

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.13>

УДК 621.35:547.22:
541.13:541.8:541.127:
678.7:661.1:615.4

ЄФІМОВА І. В.¹, СМІРНОВА О. В.¹, БЕССАРАБОВ В. І.^{1,2}

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України

²Київський національний університет технологій та дизайну

ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ КРАУН-ЕТЕР – КО₂ – РОЗЧИННИК, ЯК ОДИН З МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ СТАБІЛЬНОЇ ФОРМИ АНІОН-РАДИКАЛУ КИСНЮ

Мета. Вивчення реакцій одержання аніон-радикалу кисню: одноелектронного відновлення кисню та комплексоутворення в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник. Дослідження можливості регулювання активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем.

Методика. Аніон-радикал кисню в розчині отримували методом електрохімічного відновлення кисню, а також комплексоутворенням в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник. Контроль за кількістю отриманого аніон-радикалу кисню здійснено спектрофотометричним методом, використовуючи якісну реакцію з тетразолієвим синім, та потенціометричним методом, використовуючи обмінну реакцію з бутілбромідом.

Результати. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню. Показано, що при переході від хімічного способу генерації аніон-радикалу кисню до електрохімічного, активність аніон-радикалу в реакції з алкілгалогенідом незначно збільшується. Спектрофотометрично та потенціометрично визначено кінетичні параметри електрохімічного відновлення кисню в апротонному середовищі, а також процесу комплексоутворення в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник.

Наукова новизна. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню з протійонами (Краун-К)⁺ і (тетраетиламоній)⁺, у реакції з пропілбромідом в ацетонітрилі.

Практична значимість. Дослідження, що проводились дозволяють обрати оптимальний режим і структуру комплексу - джерела аніон-радикала кисню в залежності від завдання та цілей експерименту. Вивчення реакції комплексоутворення у системі краун-етер – супероксид калію – розчинник, поряд з електрохімічним способом отримання активного кисню, необхідно не тільки з точки зору отримання найбільш стабільної форми аніон-радикала кисню, а й створення модельних систем, що дозволяють аналізувати механізми і закономірності протікання процесів в біологічних системах. Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених супрамолекулярних комплексів, що містять аніон-радикал кисню, для створення антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Ключові слова: супрамолекулярна система, аніон-радикал кисню, 18-краун-6, комплексоутворення, електрохімічне відновлення кисню, спектрофотометрія, потенціометрія.

Вступ. Останні три десятиріччя відзначені значним підвищенням інтересу до дослідження вільнорадикальних процесів за участю аніон-радикала кисню (АРК), який в апротонних середовищах може реагувати як основа, нуклеофіл, відновник сили, та рідше як радикал [1,2]. Існує кілька способів одержання аніон-радикалу кисню (АРК) [3-7]. Тому механізм реакцій за його участю залишається в багатьох випадках дискусійним. Актуальним у цьому зв'язку є питання про роль протійону, з яким аніон-радикал кисню присутній у розчині. Використання реакції комплексоутворення в системі краун-етер – КО₂ – розчинник,

як альтернативний шлях отримання аніон-радикала кисню, стало можливим, завдяки швидкому розвитку хімії макроциклів [8-10]. Краун-сполуки, які за будовою молекул і високою виборчою здатністю до комплексоутворення по відношенню до іонів різних металів, можуть бути відмінними моделями природних іонофорів. Тому вивчення реакції комплексоутворення у системі, що була описана вище, поряд з електрохімічним способом отримання активного кисню, необхідно не тільки з точки зору отримання найбільш стабільної форми аніон-радикала кисню, а й створення модельних систем, що дозволяють аналізувати механізми і закономірності протікання процесів в біологічних системах та розробляти технології створення антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Постановка завдання. Метою даної роботи було вивчення реакцій одержання аніон-радикалу кисню (АРК): одноелектронного відновлення кисню та комплексоутворення в системі краун-етер – KO_2 – розчинник та дослідження можливості регулювання активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем.

