

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА 8-R-4,5-ДИГИДРО-4,4-ДИМЕТИЛ-2,3-ДИТИОЛО[5,4-C]ХИНОЛИН-1-ТИОНОВ

©2014 Х. С. Шихалиев, С. М. Медведева, М. Ю. Крысин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.04.2014 г.

Аннотация. Изучено влияние конденсированных аналогов 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло[5,4-с]хинолин-1-тионов на процессы ингибирования окисления *n*-декана и *n*-децена-1, являющимися модельными реакциями окисления широкого круга растительных масел и продуктов их переработки. Выявлена зависимость между строением изученных антиоксидантов и периодами торможения процессов окисления. Электронодонорные заместители в 8-положении ароматического кольца дитиоло[5,4-с]хинолин-1-тионов увеличивают антиокислительную активность.

Ключевые слова: антиоксиданты, растительные масла и продукты их переработки, период торможения окисления, 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании растительных масел и продуктов их переработки в различных целях в пищевой и косметической промышленности, а также в медицине, всегда существовала проблема сохранности полезных свойств масел при длительном хранении. Основными процессами, приводящими к прогорканию растительных масел и деструкции продуктов их переработки, являются их окисление кислородом воздуха с образованием пероксильных радикалов и последующие за этим реакции полимеризации [1]. Очевидно, что первая стадия этих процессов миграция кислорода воздуха в жидкую или твердую фазу окисляемого материала протекает как межфазный процесс. В настоящее время наиболее эффективным способом борьбы с этими нежелательными процессами является использование специальных добавок — антиоксидантов, ингибирующих процесс окисления [1, 2]. Существует большое многообразие природных и синтетических антиоксидантов, используемых для защиты растительных масел и продуктов их переработки от окисления [3].

Известно, что 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолины, особенно их 6-оксипроизводные, являются эффективными антиоксидантами для различных природных и синтетических материалов, содержащих кратные углерод-углеродные связи [4]. При этом их эффективность и механизм действия на-

прямую зависят от природы самого гетероцикла и заместителей в нем. В связи с этим являлось целесообразным изучить влияние конденсированных аналогов 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов с аннелированным дитиолтионовым фрагментом на окисление *n*-декана и *n*-децена-1. Окисление последних является модельной реакцией окисления широкого круга растительных масел и продуктов их переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсированные аналоги 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы получены по ранее разработанной нами методике [5] реакцией осернения соответствующих 6-R-2,2,4-триметилгидрохинолинов и димера 2,2,4-триметилдигидрохинолина.

Декан и децен-1 дополнительно очищали на хроматографической колонке с окисью алюминия «Fluka» (0.05—0.15 нм, рН=9.5) с последующей перегонкой в токе азота при пониженном давлении. Окисление декана и децена-1 проводили в термостатируемом реакционном сосуде с магнитной мешалкой, соединенным с газометрической установкой, позволяющей контролировать скорость поглощения O₂ (при P_{O₂} = 1 атм; скорость поглощения O₂ не зависела от скорости вращения мешалки, т. е. окисление углеводов протекало

в кинетическом режиме). Периоды торможения окисления (τ) углеводов по поглощению кислорода воздуха определяли по методу, описанному в работе [6].

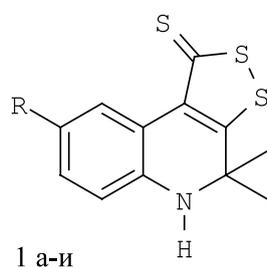
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные нами незамещенные у атома азота 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы **1а-и** и **2** были использованы в качестве антиоксидантов при окислении алканов и алкенов.

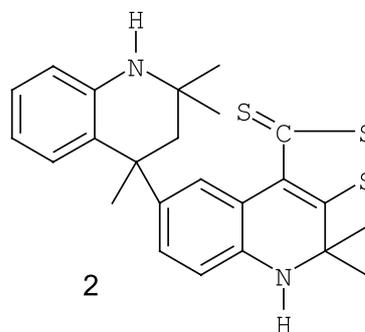
Окисление углеводов в присутствии ингибиторов проводили током кислорода. Температура при окислении н-декана 150 °С, н-децена-1 120 °С. Характеризующие эффективность ингибиторов

периоды торможения окисления (τ) при концентрации ингибиторов $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л приведены в табл. 1. Там же представлены и периоды торможения окисления углеводов при добавлении известных промышленных ингибиторов: олигомера 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (ацетонанила Р), 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (сантохина) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола) [7] той же концентрации.

