


Рис. 2. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в отсутствие (1) и при наличии исследуемых веществ:

2-[AO10]= $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3-[AO5]= $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
4-[AO7]= $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
5-[AO11]= $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 6-[AO9]= $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 $V_i = 2,9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, T=348K

С использованием компьютерной программы MNK были вычислены величины начальных скоростей окисления модельного субстрата при различных концентрациях добавленных ароматических аминов. Показано, что с повышением концентрации вторичных аминов прослеживается закономерное снижение скорости поглощения кислорода.

Начальная скорость поглощения кислорода в зависимости от концентрации добавленного антиоксиданта АО1, длина цепей окисления 1,4-диоксана представлена в табл. 2.

Длина цепей окисления 1,4-диоксана вычисляется как отношение скорости поглощения кислорода к скорости инициирования цепей. Расчет показал, что в присутствии добавок аминов реакция протекает в радикально-цепном режиме. При сохранении цепного режима окисления справедливо следующее соотношение [3]:

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

где [AO] – концентрация ингибитора, моль/л;  $V_{O_2}^0$  и  $V_{O_2}$  – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и при наличии антиоксиданта, моль/л·с;  $V_i$  – скорость инициирования окислительного процесса, моль/л·с;  $f$  – радикалоемкость антиоксиданта;  $k_{In}$  и  $2k_6$  – константы скорости гибели цепи окисления на антиоксиданте и квадратичного обрыва цепи на пероксильных радикалах субстрата соответственно; ве-

личина  $2k_6$  для 1,4-диоксана равна  $6.67 \cdot 10^7$  л/моль·с [2]. На рис. 3 представлена зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации добавленного АО12 и обработка данных эксперимента в координатах последней формулы.

Таблица 2

Начальные скорости окисления, длина цепей окисления 1,4-диоксана в присутствии разных концентраций АО1; T=348K

[АО1]·10 <sup>4</sup> , моль/л	V <sub>02</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/л·с	Длина цепи, ν	F, отн. Ед
0.00	4.38	15.1	0
0.63	4.14	14.3	0.11
1.25	4.17	14.4	0.10
3.75	3.96	14.2	0.20
6.25	3.84	13.2	0.26
8.75	3.92	13.5	0.22

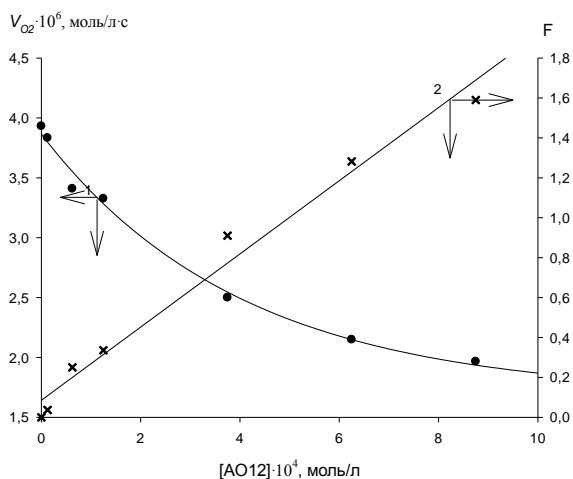


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода воздуха от концентрации ингибитора АО12 (1) и ее анаморфоза (2) в координатах уравнения (1); T=348 K,  $V_i = 2.9 \cdot 10^{-7}$  йёй / ё·ñ

Экспериментальные данные удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения 1с высоким коэффициентом корреляции. С учетом константы  $2k_6$  вычислены эффективные константы скорости ингибирования  $f \cdot k_{In}$ , величина которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Эффективные константы скорости ингибирования  $f \cdot k_{In}$  для исследованных аминов

Вещество	$f \cdot k_{In} \cdot 10^{-3}$ , л/моль·с	Вещество	$f \cdot k_{In} \cdot 10^{-3}$ , л/моль·с
АО1	1,75±0,23	АО7	24,10±1,81
АО2	0,61±0,12	АО8	1,68±0,35
АО3	8,51±0,28	АО9	3,80±0,27
АО4	2,72±0,17	АО10	7,17±0,17
АО5	5,68±0,32	АО11	7,30±0,13
АО6	0,20±0,12	АО12	6,00±0,24

Для пяти аминов – 5, 7, 9–11 установлено наличие периода индукции в процессе поглощения кислорода; величина периода индукции линейно зависит от концентрации добавленного ингибитора, в качестве примера для АО5 приведена характерная зависимость (рис. 4).

