

УДК 547.756

Г. Н. Нугуманова, М.Ф. Галиев, Р. М. Ахмадуллин,
Н. А. Мукменева, Ю. А. АверьяноваАНТИОКСИДЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА
С ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Ключевые слова: производные изатина, пространственно затрудненные фенолы, термоокисление масла, антиокислительная активность.

Исследована антиокислительная активность пространственно затрудненных фенольных производных изатина в условиях высокотемпературного окисления минерального масла. Установлено, что производные изатина в значительной мере ингибируют термоокисление масла, значительно снижая количество образовавшихся кислот и нерастворимого осадка.

Keywords: isatin derivatives, sterically hindered phenols, thermal oxidation of oil, antioxidant activity.

We explored the antioxidant activity of the sterically hindered phenolic isatin derivate under the conditions of the high-temperature mineral oil ageing. It has been established that isatin derivate to a great extent represses thermo-oxidation of oil, considerably reducing the amount of the generated acids and insoluble residue.

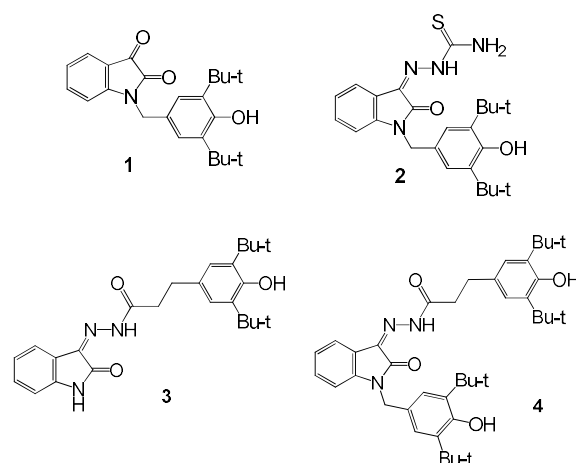
Одним из актуальных направлений в химии антиоксидантов для полимеров, топлив и масел является создание полифункциональных добавок [1, 2], которые, в зависимости от содержащихся в их составе функциональных групп, способны ингибировать свободно-радикальные цепные окислительные процессы одновременно по различным механизмам: взаимодействие с пероксидными радикалами, безрадикальное разрушение гидропероксидов, акцептирование алкильных радикалов, дезактивация металлов переменной валентности и др.

Пространственно затрудненные фенолы являются высокоэффективными ингибиторами свободно-радикальных процессов [3], что позволяет использовать их в качестве антиоксидантов углеводородных топлив и масел для предохранения от термоокислительного старения.

Гетероциклические соединения также обладают свойствами ингибиторов окисления и широко представлены среди антиоксидантов. Так, производные изатина – анилы и гидразоны известны как ингибиторы термоокислительного старения смазочных масел и полимеров, эксплуатируемых при высоких температурах [4].

В то же время, в научной литературе практически отсутствуют сведения о пространственно затрудненных фенольных производных изатина.

Ранее нами сообщалось о синтезе новых производных изатина (1-4), содержащих 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензильные фрагменты [5-7]. Проведенными исследованиями была показана их высокая антирадикальная активность в модельной реакции со свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом [8, 9]. В составе стабилизирующих композиций соединения (1-4) эффективно ингибируют дегидрогалогенирование галобутилкаучуков в условиях их высокотемпературного окислительного старения [10].



В настоящей работе исследована антиокислительная активность производных изатина (1-4), содержащих пространственно затрудненный фенольный фрагмент, в условиях термоокисления минерального масла марки И-40А согласно ГОСТ 981-75 (в аппарате ВТИ в присутствии катализатора окисления – медной пластинки с надетой на нее стальной спиралью).

Эффективность действия добавок оценивали по количеству образовавшихся при термоокислении летучих низкомолекулярных кислот, кислотному числу окисленного масла и количеству образовавшегося нерастворимого осадка. Антиоксидантами сравнения служили 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (Ионол) – присадка, используемая при стабилизации углеводородных топлив, и гетероциклический антиоксидант N-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензил)бензтиазол-2-тион (Агидол 70), содержащий пространственно затрудненный фенольный фрагмент. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Как видно из полученных данных, все исследованные производные изатина в значительной мере ингибируют термоокисление минерального масла, значительно снижая количество образовавшихся кислот и нерастворимого осадка.

Таблица 1 - Содержание летучих низкомолекулярных кислот $K_{\text{лнк}}$, кислотное число $K_{\text{ч}}$ и содержание нерастворимого осадка $C_{\text{ос}}$ в образцах окисленного масла в присутствии добавок

Добавка (0,5 % мас.)	$K_{\text{лнк}} \times 10^3$, мг КОН / 1г масла	$K_{\text{ч}}$, мг КОН / 1 г масла	$C_{\text{ос}}$, % мас.
Без добавки	42,47	5,44	3,89
Изатин	34,10	2,66	0,85
Ионол	27,13	2,79	0,62
Агидол 70	33,87	1,12	1,45
1	38,34	4,17	0,47
2	8,58	1,94	0,33
3	4,21	1,52	0,08
4	31,52	1,77	0,43

При этом незамещенный изатин проявляет незначительную эффективность при стабилизации масла. Введение в молекулу изатина 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного фрагмента по атому азота пятичленного кольца (соединение **1**) приводит к еще большему снижению его эффективности. Это связано, по-видимому, с заменой более активного в процессе ингибирования окисления NH протона на менее активный фрагмент пространственно затрудненного фенола. Данный факт подтверждается также в ряду соединений (**3**) и (**4**): ацилгидразон изатина (**4**), содержащий 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильный фрагмент у атома азота изатинового цикла менее эффективен, чем незамещенный по этому атому ацилгидразон (**3**).

