

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра органической химии

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор


И.А. Курзина

подпись
« 16 » 05 2019 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

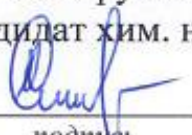
об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ РЕАКТИВНОСТИ
ТРЕХВАЛЕНТНОЙ ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА В ОТНОШЕНИИ ПЕРОКСИДА
ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических
кадров в аспирантуре
направление подготовки **04.06.01** – Химические науки

Чумаков Антон Александрович

Научный руководитель
кандидат хим. наук, доцент


Ю.Г. Слизов

подпись
« 16 » 05 2019 г.

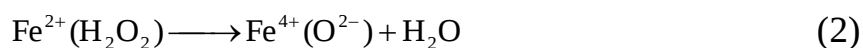
Автор работы
аспирант


А.А. Чумаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Реакцией Фентона принято называть генерирование гидроксильного радикала или катиона оксожелеза(IV) в комплексе железа(II) пероксида водорода [Yamamoto N. et al., 2012]:



Реакцию в комплексе железа(III) пероксида водорода называют обычно Фентоноподобной [Zakharov I.I. et al., 2011; Bokare A.D., Choi W., 2014]:



Константы скоростей k реакций 1–3, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$:

$k_1 = 53$ [Мartiнович Г.Г., Черенкевич С.Н., 2008];

$k_1 = 56$ [Аристова Н.А. и др., 2011];

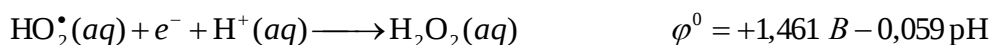
$k_1 = 63\text{--}76$ [Bokare A.D., Choi W., 2014];

$k_2 = 55$ [Мartiнович Г.Г., Черенкевич С.Н., 2008];

$k_3 = 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ [Bokare A.D., Choi W., 2014].

Скорость Фентоноподобной реакции меньше скорости реакции Фентона в 5300–76000 раз.

В кислых и нейтральных водных растворах (aq – aqueous) электродный потенциал ионов железа(III) недостаточен для самопроизвольного окисления молекул пероксида водорода без нагревания и ультрафиолетового облучения [Волков А.И., Жарский И.М., 2005; Korpenol W.H. et al., 2010]:



На основании критериев кинетики и электрохимии ожидалось, что при комнатной температуре и дневном освещении лабораторного помещения ионы Fe^{3+} в водных растворах FeCl_3 не будут реагировать с молекулами H_2O_2 . Однако обнаружено, что при названных условиях в водных растворах FeCl_3 образуются комплексы $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ и интермедиаты неутонченной природы, разлагается H_2O_2 , окисляются органические вещества.

Цель работы

Целью работы является исследование специфической реактивности ионов железа(III) в отношении пероксида водорода в водных растворах при условиях, не способствующих протеканию Фентоноподобной реакции.

Задачи работы

1. Исследовать возникновение вольтамперометрического сигнала интермедиатов реакции Фентона при замене соли FeSO_4 солью FeCl_3 и исключении специального добавления H_2O_2 в электрохимическую ячейку при комнатной температуре без ультрафиолетового облучения.

2. Исследовать окисление пероксидом водорода в водном растворе молекул индикатора ксиленолового оранжевого в комплексах с ионами железа(III) при комнатной температуре и дневном освещении лаборатории.

3. Сравнить кинетику разложения H_2O_2 в водных растворах FeSO_4 и FeCl_3 при комнатной температуре и дневном освещении лаборатории.

4. Исследовать динамику спектра поглощения видимого света водного раствора FeCl_3 и H_2O_2 .

5. Исследовать окисление пероксидом водорода в водном растворе молекул витамина пиридоксина в комплексах с ионами железа(III) при комнатной температуре и дневном освещении лаборатории.

6. Исследовать окисление пероксидом водорода в водном растворе молекул моносахарида D-глюкозы в присутствии ионов железа(III) при комнатной температуре и дневном освещении лаборатории.

7. Исследовать динамику спектра поглощения видимого света водного раствора витамина викасола (менадiona бисульфита), FeCl_3 и H_2O_2 .

Научная новизна

В водных растворах FeCl_3 и H_2O_2 без нагревания и ультрафиолетового облучения ионы Fe^{3+} самопроизвольно реагируют с молекулами H_2O_2 , образуя комплексы $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ и интермедиаты неуточнённой природы, разлагая пероксид водорода на воду и молекулярный кислород и катализируя окисление ксиленолового оранжевого, пиридоксина и глюкозы.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты работы имеют теоретическое и практическое значение для процессов окисления веществ пероксидом водорода, в частности, очистки водных ресурсов и органических синтезов. Практической рекомендацией является использование в качестве катализаторов соединений трёхвалентного железа при комнатной температуре без специальных условий освещения.

Положения, выносимые на защиту

1. При комнатной температуре и естественном дневном освещении лабораторного помещения ионы трёхвалентного железа в водных растворах обладают специфической реактивностью в отношении молекул пероксида водорода, связывая их в Льюисовские комплексы, в которых генерируются интермедиаты неутончённой природы, опосредующие разложение пероксида водорода на воду и молекулярный кислород и введение кислородных атомов в состав молекул ксиленолового оранжевого, пиридоксина и глюкозы.

2. При растворении в воде соли двухвалентного железа с пероксидом водорода при комнатной температуре и естественном дневном освещении лабораторного помещения происходит по механизму реакции Фентона необратимое окисление двухвалентного железа в трёхвалентную форму, которая реагирует с пероксидом водорода по специфическому механизму, отличающемуся от механизма Фентоноподобной реакции.

Методология

При подборе систем для анализа антиоксидантной активности и при её пробных тестированиях воспроизводилась реакция Фентона смешиванием водных растворов FeSO_4 и H_2O_2 . Проверялся эффект использования FeCl_3 вместо FeSO_4 при равенстве концентраций $c \text{Fe}^{2+} = c \text{Fe}^{3+}$, комнатной температуре и дневном освещении лаборатории. Исследовались сила тока катодного восстановления интермедиатов реакции (вольтамперометрия), кинетика накопления O_2 от разложения H_2O_2 (цифровая газовольюмометрия), спектры поглощения растворами видимого света (спектрофотометрия), превращения органических веществ методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Апробация результатов работы

Результаты 4 раза ежегодно (2016–2019 годы) докладывались на XIII–XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» в Томске.