Матеріали і методи дослідження. Як розчинники використано ацетонітрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО) та диметилформамід (ДМФА), електроліт – тетраетиламонієва сіль (TEAX, $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}_4^-$). Очистка розчинників, PrBr , BuBr та 18-краун-6 здійснювали методами, описаними раніше [4]. У роботі використовувалися солі KBr , KO_2 марки ЧДА.

Розчини АРК готували методом електрохімічного відновлення кисню відповідно до методики, описаної в [4]. Електрохімічна комірка мала два відсіки, з'єднані скляним фільтром, ртутний катод і платиновий анод. TEAX синтезували з тетраетиламоній бромідом і HClO_4 [6]. Кисень перед надходженням у катодне відділення пропускали через систему пасток: порожня - із сірчаною кислотою – порожня. Кисень продували протягом 2-10 годин при силі струму 1-2 мА. Контроль за ходом електролізу здійснювали методом відбору проб з катодного відділення, використовуючи якісну реакцію з тетразолієвим синім (ТЗС) [4]. По закінченні електролізу, розчин АРК вилучали з катодного відділення і продували аргоном, після чого переносили в кварцеву кювету спектрофотометра M-40 SPECORD UV-VIS і знову продували аргоном. При записі спектрів поглинання кювету порівняння заповнювали розчином електроліту у відповідному розчиннику необхідної концентрації.

Концентрацію АРК, отриманого таким способом, визначали також потенціометрично, використовуючи обмінну реакцію з бутилбромідом [6]. Співвідношення об'ємів АРК та алкилгалогеніду складало 1:2, час реакції – від 30 хв до 24 годин. Потім визначали концентрацію Br^- титруванням 0,01 М розчином AgNO_3 у ДМФА. Кондуктометричні вимірювання проведено на приладі "TESLA" BM-559 RLCG MOST-VOLTMETR. Опір кожного розчину вимірювали в комірках $0,23 \text{ см}^2$ і $0,31 \text{ см}^2$ (робочий об'єм – 5 мл).

Результати дослідження. Нами було вивчено реакцію одноелектронного відновлення кисню:



яка лежить в основі одного з найбільш доступних способів одержання стійкої форми АРК в апротонних середовищах [1]. Методом кондуктометрії досліджено також

комплексоутворення в системі краун-етер – KO_2 - розчинник, як альтернативний шлях, що призводить до утворення АРК [1,3,4]:



Як і комплексоутворенням, так і за реакцією електрохімічного відновлення кисню отримано АРК, спектральні характеристики якого відповідають літературним [4-6]. Як видно з даних табл.1, час, необхідний для отримання розчинів АРК оптимальної робочої концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л – від 4 до 6 годин (розчинник – ДМСО, як електроліт – 0,1 М р-р ТЕАПХ). Продукт аргоном, такі розчини стійкі протягом доби.

Таблиця 1.

Результати дослідження реакцій одержання аніон-радикалу кисню електролізом в апротонних розчинниках

Розчинник	Час реакції, год.	Електроліт, 0,1 моль/ л	[АРК]·10 ³ , моль/л		Час зберігання розчину, год.
			а	б	
АН	3,5	ТЕАПХ	0,6	0,6	1
			0,2	0,15	24
			0,006	0,01	48
ДМСО	10	ТЕАПХ	1,6	1,6	1
			1,4	1,5	24
			0,8	0,6	48
ДМСО	4	ТЕАПХ	1,5	1,7	
ДМСО	4	ТЕАВr	0,7	0,5	1
			0,6	0,4	24
ДМФА	4	ТЕАПХ	1,0	0,9	1
			0,7	0,8	24

Примітка: 25 °С; [АРК], моль/ л - концентрація отриманого супероксиданіону визначена: а) - потенціометрично за реакцією з AlkBr, б) - спектрофотометрично.

