



ИНГИБИТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Авторы: Е. Т. Денисов

ИНГИБИТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, вещества, в присутствии которых скорость химич. реакции уменьшается или реакция прекращается. Ингибиторы замедляют цепные и каталитич. реакции.

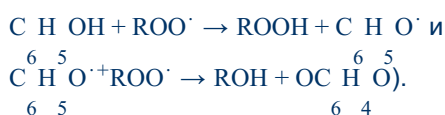
В цепных реакциях ингибиторы реагируют с ведущими цепь активными промежуточными частицами (свободными радикалами, атомами, обладающими неспаренным электроном, и др.), снижают их концентрацию и тормозят цепной процесс. Так, при окислении жидких углеводородов

(RH) продолжение цепи происходит в результате циклич. чередования реакций:

$RH + ROO\cdot \rightarrow ROOH + R\cdot$ и $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$; И. х. р. окисления (антиоксиданты) обрывают цепи взаимодействуя со свободными пероксидными радикалами

$ROO\cdot$ (напр., ингибирование фенолом приводит к образованию малоактивного продукта

n-бензохинона:



Ингибиторы цепной реакции характеризуются константой скорости их реакции с радикалом, ведущим цепь, и стехиометрич. коэф. ингибирования (в приведённом примере равен 2 – одна молекула ингибитора обрывает две цепи). Существуют цепные реакции, в которых ингибиторы обрывают цепи многократно. Такой циклич. механизм обрыва цепей реализуется при использовании стерически затруднённых ароматич. аминов (напр., в качестве светостабилизаторов полимеров). При введении в окисляющийся субстрат двух разных ингибиторов часто наблюдается взаимное усиление тормозящего действия – синергизм (напр., при стабилизации полимеров путём совместного введения фенольного и фосфитного ингибиторов).

Ингибиторы высокоактивны (вводятся в малых количествах – 10^{-5} – $10^{-2}\%$ по массе) и специфичны для каждой группы цепных реакций. Окисление углеводородов и жиров тормозят органич. сульфиды, дисульфиды, фосфиты (взаимодействуют с промежуточными продуктами окисления – гидропероксидами, препятствуя прогрессирующему развитию окислит. процесса), а также фенолы, гидрохиноны, ароматич. амины, тиофенолы (реагируют с пероксидными радикалами). Окислит. процессы в организме замедляют природные антиоксиданты (витамины

А, С, Е, убихиноны и др.). Радикальную полимеризацию ингибируют хиноны, нитросоединения, стабильные нитроксильные радикалы, реагирующие с активными макрорадикалами. Ингибиторы полимеризации используются для стабилизации мономеров и в технологии произ-ва полимеров для регулирования степени превращения и разветвлённости полимера. Окисление водорода тормозят алкены и галогенпроизводные углеводородов, взаимодействующие с атомами водорода и таким образом предотвращающие разветвление цепей.

Ингибиторы каталитич. реакций дезактивируют катализаторы: сорбируются на активных центрах катализаторов

гетерогенных процессов или блокируют активные центры катализаторов гомогенных процессов. В ферментативных процессах реализуются разл. механизмы ингибирования: прямое конкурентное (молекулы ингибитора и субстрата конкурируют за присоединение к активному центру фермента), неконкурентное (ингибитор присоединяется к комплексу фермента с субстратом с образованием каталитически неактивной формы) и внеконкурентное (ингибитор образует с субстратом каталитически неактивный комплекс).

Литература

Лит.: Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных процессов. Черноголовка, 1997; Denisov E. T., Denisova T. G. Handbook of antioxidants. Boca Raton, 2000; Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton, 2005.

Processing math: 100%