Наличие в молекуле изатина наряду с пространственно затрудненным фенольным фрагментом тио-семикарбазонной или ацилгидразонной группировок (соединения **2-4**) приводит к повышению антиокислительной активности. Известно, что гидразоны обладают выраженными антиоксидантными свойствами, они способны выступать в качестве ловушек пероксидных радикалов, безрадикальных разрушителей гидропероксидов и образовывать металло-комплексы с ионами металлов переменной валентности, катализирующих радикально-цепное окисление углеводородов [11, 12]. Благодаря малой прочности N-H связи эти соединения могут быть более эффективными ловушками пероксидных радикалов по сравнению с типичным аминным антиоксидантом – дифениламин. Так, согласно литературным данным [12] в антиоксидантную активность гидразонов гидроксibenзальдегидов основной вклад вносит как раз NH-группа гидразонного фрагмента.

Наибольшую эффективность в условиях высоко-температурного катализируемого медью окисления

масла проявил ацилгидразон (**3**), что по-видимому связано с его полифункциональностью, а именно наличием пространственно затрудненного фенольного гидроксила и ароматического NH-протона, активных в процессах акцептирования пероксидных радикалов, а также наличием ацилгидразонного фрагмента, способного дезактивировать каталитическое действие ионов меди и железа при окислении масла.

Литература

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
- Эмануэль Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения в стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
- Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
- Жунгиету Г.И. Изатин и его производные / Г.И. Жунгиету, М.А. Рихтер. – Кишинев: Штиинца, 1977. – 225 с.
- Нугуманова Г.Н. Синтез пространственно затрудненных фенольных соединений на основе индола и его производных / Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Р.Г. Тагашева, М.В. Курапова, В.В. Сякаев, Н.А. Мукменева, П.А. Гуревич, А.Р. Бурилов // Журнал органической химии. – 2007. – Т.43. – №12. – С.1796-1801.
- Bogdanov A.V. A catalyst-free and easy nucleophilic addition of certain isatins to sterically hindered 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylenecyclohexa-2,5-dienone/ A.V. Bogdanov, S.V. Bukharov, Y.N. Oludina, L.I. Musin, G.N. Nugumanova, V.V. Syakaev, V.F. Mironov// Arkivoc. – 2013. – III. – p.424-435.
- Нугуманова Г. Н. Синтез и строение ацилгидразонов изатина с пространственно затрудненными фенольными фрагментами / Г.Н. Нугуманова, Р.Г. Тагашева, С.В. Бухаров, Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов, В.В. Сякаев, Н.А. Мукменева, А.Р. Бурилов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2009. – № 9. – С.1873-1877.
- Нугуманова, Г.Н. Антирадикальная активность пространственно затрудненных фенольных производных индола / Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Р.Г. Тагашева, В.С. Попова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15. – №7. – С. 26 – 28.
- Нугуманова Г.Н. Антиоксидантная активность ацилгидразонов изатина с пространственно затрудненными фенольными фрагментами / Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Р.Г. Тагашева, Н.А. Мукменева, Р.Я. Дебердеев // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – Вып. 1. – С. 58-61.
- Нугуманова Г.Н. Стабилизация галобутилкаучуков пространственно затрудненными фенольными производными индола / Г.Н. Нугуманова, Р.Г. Тагашева, Д.А. Фаткулина, С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, П.А. Гуревич // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №1. – С. 33-35.
- Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
- Хижан Е.И. Антирадикальная активность арил- и гетарилгидразонов в реакциях окисления этилбензола / Е.И. Хижан, В.В. Виноградов, В.В. Моренко, А.Н. Николаевский, А.И. Хижан, О.М. Заречная, А.Ф. Дмитрук // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 8. – С. 1298-1305.

© Г. Н. Нугуманова – канд. хим. наук, доцент каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, guliang1@rambler.ru; М. Ф. Галиев – студент той же кафедры; Р. М. Ахмадуллин – канд. хим. наук, доцент каф той же кафедры, ahmadullin@gmail.com; Н. А. Мукменева – д-р хим. наук, профессор той же кафедры, nmukmeneva@mail.ru; Ю. А. Аверьянова – канд. техн. наук, доцент каф. безопасности жизнедеятельности КГЭУ, bgdkgeu@yandex.ru.

© G. N. Nagumanova – Associate Professor of Plastics Technology Department, Kazan National Research Technological University, guliang1@rambler.ru; M. F. Galiev – Student of the same Department; R. M. Ahmadullin – Associate Professor of the same Department, ahmadullin@gmail.com; N. A. Mukmeneva – Doctor of Chemistry, Full Professor of the same Department, nmukmeneva@mail.ru, Yu. A. Averyanova – Associate Professor of Life Safety Department of Kazan State Power Engineering University, bgdkgeu@yandex.ru.