

DOI: 10.33184/dokbsu-2019.6.5

Определение антиоксидантной активности 5-метил-4-[(пропилтио)метил]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она

Ю. Э. Ахметгалина², В. А. Шамукаев¹, Л. А. Баева¹, Л. Р. Якупова^{1*},
Э. И. Мурзагулова³, Р. Л. Сафиуллин¹

¹Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, проспект Октября, 71.

²Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, улица Октябрьской
революции, 3-а.

³Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

*Email: jkupova@anrb.ru

Проведена количественная оценка антиокислительного действия 5-метил-4-[(пропилтио)метил]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она (I) в модельной системе радикально-цепного окисления 1,4-диоксана. Окислителем служил кислород воздуха, инициирование осуществляли 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом. Реакцию проводили при температуре – 333 К. За поглощением кислорода при окислении 1,4-диоксана следили при помощи манометрической дифференциальной установки. Показано, что соединение I ингибирует окисление 1,4-диоксана. Измерена эффективная константа скорости его взаимодействия с пероксильным радикалом 1,4-диоксана: $fk_7 = (5.1 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Стехиометрический коэффициент ингибирования, рассчитанный из значений индукционного периода, составил $f = 1.5$.

Ключевые слова: 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-он; 1,4-диоксан; радикально-цепное окисление; пероксильный радикал; константа скорости реакции.

Производные пиразолона используются в качестве лекарственных средств, азометиновых красителей, аналитических реагентов для выделения и разделения ценных металлов, экстрагентов в аналитической химии, реагентов и ингибиторов коррозии. В настоящей работе рассмотрена антиоксидантная активность производного пиразолона на примере 5-метил-4-[(пропилтио)метил]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она. С этой целью проводили радикально цепное окисление 1,4-диоксана в присутствии этого соединения.

Экспериментальная часть

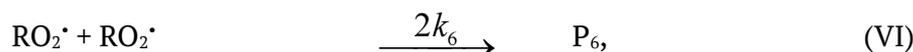
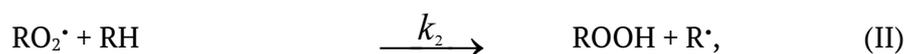
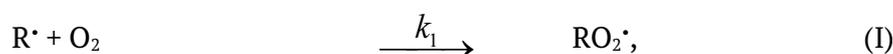
1,4-Диоксан (RH) и 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) очищали по методике, описанной в работе [1], хлорбензол очищали согласно [2].

В качестве инициатора использовали АИБН. Скорость инициирования рассчитывали по формуле: $w_i = 2ek_p[\text{АИБН}]$, где k_p – константа скорости распада АИБН в 1,4-диоксане, $2e$ – вероятность выхода радикалов в объем. При проведении расчетов использовали величины $\lg k_p = 15.8 - 31.7.6/\theta$ [с^{-1}], где $\theta = 2.303RT \times 10^{-3}$ ккал/моль [3], $2e = 1$ [4].

1,4-Диоксан окисляли кислородом воздуха при температуре 333 К в стеклянном реакторе, в который загружали 1,4-диоксан (4.7÷4.95) мл и раствор инициатора в хлорбензоле 1мл, термостатировали несколько минут, добавляли ингибитор в растворе 1,4-диоксана (0.3÷0.05) мл и затем следили за поглощением кислорода с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки[5]. Объемы газовой составлял 21.6 мл.

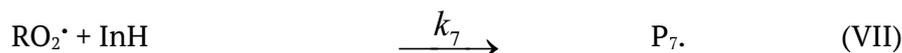
Результаты и обсуждение

В условиях нашего эксперимента жидкофазное окисление субстрата осуществляется согласно схеме [6]:



Здесь АИБН – инициатор 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил), RH – окисляемый субстрат 1,4-диоксан, RO_2^{\cdot} – пероксильный радикал, образующийся из 1,4-диоксана, P_6 и P_7 – продукты, неактивные в реакции продолжения цепи.

При введении в систему соединения I, скорость поглощения кислорода снижается, так как ведущие цепи окисления пероксильные радикалы гибнут по реакции (VII):



Здесь InH – ингибитор (в данном случае 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-он).

Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана без ингибитора и в присутствии ингибитора представлены на рис. 1. Из графика видно,

что без ингибитора окисление протекает с постоянной скоростью. В присутствие соединения I скорости окисления на начальном участке снижается. С глубиной процесса в результате расходования ингибитора по реакции VII скорость окисления увеличивается и после полного расходования ингибитора становится равной скорости окисления в отсутствие InH.

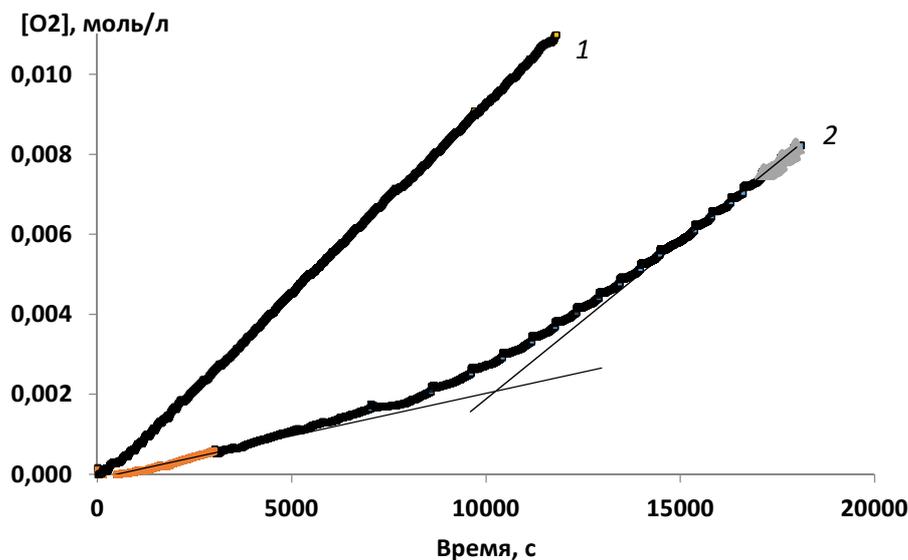


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода в ходе окисления 1,4-диоксана без ингибитора (1) и в присутствии 5-метил-4-[(пропилсульфанил)метил]-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-она (2). Условия реакции: 333 К, [RH] = 9.75 моль/л, $w_i = 1 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹ с⁻¹, [I] = 9.3×10^{-4} моль/л.

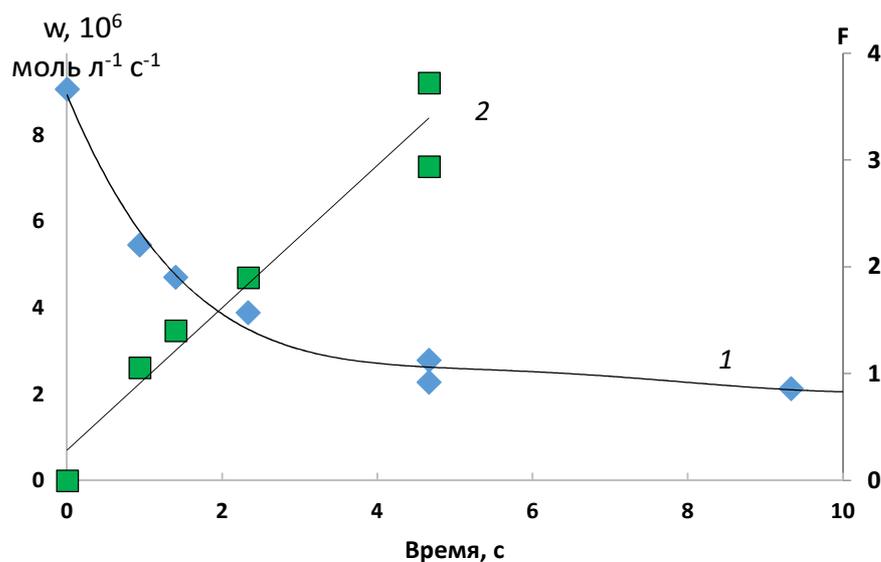


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в водной среде (1) и параметра ингибирования F (2) от концентрации соединения I. Условия реакции: [RH] = 9.75 моль/л, $w_i = 1 \times 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, 333 К.