Публикации аспиранта по теме научного доклада

Результаты по теме научного доклада представлены в 13 публикациях: в 9 статьях в научных журналах, входящих в перечень ВАК или индексируемых в Scopus, и в 4 тезисах докладов на научных конференциях.

Личный вклад аспиранта

Аспирантом изучены сотни отечественных и зарубежных статей и монографий, выполнены вольтамперометрия, цифровая газовольнометрия, электронная спектроскопия видимого оптического диапазона, подготовлены образцы для ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, интерпретированы ЯМР-спектры, написаны 13 опубликованных работ.

Структура работы

Работа включает введение, основную часть, заключение, список цитируемой литературы, перечень публикаций аспиранта по теме работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение раскрывает актуальность, цель и задачи работы, её научную новизну, теоретическую и практическую значимость, выносимые на защиту положения, общую методологию и апробацию результатов работы, личный вклад автора работы в её выполнение и оформление.

Основная часть работы включает литературный обзор и разделы, систематизирующие исследования взаимодействий ионов трёхвалентного железа и молекул пероксида водорода в водных растворах при комнатной температуре и естественном дневном освещении лабораторного помещения.

Литературный обзор систематизирует данные о взаимодействиях двухвалентной и трёхвалентной форм железа с пероксидом водорода при различных условиях в водных растворах.

Исследование возникновения вольтамперометрического сигнала интермедиатов реакции Фентона при изменениях состава электрохимической ячейки

Вольтамперометрический способ оценки активности антиоксидантов [Лисецкий В.Н. и др., 2010] использует аналитический сигнал интермедиатов реакции Фентона. Система включает электрохимическую ячейку (фоновый раствор Na_2SO_4), рабочий ртутно-плёночный электрод на серебряной подложке, хлорид-серебряный электрод сравнения.

При развёртке потенциала в катодную область до -2 В регистрируется вольтамперограмма электровосстановления кислорода (рис. 1-А).

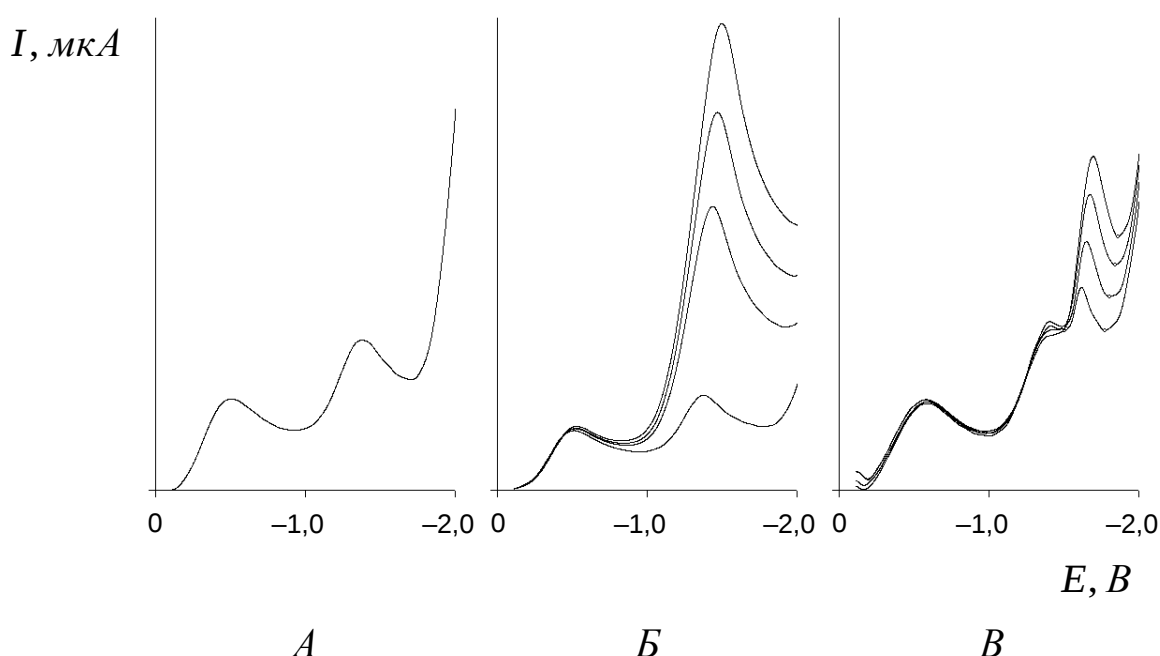
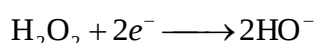
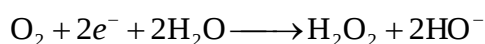


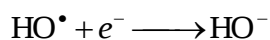
Рис. 1. Вольтамперограммы:
А – восстановление O_2 , Б – добавки H_2O_2 , В – добавки FeSO_4 или FeCl_3 .

В диапазоне от 0 до -1 В на катоде восстанавливается O_2 , а в интервале между -1 и -2 В – восстанавливается H_2O_2 (рис. 1-Б):



Согласно прописи [Лисецкий В.Н. и др., 2010], в электрохимическую ячейку вносятся и H_2O_2 , и FeSO_4 . На вольтамперограмме появляется ток между $-1,4$ и $-1,8\text{ В}$ с максимумом вблизи $-1,6\text{ В}$ (рис. 1-Б).

По интерпретации авторов методики [Лисецкий В.Н. и др., 2010], сигнал соответствует катодному восстановлению гидроксильных радикалов, образующихся в реакции Фентона (уравнение 1):



При проверке эффекта от исключения специального добавления H_2O_2 и замены соли FeSO_4 солью FeCl_3 обнаружено, что аналитический сигнал всё равно появляется и не отличается ни качественно, ни количественно (рис. 2).

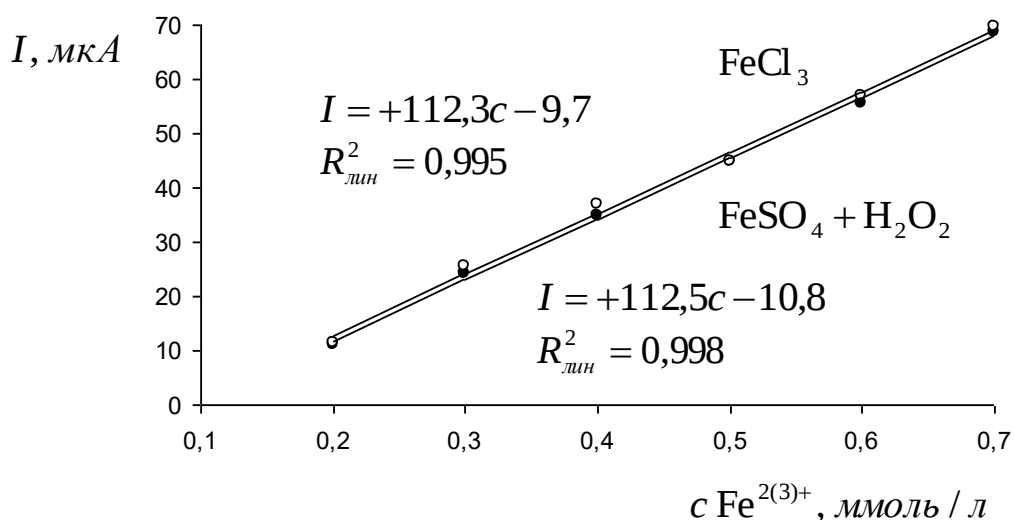
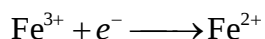


Рис. 2. Сравнение зависимостей силы тока катодного восстановления интермедиатов реакции Фентона от концентрации ионов железа в электрохимической ячейке в условиях разного состава раствора.

Согласно результатам, в реакции, отражаемой наблюдаемым аналитическим сигналом, участвует только электрогенерированный (*el / gen*) пул пероксида водорода. Вторым выводом является независимость реакции от степени окисления железа в составе соли, вносимой в ячейку. С позиций концепции *electro-Fenton* [Brillas E. et al., 2009] протекает восстановление:



Однако нет возможности доказательно утверждать ни природу восстанавливаемых интермедиатов, дающих наблюдаемый ток катодной редукции, ни степень окисления железа, генерирующую эти интермедиаты: возможно с равной вероятностью прямое реагирование в комплексах обоих типов – как в $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ el / gen})$, так и в $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ el / gen})$.

Исследование окисления пероксидом водорода в водном растворе молекул ксиленолового оранжевого в комплексах с ионами железа(III)

Метод FOX (ferrous oxidation in xylenol orange) предназначен для анализа гидропероксидов, окисляющих ионы Fe^{2+} (ferrous) до ионов Fe^{3+} (ferric), связываемых в окрашенные хелатные комплексы металлохромным индикатором ксиленоловым оранжевым [Wolff S.P., 1994]. Строение молекулы индикатора представлено на рисунке 3.

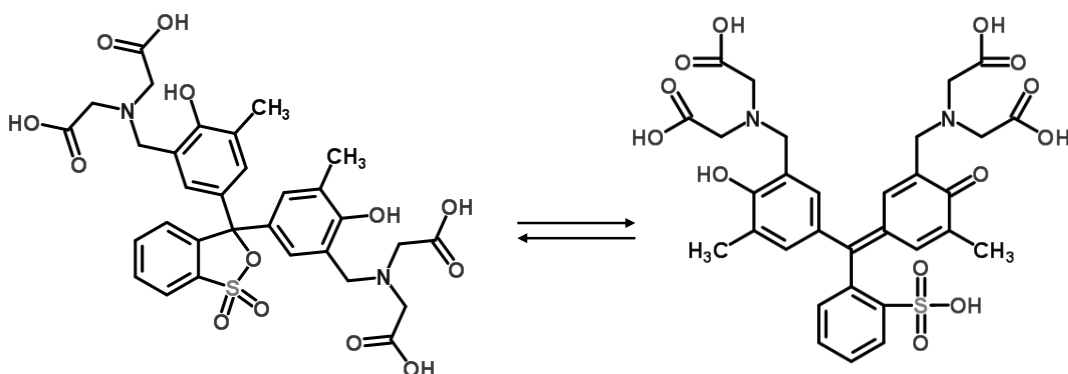


Рис. 3. Строение и таутомерия молекулы ксиленолового оранжевого.

Наличие окраски в кристаллическом и водорастворённом состояниях свидетельствует о преобладании таутомера, имеющего *пара*-хинонметидный фрагмент: протяжённая система сопряжения обуславливает хромофорные свойства. В хелатировании ионов железа(III) участвуют карбоксильные группы, третичные атомы азота и фенольные гидроксильные группы (рис. 4).

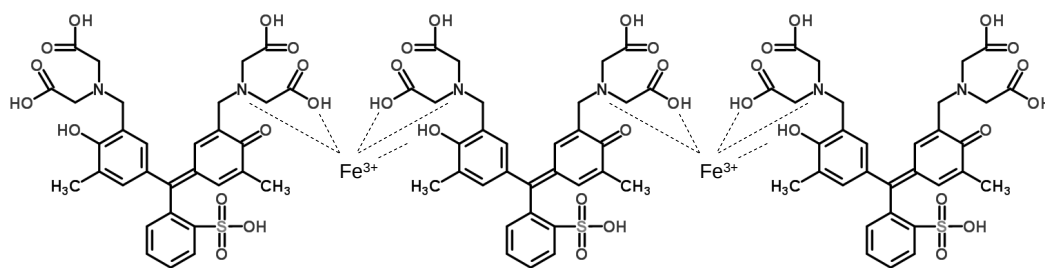


Рис. 4. Образование хелатных комплексов железа(III) ксиленолового оранжевого.

Идея адаптации реакционной системы FOX для анализа активности антиоксидантов базировалась на предположении, что радикалы гидроксила (уравнение 1) будут окислять молекулы индикатора и приводить к убыли оптической плотности окрашенного раствора.

Методом спектрофотометрии показано, что воспроизведение реакции Фентона ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 50 : 1$) в присутствии ксиленолового оранжевого ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ нм}$) приводит к фиолетовому окрашиванию раствора ($\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ нм}$), исчезающему в течение следующих 30 минут (рис. 5).

