



ХІМІЯ

УДК 621.35:547.22:541.13:541.8:541.127
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.9.2024.9>

РЕАКЦІЇ $O_2^{\cdot-}$ - ВМІСНИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ З ОРГАНІЧНИМИ СУБСТРАТАМИ

І. В. Єфімова¹, Й. О. Опейда², О. В. Смирнова³,
В. С. Толкунов⁴

Вирішувати проблему біоокиснення без розгляду ролі супероксиданіонвмісних супрамолекул в якості медіатора радикально-ланцюгового окиснення не може бути можливим. Відсутність даних подібного роду в літературі робить актуальним вивчення дії супероксиданіону в процесах вільно-радикального окиснення. Важливе біологічне значення мають також реакції $O_2^{\cdot-}$ з алкілгалогенідами, як один з головних шляхів утворення високореакційноздатних інтермедіатів – тетраоксидів, пероксидів, синглетного кисню, пероксильних радикалів. Сумісне рішення цих питань дозволить уточнити механізми дії активного кисню по відношенню до біологічних субстратів і антиоксидантів різного типу – узагальнити розрізнені експериментальні дані у цій важливій для теорії і практики області. Проведено вивчення процесу хемільюмінесценції – ХЛ, що супроводжує взаємодію $O_2^{\cdot-}$ з алкілгалогенідами. Виявлено хемільюмінесценцію в системах: KO_2 – краун – розчинник, KO_2 – краун – розчинник – пропілбромід; KO_2 – краун – розчинник – бензолхлорид, KO_2 – краун – розчинник – алілхлорид; а також в системі KO_2 – краун – розчинник – кумол. Отримано кінетичні дані, проаналізовано застосовність схем за участю пероксирадикалів ROO і розраховано кінетичні параметри інтенсивності ХЛ. Запропоновано механізм виникнення хемільюмінесценції. Встановлено фізико-хімічні закономірності окиснення різних органічних субстратів у присутності супероксиданіонвмісних супрамолекул, а також реакцій $O_2^{\cdot-}$ з алкілгалогенідами. Доведено, що при хемільюмінесцентному окисненні кумолу в присутності $KO_2 \cdot 18Cr6$ у диметилсульфоксиді спостерігається пряма залежність величини періоду індукції від концен-

¹ кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені А. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: anjuta.efimova@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4374-2990

² доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені А. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: opeyda.jo.o@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0001-8591-0537

³ молодший науковий співробітник (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені А. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: O.V.Smirnova@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0003-4143-7535

⁴ кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені А. М. Литвиненка НАН України, м. Київ)
e-mail: walerij779@gmail.com
ORCID: 0009-0009-0292-2600

трації супрамолекулярного комплексу. Вперше показано можливість застосування активного кисню як медіатора радикально ланцюгового окиснення.

Ключові слова: супероксиданіонвмісні супрамолекули, галогенпохідні, радикально-ланцюгові процеси, молекулярний кисень.

REACTIONS OF $O_2^{\bullet-}$ -CONTAINING SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH ORGANIC SUBSTRATES

I. V. Yefimova, Y. O. Opeyda, O. V. Smirnova, V. S. Tolkunov

Solving the problem of biooxidation without considering the role of superoxide anion-containing supramolecules as a mediator of radical chain oxidation cannot be possible. The lack of data of this kind in the literature makes it relevant to study the effect of superoxide anion in the processes of free radical oxidation. The reactions of $O_2^{\bullet-}$ with alkyl halides are also of important biological importance, as one of the main ways of formation of highly reactive intermediates – tetraoxides, peroxides, singlet oxygen, peroxy radicals. A joint solution of these issues will allow us to clarify the mechanisms of action of active oxygen in relation to biological substrates and antioxidants of various types – to generalize scattered experimental data in this important for theory and practice area. We have studied the process of chemiluminescence – HL, which accompanies the interaction of $O_2^{\bullet-}$ – with alkyl halides.

Chemiluminescence was detected in the following systems: KO_2 – crown – solvent, KO_2 – crown – solvent – propyl bromide; KO_2 – crown – solvent – benzoyl chloride, KO_2 – crown – solvent – allyl chloride; and also in the KO_2 system – crown – solvent – cumene. Kinetic data were obtained, the applicability of schemes involving ROO peroxyradicals was analyzed, and kinetic parameters of CL intensity were calculated. The mechanism of chemiluminescence is proposed. The physicochemical regularities of the oxidation of various organic substrates in the presence of superoxide anion-containing supramolecules as well as reactions of $O_2^{\bullet-}$ with alkyl halides were established. It was proved that during the chemiluminescent oxidation of cumene in the presence of $KO_2 \cdot 18Cr6$ in dimethylsulfoxide, a direct dependence of the induction period on the concentration of the supramolecular complex is observed. For the first time, the possibility of using active oxygen as a mediator of radical chain oxidation is shown

Key words: superoxide anion-containing supramolecules, halogen derivatives, radical chain processes, molecular oxygen.

Вступ

Останніми роками значно підвищився інтерес до дослідження радикально-ланцюгових процесів за участю кисню, а також механізмів і шляхів їх хімічної регуляції (Halliwell et al., 2015; Kuznetsova et al., 2017). Дослідження в області органічної хімії супероксиду показали, що в апротонному середовищі цей аніон-радикал реагує через радикал – радикальне спарювання, приєднання до олефінів або відщеплення атома водню. Отримання активних частинок кисню у вигляді комплексів – супрамолекул важливо не тільки з точки зору медичної біохімії (Darenskaya et al., 2021; Shadyro et al., 2021), але й з метою встановлення і пояснення таких характеристик, як стабільність або активність по відношенню до різних субстратів (Solovyova et al., 2015; El-Missiry et al., 2021).

Наш інтерес до хімії супероксиду і його взаємодія із сполуками біохімічної важливості (Brazhko et al., 2015; Levy et al., 2020) спонукають сфокусувати також увагу

на розгляді ролі супероксиданіонвмісних супрамолекул в якості медіатора радикально-ланцюгового окиснення. Вирішувати проблему біоокиснення без відповіді на це питання не є можливим (Ingold et al., 2014; Lushchak et al., 2015). Відсутність даних подібного роду в літературі робить актуальним вивчення дії супероксид-аніону в процесах вільно-радикального окиснення.

Матеріал і методи

В рамках поставленої задачі супероксиданіон генерували з використанням системи KO_2 -18-Краун-6. В якості розчинників використовували диметилсульфоксид і ацетонітрил, очищені згідно з методикою (Efimova et al., 2024). Інтенсивність хемілюмінесценції та її кінетика вимірювалася на установці, що дозволяє реєструвати світіння у видимій області спектра (Шендрик та ін., 2018).

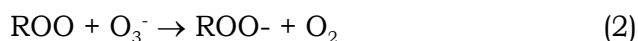
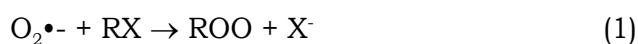
Досліди здійснювалися наступним чином: в скляний реактор барботажного типу, через який продували кисень, поміщали 4.5 мл розчинника або розчину RX в розчиннику (ДМС –

диметилсульфоксиді або АН – ацетонітрилі) і потім вводили 0.5 мл заздалегідь приготовленого рівноважного розчину KO_2 -краунетером ($[\text{KO}_2]_0 = 5.7 \cdot 10^{-3}$, $[\text{краун}]_0 = 7.2 \cdot 10^{-3}$), час введення якого служило початком відліку часу реакції. Попередніми дослідженнями з вимірюванням кінетики зміни електропровідності при змішуванні $\text{O}_2^{\bullet-}$ з краунетером показано, що час досягнення рівноважного стану в системі краунетер - $\text{O}_2^{\bullet-}$ залежить від умов перемішування та концентрацій компонентів, але для розчинів діапазону концентрацій, що вивчається нами, не перевищує 120 хв.

За кінетикою процесу стежили за поглинанням кисню, використовуючи газоловометричну установку (Efimova et al., 2024). Розчинником був обраний диметилсульфоксид (ДМС), в якому супероксид-аніон достатньо стабільний. Очищення ДМСО, АІБН, кумолу, розрахунок швидкості окиснення проводили згідно методикам, описаним в (Efimova et al., 2024). Вимірювання кількості поглиненого кисню проводили таким чином. У реактор з наважками АІБН додавався 1 мл кумолу і 1 мл розчину краунетеру з КХ, витриманого до встановлення стаціонарної концентрації за іонами, який розбавляли до необхідної концентрації розчинником. Для «холостого» досліду замість такого розчину додавалася аліквота ДМС такого ж об'єму. Потім, на газометричному приладі вимірювалася кількість поглиненого кисню за часом по зміні об'єму при постійній заданій температурі і при постійному парціальному тиску кисню 760 мм. рт. ст.

Результати

Реакції $\text{O}_2^{\bullet-}$ з алкіл- та алкелкенгалогенідами (RX) у апротонних розчинниках – бензолі, ацетонітрилі, диметилформамиді широко вивчається як модельні, що дозволяє встановити стабільність та реакційну здатність супероксиданіону по відношенню до різних субстратів (Smith, 2016). Схема включає наступні стадії:



Взаємодія $\text{O}_2^{\bullet-}$ з галогенпохідними призводить до утворення високореакційноздатних токсичних інтермедіатів – тетраоксидів, пероксидів, синглетного кисню, пероксильних радикалів. Процеси, в яких беруть участь ці інтермедіати, часто супроводжуються хемілюмінесценцією (ХЛ), тому

застосування методу ХЛ при дослідженні реакцій за участю $\text{O}_2^{\bullet-}$ привертає постійну увагу дослідників (Шендрик та ін., 2018).

У літературі описані різні механізми реакцій, що супроводжуються ХЛ, найбільш вивченими серед яких є процеси взаємодії органічних сполук з різними формами кисню (Шендрик та ін., 2018). У більшості цих процесів знайдено природу емітерів, але детальну схему, зазвичай, не встановлено. На підставі отриманих експериментальних даних ХЛ в реакціях супероксиданіону показано, що емітером в цих процесах є синглетний кисень (Шендрик та ін., 2018; Oreida et al., 2019). Можна припустити також, що в ряді реакцій $\text{O}_2^{\bullet-}$, зокрема за участю галогенпохідних (RX), емітером може бути збуджений карбоніл, що утворюється при рекомбінації пероксирадикалів.

Квадратичний обрив ланцюгів пероксирадикалами, тобто, їх реакція рекомбінації у багатьох випадках призводить до продукту, який при подальшому розпаді дає збудження P^* реакції



Залежно від будови заступника R тетраоксид, що утворився, надалі може розпадатися за різними механізмами. Найчастіше P^* є збуджений кетон або синглетний кисень (Шендрик та ін., 2018; Oreida et al., 2019).

Нами проведено вивчення ролі реакції (4) у процесі ХЛ, що супроводжує взаємодію $\text{O}_2^{\bullet-}$ з алкілгалогенідами. Супероксиданіон генерували з використанням системи KO_2 -18-Краун-6 (Efimova et al., 2024). У досвідах використовувався рівноважний розчин KO_2 з краунетером, приготовлений заздалегідь.

В якості розчинників використовували диметилсульфоксид і ацетонітрил, очищені згідно з методикою (Efimova et al., 2000). Інтенсивність хемілюмінесценції та її кінетика вимірювалася на установці, що дозволяє реєструвати світіння у видимій області спектра (Шендрик та ін., 2018).

