

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ КСАНТОГЕНАТОВ

Гулиев Ф.А.*, Багирзаде Г.А., Гулиева О.М., Маммадова П.Б.

Резюме

Одной из актуальных проблем современной промышленности является создание материалов, устойчивых к термоокислительной деструкции. Поэтому поиск и изучение кинетики и механизма антиокислительного действия новых серосодержащих антиоксидантов является актуальной задачей современности. Целью исследования является изучение кинетики, механизма, анализ продуктов взаимодействия бисксантогенатов с гидропероксидом кумила для определения их антиокислительных свойств.

Замещённые бисалкилбензилксантогенаты были изучены в качестве антиоксидантов – ингибиторов окисления углеводов по модельной реакции с гидропероксидом кумила (ГПК). Установлено, что реакция протекает автокаталитически по ионному механизму. Рассчитаны кинетические параметры протекания этой реакции. Определены продукты распада ГПК.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов заключается в том, что полученные данные представляют собой рекомендации и научные обоснования для подбора эффективных серосодержащих антиоксидантов.

Ключевые слова: кинетика, механизм, ингибиторы окисления, ксантогенаты, гидропероксид кумила.

ВВЕДЕНИЕ

Сероорганические соединения широко применяются в качестве присадок различного назначения в композициях к смазочным маслам, полимерным материалам [3, 6, 9]. Различные

сульфиды, дисульфиды, сульфонаты, дитиофосфаты, ксантогенаты, дитиокарбаматы и другие сероорганические соединения характеризуются широким спектром биологической и химической активности, включая антиоксидантные свойства, обусловленные их способностью ингибировать процессы окисления [2, 5, 7]. Был установлен механизм их ингибирующего действия, который заключается во взаимодействии с образующимися

Yazışma üçün əlaqə:

Гулиев Ф.А.*, Багирзаде Г.А., Гулиева О.М., Маммадова П.Б.

Азербайджанский Медицинский Университет, кафедра

Фармацевтической токсикологии и химии

*E-mail: fguliyev@mail.ru



© ATU and The Author(s) 2026. **Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

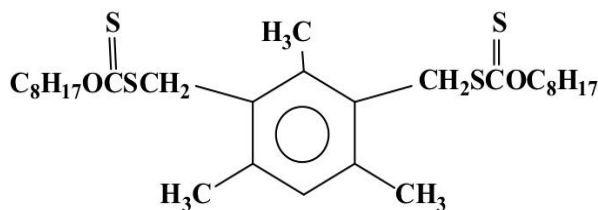
гидропероксидами. Реакция протекает по молекулярному механизму. Серосодержащие соединения, взаимодействуя с гидропероксидами по молекулярному механизму, предотвращают их свободнорадикальный распад, и таким образом, ингибируют окислительный процесс.

Ряд серо- и селенсодержащих эндогенных и экзогенных антиоксидантов (глутатион, глутатионпероксидаза, таурин, сульфорафан, диаллилсульфид, липоевая кислота, цистеин и метионин) эффективно ингибируют процессы

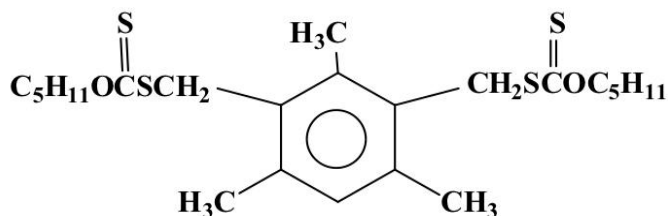
окисления в организме, взаимодействуя как с пероксильными радикалами, так и с гидропероксидами [1, 4, 8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С целью поиска новых серосодержащих антиоксидантов и создания научных основ их подбора нами были изучены антиокислительные свойства двух ароматических бисксантогенатов (К-1: (2, 4, 6-триметилфенил)-1,3-бис(-S-метилден-о-октил-ксантогенат) и К-2: (2, 4, 6-триметилфенил)-1,3-бис(-S-метилден-о-амил-ксантогенат)) в реакции с ГПК.