При проведенні реакції (1) в АН чи ДМФА, час досягнення оптимальної робочої концентрації АРК збільшується, а стійкість тетраетил амоній супероксиду зменшується. У випадку генерування АРК за реакцією (2) також зареєстрована поява смуги з максимумом поглинання при довжині хвилі 249 нм, що відповідає вільному аніон-радикалу. Кінетика утворення АРК по реакції (2) вивчалася також за зміною оптичної густини (D) при 249 нм для системи в АН. Встановлено, що процес комплексоутворення може бути досить добре описаний рівнянням першого порядку у вигляді:

$$\chi = b - ce^{(-kt)} \quad (3)$$

Значення параметрів рівняння, наведених у таблиці 2, визначені з використанням методу найменших квадратів для нелінійних функцій. Отримані дані дозволяють співставити кінетики утворення комплексів у різних розчинниках. Так, початкова швидкість комплексоутворення в ДМСО $k = 0.04$, що на порядок вище, ніж величина $k = 0.003$ в АН. Такі розчини зберігають властивості протягом тижня.

Таблиця 2.

Параметри рівняння (3) для реакції одноелектронного відновлення кисню (1)

C_0 (КО ₂)	C_0 (Краун)	b	c	$k \cdot 10^3$, хв ⁻¹	коефіцієнт кореляції
10 ³ моль/л					
8,8	6,4	1,78	1,61	4,8	0,991
6,0	7,0	1,47	1,44	2,9	0,999
4,2	2,6	0,88	0,88	3,3	0,971
2,6	4,2	0,48	0,52	8,9	0,994
6,0	12,0	0,57	1,7	2,9	0,996
6,1	7,3	0,22	0,19	38	0,999
11	13	0,29	0,27	69	0,996
70	98	1,05	0,59	166	0,998

Примітка: 1-5 – розчинник АН, 6-8 розчинник ДМСО, 25 °С, 1-4 метод УФ-спектроскопії, $b = D_\infty$, $z = D_\infty - D_0$, 5-8 - метод кондуктометрії, $b = \chi_0 \cdot 10^{-3}$, Ом⁻¹ см⁻¹, $z = (\chi_\infty - \chi_0) \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹ см⁻¹.

Даний факт підтверджений вимірюванням електропровідності й оптичної густини ($\chi_{\max} = 250-252$ нм) стаціонарного розчину. Наявність АРК, крім спектрального методу, було доведено також і з використанням ТЗС.

Перспективним напрямом майбутніх наукових розвідок може бути розробка на базі досліджених супрамолекулярних комплексів технологій отримання нових антиоксидантів для хімічної та фармацевтичної промисловості.

Висновки. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять АРК (протийони (Краун-К)⁺ і (ТЕА)⁺), у реакції з RBr.

Показано, що при переході від хімічного способу генерації АРК (протийон (Краун-К)⁺) до електрохімічного (протийон (ТЕА)⁺) активність аніон-радикалу в реакції з алкілгалогенідом незначно збільшується ($k - 5 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·хв⁻¹ і $k - 1 \cdot 10^{-1}$ л·моль⁻¹·хв⁻¹ відповідно) (кінетика досліджуваної реакції підкоряється рівнянню першого порядку: типу $y = y_0 + y_1 \exp(-k_{\text{эфф}} t)$, де $y = D$ чи χ (в залежності від методу вимірювання) за умови, що $[RBr] \gg [АРК]$).

Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених супрамолекулярних комплексів, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Література

1. Wang S.Y., Jiao H.J. Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen // Agric. Food Chem. 2000. Vol. 48. № 11. P. 5677-5684.
 2. Antioxidant Activity of Hypericum androsaemum Infusion: Scavenging Activity

References

1. Wang S.Y., Jiao H.J. (2000) Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen. Agric. Food Chem. 48. 11. 5677-5684.
 2. Valentão P., Fernandes E., Carvalho F. (2002) Antioxidant Activity of Hypericum androsaemum Infusion: Scavenging Activity against Superoxide

against Superoxide Radical, Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid / P. Valentão, E. Fernandes, F. Carvalho [et al] // Biol. Pharm. Bull. 2002. Vol. 25, №10. P.1320-1323.

3. Peover M.E., White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents // Analyt. Sciences. 2004. Vol. 20. P.1465-1466.

4. Опейда И.А., Ефимова И.В., Качурин И.О. Кинетикахемиллюминесценции в реакцииалкилгалогенидов с O_2^- . // Теор. эксперим. хим. 1997. Т.33. N 4. С. 229-233.