Нами виявлена хемілюмінесценція в системах: KO_2 – краун – ДМС, KO_2 – краун – ДМС – пропілбромід (рис. 1); KO_2 – краун – АН – бензоїлхлорид, KO_2 – краун – АН – алілхлорид (рис. 2); а також в системі KO_2 – краун – ДМС – кумол.

Необхідно відзначити, що для всіх вивчених субстратів спостерігалася подібна картина – різке збільшення протягом кількох секунд інтенсивності ХЛ із подальшим порівняно повільним її згасанням. На рис. 1 та 2 представлені типові криві зміни інтенсив-

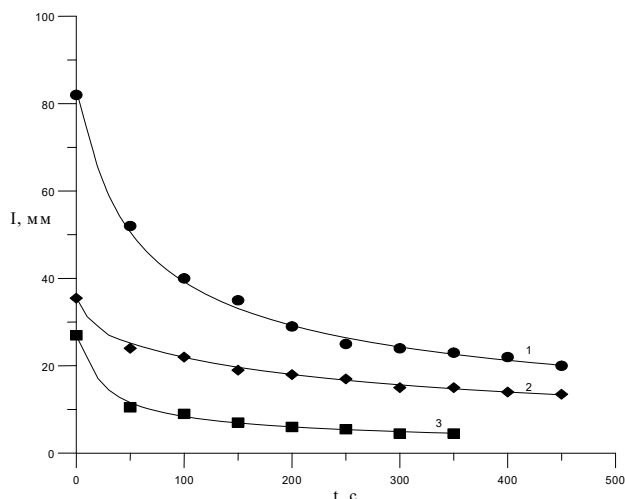


Рис. 1. Кінетичні криві хемілюмінесценції при взаємодії BrPr с $O_2^{\cdot-}$, ДМСО, 1 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-1}$ моль/л $[KO_2]_0 = 5.3 \cdot 10^{-4}$, моль/л, $[краун]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л

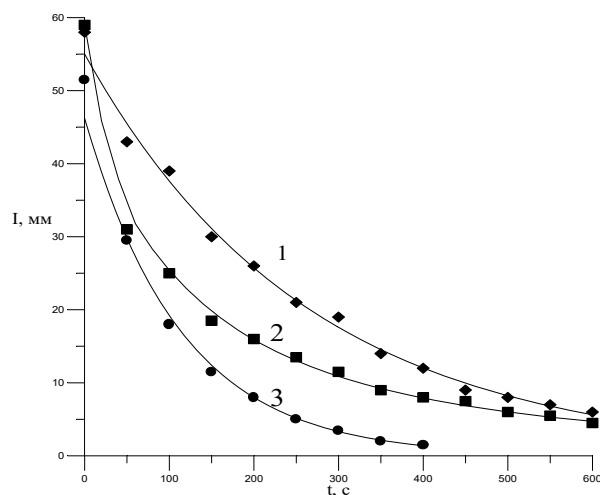


Рис. 2. Кінетичні криві хемілюмінесценції (I) при взаємодії RX с $O_2^{\cdot-}$, АН; 30 °С, 1 – RX = бензоїлхлорид (1,73 моль/л), 2 – RX = алілхлорид (1,14 моль/л), 3 – RX = алілхлорид (2,04 моль/л) + H_2O (1мл)

ності ХЛ(I) від часу у системі RX – розчинник та їх анаморфози (рис. 3, 4).

Величина максимальної інтенсивності ХЛ та кінетика її загасання залежать від природи хлориду (криві 1 та 2 рис. 2). Порівняння кривих 2 і 3 для алілхлориду демонструє, що в цьому випадку зміна концентрації субстрату та присутність води істотно позначаються на швидкості зміни інтенсивності ХЛ. У разі аліл- та бензоїлхлориду з $O_2^{\cdot-}$ в АН (рис. 2) методика проведення експерименту дещо відрізнялася від вищеописаної. У цих досвідах використовувався не рівноважний розчин KO_2 з краунетером, приготований заздалегідь, а вводилися навипування солі $0.01g KO_2$ і $8.75 \cdot 10^{-4}$ моль/л, розчин крауна в АН, потім – хлорпохідне RX (див. рис. 2) з добавками води, яка сама, взаємодіючи з $O_2^{\cdot-}$, змінює загальний механізм реакції. В даному випадку точкою відліку реакції служило введення RX.

Найбільш докладно методом ХЛ було вивчено кінетика взаємодії $O_2^{\cdot-}$ з пропілбромідом (BrPr) (див. рис. 1). У цьому разі було розглянуто вплив варіювання концентрацій останнього у широкому діапазоні величин. Дані рис. 1 показують, що зі збільшенням вмісту BrPr у системі максимальна інтенсивність ХЛ, що спостерігається на початку реакції, падає.

Отримані кінетичні дані дозволяють проаналізувати застосовність найпростіших схем за участю пероксирадикалів ROO в стадії, що призводить до утворення елек-

тронозбуджених проміжних частинок, тобто враховує лише реакцію 4. У цьому випадку інтенсивність ХЛ буде пропорційна квадрату концентрації пероксирадикалів

$$I = k_0 [ROO]^2 \quad (5)$$

де I – ефективність ХЛ, а k_0 – константа швидкості реакції 1.

Враховуючи, що константи швидкості реакції (1) $O_2^{\cdot-} + RX \rightarrow ROO + X^-$ (k_1) не перевищують 10^4 а $k_0 \sim 10^6$ – швидко встановлюватиметься стаціонарний стан по пероксирадикалам – тоді

$$d[ROO]/dt = k_1[RX][O_2^{\cdot-}] - k_0[ROO]^2 = 0 \quad (6)$$

та при $[RX] \gg [O_2^{\cdot-}]$

$$[O_2^{\cdot-}] = [O_2^{\cdot-}]_0 \exp(-k_1[RX] t) \quad (7)$$

$$I = \phi k_1 [RX] [O_2^{\cdot-}]_0 \exp(-k_1[RX]_0 t) \quad (8)$$

Таким чином, у разі значного надлишку RX (це відповідає дослідам 1, 2 таблиці 1), має спостерігатися залежність інтенсивності ХЛ від часу виду

$$\ln I = a_0 - a_1 t \quad (9)$$

Однак експериментальні дані показують, що така залежність спостерігається тільки для бензоїлхлориду та алілхлориду у присутності води (рис. 4). У решті випадків вона не виконується. Отримані залежності інтенсивності ХЛ від часу для пропілброміду можна спрямувати в напівлогарифмічних координатах, якщо ввести ще один параметр I_e , і перейти

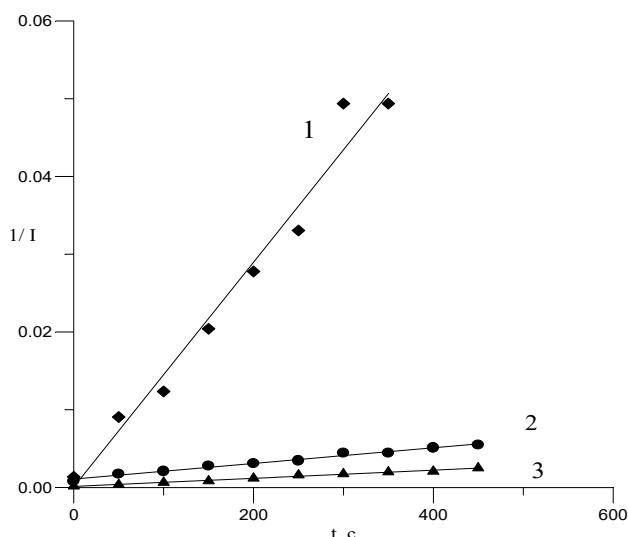


Рис. 3. Анаморфози залежностей рис. 1, 1 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 – $[BrPr]_0 = 1.1 \cdot 10^{-1}$ моль/л

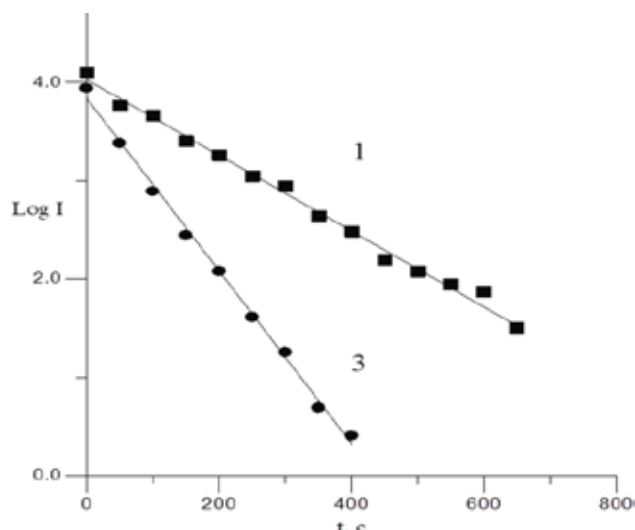
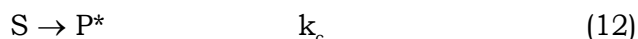
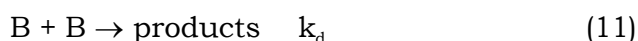
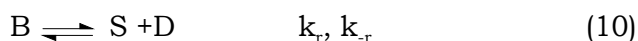


Рис. 4. Анаморфози залежностей 1,3 рис. 2, 1 – RX = бензоїлхлорид (1,73 моль/л), 3 – RX = алїлхлорид (2,04 моль/л) + H₂O (1мл)

до координат $\ln(I-I_e) - t$, де I_e є інтенсивністю ХЛ при прагненні часу реакції до нескінченності. Для дослідів з пропілбромідом розрахунки показали, що I_e становить порівняно більшу величину і збільшується із зменшенням концентрації пропілброміду в розчині (таблиця 1). Як видно з таблиці 1, отримані значення тангенсів кута нахилу анаморфози a_1 змінюються вкрай незначно навіть при зміні концентрації субстрату в 10 разів (досліди 1 та 2). Враховуючи, що $a_1 = k_1[RX]_0$, цей факт перебуває у протиріччі із запропонованою схемою. Не співвідноситься тенденція зміни a_0 і a_1 з очікуваною, виходячи зі схеми та в області переважання концентрації супероксидіону (досліди 4–6).

Разом з тим, кінетичні криві для систем з BrPr добре спрямовуються в координатах $1/I^2 - t$. Такі залежності вказують на складнішу схему реакції, однією з яких може бути кінетично еквівалентна схема:



де – B – інтермедіат, що швидко утворюється при зливанні розчинів, S реакційноздатний інтермедіат, що приводить в результаті мономолекулярної реакції або реакції з реагентом, концентрація якого протягом виконання експерименту постійна, до появи електронозбудженого продукту P*.