Как видно из таблицы 1, введение в молекулу 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина приконденсированного дитиолотионного цикла увеличивает эффекты торможения, особенно при окислении н-декана. При ингибировании окисления н-декана 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с]



1 а-и



2

2 R = R² = H (а); R¹ = Me, R² = H (б); далее при R¹ = H, R² = 8-EtO (в), 8-Me (г), 8-MeO (д), 7-Me (е), 6-Me (ж), 6-MeO (з); OH (и)

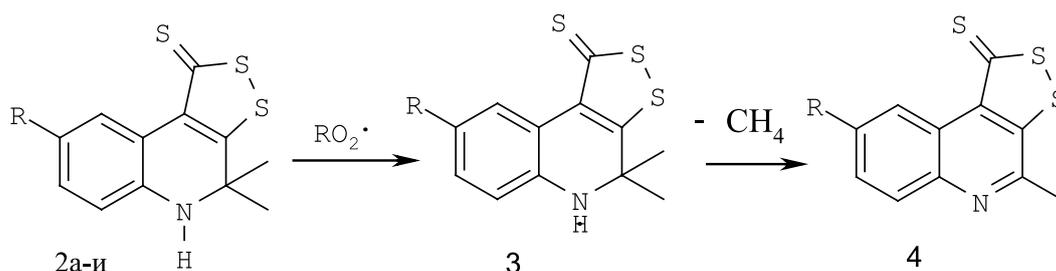
Таблица 1. Периоды торможения окисления углеводов различными антиоксидантами

Соединение	Период торможения, τ , мин	
	н-декан	н-децен-1
Ацетонанил Р	0	65
Сантохин	70	80
Ионол	540	100
1а	120	90
1в	200	120
1г	190	110
1д	200	120
2	470	140
1и	510	170

хинолин-1-тионы **1,2** уступают по эффективности только ионолу, а при торможении провеса окисления н-децена-1 превосходят и ионол (кроме соединения **1а**). Общее снижение эффектов торможения при переходе от н-декана на н-децен-1 связано с начальным содержанием в последнем гидропероксидов ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и более высокой окисляемостью олефинов по сравнению с парафинами.

Более высокая ингибирующая активность 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионов **1,2** по сравнению с сантохином и ацетонанилом Р, который при высоких температурах вовсе не ингибирует окисление парафиновых углеводов, может быть связана как с активизацией связи N-H, что приводит к увеличению антирадикальной активности ингибитора, так и со стабилизацией промежуточных аминильных радикалов **3**, являющихся, как и исходные амины, ловушками пероксирадикалов.

Стабилизация аминильных радикалов **3** уменьшает также скорость их термического самораспада с выбросом активного метильного радикала, кото-



рый участвует в продолжении цепей окисления. Основным процессом гибели аминильных радикалов **3** является выброс неактивной молекулы метана с образованием ароматической трициклической системы **4**.

Электронодонорные заместители в положении 8 (Me, MeO и EtO) в **1в-д** увеличивают антиокислительную активность. Это, очевидно, связано с вкладом данных заместителей в активацию связи N-H, находящейся в пара-положении к ним.

Дитиолотион димера **2** и 8-окси-производное **1и**, как и ожидалось, имеют наибольшие эффекты торможения как в случае окисления н-декана, так и в случае окисления н-децена-1. Это, очевидно, обусловлено наличием в данных соединениях дополнительных групп — ловушек радикалов (NH и OH).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные 8-R-4,5-дигидро-4,4-диметил-2,3-дитиоло [5,4-с] хинолин-1-тионы **1,2** превосходят по своей антиокислительной активности промышленные антиоксиданты

и могут найти применение в качестве стабилизаторов различных растительных масел и продуктов их переработки.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кругов Д. А., Кондратович В. Г., Касаикина О. Т. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 213.
2. Донченко Г. В., Кузьменко И. В., Коваленко В. Н. // Биохимия. 1983. Т. 48. № 6. С. 998.
3. Ерин А. Н., Спирин М. М., Табидзе Л. В. // Биохимия. 1983. Т. 48. № 11. С. 1855.
4. Касаикина О. Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2214.
5. Шихалиев Х. С., Касаикина О. Т., Шмырева Ж. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 191.
6. Алексеев Э. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 3. С. 312.
7. Химические добавки к полимерам. Справочник / [под ред. И. П. Масловой]. М.: Химия, 1981. С. 264.

Шихалиев Хидмет Сафарович — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Медведева Светлана Михайловна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: SMMedvedeva@rambler.ru

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Shikhaliev Khidmet S. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Medvedeva Svetlana M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208521; e-mail: SMMedvedeva@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru