

УДК 541.13; 577.352

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРОКСИ-5-ТРЕТ.БУТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА МЕТОДОМ АНОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т.Д.Джафарова, М.А.Мирзоева, Ф.А.Мамедов, В.М.Кязимов

Институт химии присадок им. А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1029 Баку, Бейюкиорское шоссе, квартал 2062; e-mail: aki05@mail.ru

В условиях классической вольтамперометрии на стационарном графитовом микроаноме изучено электрохимическое окисление amino- и тиометильных производных 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилметилсульфида. Выявлено, что величины потенциала полуволны ($E_{n/2}$) электроокисления исследованных соединений менее восприимчивы к изменению алкильного остатка при атоме азота, чем при атоме серы. Также выявлено, что с уменьшением окислительного потенциала полуволны, ингибирующая активность соединений в исследуемом ряду возрастает.

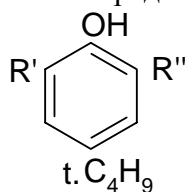
Ключевые слова: аминометильные и тиометильные производные, гидроксикалсульфиды, электрохимическое окисление, потенциал полуволны, ингибирующая активность.

Одним из наиболее часто и успешно применяющихся физико-химических методов для исследования реакционной способности и предварительной оценки антиокислительной активности соединений фенольного типа является метод анодной вольтамперометрии на твердых электродах. Значения потенциалов электрохимического окисления неоднократно применялись для предварительной оценки антиокислительной активности различных антиоксидантов [1-3]. При этом построены корреляционные отношения между значениями потенциалов электрохимического окисления и различными показателями антиокислительной эффективности (индукционный период поглощения кислорода – T , интенсивность свечения в хемилюминесценции, константа скорости стадии взаимодействия ингибиторов окисления с пероксидными радикалами в радикально-

цепных процессах окисления органических соединений и т.д.) и установлены более или менее удовлетворительные линейные корреляции между окислительными потенциалами и показателями антиокислительной эффективности.

В результате многочисленных исследований ряда производных одного и того же класса органических соединений, установлено, что наибольшей антиокислительной активностью в данном ряду обладают те соединения, которые электрохимически окисляются наиболее легко [4,5].

Исходя из вышеизложенного, представлялось интересным исследование электрохимического окисления аминометильных и тиометильных производных 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилметилсульфида общей формулы:



, где $R^I = -S\text{-алкил}$, $R^{II} = -CH_2NR_2$, $-SCH_2NR_2$,

синтез и свойства которых описаны нами ранее [6,7].

Электрохимическое окисление соединений изучено в условиях классической вольтамперометрии на стационарном гра-

фитовом микроаноме. Для сравнения в идентичных условиях изучено электрохимическое окисление исходных п-трет.бутилфенола и 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилметилсульфида.

При вольтамперометрических исследованиях в качестве фонового электролита использовали универсальные буферные растворы Бриттона-Робинсона ионной силы $\mu=0.25$, а также 1.0 N и 0.1N растворы AlClO_4 и NaOH , значение pH фонового электролита менялось от 0 до 14.

Выявлено, что потенциалы полупика ($E_{n/2}$) электроокисления исследованных соединений меняются в широком диапазоне, проявляя при этом зависимость как от pH фонового электролита, так и от структуры деполаризатора. Следует отметить, что влияние pH $E_{n/2}$ более сильно, нежели влияние различных аминотетильных фрагментов.

Поскольку результаты исследования показали, что значения потенциала полупика электроокисления аминотетильных производных 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилсульфидов линейно меняются с изменением pH, то в качестве параметра, характеризующего легкость электроокисления, выбраны значения $E_{n/2}$, измеренные в буферном растворе Бриттона-Робинсона со значениями pH=2 и pH=13 в 0.1%.

Данные исследований сведены в таблицу. Из приведенных данных видно, что введение заместителей $-\text{SR}$ и $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ в молекулу п-трет.бутилфенола (соед. I) по-разному влияет на потенциалы электрохимического окисления соответствующего производного п-трет. бутилфенола. Как правило, заместители $-\text{SR}$, проявляя электродонорные свойства, уменьшают потенциалы полупика электроокисления. Неподделенная электронная пара атома серы, вступая в прямое полярное сопряжение, повышает электронную плотность на реакционном центре, в результате чего облегчается отрыв электрона от атома кислорода группы OH . В зависимости от заместителей при атоме серы в разной степени проявляются электродонорные свойства $-\text{SR}$ группы.