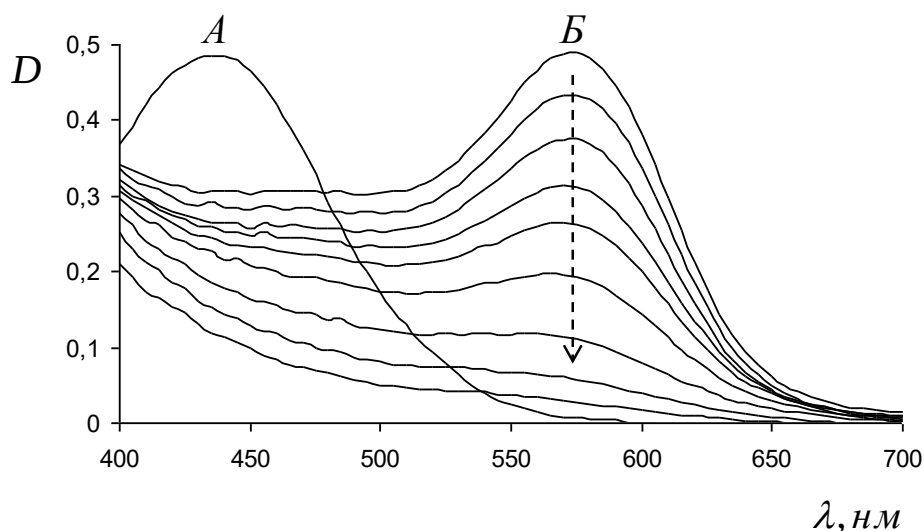


Рис. 5. Спектры поглощения: *A* – ксиленоловый оранжевый ($5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$), *B* – хелаты железа(III) индикатора от добавки FeSO_4 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ моль Fe}^{2+}/\text{л}$) и H_2O_2 ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$), и деколорация раствора комплексов в течение 30 минут наблюдения.

Добавление к водному раствору индикатора ($5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) соли FeCl_3 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ моль Fe}^{3+}/\text{л}$) приводит к появлению идентичной фиолетовой окраски ($\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ нм}$), сохраняющейся в течение многих недель хранения раствора. Добавка H_2O_2 ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) приводит к обесцвечиванию раствора с той же скоростью, что в системе Фентона (рис. 6). Результаты свидетельствуют, что деколорация зависит от активации молекул H_2O_2 на связанных ионах Fe^{3+} .

По данным ^1H -ЯМР-спектроскопии, все углеводородные фрагменты сохранились в результате окисления (табл. 1). Учитывая изменения сдвигов С–Н-связей (признак модификации соседних неуглеводородных фрагментов или изомеризации), утрату хромофорных свойств (протяжённой системы сопряжения), наличие легко окисляемых третичных атомов азота во внутренней координационной сфере ионов Fe^{3+} , активирующих молекулы H_2O_2 , было аргументировано *N*-окисление с таутомеризацией в структуру трифенилметанольного типа (рис. 7).

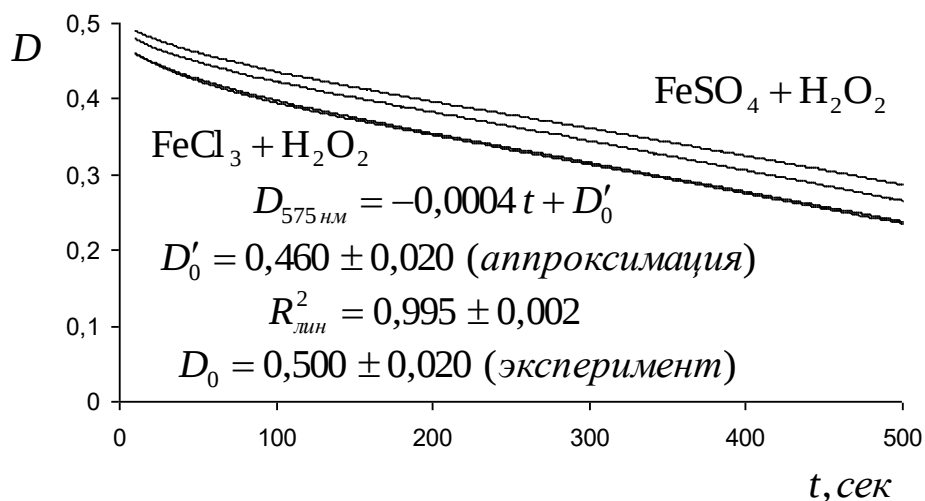


Рис. 6. Воспроизводимость коэффициента достоверно линейной аппроксимации убыли оптической плотности на длине волны 575 нм независимо от степени окисления железа.

Таблица 1 – Химические сдвиги, ppm (интенсивность) сигналов протонов

Индикатор	+ FeCl ₃ + H ₂ O ₂	Интерпретация
1,934 (5,84)	1,812 (5,93)	Протоны метильных групп
3,498 (6,14)	3,479 (5,60)	Протоны метиленовых групп
3,559 (3,70)	3,593 (5,18)	
7,127 (2,48)	6,698 (1,23)	Ароматические протоны
7,528 (2,08)	6,828 (1,24)	
7,875 (1,00)	6,959 (1,24)	
	8,024 (1,00)	

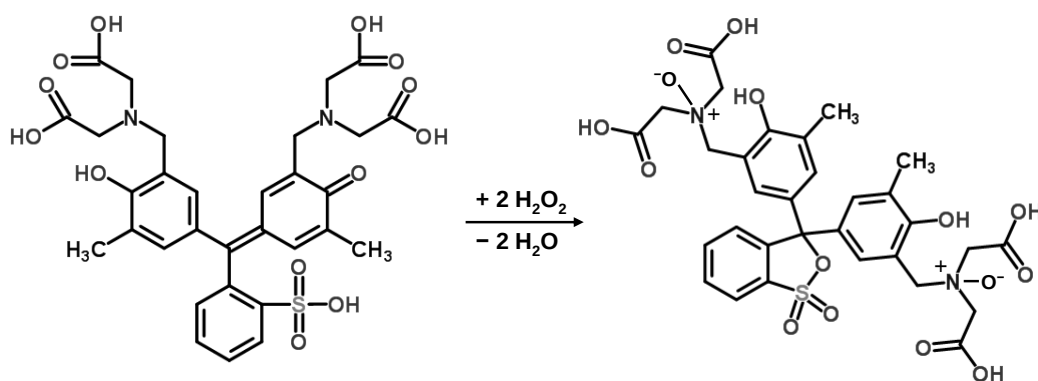


Рис. 7. Предполагаемая модификация молекулы индикатора.

Элиминирование по Коупу и перегруппировка Мейзенгеймера в обоих фрагментах 3,5-замещённого *орто*-гидроксibenзил-*N*-оксииминодиацетата не исключается по данным ПМР-спектроскопии (рис. 8).