(К-1) (2, 4, 6-триметилфенил)-1,3-бис(-S-метилден-о-октил-ксантогенат)



(К-2) (2, 4, 6-триметилфенил)-1,3-бис(-S-метилден-о-амил-ксантогенат).

Чистота К-1 и К-2 по данным элементного анализа составляла 97-98%.

Модельная реакция с ГПК проводилась в стеклянном реакторе при температуре 343-373К.

Перед началом реакции (добавлением К-1 и К-2) ГПК растворяли в хлорбензоле в диапазоне концентраций 0,08-0,20 моль/л. В течение всего времени проведения реакции систему непрерывно барботировали инертным газом с целью предотвращения окисления кислородом воздуха. С

помощью специальной пипетки периодически отбирались пробы и анализировались методом йодометрического титрования на содержание гидропероксида. По расходу ГПК определяли скорость реакции.

Было установлено, что ксантогенаты К-1 и К-2 активно взаимодействуют и разрушают ГПК. Реакция имеет автокаталитический характер.

Разложение гидропероксида протекает не по реакции с исходными ксантогенатами, а по реакции с

продуктом (продуктами) их указывают кинетические кривые окислительных превращений. На это реакций ГПК с К-1 (рис 1).

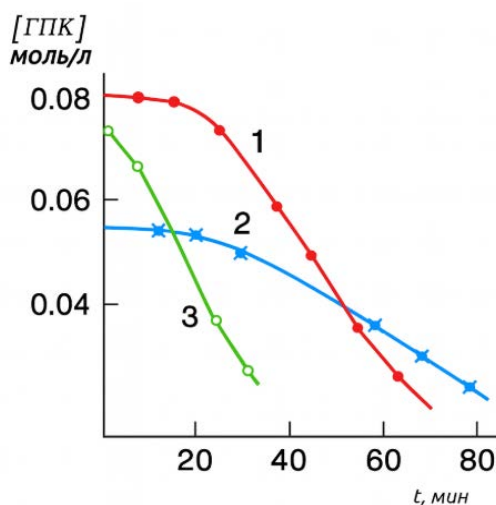


Рис.1. Кинетические кривые разложения гидропероксида кумила в реакции с ксантогенатом К-1 (хлорбензол, азот, 353К).

1 – $[ГПК] = 8,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[К-1] = 4 \cdot 10^{-5}$ мол/л

2 – $[ГПК] = 5,1 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[К-1] = 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л

3 – $[ГПК] = 7,7 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[К-1] = 3 \cdot 10^{-5}$ мол/л

Каталитическая активность реакции (v) – число молекул гидропероксида, распавшихся в реакции с одной молекулой ксантогената, рассчитывали по соотношению:

$$v = \frac{\Delta [ГПК]}{[K_x]_0}$$

где,

$\Delta[ГПК]$ – концентрация распавшегося гидропероксида,

$[K_x]_0$ – начальная концентрация ксантогенатов.

Как оказалось, каталитичность реакции К-1 и К-2 с ГПК равна нескольким тысячам ($v_1 = 2,8 \cdot 10^3$, $v_2 = 3,0 \cdot 10^3$), т.е одна молекула ксантогената может разрушить до 3000 молекул гидропероксида кумила. Близость значения v_1 и v_2 свидетельствует о том, что строение алкильных радикалов в молекулах бисксантогенатов не оказывает существенного влияния на их каталитическую активность в изученной реакции.

Оказалось, что кинетическое уравнение скорости химической реакции имеет первый порядок по гидропероксиду и дробный (0,5) по ксантогенатам.

$$v = k[ГПК] [K_x]^{0,5}$$

Для вычисления энергии активации этой реакции был изучен температурный ход в интервале 343-373 К. Энергию активации (E_a) рассчитывали графическим методом. При этом экспериментальные данные были представлены в координатах Аррениуса ($\ln k$; $1/T$), здесь тангенс угла наклона равен $(-E_a/R)$,

$$k_1 = 1,64 \cdot 10^7 \exp(-67,8 / RT) \text{ л}^{0,5} \text{ моль}^{0,5} \cdot \text{с}$$

$$k_2 = 1,91 \cdot 10^9 \exp(-79,2 / RT) \text{ л}^{0,5} \text{ моль}^{0,5} \cdot \text{с}$$

Как было отмечено, основным назначением серосодержащих антиоксидантов является их взаимодействие с различными пероксидами и гидропероксидами, которые образуются в процессе окисления углеводов.