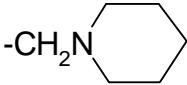
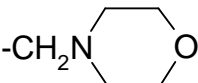
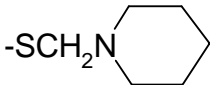
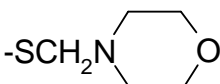
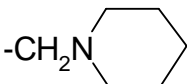
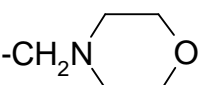
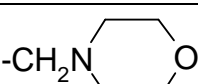
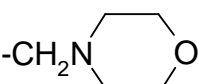
Увеличение длины алкильной цепи у атома серы или ее разветвление, или же увеличение объема $-\text{SR}$ фрагмента приводит к увеличению потенциала полупика электроокисления, т.е. затруднению

протекания электродной реакции. Аналогичный, но менее выраженный эффект вызывает увеличение положительного индуктивного эффекта (в случае радикала $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) при атоме серы. Указанные факты свидетельствуют о том, что алкильные радикалы при атоме серы проявляют как стерические, так и индуктивные эффекты, причем стерические эффекты проявляются сильнее, чем их индуктивные эффекты.

В противоположность группам введение аминотетильных фрагментов $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ в молекулу оксиарилсульфидов затрудняет электрохимическое окисление соединения. Это говорит о том, что аминотетильные фрагменты проявляют электроноакцепторные свойства.

Интересно отметить, что величины $E_{n/2}$ электроокисления менее восприимчивы к изменению алкильного остатка при атоме азота, в то время как изменение радикалов при атоме серы сильнее действует на $E_{n/2}$. Проявление электроноакцепторных свойств фрагментами $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ можно объяснить тем, что мостиковая группа $-\text{CH}_2$, обрывая цепь сопряжения атома азота с остальной частью молекулы, уменьшает донорные свойства $-\text{NR}_2$. Вследствие нарушения сопряжения, группы $-\text{NR}_2$ проявляют, главным образом отрицательные индуктивные эффекты, которые через метиленовую группу передаются на ароматическое кольцо, что, в свою очередь, приводит к уменьшению электронной плотности на реакционном центре группы $-\text{OH}$. Благодаря более сильным электронодонорным свойствам группы SR , вследствие их эффектов прямого полярного сопряжения индуктивные эффекты фрагментов полностью не подавляют электронодонорные свойства $-\text{SR}$. В результате аминотетильные производные оксиарилсульфидов окисляются несколько легче, чем исходный п-трет.бутилфенол. Это подтверждается и тем, что при введении атома серы между $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ фрагментом и ароматическим кольцом электрохимическое окисление сильно облегчается.

Потенциалы полуволны $E_{n/2}$ электрохимического окисления производных п-трет.бутил-тиофенола в водно-этанольных буферных растворах с различными значениями pH (В, отн. НКЭ)

№№ Пп	R'	R''	$E_{n/2}$ при pH (В отн. НКЭ)	
			pH=2	pH=13
I	H	H	0.79	0.31
II	-SCH ₃	H	0.61	0.17
III	-SC ₆ H ₁₁ -цикло	H	0.68	0.14
IV	-SC ₉ H ₁₉	H	0.75	0.14
V	-SCH ₃	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.70	0.15
VI	-SCH ₃		0.71	0.12
VII	-SCH ₃		0.71	0.15
VIII	-SCH ₃	-CH ₂ SC ₄ H ₉	0.067	0.05
IX	-SCH ₃	-SCH ₂ N(CH ₃) ₂	0.61	0.06
X	-SCH ₃		0.62	0.09
XI	-SCH ₃		0.68	0.06
XII	-SC ₉ H ₁₉	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.67	0.06
XIII	-SC ₄ H ₉		0.72	0.17
XIV	-SC ₄ H ₉		0.66	0.07
XV	-SC ₆ H ₁₁ -		0.71	0.08
XVI	-SC ₆ H ₁₁ -цикло	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.70	0.11
XVII	-SCH ₂ C ₆ H ₅		0.69	0.11

Причиной этого факта является то, что связанный непосредственно с ароматическим кольцом атом серы вступает в полярное сопряжение с группой $-NR_2$, реакционным центром и повышает на нем электронную плотность. Благодаря этому компенсируется индуктивное влияние группы $-NR_2$.

Интересно было сопоставить потенциалы полупика электроокисления исследованных соединений с их показателями антиокислительной активности.