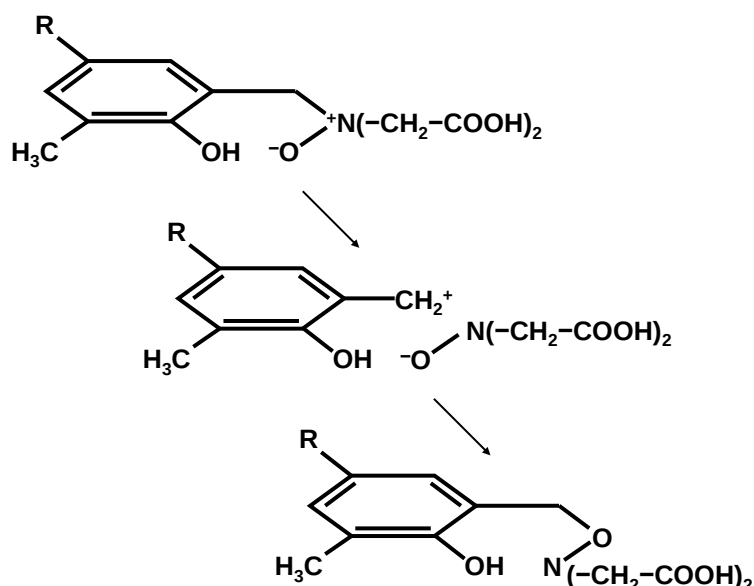
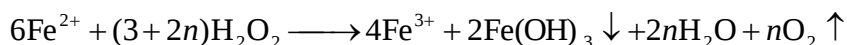


Рис. 8. Возможные вторичные модификации.

Сравнение кинетики разложения H_2O_2 в растворах FeSO_4 и FeCl_3

Если реакцию Фентона воспроизводить не в электрохимической ячейке и без любых дополнительных веществ, то произойдут окисление железа(II), преципитация железа(III) гидроксида и разложение пероксида водорода:



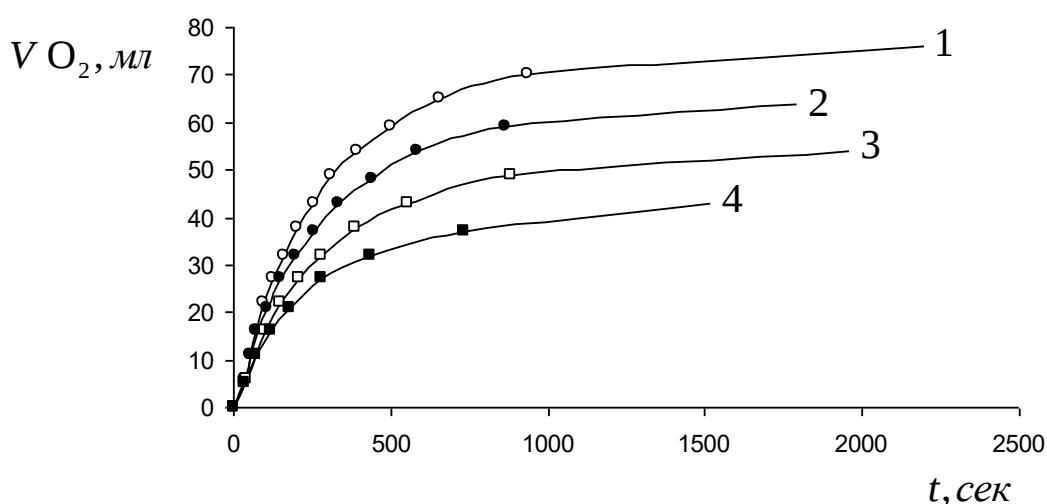
Прогнозировалось, что кинетика накопления кислорода будет служить аналитическим сигналом для оценок активности антиоксидантов, особенно если использовать цифровой метод её регистрации. В работе применялся USB-датчик объёма газа с контролем температуры. Параметры образцов и результаты экспериментов представлены в таблице 2. При комнатной температуре и естественном освещении лабораторного помещения из водного раствора пероксида водорода 0,77 моль/л выделения кислорода при наблюдении в течение часа не зафиксировано (образец 0). В растворах FeSO_4 или FeCl_3 с H_2O_2 (0,025 моль $\text{Fe}^{2(3)+}$ /л; 0,77 моль H_2O_2 /л; $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2(3)+} = 30 : 1$) происходит образование O_2 (образцы 1–8). Ожидаемый выход кислорода рассчитывался по уравнению Клапейрона–Менделеева для давления 101325 Па и температуры 295,15 К с учётом расхода H_2O_2 на окисление Fe^{2+} . Опытный выход O_2 соответствовал практически полному разложению H_2O_2 .

Таблица 2 – Эксперименты по разложению пероксида водорода

Образец	Соль	$\nu \text{ Fe}^{2(3)+}$	$\nu \text{ H}_2\text{O}_2$	$V \text{ O}_2, \text{ мл}$		$t, \text{ мин}$	$T, ^\circ\text{C}$
		ммоль		расчёт	опыт		
0	—	—	6,18	74,8	—	60	$22,0 \pm 0,1$
1	FeSO_4	0,20	6,18	73,6	>70	30 ± 5	
2		0,17	5,29	63,0	>60		
3		0,14	4,41	52,5	>50		
4		0,11	3,53	42,0	>40		
5	FeCl_3	0,20	6,18	74,8	>70	8 ± 1	
6		0,17	5,29	64,0	>60		
7		0,14	4,41	53,4	>50		
8		0,11	3,53	42,7	>40		

Обозначения: ν – количество вещества, V – объём, t – время наблюдения или завершения реакции, T – температура газовой фазы (измерение датчиком).