Длительность индукционного периода (τ) определяли двумя методами. В первом случае находили точку пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой и касательной к участку кинетики после полного расходования ингибитора (см. рис. 1). Во втором случае интегральным методом [7]. Полученные разными методами значения τ согласовываются между собой.

Скорость окисления w на начальном участке с ростом концентрации соединения I снижается, а длительность тормозящего действия ингибитора увеличивается. Изучена зависимость начальной скорости ингибированного окисления от концентрации соединения I (рис. 2), что позволило рассчитать эффективную константу скорости ингибирования $fk_7 = (5.1 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Стехиометрический коэффициент ингибирования находили с использованием значений τ и получили $f = 1.5$.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН (№ Гос. регистрации АААА-А17-117011910034-8).

Литература

1. Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. №3. С. 507.
2. Якупова Л. Р., Сахаутдинова Р. А., Панкратьев Е. Ю., Сафиуллин Р. Л. Ингибирующее влияние 5-амино-6-метилурацила и его производных на свободно радикальное окисление 1,4-диоксана. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. №6. С. 708.
3. Moroni A. F. Über den einfluß des lösungsmittels beim thermischen zerfall des azoisobuttersäuredinitrils. // Makromol. Chem. 1967. V. 105. №6. P. P.43.
4. Henrici-Olive G., Olive S. Lösungsmittelleffekte bei der radikalpolymerisation I. Beeinflussung der startgeschwindigkeit bei der polymerisation von styrol mit AIBN als initiator. // Makromol. Chem. 1962. V. 58. №1. P. 188.
5. Якупова Л. Р., Проскуряков С. Г., Зарипов Р. Н., Рамеев Ш. Р., Сафиуллин Р. Л. Измерение скорости реакций, протекающих с газопоглощением или газовыделением. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. №19. С. 71.
6. Якупова Л. Р., Хайруллина В. Р., Сафиуллин Р. Л., Герчиков А. Я., Баймуратова Г. Р. Кинетические закономерности жидкофазного окисления 1,4-диоксана в присутствии ингибиторов. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. №3. С. 387.
7. Плисс Е., Сафиуллин Р., Злотский С. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 140 с

Статья рекомендована к печати кафедрой технической химии и материаловедения Башкирского Государственного университета (д-р. техн. наук, доц. А. А. Мухамедзянова)

Determination of the 5-methyl-4-[(propylthio)methyl]-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one antioxidant activity

Yu. E. Akhmetgalina², V. A. Shamukaev¹, L. A. Baeva¹,
L. R. Yakupova^{1*}, E. I. Murzagulova³, R. L. Safiullin¹

¹*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State Pedagogical University n. a. M. Akmulla
3 Oktyabrskoj revolyucii Street, 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: jkupova@anrb.ru

The antioxidant effect of the 4-[(propylthio)methyl]-2,4-dihydro-5-methyl-3H-pyrazol-3-one(I) was measured in a model system of radical chain 1,4-dioxane-oxidation. 2,2'-Azo-bisisobutyronitrile was used as an initiator, oxygen from the air was oxidizer. The reaction was carried at a temperature of 333 K. The oxidation 1,4-dioxane rate was measured by the oxygen uptake using a manometric differential setup. It was shown that the compound (I) inhibits the 1,4-dioxane-oxidation. The effective rate constant of interaction of compound (I) with the 1,4-dioxane peroxy radical was measured: $k_7 = (5.1 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The stoichiometric inhibition factor calculated from induction period values is 1.5.

Keywords: 5-methyl-4-[(propylsulfanyl)methyl]-2,4-dihydro-3H-pyrazol-3-one, 1,4-dioxane, radical chain oxidation, peroxy radical, reaction rate constant.