

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. (ИнФОУ им.Л.М.Литвиненко НАНУ)

### ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АНИОН-РАДИКАЛ КИСЛОРОДА, И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*Исследовано совместное действие аскорбиновой кислоты и  $O_2^{\cdot-}$  в процессах окисления кумола, обнаружен эффект синергизма.*

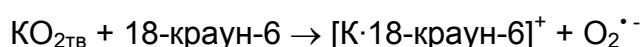
Последние три десятилетия отмечены интенсивным развитием исследований в области синтеза, физико-химических и биохимических свойств антиоксидантов и образующихся из них промежуточных продуктов. Это связано с тем, что ингибиторы окисления играют важную роль в современной технологии получения полимеров, смазочных материалов, углеводородного топлива, растворителей, полупродуктов органического синтеза и пищевых продуктов [1, 2]. Антиоксиданты также выполняют функцию защиты живых организмов от вредного действия кислорода, света, радиоактивного излучения [3, 4]. Этот факт объясняет значительное повышение интереса к исследованию свободнорадикальных процессов с участием кислорода, а также их роли в биохимических процессах [5, 6].

Одним из источников радикалов в организме является супероксид анион, образующийся в многочисленных биологических процессах, и особую значимость приобретает антиоксидантное регулирование этих процессов, что обусловлено способностью ингибиторов инактивировать разрушительное действие промежуточных продуктов окислительных процессов — перекисных соединений и радикалов [7].

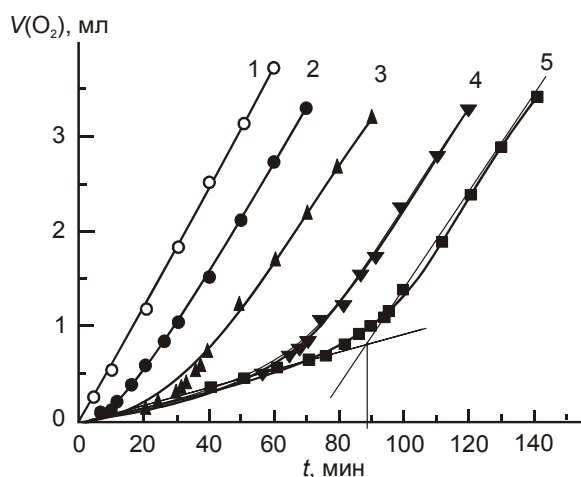
С этой точки зрения интересуют совместное действие супероксид-аниона и биологически активных веществ в процессах радикально-цепного окисления. Аскорбиновая кислота — это уникальное полифункциональное соединение, обладающее способностью обратимо окисляться и восстанавливаться, благодаря чему она принимает участие в важнейших энергетических процессах живой клетки [8], является признанным антиоксидантом [9] и активным антидотом свободнорадикальных механизмов, протекание которых усиливается при патологических состояниях.

С целью изучения совместного действия супероксид-аниона и аскорбиновой кислоты в радикально-цепных процессах окисления нами в качестве модельной системы было выбрано инициированное жидкофазное окисление кумола, для которого механизм и все элементарные стадии хорошо изучены [10].

Супероксид-анион получали в среде ацетонитрила по реакции комплексообразования супероксида калия ( $KO_2$ ) с краун-эфиром 18-краун-6, описанной в литературе [11]:



Инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисление кумола изучалось при варьировании концентрации аскорбиновой кислоты при температуре  $75^\circ C$  в среде ацетонитрила, для которого спектральные характеристики разных форм аскорбиновой кислоты хорошо изучены.



**Рис.1.** Окисление кумола в среде ацетонитрила в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации.  $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $75^\circ\text{С}$ .

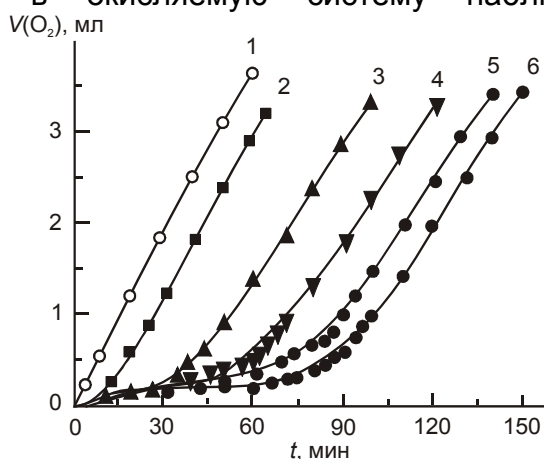
1 — без ингибитора; 2 —  $1,40 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 3 —  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 4 —  $5,71 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 5 —  $8,40 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

ляр на ось абсцисс и определяли значение периода индукции как величину отрезка, отсекаемого на оси времени, как показано на рис.1. В работе использовались кумол, ацетонитрил, очищенные согласно методике [13], 18-краун-6-полиэфир в виде комплекса с ацетонитрилом, который был очищен, как описано в [14], вода, дистиллированная дважды, аскорбиновая кислота (ФС-42-2668-89). Определялись показатели качества аскорбиновой кислоты: удельное вращение составило  $+20,9 \pm 0,4$ .