Кинетика накопления кислорода представлена на рисунках 9 и 10.



$$V_1 = -0,00004t^2 + 0,1129t + 10,021 \quad R_{\text{квадр}}^2 = 0,930$$

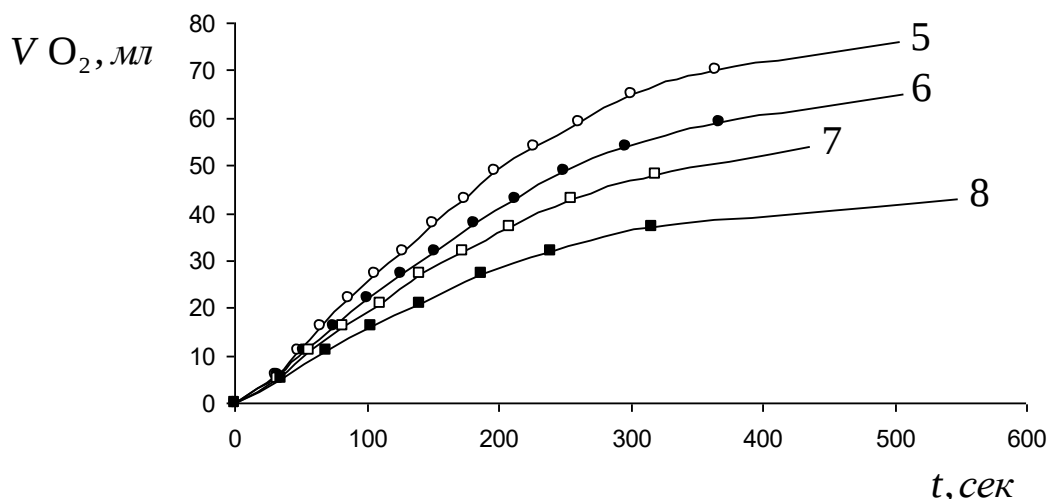
$$V_2 = -0,00004t^2 + 0,1066t + 7,4308 \quad R_{\text{квадр}}^2 = 0,946$$

$$V_3 = -0,00003t^2 + 0,0829t + 6,5734 \quad R_{\text{квадр}}^2 = 0,941$$

$$V_4 = -0,00003t^2 + 0,0752t + 4,8493 \quad R_{\text{квадр}}^2 = 0,947$$

Рис. 9. Накопление O_2 при разложении H_2O_2 в растворах FeSO_4 .

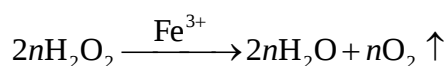
Зависимости $V \text{ O}_2 = f(t)$ достоверно выражаются аппроксимирующими квадратичными уравнениями. Изменения коэффициентов полиномиальных функций второй степени в присутствии антиоксидантов можно использовать с аналитической целью.



$$\begin{aligned}
 V_5 &= -0,0003t^2 + 0,3202t - 2,7802 & R_{\text{квадр}}^2 &= 0,998 \\
 V_6 &= -0,0003t^2 + 0,2633t - 1,6243 & R_{\text{квадр}}^2 &= 0,999 \\
 V_7 &= -0,0002t^2 + 0,2326t - 1,2299 & R_{\text{квадр}}^2 &= 0,999 \\
 V_8 &= -0,0002t^2 + 0,1764t - 0,3203 & R_{\text{квадр}}^2 &= 0,999
 \end{aligned}$$

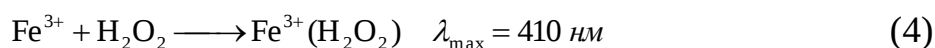
Рис. 10. Накопление O₂ при разложении H₂O₂ в растворах FeCl₃.

Диспропорционирование H₂O₂ в водном растворе FeCl₃, кроме большей скорости, отличается от разложения в растворе FeSO₄ ещё отсутствием изменений степени окисления ионов железа и выпадения осадка:



Динамика спектра поглощения водного раствора FeCl₃ и H₂O₂

Водный раствор FeCl₃ жёлтого цвета даёт в спектре поглощения видимого света полосу без максимума на границе с диапазоном ближнего ультрафиолета (рис. 11, спектр A). При добавлении H₂O₂ появляется коричневое окрашивание ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ нм}$), исчезающее в течение нескольких секунд (рис. 11, спектр B), что сопровождается началом выделения из раствора молекулярного кислорода. Дальнейшее сканирование в процессе и по завершении разложения H₂O₂ спектрально характеризует раствор как исходный (рис. 11, спектр A). Наблюдение, очевидно, отражает накопление Фентоноподобных комплексов в первые секунды смешивания:



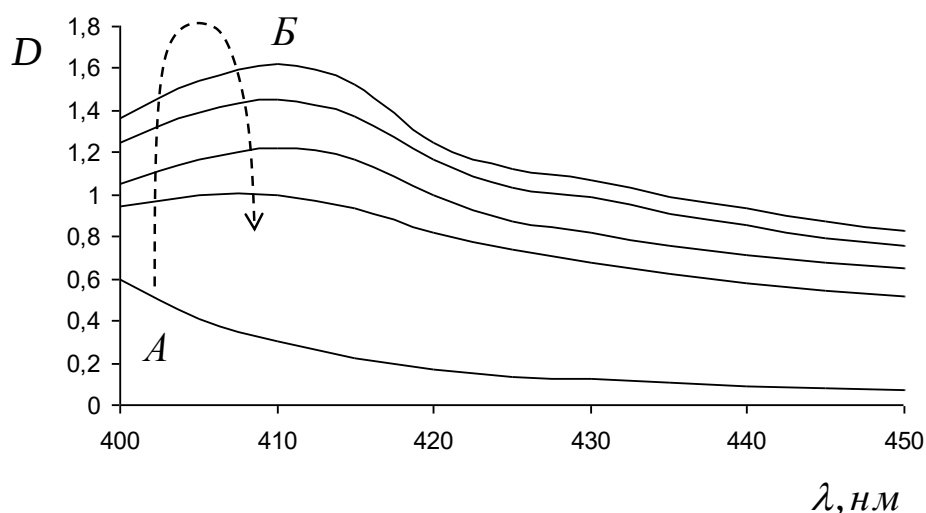


Рис. 11. Спектры поглощения: *A* – водный раствор FeCl_3 , *B* – добавка H_2O_2 .

Специфические реакции некоторых средств метаболического действия при пробных анализах их антиоксидантной активности

При пробных оценках антиоксидантной активности лекарственных средств метаболического действия наблюдались специфические реакции некоторых индивидуальных формул.

Реакции пиридоксина (витамина B_6). Пероксид водорода (3 мл 3 % водного раствора) добавлялся к 1 мл водной смеси пиридоксина (50 мг/мл) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (25 мг/мл). Смешивание дало красный цвет ($\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ нм}$), убывавший в жёлтую окраску с полосой без максимума в спектре поглощения на границе с диапазоном ближнего ультрафиолета (рис. 12).