5. Afanas'ev I.B., Grabovetskii V.V., Kuprianova N.S. Kinetics and mechanism of the reactions of superoxide ion in solution. Part 5. Kinetics and mechanism of the interaction of superoxide ion with vitamin E and ascorbic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1987. Т.33. P.281-285.

6. Сирота Т.В. Использование нитросинеготетразолия в реакцииавтоокисленияадреналина для определенияактивностисупероксиддисмутаза // Биомедицинскаяхимия. 2013. Т. 59. №4. С. 399-410.

7. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа // М.: Мир. Бином. 2003. 608 с.

8. Хираока М. Краун-соединения // М.: Мир. 1986. 368 с.

9. Turgut Y., Demirel N., Ren H.H. Synthesis of novel chiral C2-symmetric diaza-18-crown-6 ether derivatives and their enantioselective recognition of amino acid derivatives // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2006. Vol. 54. P.29-33.

10. Федорова О.А. Супрамолекулярная химия: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2010. 204 с.

Radical, Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid. Biol. Pharm. Bull. 25.10.1320-1323.

3. Peover M.E., White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents. Analyt. Sciences. 2004. Vol. 20. P.1465-1466.

4. Опейда И.А., Ефимова И.В., Качурин И.О. (1997) Кинетикахемиллюминесценции в реакцииалкилгалогенидов с O_2^- [Chemiluminescence kinetics in the reaction of alkyl halides with O_2^-] // Теоретическая и экспериментальная химия. 33. 4. 229-233. [in Russian]

5. Afanas'ev I.B., Grabovetskii V.V., Kuprianova N.S. (1987) Kinetics and mechanism of the reactions of superoxide ion in solution. Part 5. Kinetics and mechanism of the interaction of superoxide ion with vitamin E and ascorbic acid. J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 33. 281-285.

6. Сирота Т.В. (2013) Использование нитросинеготетразолия в реакцииавтоокисленияадреналина для определенияактивностисупероксиддисмутаза [The use of nitro blue tetrazolium in the auto-oxidation of adrenaline to determine the activity of superoxide dismutase] // Биомедицинскаяхимия. 59. 4. 399-410. [in Russian]

7. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. (2003) Основы современного электрохимического анализа [Fundamentals of modern electrochemical analysis] М.: Мир. Бином. М.: Мир. Бином. 608 p. [in Russian]

8. Хираока М. (1986) Краун-соединения [Crown compound] М.: Мир. М.: World. 368 p. [in Russian]

9. Turgut Y., Demirel N., Ren H.H. (2006) Synthesis of novel chiral C2-symmetric diaza-18-crown-6 ether derivatives and their enantioselective recognition of amino acid derivatives. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 54. 29-33.

10. Федорова О.А. (2010) Супрамолекулярная химия [Supramolecular Chemistry] Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. -Textbook. allowance. М.: RCTU D. I. Mendeleev. 204 p. [in Russian]

EFIMOVA IRYNA

Scopus Author ID: 7005360428
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4374-2990>
Kyiv National University of Technologies and Design

SMIRNOVA OLGA

Scopus Author ID: 57190883897
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4143-7535>
Kyiv National University of Technologies and Design

BESSARABOV VOLODYMYR

Researcher ID: D-3425-2017
Scopus Author ID: 36917184700
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
Kyiv National University of Technologies and Design

ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КРАУН-ЭФИР – KO_2 – РАСТВОРИТЕЛЬ, КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОЙ ФОРМЫ АНИОН-РАДИКАЛА КИСЛОРОДА

ЕФИМОВА И. В.¹, СМИРНОВА О. В.¹, БЕССАРАБОВ В. И.^{1,2}

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. Литвиненко НАН Украины

²Киевський національний університет технологій і дизайну

Цель. Изучение реакций получения анион-радикала кислорода: одноэлектронного восстановления кислорода и комплексообразования в системе краун-эфир – супероксид калия – растворитель. Исследование возможности регулирования активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода, для создания новых антиоксидантных систем.

Методика. Анион-радикал кислорода в растворе получали методом электрохимического восстановления кислорода, а также комплексообразованием в системе краун-эфир - супероксид калия - растворитель. Контроль за количеством полученного анион-радикала кислорода осуществлено спектрофотометрическим методом, используя качественную реакцию с тетразолиевым синим, и потенциометрическим методом, используя обменную реакцию с бутилбромидом.