В умовах стаціонарності S і за умови, що встановлюється швидко рівновага, а $[S] = [D]$

$$[B] = k_{-r} [S]^2 / k_r \quad (14)$$

інтенсивність ХЛ за умови $k_c \ll k_{cl}$ описується виразом

$$I = \phi k_c [S] \quad (15)$$

Враховуючи ці рівняння в умовах квазістаціонарності, отримаємо

$$d[B]/dt = -A I^4 \text{ де } A = k_d (k_{-r}/k_r)^2 (1/\phi k_c)^4 \quad (16)$$

$$[B] = A_2 I_2 \text{ де } A_2 = k_{-r} (1/\phi k_c)^2 / k_r \quad (17)$$

і відповідно

$$dI/dt = -A I^3 / 2A^2 \quad (18)$$

Інтегрування призводить до рівняння

$$1/I^2 = b_0 + b_1 t \quad (19)$$

$$\text{де: } b_0 = 2/I_0^2; b_1 = A/A_2 = k_d k_{-r} k_r^{-1} \phi^{-2} k_c^{-2} \quad (20)$$

Наявні дані не дозволяють суворо ідентифікувати інтермедіати B та S. Аналіз отриманих величин b_1 (таблиця 2) показує, що вони різні у двох областях – значення порядку 10^{-4} спостерігаються при $[BrPr] \gg [O_2^{\bullet-}]$ та інший порядок – 10^{-5} при $[BrPr] \ll [O_2^{\bullet-}]$. Екстрапольовані як за рівнянням 19, так і за рівнянням 9 до нуля величини інтенсивності ХЛ вище у разі малих концентрацій алкілгалогеніду. Ці факти свідчать про участь BrPr або продуктів його перетворень у стадіях лімітуючих ХЛ, що призводить до загасання початко-

Таблиця 1

Кінетичні параметри зміни інтенсивності ХЛ у присутності пропілброміду, отримані при обробці експериментальних даних щодо рівняння $\ln(I-I_e) = a_0 - a_1 t$, $[KO_2]_0 = 5.3 \cdot 10^{-4}$, моль/л, $[CR]_0 = 7.10^{-4}$ моль/л; 30 °С, ДМС

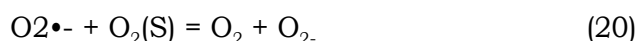
$[BrPr]_0$, моль/л	I_e , відн. од.	I_0 , відн. од.	a_0	$- a_1 \cdot 10^3$	Коеф. кор.
$1.1 \cdot 10^{-1}$	4.1	20.2	2.78±0.19	11±1	0.98
$1.1 \cdot 10^{-2}$	4.0	14.7	2.37±0.09	12±1	0.99
$1.1 \cdot 10^{-3}$	19.5	51.6	3.47±0.11	4.5±0.3	0.98
$1.1 \cdot 10^{-4}$	12.5	31.4	2.94±0.09	6.3±0.3	0.99
$1.1 \cdot 10^{-5}$	17.5	41.5	3.18±0.05	4.1±0.2	0.99
$1.1 \cdot 10^{-6}$	18.0	67.9	3.91±0.09	7.0±0.4	0.99

Таблиця 2

Кінетичні параметри зміни інтенсивності ХЛ у присутності пропілброміду, отримані при обробці експериментальних даних щодо рівняння $1/I^2 = b_0 - b_1 t$ (за тих самих умов, що і у Таблиці 1)

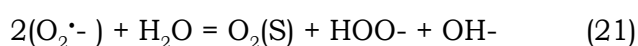
$[BrPr]_0$, моль/л	$b_0 \cdot 10^4$	$b_1 \cdot 10^4$	Коеф. кор.
$1.1 \cdot 10^{-1}$	7.36±0.10	1.35±0.05	0.99
$1.1 \cdot 10^{-2}$	29.4 ±10	1.81±0.07	0.99
$1.1 \cdot 10^{-3}$	4.23±0.60	0.028±0.002	0.98
$1.1 \cdot 10^{-4}$	10.7±1.2	0.101±0.044	0.99
$1.1 \cdot 10^{-5}$	5.53±0.47	0.036±0.002	0.99
$1.1 \cdot 10^{-6}$	1.31±0.52	0.052±0.002	0.99

вого світіння та прискорення витрачання інтермедіатів, що призводять до збуджених продуктів. У присутності надлишку $O_2^{\bullet-}$ можна очікувати кінетичного прояву реакції гасіння синглетного кисню



Це має призводити до зменшення інтенсивності ХЛ у разі, якщо емітером є синглетний кисень. Зменшення b_1 за малих концентрацій RX , тобто там, де $O_2^{\bullet-}$ багато, свідчить про незначну роль такої реакції.

Запропонована схема може бути ускладнена іншими реакціями. Зокрема якщо припустити, що B – одна з іонних форм $O_2^{\bullet-}$, то зміна характеру кінетичної кривої в досвіді з водою в порівнянні з досвідом де води немає, можна пов'язати з протіканням у присутності води відомої реакції диспропорціонування $O_2^{\bullet-}$, індукованому водою, що також супроводжується ХЛ (Шендрік та ін., 2018).



Отримані нами дані по кінетиці ХЛ при варіюванні структури галогенпохідного та розчинника показують, що кінетичні закономірності значно змінюються при переході від $BrPr$ до інших хлорпохідних – кінетичні криві для бензоїлхлориду та алілхлориду в присутності води спрямовуються в коор-

динатах $\log I - t$, для алілброміду без води – в координатах $1/I^{0.25} - t$. Для алкенпохідних можна запропонувати також і інший механізм виникнення хемілюмінесценції, в основі якого лежать реакції розпаду циклічних пероксидів.

Слід зазначити також, що при введенні рівноважного розчину супероксиду в чистий розчинник – ДМС також спостерігається ХЛ. Викладені вище факти дозволяють припустити, що B – інтермедіат – є специфічною формою аніонрадикалу, здатної в подальших реакціях призводити до утворення електронозбуджених продуктів, а вода і галогеніди вступають в реакції, що призводять до зменшення концентрацій таких продуктів або їх попередників.

Для гальмування радикально-ланцюгових процесів окиснення використовують сполуки, що проявляють антиоксидантні властивості (Ingold et al., 2014; Sparman et al., 2017). Проблема вибору ефективних антиоксидантів є досить складним завданням. З нашої точки зору, ефективність застосування антиоксидантів багато в чому визначається знанням механізму їх дії в умовах кисневого стресу (Dagenskaya et al., 2021). Тобто поведінка $O_2^{\bullet-}$ у реакціях радикально-ланцюгового окислення залишається нез'ясованою. З цією метою нами досліджено дію $O_2^{\bullet-}$ в радикально-ланцю-

говому ініційованому азодіізобутіронітрилом (АІБН) і перекисом бензоїлу окисненні кумолу, взятого за сполуку – макет – всі стадії в схемі процесу досконало вивчено (Efimova et al., 2024). За джерело $O_2^{\cdot -}$ - використовували супрамолекулярний ансамбль $KO_2 \cdot 18Cr6$. Також нами було задіяно і метод ХЛ.