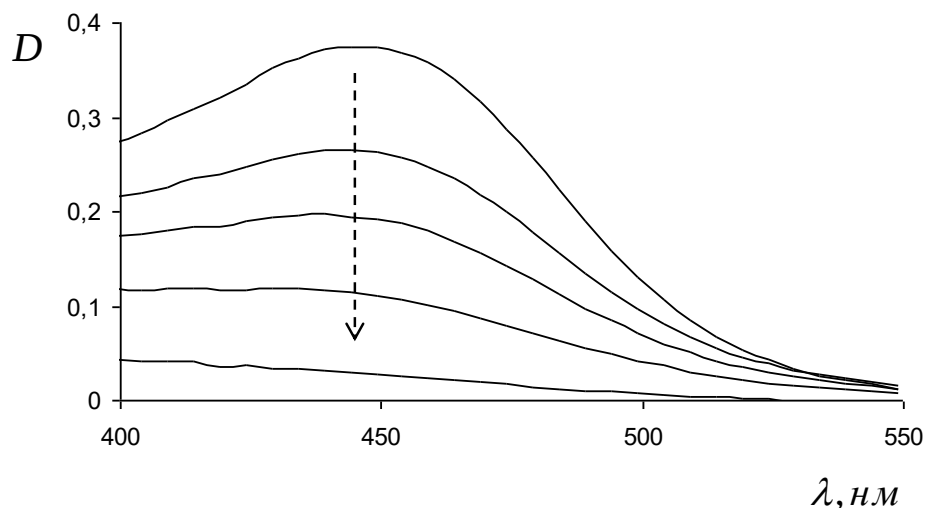


Рис. 12. Динамика спектра поглощения смеси пиридоксина, H_2O_2 и FeSO_4 или FeCl_3 .

При замене соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ солью $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 мг/мл) красное окрашивание возникало без добавления H_2O_2 , свидетельствуя, что оно соответствует образованию специфических комплексов железа(III) пиридоксина, и сохранялось в течение многих недель хранения. Добавка пероксида водорода провоцировала изменение окраски (рис. 12). Кислород из водной смеси пиридоксина, H_2O_2 и FeSO_4 или FeCl_3 не выделялся. Превращения витамина исследованы методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (табл. 3). Интерпретация окисления дана на рисунке 13.

Таблица 3 – Химические сдвиги, *ppm* (интенсивность) сигналов протонов

Пиридоксина гидрохлорид	+ FeCl_3 + H_2O_2	Интерпретация
2,434 (3,02)	1,662 (0,74) 1,737 (1,95)	Протоны метильных групп
4,603 (1,77) 4,791 (1,53)	3,966 (0,52)	Протоны метиленовых групп
7,952 (1,00)	6,649 (0,41) 6,779 (0,42) 6,910 (0,42) 7,919 (1,00)	Ароматические протоны

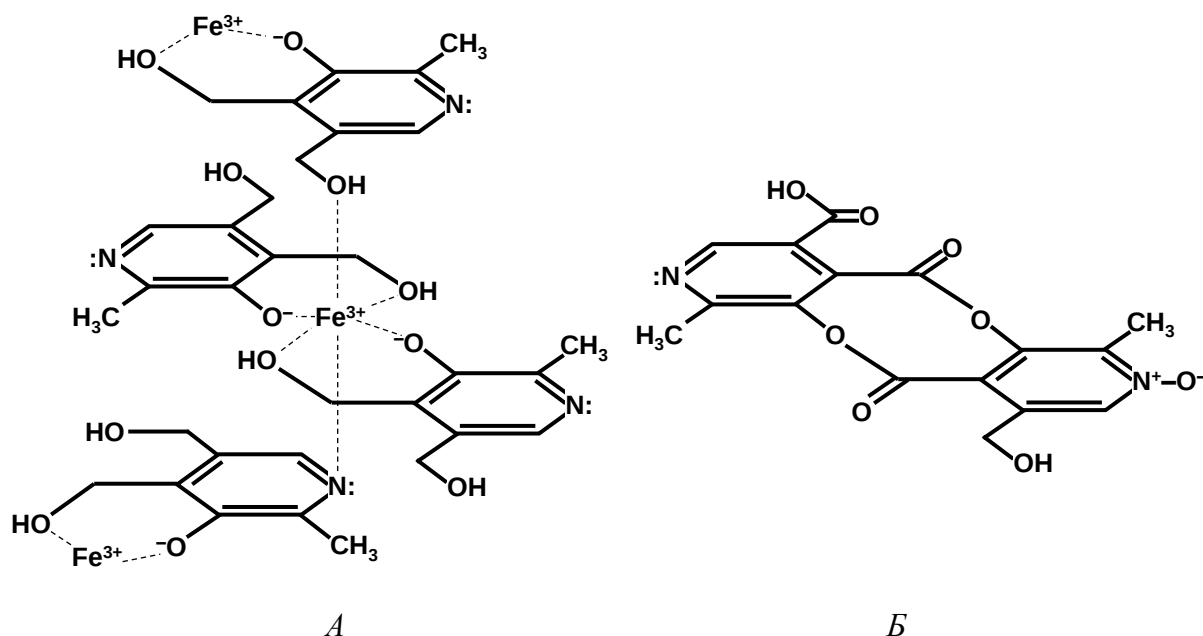


Рис. 13. Интерпретация окисления пиридоксина:

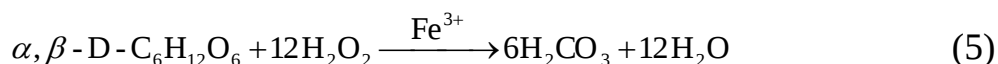
А – схема координации в комплексах железа(III) пиридоксина, *Б* – вариант продукта окисления первичноспиртовых групп и пиридиновых атомов азота.

Окисление аномеров D-глюкопиранозы. Смешивание 7 мл 3 % H₂O₂ и 1 мл α,β-D-глюкопиранозы (200 мг/мл) с 25 мг FeSO₄·7H₂O или FeCl₃·6H₂O приводит к нагреванию до 45 °С без выделения кислорода. Окисление моносахарида исследовано методом ¹³С-ЯМР-спектроскопии (табл. 4).