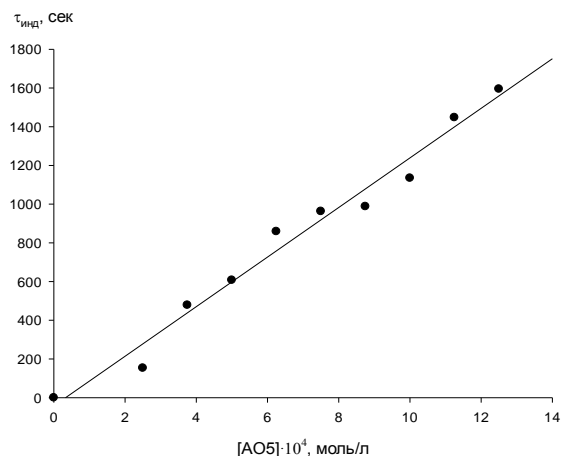


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации АО5; T=348K,  $V_i = 2.9 \cdot 10^{-7}$  йёй / ё·ñ, (коэффициент корреляции r=0,98).

Между периодом индукции, скоростью инициирования и концентрацией ингибитора существует связь (уравнение 2), которая позволяет вычислить стехиометрические коэффициенты ингибирования  $f$ . Расчет показывает, что величина  $f$  для исследованных аминов близка к двум, что характерно для ароматических аминов [2–3].

$$\tau = \frac{f \cdot [InH]}{V_i} \quad (2)$$

В кинетическом режиме окисления спектрофотометрически исследовали влияние изученных аминов на инициированное окисление 1,4-диоксана. Для каждого из 12 вторичных аминов в среде 1,4-диоксана определена зависимость оптической плотности от длины волны. Было установлено, что закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется на максимуме интенсивности поглощения, что позволило вычислить молярный коэффициент поглощения (табл. 1). В качестве примера зависимость оптической плотности от концентрации АО1 представлена на рис. 5.

В специальных опытах установлено, что оптическая плотность без добавок инициатора остается постоянной. Таким образом, исследованные амины термически стабильны при температуре опыта, они расходуются только в режиме окислительного процесса. В кинетических опытах в присутствии инициатора окисления оптическая плотность уменьшается, что подтверждает расходование добавленных аминов. Кинетические кривые расходования аминов спрямляются в координатах реакции первого порядка, что позволило вычислить удельные скорости их расходования.

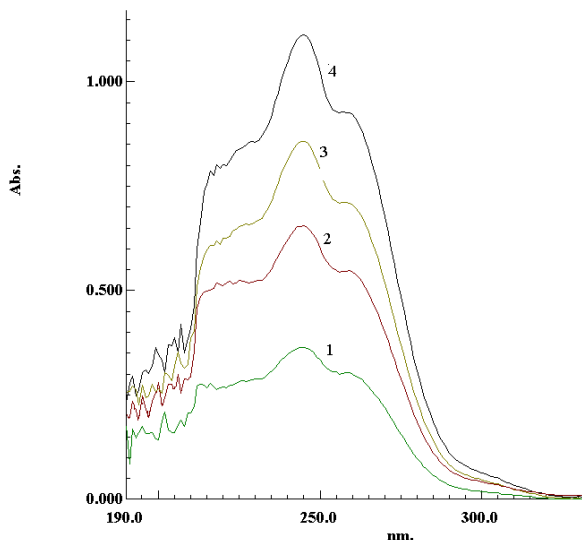


Рис. 5. Спектры для АО1 при его различных концентрациях: 1-  $8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л; 2-  $1,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3-  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 4-  $3,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

В стационарном режиме окисления по величине удельной скорости расходования аминов, определили константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов 1,4-диоксана с молекулой амина; она находится в пределах  $(0,2-12) \cdot 10^3$  л/моль·с (табл. 5). Таким образом, константа скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов 1,4-диоксана с молекулой изученных аминов сравнима с таковой величиной для классического ингибитора – ионола. [2–3]. Аминогруппа окружена как с электроноакцепторными, так и электронодонорными заместителями. На антиокислительные свойства, видимо, оказывает их результирующее влияние. В целом, согласно литературе, электронодонорные заместители усиливают антиокислительные свойства соединений [2–3; 7; 10–12].