Важнейшим вопросом этой реакции является вопрос о гомо- или гетеролитическом механизме его протекания. Основным критерием и доказательством гомо- или

гетеролитического протекания реакции являются продукты распада ГПК. Хроматографический анализ продуктов реакции К-1 и К-2 с ГПК представлен в таб. 1.

Таблица 1. Продукты реакции взаимодействия ГПК с К-1 и К-2 (353 К).

K_x	Время, мин.	Концентрация ГПК, 10^{-3}	Концентрация фенол, 10^{-3}	Концентрация кумилового спирта, 10^{-3}	Концентрация ацетофенона, 10^{-3}	Концентрация α -метил стирола, 10^{-3}	Концентрация метанола, 10^{-3}	Концентрация ацетона, 10^{-3}	Σ
К-1	12	69,5	1,50	2,40	2,18	2,10	7,59	13,10	98,37
	60	6,04	49,9	1,38	3,86	12,94	12,17	12,11	98,40
К-2	12	73,63	8,02	2,84	2,69	2,51	9,60	0,11	99,40
	80	6,04	46,50	4,38	2,16	13,74	13,07	13,47	99,36

Как видно из таблицы 1, основными продуктами распада ГПК являются фенол, кумиловый спирт, ацетофенон, альфа-метилстирол, метанол, ацетон и другие, то есть вещества, характерные как для гетеролитического так и гомолитического распада. Характерными веществами гомо- или гетеролитического распада среди продуктов распада ГПК являются фенол и кумиловый спирт. Первый характеризует гетеролитический распад, а второй гомолитический. Концентрация фенола к концу реакции

возрастает и многократно превышает концентрацию кумилового спирта. Это доказывает гетерогенно-каталитический характер реакций K_1 и K_2 с ГПК. Известно, что образование фенола из ГПК протекает под влиянием кислотных катализаторов [9]. С целью обнаружения кислот в процессе реакции, нами было проведено алкалиметрическое титрование (КОН в растворе этанол : вода = 1:1) продуктов реакции К-1 с ГПК (рис.2)

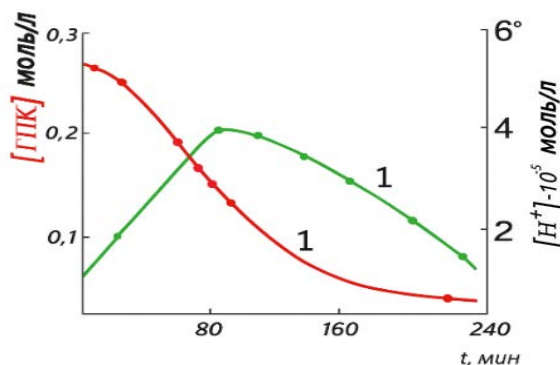


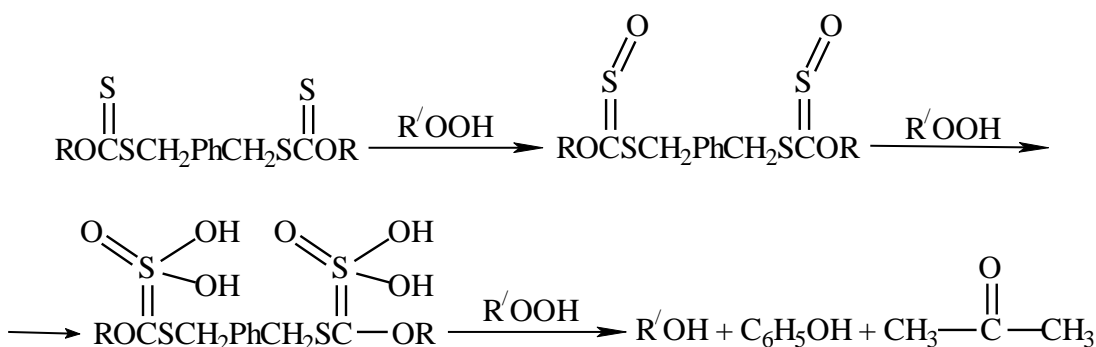
Рис.2. Кинетические кривые расходования ГПК (1) и накопления кислот (2). $[ГПК]=0,27$ мол/л, хлорбензол, $[K-1]=5 \cdot 10^{-5}$, азот, 343К.