Результаты. Проведено сопоставление активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода. Показано, что при переходе от химического способа генерации анион-радикала кислорода к электрохимическому, активность анион-радикала в реакции с алкилгалогенидом незначительно увеличивается. Спектрофотометрически и потенциометрически определены кинетические параметры электрохимического восстановления кислорода в апротонной среде, а также процесса комплексообразования в системе краун-эфир – супероксид калия – растворитель.

Научная новизна. Проведено сопоставление активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода с противоионами $(\text{Краун-К})^+$ и $(\text{тетраэтиламмоний})^+$, по реакции с пропилбромидом в ацетонитриле. Определены кинетические параметры.

Практическая значимость. Исследования, которые проводились, позволяют выбрать оптимальный режим и структуру комплекса – источника анион-радикала кислорода в зависимости от задачи и целей эксперимента. Изучение реакции комплексообразования в системе краун эфир – супероксид калия – растворитель, наряду с электрохимическим способом получения активного кислорода, необходимо не только с точки зрения получения наиболее стабильной формы анион-радикала кислорода, но и для создания модельных систем, позволяющих анализировать механизмы и закономерности протекания процессов в биологических системах. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения исследованных супрамолекулярных комплексов, содержащих анион-радикал кислорода, для создания антиоксидантных систем, которые могут быть использованы в качестве новых классов антиоксидантов для технических целей, медицины и фармации.

Ключевые слова: супрамолекулярная система, анион-радикал кислорода, комплексообразование, 18-краун-6, электрохимическое восстановление кислорода, спектрофотометрия, потенциометрия.

TECHNOLOGIES OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM OF CROWN
ETHER – KO₂ – SOLVENT, AS ONE OF THE METHODS OF OBTAINING A STABLE
ANION-RADICAL OXYGEN FORM

EFIMOVA I. V.¹, SMIRNOVA O. V.¹, BESSARABOV V. I.^{1,2}

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of reactions of obtaining anion-radical of oxygen: one-electron oxygen reduction and complex formation in the system of crown-ether - potassium superoxide - solvent. Investigation of the possibility of regulating the activity of two different supramolecular structures containing oxygen anion radical to create new antioxidant systems.

Methodology. The oxygen anion radical in solution was obtained by the method of electrochemical oxygen reduction, as well as by complexation in the system of crown ether – potassium superoxide – solvent. The amount of oxygen radical anion obtained was monitored spectrophotometrically using a high-quality reaction with tetrazolium blue and the potentiometric method using an exchange reaction with butyl bromide.

Results. The activity of two different supramolecular structures containing oxygen anion radical is compared. It is shown that in the transition from the chemical method of generation of oxygen anion radical to electrochemical, the activity of the anion radical in the reaction with alkyl halide increases slightly. Spectrophotometrically and potentiometrically determined the kinetic parameters of the electrochemical oxygen reduction in the aprotic medium, as well as the process of complexation in the system of crown ether – potassium superoxide – solvent.

Scientific novelty. The activity of two different supramolecular structures containing anion-radical of oxygen with the (Crown-K)⁺ and (tetraethylammonium)⁺ ions in reaction with propyl bromide in acetonitrile was compared.

Practical significance. The conducted studies allow us to choose the optimal mode and structure of the complex - the sources of oxygen anion radical, depending on the task and goals of the experiment. The study of the complexation reaction in the system of crown ethers - potassium superoxide - solvent, along with the electrochemical method of obtaining active oxygen, is necessary not only in terms of obtaining the most stable form of oxygen anion radical, but also the creation of model systems that allow to analyze the mechanisms and patterns of the processes in biological systems. The obtained results indicate the prospect of using the investigated supramolecular complexes containing oxygen anion radical to create new antioxidant systems that can be used as new classes of antioxidants for engineering, medicine and pharmacy purposes.

Key words: supramolecular system, oxygen anion radical, 18-crown-6, complex formation, electrochemical oxygen ratio, spectrophotometry, potentiometry.