Нами изучено инициированное азодиизобутиронитрилом окисление кумола в среде ацетонитрила в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации при постоянной температуре  $75^\circ\text{С}$ . При введении аскорбиновой кислоты в окисляемую систему наблюдался ингибирующий эффект, величина периода индукции увеличивалась пропорционально росту концентрации аскорбиновой кислоты в системе (рис. 1).

Исследовано инициированное азодиизобутиронитрилом окисление кумола в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации, и в присутствии супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода. При введении в окисляемую систему анион-радикала кислорода наблюдался ингибирующий эффект, величина периода индукции составила 10 мин при концентрации супероксид-аниона  $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . При

За кинетикой процесса окисления следили газовольмометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре  $75^\circ\text{С}$  и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [12]. Изучение процесса в гомогенных условиях проводилось в кинетической области, где скорость реакции перестает зависеть от скорости перемешивания. Из полученных кинетических кривых величину периода индукции определяли графически, путем экстраполяции прямолинейных участков на кинетической кривой до их пересечения, затем из точки пересечения опускали перпендику-

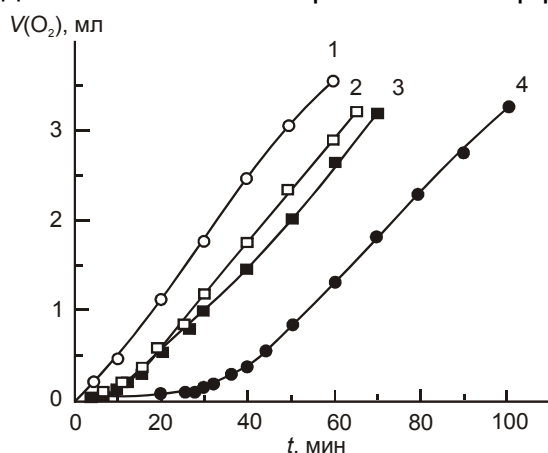


**Рис. 2** Окисление кумола кислородом в среде ацетонитрила в присутствии супероксид-аниона и разных концентраций аскорбиновой кислоты.  $[АИБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[K_2O_2 \cdot 18\text{-краун-6}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $75^\circ\text{С}$ . 1 — без ингибиторов; 2 — без аскорбиновой кислоты; 3 —  $1,69 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 4 —  $5,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 5 —  $6,36 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; 6 —  $8,40 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

добавлении аскорбиновой кислоты в окисляемую систему также наблюдался ингибирующий эффект (рис. 2).

Величина периода индукции увеличивалась пропорционально росту концентрации аскорбиновой кислоты в системе. Присутствие в системе сразу двух ингибиторов повлияло на характер кинетических кривых окисления, увеличив величину периода индукции и сделав выход из него более ярко выраженным.

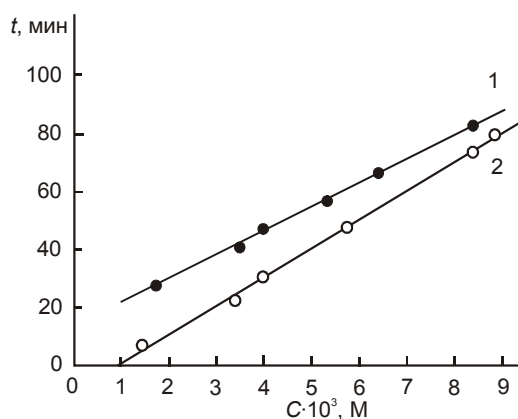
При введении в реакцию смесь двух компонентов ингибирующего действия — аскорбиновой кислоты и супероксид-аниона, величина периода индукции значительно увеличивается по сравнению с их индивидуальным действием. Этот синергетический эффект показан на рис.3.



**Рис. 3** Окисление кумола кислородом в среде ацетонитрила в присутствии разных ингибиторов.

[АИБН] =  $2,00 \cdot 10^{-2}$  М, [KO<sub>2</sub>\*18-краун-6] =  $5,00 \cdot 10^{-3}$  М, [АК] =  $2,00 \cdot 10^{-3}$  М, 75 °С.

1 – без ингибиторов; 2 – в присутствии супероксид-аниона; 3 – в присутствии аскорбиновой кислоты; 4 – в присутствии супероксид-аниона и аскорбиновой кислоты



**Рис. 4** Зависимость величины периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты в системе окисления кумола кислородом в среде ацетонитрила.