На рис. 5 приведені кінетичні криві хемілюмінесценції при окисненні кумолу в присутності системи $KO_2 \cdot 18Cr6$ у ДМС, $75^\circ C$, $[KO_2 \cdot 18Cr6]:1 - 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $2 - 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $3 - 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для вивченого $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л діапазону концентрацій маємо типові залежності – інтенсивність хемілюмінесценції різко зростає протягом декількох хвилин, а далі, порівняно повільно загасає. Тобто, при хемілюмінесцентном окисненні кумолу в присутності супрамолекулярного комплексу встановлено наявність інгібуючого ефекту. Спостерігається пряма залежність величини періоду індукції від концентрації введеного комплексу $KO_2 \cdot 18Cr6$ у ДМС.

За допомогою газоволонометричного методу вимірювання швидкості окиснення запропонованої моделі в присутності гідрокінону показано відсутність інгібуючого ефекту. Цей факт пояснюється взаємодією супероксид-аніону з гідрокіноном. Кінетичні криві ініційованого АІБН ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окиснення кумолу в середовищі ДМС при температурі $75^\circ C$ у присутності різних інгібуючих систем, взятих у концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 – $KO_2 \cdot 18Cr6$; 2 – $KO_2 \cdot 18Cr6$ та гідрокінон; 3 – гідрокінон наведені на рис. 6.

Також інгібуючий ефект відсутній і при використанні як ініціатору перекису бензоїлу – ПБ (рис. 7).

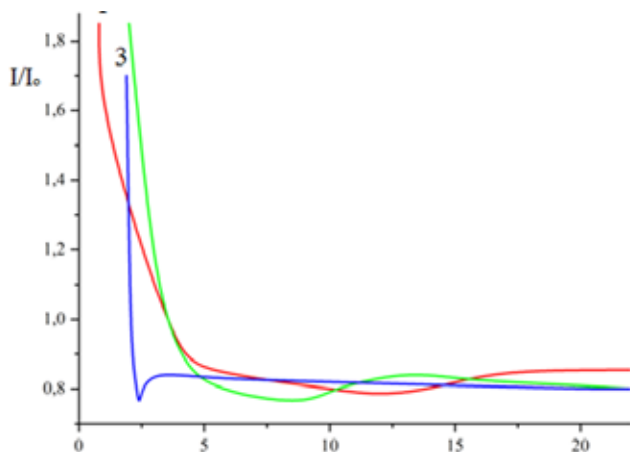


Рис. 5. Кінетичні криві хемілюмінесценції

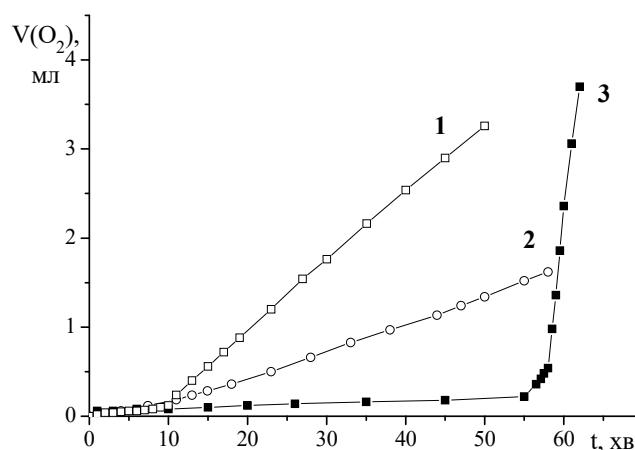


Рис. 6. Кінетичні криві окиснення кумолу у присутності різних інгібуючих систем: 1 – $KO_2 \cdot 18Cr6$ -краун-6; 2 – $KO_2 \cdot 18Cr6$ та гідрокінон; 3 – гідрокінон

Висновок про інгібівну роль $O_2^{\cdot -}$ в процесі окиснення було підтверджено наступним експериментом – введенням пропілброміда в окислювальну суміш кумол – ДМС – комплекс, при цьому період індукції, обумовлений присутністю $O_2^{\cdot -}$ в системі, повністю зникає. Це можна пояснити тим, що реакція алкилгалогенідів перебігає швидко і при цьому спостерігається повне перетворення KO_2 в КВг, виключаючи вплив будь-яких побічних взаємодій в умовах експерименту, а $O_2^{\cdot -}$ витрачається практично повністю. Наявність інгібівання свідчить про те, що радикали, які ведуть ланцюг, виводяться з вільно-радикального процесу. Найбільш

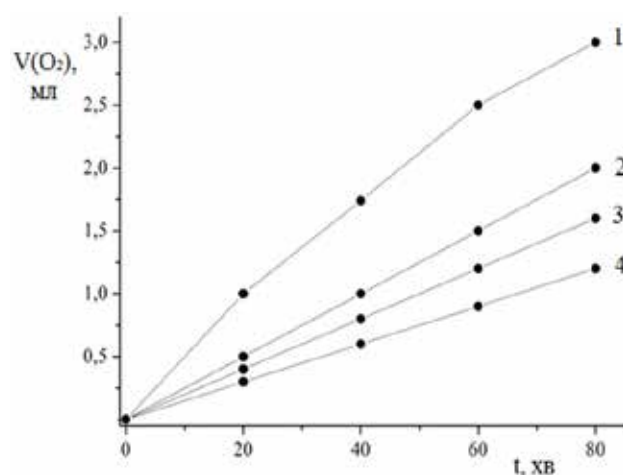
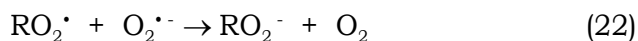


