

МЕХАНІЗМ N-ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Дутка В.С., Мідяна Г.Г., Дутка Ю.В.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, vdutka@ukr.net
²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, Львів, Україна

Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами (ПК) перебігає м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксикислотами описані в декількох роботах, однак вплив реакційного середовища на ці процеси маловивчені. Розчинник, який застосовують в реакції буде впливати як на швидкість, так і на вихід продуктів окиснення. Метою нашої роботи було вивчення швидкості окиснення хіноліну в різних органічних розчинниках пероксикислотами та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з константами швидкості окислення та енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними при виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю ХН. Кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_T)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). В ході наших дослідів не спостерігалось витрати ПК на інші реакції. Збільшення температури приводить до зростання швидкості реакції. За температурною залежністю величин k розраховані ефективні енергії активації процесу (E_a). Значення E_a знаходяться у межах 28.3 – 87.2 кДж/моль і близькі до відповідних величин окиснення ненасичених сполук або сульфоксидів пероксикислотами. На основі експериментальних результатів розраховані параметри перехідного стану досліджуваної реакції. Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, тобто у серії наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект. Вивчення впливу природи пероксикислоти на швидкість окиснення ХН в ацетоні вказує на те, що природа пероксикислоти не впливає на швидкість досліджуваного процесу. Механізм окиснення включає дві стадії. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розкладається на другій стадії утворюючи продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення проходить швидко і характеризується константою рівноваги (K), а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, є «істинною» константою швидкості (k_2). Як на першу, так і на другу стадії буде впливати розчинник, у якому проходить процес. Розраховані значення K та k_2 наведені у таблиці.

Таблиця

Залежність ефективних констант швидкості окиснення (k) від концентрації хіноліну пероксидекановою кислотою ($C_0 = 0.05$ моль/л).

| Розчинник | $k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}; \Delta k = 0.03 k$ | | | | | | | $k_2 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ | K |
|----------------|--|------|------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|-----|
| | Концентрація хіноліна, моль/л | | | | | | | | |
| | 0.015 | 0.03 | 0.05 | 0.065 | 0.100 | 0.150 | 0.200 | | |
| Пропанол-2 | 3.34 | 3.67 | 10.9 | 13.9 | 20.7 | 29.6 | 37.7 | 20.9 | 1.1 |
| Ацетон | 4.2 | 8.17 | 13.3 | 17.0 | 25.2 | 35.9 | 45.5 | 23.5 | 1.2 |
| Тетрахлорметан | 13.6 | 25.5 | 39.7 | 55.2 | 64.9 | 83.2 | 96.9 | 19.2 | 5.1 |
| Бензен | 22.5 | 41.5 | 62.5 | 75.9 | 101 | 127 | - | 26.3 | 6.2 |
| Хлороформ | 45.7 | 81.1 | 120 | 143 | 187 | - | - | 42.7 | 7.8 |

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують константи швидкості окиснення хіноліну при 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R=0.9899$:

$$\lg k = 0.2103 + (11.2719 \pm 1.7750)f(n) + (1.2126 \pm 0.3906)f(\epsilon) + (0.0002 \pm 0.0008)V - (0.0209 \pm 0.0079)E_T - (0.0019 \pm 0.0007)\delta^2 - (0.0130 \pm 0.0018)V_M, \quad (1)$$

$N = 9; R = 0,9899; S = 0.0591; F = 119.4348,$

де N - кількість розчинників, S - критерій Стьюдента, F - критерій Фішера. Для пошуку кореляційних залежностей використовували параметри: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m).

Аналіз отриманої залежності (1) вказує на те, що параметри B , E_T і $f(\varepsilon)$ реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами приводить до рівняння:

$$\lg k = -0.6398 + (11.6711 \pm 0.9941)f(n) - (0.0016 \pm 0.0004) \delta^2 - (0.0102 \pm 0.0019)V_m, \quad (2)$$

$N = 9; R = 0,9737; S = \pm 0.0950; F = 30.3963.$

Рівняння (2) свідчить про те, що збільшення поляризованості реакційного середовища приводить до росту k , тоді як ріст структурних факторів δ^2 та V_m гальмує швидкість окиснення.

ОСОБЛИВОСТІ СПІЛЬНОЇ ДІЇ АСКОРБІНОВОЇ КІСЛОТИ ТА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ ІНГІБІТОРІВ

Єфімова І.В., Смирнова О.В.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Київ,
Україна, anjuta.efimova@gmail.com

Досліджено інгібуючу дію аскорбінової кислоти у рідиннофазному окисненні алкіларенів молекулярним киснем та встановлено здатність водорозчинного вітаміну С виконувати функції інгібітору в органічному апротонному середовищі у процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних субстратів. Визначено оптимальний діапазон концентрацій аскорбінової кислоти в реакційній суміші, де її ефективність як інгібітора процесу радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів в органічному середовищі є найбільшою.

Вивчено особливості спільної дії аскорбінової кислоти та інгібіторів різного типу в ініційованому процесі радикально-ланцюгового окиснення кумолу. Показано, що одночасне введення аскорбінової кислоти та супрамолекулярної системи, що містить аніон-радикал кисню, в систему, яка окиснюється, викликає синергетичний ефект. Проведено також дослідження з вивчення антиоксидантних властивостей гумінових речовин з бурого вугілля. В результаті дослідження спостережено їхню спільну дію з аскорбіновою кислотою у процесах радикально-ланцюгового окиснення. Встановлено закономірності окиснення аскорбінової кислоти у присутності інгібіторів різного типу.

Отримана у цій роботі концентраційна залежність характеру перебігу радикально-ланцюгового процесу окиснення модельного субстрату за присутністю аскорбінової кислоти може бути основою нового підходу до проблеми використання вітаміну Сугіпер - і мегадозах.

Непряме підтвердження участі аніон-радикалу кисню як медіатора в процесах окиснення в присутності аскорбінової кислоти, отримане при дослідженні процесу окиснення кумолу за участю аскорбінової кислоти і супрамолекулярної системи аніон-радикалу кисню, робить внесок у розуміння механізмів перебігу багатьох патологічних станів, викликаних вільнорадикальним окисненням.

Виявлена виборча антиоксидантна та прооксидантна активність гумінових речовин та отримані закономірності їхньої спільної дії з аскорбіновою кислотою дозволяють використовувати природні супрамолекулярні перспективні біологічно-активні антиоксиданти для розробки нових класів лікарських препаратів та оптимізувати методи отримання нових ефективних антиоксидантів для технічних та медичних цілей.