[АИБН] =  $2,00 \cdot 10^{-2}$  М, [KO<sub>2</sub>\*18-краун-6] =  $5,00 \cdot 10^{-3}$  М, [АК] =  $2,00 \cdot 10^{-3}$  М, 75°С.

1 – в присутствии супероксид-аниона одинаковых концентраций; 2 – без супероксид-аноина

Однако при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в двойной смеси ингибиторов рост периода индукции происходил не так интенсивно, как ожидалось. Наиболее ярко синергетический эффект действия этих двух ингибиторов выражен в области малых концентраций ( $1,00\text{--}5,00 \cdot 10^{-3}$  М) аскорбиновой кислоты (рис. 4).

Таким образом, исследование инициированного окисления кумола кислородом в среде ацетонитрила в присутствии витамина С и супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода, показало, что аскорбиновая кислота и супероксид-анион являются ингибиторами радикально-цепного окисления, одновременное введение аскорбиновой кислоты и анион-радикала кислорода в окисляемую систему вызывает синергетический эффект. Данный факт может служить косвенным подтверждением участия анион-радикал кислорода как медиатора в процессах окисления в присутствии аскорбиновой кислоты.

### Литература

1. Ратушный А.С., Хлебников В.И., Баранов Б.А. Технология продукции общественного питания. — М.: Мир, 2003. — Т. 1. — 351 с.
2. Мельникова Н.Б., Иоффе И.Д. // Химия растительного сырья, 2002. — № 2. — С. 93–103.
3. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. // Химия растительного сырья, 2006. — N 3. — С. 49–52.

4. Bradshaw M.P., Cheyner V., Scollary G.R., Prenzler P.D. // J. Agric. Food Chem., 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
5. Целинский И. В., Шугалей И. В., Лукогорская С. А // Рос. хим. ж., 2001. — Т. XLV. — N 2. — С. 35–45.
6. Matsumoto S., Sugimoto H., Sawyer D. T. // Chem. Res. Toxicol., 1988. — Vol. 1. — P. 10–16.
7. Richard A. Kerr // Research News, Science, 1987. — Vol. 23. — P. 529–530.
8. Чупахина Г.Н. Система аскорбиновой кислоты растений. — Калининград: Калинингр. ун-т, 1997. — 120 с.
9. Богатова О.В., Догарева Н.Г. Химия и физика молока. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. — 137 с.
10. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн., 1970. — Т. 36. — С. 1040.
11. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ, 2000. — Т. 70. — Вып. 2. — С. 286.
12. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
13. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals 5E. Elsevier Science, 2003. — 536 p.
14. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.

© Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ИнФОУ НАНУ Рыбаченко В.И.,  
д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК 547.814:547.833

**Афонин А. А.\*, Семенов Н. С., Кибальный А. В.\*, Богза С. Л.\*,  
Дуленко В. И.\* (\*ИнФОУ НАНУ, ДонНТУ)**

### **СИНТЕЗ ПЕРХЛОРАТОВ 1- $\omega$ -ФТАЛИМИДОАЛКИЛ-3-МЕТИЛ-6,7- ДИМЕТОКСИБЕНЗО[С]ПИРИЛИЯ И 1- $\omega$ -ФТАЛИМИДОАЛКИЛИЗОХИНОЛИНОВ**

*Ацилированием 3,4-диметоксифенилацетона хлорангидридами  $\omega$ -фталимиδοалканкарбоновых кислот получены перхлораты 1-( $\omega$ -фталимиδοалкил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия. Рециклизация их действием аммиака приводит к соответствующим 1-( $\omega$ -фталимиδοалкил)-3-метил-6,7-диметоксиизохинолинам — удобных интермедиатов для получения малоизученных 1-аминоалкилизохинолинов.*

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития путей синтеза функционализированных изохинолинов, на наш взгляд, является использование реакции рециклизации солей бензо[с]пирилия, несущих функциональные заместители, азотсодержащими нуклеофилами. Привлекательность их заключается в исключительной легкости взаимодействия с нуклеофилами, приводящего к различным гетеро- и карбоциклическим соединениям, в том числе изохинолинам. В результате более чем 30 лет исследований разных исследовательских коллективов СССР, Румынии, Германии, Венгрии соли бензо[с]пирилия превратились из экзотических труднодоступных объектов в один из эффективных инструментов в арсенале химии гетероциклических и карбоциклических соединений.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы превращения перхлоратов 1-метил-3-фенил-4-цианобензо[с]пирилия [1], 1-( $\gamma$ -хлорпропил)-3-метилбензо[с]пирилия [2, 3] и 1-( $\beta$ -метоксикарбонилэтил)-3-метил-6,7-диметоксибензо[с]пирилия [4] в реакциях с различными азотистыми нуклеофилами — аммиаком, первичными аминами, гидразингидратом и