Рис. 7. Кінетичні криві окиснення кумолу у присутності $KO_2 \cdot 18Cr6$ у ДМС (1:1), $[KO_2] = [18Cr6] = 0,05$ моль/л, при зміні концентрації ініціатора ПБ, $50^\circ C$: 1 – 0.1 моль/л, 2 – 0.05 моль/л, 3 – 0.03 моль/л, 4 – 0.02 моль/л

ймовірно це відбувається за реакцією одноелектронного відновлення алкилпероксирадикалу в пероксианіон згідно рівняння:



Висновки

За допомогою методу хемілюмінесценції досконало вивчено взаємодію $\text{O}_2^{\cdot-}$ з галогенпохідними, що супроводжується утворенням високореакційноздатних токсичних інтермедіатів – тетраоксидів, пероксидів, синглетного кисню, пероксильних радикалів. Виявлено хемілюмінесценцію в системах: KO_2 – краун – ДМС, KO_2 – краун – ДМС – пропілбромід; KO_2 – краун – АН – бензоїлхлорид, KO_2 – краун – АН – алілхлорид; а також в системі KO_2 – краун – ДМС – кумол. Проаналізовано застосовність найпростіших схем за участю пероксирадикалів ROO^{\cdot} в стадії, що призводить до утворення електронозбуджених проміжних частинок. Доведено, що величина максимальної інтенсивності ХЛ та кінетика її загасання залежать від природи хлориду. Запропоновано кінетичні рівняння і розраховано пара-

метри процесу зміни інтенсивності ХЛ. Встановлено механізм виникнення хемілюмінесценції для різних галогенпохідних.

За допомогою двох методів – ХЛ і газоволюмометричним – розглянуто поведінку $\text{O}_2^{\cdot-}$ в реакціях радикально-ланцюгового окиснення кумолу. Встановлено, що при окисненні кумолу в присутності $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$ у диметилсульфоксиді має місце гальмування процесу. Спостерігається пряма залежність величини періоду індукції від концентрації супрамолекулярного комплексу. Таким чином показано, що супероксиданіоновмісні супрамолекулярні системи проявляють інгібівну дію в процесах радикально-ланцюгового окиснення, що може мати істотне значення при вивченні ролі активних форм кисню в біохімічних і хімічних процесах, які йдуть за участю $\text{O}_2^{\cdot-}$. Вивчення цього питання дозволить уточнити механізм дії антиоксидантів різного типу і узагальнити розрізнені експериментальні дані в цій важливій для теорії і практиці області та, можливо, забезпечити базу пошуку нових ефективних інгібуючих композицій.

Список використаної літератури

- Шендрік О.М., Одарюк В.В., Одарюк І.Д. Радикали і хемілюмінесценція у реакціях фенолів з киснем у воді. Вінниця, 2018. 176 с.
- Brazhko O.O., Zavgorodny M.P., Kruglyak O.S., Omeljanchik L.O., Shapoval G.A. Antioxidant activity of alkoxy derivatives of (quinoline-4-ylthio) carboxylic acids. *Ukr. Biochem. J.* 2015. Vol. 87. № 2. P. 95–102. <https://doi.org/10.15407/ubj87.02.095>.
- Darenskaya M., Kolesnikova L., Kolesnikov S. The Association of Respiratory Viruses with Oxidative Stress and Antioxidants. Implications for the COVID-19 Pandemic. *Curr. Pharm. Des.* 2021. Vol. 27. № 13. P. 1618–1627. <https://doi.org/10.2174/1381612827666210222113351>.
- Efimova I.V., Smirnova O.V., Shendrik T.G. Antioxidant properties of brown coal humic substances. *Nauk. Visn. Nat. Hirn. Univ.* 2024. № 3. P. 116–121. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2024-3/116>.
- Efimova I.V., Opeida I.A. Conductometric study of the kinetics of potassium superoxide reaction with 18-crown-6 in dimethyl sulfoxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. Vol. 70. № 2. P. 266–270.
- El-Missiry M.A., Fekri A., Kesar L.A., Othman A.I. Polyphenols are potential nutritional adjuvants for targeting COVID-19. *Phytother. Res.* 2021. Vol. 35. № 6. P. 2879–2889. <https://doi.org/10.1002/ptr.6992>.
- Halliwell B., Gutteridge J.M. Free radicals in biology and medicine, 5th edn. *Oxford University Press*. Oxford, 2015. p. 944.
- Ingold K.U., Pratt D.A. Advances in radical-trapping antioxidant chemistry in the 21st century: a kinetics and mechanisms perspective. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. № 18. P. 9022–9046. <https://doi.org/10.1021/cr500226n>.
- Kuznetsova T.Y., Solovyova N.V., Solovyov V.V., Kostenko V.O. Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl and superoxide anion radicals. *Ukr. Biochem. J.* 2017. Vol. 89. № 6. P. 22–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.022>.
- Levy E., Delvin E., Marcil V., Spahis S. Can phytotherapy with polyphenols serve as a powerful approach for the prevention and therapy tool of novel coronavirus disease 2019 (COVID-19) *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 2020. Vol. 319. № 4. P. E689–E708. <https://doi.org/10.1152/ajpendo.00298.2020>.
- Lushchak V.I. Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stresses and their classifications. *Ukr. Biochem. J.* 2015. Vol. 87. № 6. P. 11–18. <https://doi.org/10.15407/ubj87.06.011>.

Opeida I.A., Sheparovych R.B., Hrynda Y.M., Khavunko O.Y., Kompanets M.O., Shendryk A.N. Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 2019. Vol. 51. № 9. P. 679–688. <https://doi.org/10.1002/kin.21287>.