Было установлено, что при этом образуется некоторая нестабильная кислота, концентрация которой проходит через максимум, который по времени совпадает со стадией интенсивного распада ГПК.

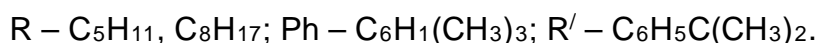
На кислотный характер продукта превращения ксантогената К-1 указывает и опыт с органическим основанием – пиридином. Введение его в реакционную смесь в концентрации, равной концентрации ксантогената как в начале реакции, так и на стадии интенсивного распада ГПК полностью тормозило реакцию.

Некоторые авторы (Дж. Скотт и др.) предположили, что в процессе реакции сульфидов с гидропероксидами, конечным продуктом окисления сульфидов является SO₂, образующийся при термоллизе сульфоксидов и сульфоносов [9]. Нам не удалось обнаружить SO₂ среди газообразных продуктов реакции.

Полученные кинетические и аналитические данные позволяют предположить следующую схему этой реакции:



где,



Исходя из вышеуказанного было предположено, что в процессе реакции ксантогенатов с ГПК образуется нестабильная органическая сульфокислота (сульфеновая или сульфиновая).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Биксантогенаты К-1 и К-2 обладают свойствами превентивных антиоксидантов. Изучена кинетика и продукты их реакции с ГПК. В процессе взаимодействия с гидропероксидом кумила ксантогенаты превращаются в сульфокислоты, которые разрушают ГПК по нерадикальному молекулярно – каталитическому механизму.

Ароматические биксантогенаты могут рассматриваться как эффективные ингибиторы окисления углеводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакции серосодержащих соединений с гидропероксидами могут протекать по разным механизмам. В изученных условиях было установлено, что это реакция протекает по ионному механизму. Реакция протекает автокаталитически, то есть в начале реакции ГПК реагирует с ксантогенатами по гомолитическому механизму. При этом образуется продукты окислительного превращения ксантогенатов, которые эффективно

катализирует распад ГПК по ионному механизму. Таким образом, бисксантогенаты проявляют свойства превентивных антиоксидантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Qarayev E.A., Paşayeva S.A., Hüseynquliyeva K.F., Nəsirli İ.Ü. Toksikologiyada antioksidant fəallıq və təyini sınaqları. Azərbaycan Tibb Universitetinin Jurnalı. 2025, Vol. 5, №1. p.5-21. doi: <https://doi.org/10.28942/atuj.v5i1y2025.116>
2. Кашкай А.М., Фарзалиев В.М., Кулиев Ф.А., Касаикина О.Т., Гагарина А.Б. Ингибирующее действие серосодержащих полифенолов и аминифенолов в процессах окисления углеводов // Нефтехимия, 1982, т. 22, №3, с. 418-422
3. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е издание, переработанное. -Л: Химия, -1985. -312 стр.
4. Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Насири Ф.М. Некоторые амиды и эфиры дитиоугольной кислоты как превентивные антиоксиданты / Fundamental and applied research in modern world. Abstracts of VIII International Scientific and practical conference. Boston, March 17-19, 2021. p.600-604
5. Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А., Насири Ф.М. Амиды и эфиры дитиоугольной кислоты как акцепторы пероксидных радикалов / Proceedings of IX International scientific and practical conference. Boston, 14-16 April, 2021, p. 408-412
6. Кулиев Ф.А., Багирзаде Г.А. Амиды тиокарбонных кислот как ингибиторы окисления // Proceedings of the scientific practical conference Current Problems In Medicine, dedicated to 90-th Anniversary of Azerbaijan Medical University, Baku, 14 May 2020, Azerbaijan Medical University Journal, 2020, Vol. 2, p.1-7
7. Nasiri F.M., Kuliyevev F.A., Efendi A.J., Kojarova L.I., Abdullayeva F.A., Melikova I.H., Aykan N.F. The study of inhibition effect of rhenium thioacetic and dithiocarbamic acids in oxidation reaction // Advances in Chemical Engineering and Science, 2015, № 5. p. 338-344
8. Quliyev F.A., Bagirzade G.A. Tiocarbonic acid amides as oxidation inhibitors // European Journal Technical and Natural Sciences. 2021, №1, p. 52-56
9. Scott G., Tusoff M. Mechanism of antioxidant action: antosynergictic antioxidants, containing chain – breaking and peroxidolytic functions // Europ. Polym. Journal, 1980, vol. 16, №6, p. 497-501.

BƏZİ KSANTOGENATLARIN ANTIOKSİDANT TƏSİRİNİN KİNETİKASI VƏ MEXANİZMİ

Quliyev F.Ə., Bağırzadə Q.A., Quliyeva O.M., Məmmədova P.B.*

Azərbaycan Tibb Universiteti, Əczaçılıq toksikologiyası və kimya kafedrası, Bakı,

**E-mail: fguliyev@mail.ru*

Xülasə

Müasir sənayedə aktual problemlərdən biri termiki oksidləşdirici parçalanmaya davamlı materialların yaradılmasıdır. Buna görə də, yeni kükürd tərkibli antioksidantların kinetikasi və antioksidant təsir mexanizminin öyrənilməsi aktual məsələdir. Tədqiqatın məqsədi: bis-ksantogenatların kumil hidroperoksidlə qarşılıqlı təsir məhsullarının kinetikasını, mexanizmini və təhlilini araşdırmaq, o cümlədən onların antioksidant xüsusiyyətlərini müəyyən etməkdir.

Əvəz edilmiş alkilbenzil ksantogenatları kumil hidroperoksid (KHP) ilə model reaksiya istifadə edərək antioksidantlar - karbohidrogen oksidləşmə inhibitorları - kimi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya ion mexanizmi vasitəsilə avtokatalitik şəkildə gedir. Bu reaksiyanın kinetik parametrləri hesablanmış və KHP-in parçalanma məhsulları müəyyən edilmişdir.

Alınan nəticələrin praktiki və nəzəri əhəmiyyəti ondadır ki, onlar effektiv kükürd tərkibli antioksidantların axtarışı üçün tövsiyələr və elmi əsaslandırma təqdim edirlər.

Açar sözlər: kinetika, mexanizm, oksidləşmə inhibitorları, ksantogenatlar, kumil hidroperoksid

KINETICS AND MECHANISM OF THE ANTIOXIDANT ACTION OF SOME XANTHOGENATES

Guliyev F.A., Bagirzade G.A., Guliyeva O.M., Mammadova P.B.*

Azerbaijan Medical University, Department of Pharmaceutical Toxicology and Chemistry, Baku

**E-mail: fguliyev@mail.ru,*

Abstract

One of the pressing issues in modern industry is the creation of materials that are resistant to thermal-oxidative degradation. Therefore, the search for and study of the kinetics and mechanism of the antioxidant action of new sulfur-containing antioxidants is a pressing task of our time. The aim of the study is to investigate the kinetics, mechanism, and analysis of the products of the interaction of bisxanthogenates with cumyl hydroperoxide to determine their antioxidant properties.

Substituted alkylbenzylxanthogenates were studied as antioxidants-inhibitors of hydrocarbon oxidation in a model reaction with cumyl hydroperoxide (CHP). It was found that the reaction proceeds autocatalytically via an ionic mechanism. The kinetic parameters of this reaction were calculated. The decomposition products of CHP were determined.

The practical and theoretical significance of the obtained results lies in the fact that the obtained data represent recommendations and scientific justification for the selection of effective sulfur-containing antioxidants.

Keywords: kinetics, mechanism, oxidation inhibitors, xanthogenates, cumyl hydroperoxide