Таблица 4

Константы скорости взаимодействия молекулы ингибитора с пероксильным радикалом 1,4-диоксана,  $k_{in}$ ;  
 $T=348K, V_i = 2,9 \cdot 10^{-7} \ddot{y}\ddot{u} / \ddot{e} \cdot \ddot{n}$

Вещество	$k_{расх.инH} \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_{in} \cdot 10^{-3}, л/моль \cdot c$
АО1	1.84	1.32±0.12
АО2	5.08	3.63±0.14
АО3	10.80	7.71±0.28
АО4	0.22	0.19±0.02
АО5	4.13	2.95±0.19
АО6	0.17	0.12±0.01
АО7	8.85	12.02±0.26
АО8	2.31	1.65±0.13
АО9	3.86	2.75±0.22
АО10	2.60	1.86±0.12
АО11	3.25	2.32±0.13
АО12	3.36	2.40±0.17

Практический интерес представляет возможность удлинения срока действия ингибиторов –

аминов за счет их синергетического эффекта при их совместном использовании [7–10]. Для выявления вклада каждого из соединений на суммарную эффективность их антиокислительного действия нами было изучено ингибирующее действие 2-х бикомпонентных систем на основе смеси производных вторичных аминов на модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана. Мольная доля каждого из компонентов варьировалась в интервале 0–100%. Суммарная концентрация антиоксидантов во всех опытах составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для бинарной системы АО11+АО3 наблюдается аддитивный эффект их суммарного действия на окисление 1,4-диоксана. Для системы на основе АО10 и АО3 с мольной долей АО10 в 50% в 1.5 раза превосходит эффект суммарного воздействия индивидуальных компонентов: симбатно снижается скорость окисления субстрата и увеличивается период индукции в окислении 1,4-диоксана (рис. 6, рис. 7). Это свидетельствует о синергетическом взаимодействии двух веществ.

На основе литературных данных представлена возможная схема совместного действия двух ингибиторов: синергизм ингибиторов может быть обусловлен различными механизмами тормозящего действия: т.е. один ингибитор, именно АО10 обрывает цепь с  $R \cdot$  и  $RO_2 \cdot$  (алкильные и пероксильные радикалы); другой - АО3- серусодержащий амин гетеролитически разрушает гидропероксид без образования свободных радикалов [7–11]:

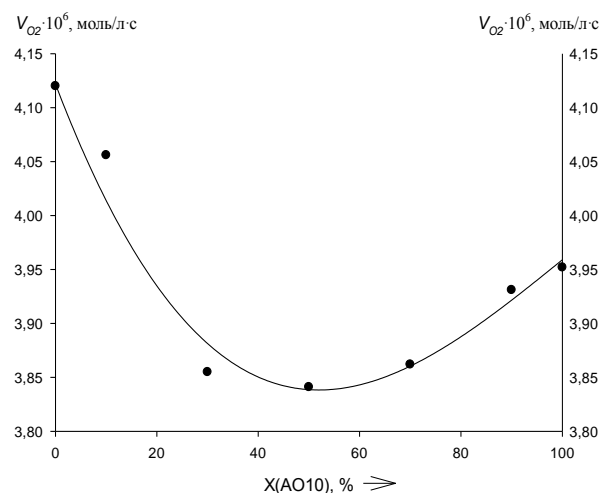
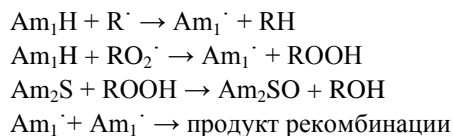


Рис. 6. Зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана от мольной доли содержания АО10 в ингибирующей композиции;  $V_i = 2,9 \cdot 10^{-7} \ddot{y}\ddot{u} / \ddot{e} \cdot \ddot{n}$ ,  $T=348 K$ .

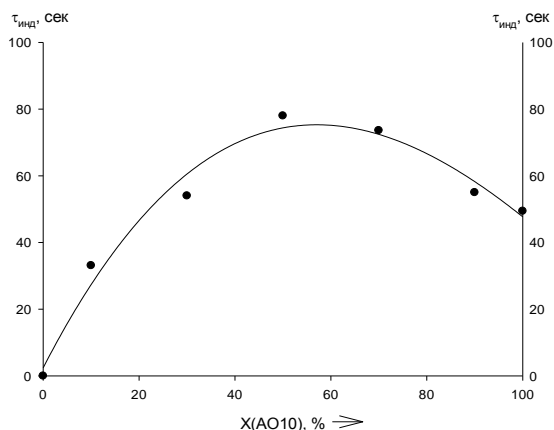


Рис. 7. Зависимость периода индукции окисления от мольной доли содержания АО10 в ингибирующей композиции;  $V_i = 2.9 \cdot 10^{-7}$  йёй / ё·ñ,  $T=348$  К

### Выводы

1. Для 12 новых аминов определены количественные параметры ингибирования: эффективные константы скорости ингибирования  $f \cdot k_{in_3}$ , (величина  $f \cdot k_{in_3}$  находится в интервале  $(0.2-24.0) \cdot 10^3$  л/моль·с), стехиометрический коэффициент ингибирования (равен 2). Для исследованных вторичных аминов константы скорости ингибирования  $k_{in_3}$  изменяются в интервале  $(0.1-12) \cdot 10^3$  л/моль·с.

2. Для ингибирующей композиции N-(1-циклопентен-1-бензоил),N'-фенилтиомочевина (АОЗ) + 2-метил-2-этил-5,7-(1-метил-2-бутенил)-индолин (АО10), наблюдается эффект синергизма – усиление эффекта торможения в 1.5 раза при их совместном введении для реакции окисления 1.4-диоксана.

### Заключение

1. Установлено, что исследованные ароматические амины проявляют ингибирующее действие в реакции окисления модельного субстрата 1.4-диоксана на уровне классического ингибитора окисле-

ния – ионола, Стехиометрический коэффициент ингибирования изученных аминов равен 2, что характерно для ароматических аминов.

2. Для ингибирующей композиции установлен синергический эффект их совместного влияния на окисление 1.4-диоксана.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородосодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич В. Е. Агабеков. Минск: Наука и техника, 1975. 335 с.
2. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 712 с.
3. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций – Черноголовка: ИФХЧ РАН, 1997. 268 с.
4. Эмануэль Н. М., Гал Д. Р. Окисление этилбензола. М.: Наука, 1984. 186 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., 1958. 500 с.
6. Синтез новых пространственно-затрудненных производных тетрагидрохинолинов – перспективы биологических и поверхностно-активных веществ / Ш. М. Салихов, Л. Р. Латыпова, Г. Д. Гиздатуллина и др. // Тезисы докладов X всероссийской конференции «Химия и Медицина» с молодежной научной школы: сб. тезисов. Уфа, 2015. С. 193.
7. Карпухина Г. В. Классификация синтетических смесей антиоксидантов и механизмов синергизма // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. №5. С. 1163–1167.
8. Эмануэль Н. М. Механизм синергического действия смесей ингибиторов в процессах окисления // Тез. докл. междунар. симп. По методам оценки стабилизаторов и синергических смесей. М., 1973. С. 1–18.
9. Эмануэль Н. М. Механизм действия антиоксидантов. Современные представления // Нефтехимия. 1982. Т. 22. №4. С. 435–447.
10. Denisov E. T. Oxidation and antioxidant in organic chemistry and biology. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005. 982 p.
11. Денисов Е. Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе / Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ. 1981. Т. 9. 158 с.
12. Казарьянц С. А., Иванова С. Р., Зарипов Р. Р., Якупова Л. Р., Салихов Ш. М. // Вестник БашГУ. 2010. Т. 15. №3. С. 581–584.

Поступила в редакцию 06.07.2018 г.

## NEW REACTIVITY OF AROMATIC AMINES AS INHIBITORS OF THE OXIDATION OF 1,4-DIOXANE

© G. G. Garifullina<sup>1\*</sup>, L. R. Latypova<sup>2</sup>, Sh. M. Salikhov<sup>2</sup>, R. N. Nasretdinova<sup>1</sup>,  
A. G. Mustafin<sup>1,2</sup>, I. B. Abdrahmanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup>Ufa Institute of Chemistry, RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (960) 807 36 74.

\*Email: garifa@inbox.ru.

On the example of the model reaction of engineering oxidation of 1,4-dioxane, the antiradical properties of 12 new amines (derivatives of urea, thiourea, and indolines) were studied. The antiradical properties of the new compounds were studied by classical methods: by the uptake of oxygen in the kinetic mode of oxidation of the model substrate of 1,4-dioxane on a highly sensitive differential manometric installation and by spectrophotometry according to the kinetics of the consumption of added substances. The UV spectra of the solutions were taken on a UV-2401 PC spectrophotometer from SHIMADZU in quartz cuvettes 1 cm thick relative to the reference solution. It was found that the studied aromatic compounds exhibit an inhibitory effect in the oxidation reaction of the model substrate 1,4-dioxane at the level of the classical oxidation inhibitor, ionol. The antiradical activity of the studied substances is quantitatively characterized by the effective rate constant of inhibition  $fk_{in}$ , the stoichiometric inhibition coefficient and the rate constant of interaction of peroxy radicals of 1,4-dioxane with the inhibitor molecule. For the 12 new studied compounds, quantitative inhibition parameters were determined: effective rate constants of inhibition  $fk_{in}$  (the value of  $fk_{in}$  is in the range of  $(0.2-24.0) \cdot 10^3$  l/mol·s), the stoichiometric factor of inhibition equal to two, the rate constants of the inhibition of  $k_{in}$ , the change in the interval  $(0.1-12) \cdot 10^3$  l/mol·s. The amino group in the studied compounds is surrounded both by electron-withdrawing and by electron-donor substituents that affect the antioxidant properties of these compounds. In general, according to the literature, the electron-donor substituents enhance the antioxidant properties of the compounds. For the inhibitory composition, N-(1-cyclopentene-1-benzoyl)-N'-phenylthiourea + 2-ethyl-2-methyl-5,7-(1-methylbut-2-en-1-yl)-2,3-dihydro-1H-indole, the effect of synergism is established: namely, a decrease in the oxidation rate of 1,4-dioxane and a symbatic increase in the induction period by a factor of 1.5 with their combined introduction for the oxidation reaction of the model substrate. According to the literature data, a possible scheme of the joint action of two inhibitors is discussed: synergism of inhibitors can be caused by various mechanisms of inhibitory action. For example, one inhibitor, namely 2-ethyl-2-methyl-5,7-(1-methylbut-2-en-1-yl)-2,3-dihydro-1H-indole terminates the oxidation chains with the alkyl and peroxy radicals of the oxidizable substrate; the other N-(1-cyclopentene-1-benzoyl)-N'-phenylthiourea, which is sulfur-containing amine, heterolytically destroys the hydroperoxide without the formation of free radicals.

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

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Denisov E. T. Mekhanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorodosoderzhashchikh soedinenii [Mechanism of liquid-phase oxidation of oxygen-containing compounds] / E. T. Denisov, N. I. Mitskevich V. E. Agabekov. Minsk: Nauka i tekhnika, 1975.
2. Denisov E. T. Konstanty skorosti gomoliticheskikh zhidkofaznykh reaktsii [Rate constants of homolytic liquid-phase reactions]. Moscow: Nauka, 1971.
3. Denisov E. T., Azatyan V. V. Ingibirovanie tsepnnykh reaktsii [Inhibition of chain reactions] – Chernogolovka: IFKhCh RAN, 1997.
4. Emanuel N. M., Gal D. R. Okislenie etilbenzola [Oxidation of ethylbenzene]. Moscow: Nauka, 1984.
5. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J. Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoistva i metody ochistki [Organic solvents. Physical properties and methods of purification]. Moscow, 1958.



6. Sintez novykh prostranstvenno-zatrudnennykh proizvodnykh tetrogidrokhinolinov – perspektivy biologicheskikh i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv / Sh. M. Salikhov, L. R. Latypova, G. D. Tezisy dokladov X vserossiiskoi konferentsii «Khimiya i Meditsina» s molodezhnoi nauchnoi shkoly: sb. tezisov. Ufa, 2015. Pp. 193.
7. Karpukhina G. V. Dokl. AN SSR. 1984. Vol. 276. No. 5. Pp. 1163–1167.
8. Emanuel' N. M. Tez. dokl. mezhdun. simp. Po metodam otsenki stabilizatorov i sinergeticheskikh smesei. Moscow, 1973. Pp. 1–18.
9. Emanuel' N. M. Neftekhimiya. 1982. Vol. 22. No. 4. Pp. 435–447.
10. Denisov E. T. Oxidation and antioxidant in organic chemistry and biology. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.
11. Denisov E. T. Mekhanizmy gomoliticheskogo raspada molekul v zhidkoi faze / Itogi nauki i tekhniki. Ser. Kinetika i kataliz. Moscow: VINITI. 1981. Vol. 9.
12. Kazar'yants S. A., Ivanova S. R., Zaripov R. R., Yakupova L. R., Salikhov Sh. M. Vestnik BashGU. 2010. Vol. 15.No. 3. Pp. 581–584.

*Received 06.07.2018.*