Parasuraman S., Maithili K.S. Antioxidant and drug metabolism. *Free Rad Antiox.* 2014. Vol. 4. № 1. P. 01–02. <https://doi.org/10.5530/fra.2014.1.1>.

Shadyro O., Samovich S., Edimecheva I., Novitsky R., Khrutskiy V., Ihnatovich L., Dubovik B. Potential role of free-radical processes in biomolecules damage during COVID-19 and ways of their regulation. *Free Radic. Res.* 2021. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/10715762.2021.1938024>.

Smith M.B. Organic Synthesis. N.Y.: *Academic Press*. 2016. 1083 p.

Solovyova N.V., Kuznetsova T.Y. Quantum chemical modeling of antioxidant activity of glutathione interacting with hydroxyl- and superoxide anion radicals. *Ukr. Biochem. J.* 2015. Vol. 87. № 2. P. 156–162.

Sparman A., Thompson K. Safety Profile and Effect on Libido of a Combined Bryophyllum pinatum, Moringa oleifera and Vitamin C Phytotherapeutic Agent. *Free Rad Antiox.* 2017. Vol. 7. № 2. P. 156–159. <https://doi.org/10.5530/fra.2017.2.23>.

References

Shendryk, O.M., Odarjuk, V.V., & Odarjuk, I.D. (2018). Radykaly i khemiljuminescencija u reakcijakh fenoliv z kysnem u vodi [Radicals and chemiluminescence in the reactions of phenols with acid in water]. Vynnyca, 176 p. [in Ukrainian].

Brazhko, O.O., Zavgorodny, M.P., Kruglyak, O.S., Omeljanchik, L.O., & Shapoval, G.A. (2015). Antioxidant activity of alkoxy derivatives of (quinoline-4-ylthio) carboxylic acids. *Ukr. Biochem. J.* 87 (2), 95–102. <https://doi.org/10.15407/ubj87.02.095> [in English].

Darenskaya, M., Kolesnikova, L., & Kolesnikov, S. (2021). The Association of Respiratory Viruses with Oxidative Stress and Antioxidants. Implications for the COVID-19 Pandemic. *Curr. Pharm. Des.* 27 (13), 1618–1627. <https://doi.org/10.2174/1381612827666210222113351> [in English].

Efimova, I.V., Smirnova O.V., & Shendrik T.G. (2024). Antioxidant properties of brown coal humic substances *Nauk. Visn. Nat. Hirn. Univ.* 3, 116–121. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2024-3/116> [in English].

Efimova, I.V., & Opeida, I.A. (2000). Conductometric study of the kinetics of potassium superoxide reaction with 18-crown-6 in dimethyl sulfoxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 200070 (2), 266–270 [in English].

El-Missiry, M.A., Fekri, A., Kesar, L.A., & Othman, A.I. (2021). Polyphenols are potential nutritional adjuvants for targeting COVID-19. *Phytother. Res.* 35 (6), 2879–2889. <https://doi.org/10.1002/ptr.6992> [in English].

Halliwell, B., & Gutteridge, J.M. (2015). Free radicals in biology and medicine, 5th edn. Oxford University Press, Oxford, p. 944 [in English].

Ingold, K.U., & Pratt, D.A. (2014). Advances in radical-trapping antioxidant chemistry in the 21st century: a kinetics and mechanisms perspective. *Chem. Rev.* 114 (18), 9022–9046. <https://doi.org/10.1021/cr500226n> [in English].

Kuznetsova, T.Y., Solovyova, N.V., Solovyov, V.V., & Kostenko, V.O. (2017). Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl and superoxide anion radicals. *Ukr. Biochem. J.* 89 (6), 22–30. <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.022> [in English].

Levy, E., Delvin, E., Marcil, V., & Spahis, S. (2020). Can phytotherapy with polyphenols serve as a powerful approach for the prevention and therapy tool of novel coronavirus disease 2019 (COVID-19) *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 319, (4), E689–E708. <https://doi.org/10.1152/ajpendo.00298.2020> [in English].

Lushchak, V.I. (2015). Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stresses and their classifications. *Ukr. Biochem. J.* 87 (6), 11–18. <https://doi.org/10.15407/ubj87.06.011> [in English].

Opeida, I.A., Sheparovych, R.B., Hrynda, Y.M., Khavunko, O.Y., Kompanets, M.O., & Shendryk, A.N. (2019). Kinetics of oxidation of benzyl alcohols with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide: Role of hydroperoxyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 51 (9), 679–688. <https://doi.org/10.1002/kin.21287> [in English].

Parasuraman, S., & Maithili, K.S. (2014). Antioxidant and drug metabolism. *Free Rad Antiox.* 4 (1), 01–02. <https://doi.org/10.5530/fra.2014.1.1> [in English].

Shadyro, O., Samovich, S., Edimecheva, I., Novitsky, R., Khrutskin, V., Ihnatovich, L., & Dubovik, B. (2021). Potential role of free-radical processes in biomolecules damage during COVID-19 and ways of their regulation. *Free Radic. Res.* P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/10715762.2021.1938024> [in English].

Smith, M.B. (2016). *Organic Synthesis*. N.Y. *Academic Press*, 1083 p. [in English].

Solovyova, N.V., & Kuznetsova, T.Y. (2015). Quantum chemical modeling of antioxidant activity of glutathione interacting with hydroxyl- and superoxide anion radicals. *Ukr. Biochem. J.* 87 (2), 156–162 [in English].

Sparman A., & Thompson, K. (2017). Safety Profile and Effect on Libido of a Combined Bryophyllum pinnatum, Moringa oleifera and Vitamin C Phytotherapeutic Agent. *Free Rad Antiox.*, 7 (2), 156–159. <https://doi.org/10.5530/fra.2017.2.23> [in English].

Отримано: 25.07.2024

Прийнято: 12.08.2024