2-Гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилфенилдиметиламинометилсульфид (соед. VIII) электрохимически окисляется легче, чем остальные соединения. Следует отметить, что ранее проведенные исследования антиокислительных свойств производных гидроксифенилсульфидов хемиллюминесцентным методом показали, что данное соединение проявило также

наибольшую антиокислительную активность в вазелиновом масле [6].

Таким образом, сопоставляя результаты исследования антиокислительной эффективности ряда аминотетилных и тиометилных производных 2-гидрокси-5-трет.бутилфенилметилсульфида методами хемиллюминесценции и анодной вольтамперометрии, нами выявлено, что с уменьшением окислительного потенциала полувольтных соединений их ингибирующая активность возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Penketh G.E. The oxidation potentials of phenolic and amino antioxidants. // J.Appl.Chem.1957. vol.7. №9. pp.512-521.
2. Nicolson R.S., Shain K. Theory of stationary electrode polarography. //Anal. chem. 1964. vol.36. №4. pp.706-723
3. Кулиев А.М., Кязимова Р.К., Мамедов Ф.Н. и др. Синтез и вольтамперометрическое поведение аминотетилных производных 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана. // ЖОХ. 1972. т.4. вып.9. С.940-944.
4. Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П. Электрохимическое окисление монозамещенных фенолов на графитовом аноде. // ЖОХ. 1976. т.46. С.2588-2595.
5. Страдынь Я.П., Гасанов Б.Р. – В кн. Электросинтез мономеров. М.: Наука. 1980. С.277-324.
6. Джафарова Т.Д., Мирзоева М.А., Мамедов Ф.А. и др. Синтез и исследование антиокислительных свойств 2-гидрокси-3-метилтио-5-алкилтиофенолов. // Химические проблемы. 2008. №2. С.322.
7. Мирзоева М.А., Джафарова Т.Д., Мамедов Ф.А. и др. Синтез и исследование аминотетилных производных 2-гидрокси-3-метилтио-5-трет.бутилтиофенола. // Химические проблемы. 2009. №3. С.503-507.

2-HİDROKSİ-5-ÜÇLÜBUTİLFENİLMETİLSULFİDİN BİR SIRA TÖRƏMƏLƏRİNİN ANOD VOLTAMPERMETRİYA ÜSULU İLƏ ANTIOKSİDLƏŞDİRİCİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

T.C.Cəfərova, M.Ə.Mirzəyeva, F.Ə.Məmmədov, V.M.Kazımov

2-Hidroksi-5-üçlübutilfenilmetilsulfidin amin- və tiometil törəmələrinin klassik voltampermetriya şəraitində stasionar grafit mikroanodunda elektrokimyəvi oksidləşməsi öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan birləşmələrin elektrokimyəvi oksidləşməsinin yarımdalğa potensialının ($E_{n/2}$) qiymətinə azot atomunun yanındakı alkil qrupu kükürd atomunun alkil qrupuna nisbətən daha az təsir edir, həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, oksidləşmənin yarımdalğa potensialının qiyməti azaldıqca tədqiq olunan sırada inhibitor kimi aktivlik artır.

Açar sözlər: *Aminometil və tiometil törəmələri, hidrokisalkilfenilmetilsulfidlər, antioksidləşdirici xassələr, elektrokimyəvi oksidləşmə, yarımdalğa potensialı, inhibitor aktivliyi.*

**THE ANALYSIS OF ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF SOME
DERIVATIVES OF 2-HYDROXY-5-*tr*.BUTYLPHENYLSULPHIDE
USING THE METHOD OF ANODE VOLTAMPEROMETRY**

T.J.Jafarova, M.A.Mirzayeva, F.A.Mamedov, V.M.Kazimov

*Electrochemical oxidation of aminomethyl and thiomethyl derivatives of 2-hydroxy-5-*tr*.butylphenylmethylsulphide has been studied in terms of voltamperometry on the stationary graphitic microanode. It found that values of potential of half-wave ($E_{n/2}$) of electrooxidation of the investigated compounds are less susceptible to changes in alkyl residue at the nitrogen atom rather than at sulphuric atom. Also, it showed that as oxidative potential of half-wave decreases, inhibiting activity of compounds rises.*

Keywords: *amino methyl and thiomethyl derivatives, hydroxyalkylsulphids, antioxidative properties, electrochemical oxidation, potential of half-wave, inhibiting activity*

Поступила в редакцию 17.08.2011