Таблица 4 – Химические сдвиги, ppm (DEPT-135) сигналов атомов углерода

α,β-D-Глюкопираноза	+ FeSO ₄ + H ₂ O ₂	+ FeCl ₃ + H ₂ O ₂
60,62 (-); 60,76 (-); 69,56 (+); 69,62 (+); 71,32 (+); 71,46 (+); 72,79 (+); 74,14 (+); 75,75 (+); 75,79 (+); 92,03 (+); 95,84 (+)	166,05 (0)	166,05 (0)

Оба аномера D-глюкопиранозы (12 ¹³С-ЯМР-сигналов) окисляются до неорганической угольной кислоты (один четвертичный углеродный атом):



Значения стандартных энтальпий (теплот) образования реагентов и продуктов полного окисления аномеров D-глюкопиранозы (*aq* – aqueous, водорастворённое; *l* – liquid, жидкофазное состояние):

$$\Delta_f H^0_{298} \alpha, \beta - D - C_6H_{12}O_6 (aq) = -1263,8 \text{ кДж/моль}$$

[Горшков В.И., Кузнецов В.А., 2009];

$$\Delta_f H^0_{298} H_2O_2 (aq) = -191,2 \text{ кДж/моль [Wagman D.D. et al., 1982];}$$

$$\Delta_f H^0_{298} H_2CO_3 (aq) = -699,6 \text{ кДж/моль [Wagman D.D. et al., 1982];}$$

$$\Delta_f H^0_{298} H_2O (l) = -285,8 \text{ кДж/моль [Wagman D.D. et al., 1982].}$$

Расчёт теплового эффекта (энтальпии) реакции объясняет нагревание (высокоэкзотермический процесс): $\Delta_r H^0_{298} (5) = -4069,0 \text{ кДж/моль}$.

Реакции менадиона бисульфита. Смешивание 1 мл 3 % H₂O₂ и 4 мл викасола (10 мг/мл) с 20 мг FeSO₄·7H₂O или FeCl₃·6H₂O сопровождается появлением коричневой окраски ($\lambda_{\max} = 405\text{--}410 \text{ нм}$) с ростом оптической плотности в динамике (рис. 14). Кислород не выделяется. Окисление углеводородных фрагментов исключено методом ¹³С-ЯМР-спектроскопии (табл. 5). Спектры поглощения идентичны спектрам водных смесей H₂O₂ и FeCl₃ (рис. 11, 14 и 15), что свидетельствует о стабилизации и накоплении комплексов Fe³⁺(H₂O₂) в присутствии викасола (уравнение 4).

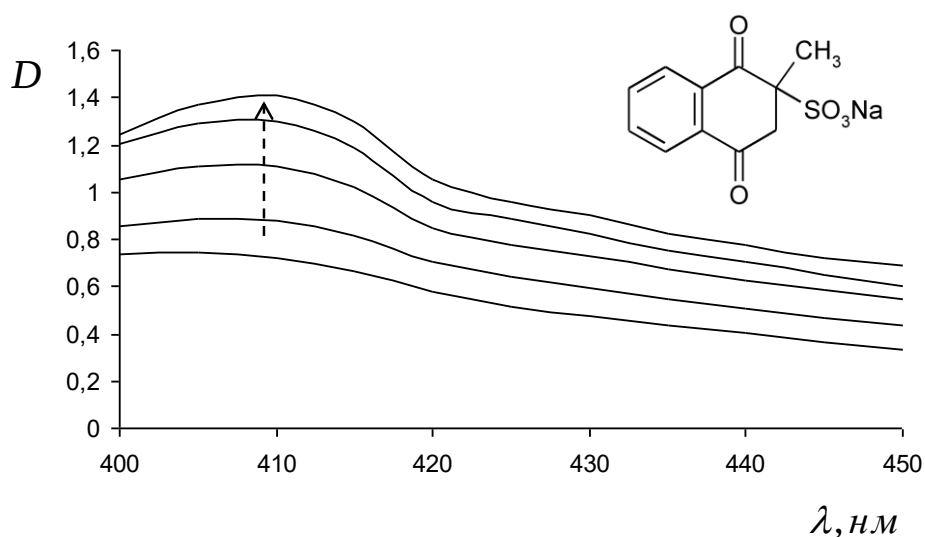


Рис. 14. Структура викасола (менадиона натрия бисульфита) и динамика спектра поглощения его водной смеси с H_2O_2 и FeSO_4 или FeCl_3 .

Таблица 5 – Химические сдвиги, *ppm* (DEPT-135) сигналов атомов углерода

Викасол	+ FeSO_4 + H_2O_2	+ FeCl_3 + H_2O_2	Интерпретация
19,38 (+)	19,24 (+)	19,17 (+)	Метильная группа
46,67 (-)	46,50 (-)	46,42 (-)	Метиленовая группа
70,03 (0)	69,83 (0)	69,85 (0)	Четвертичный неароматический атом
125,65 (+)	125,46 (+)	125,39 (+)	Метинные ароматические группы
127,36 (+)	127,16 (+)	127,10 (+)	
134,78 (0)	134,59 (0)	134,53 (0)	Четвертичные ароматические атомы
135,16 (0)	134,97 (0)	134,91 (0)	
195,26 (0)	195,11 (0)	194,97 (0)	Карбонильные группы
197,33 (0)	197,31 (0)	197,14 (0)	

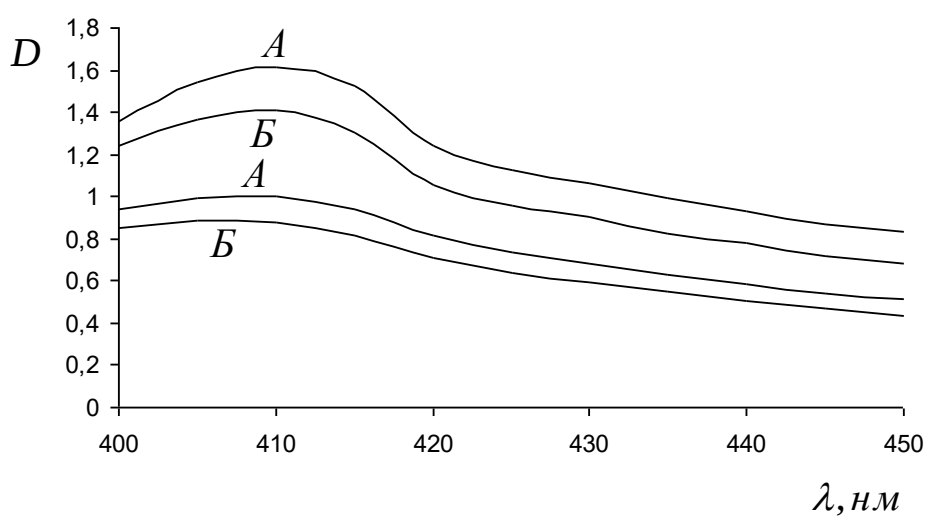
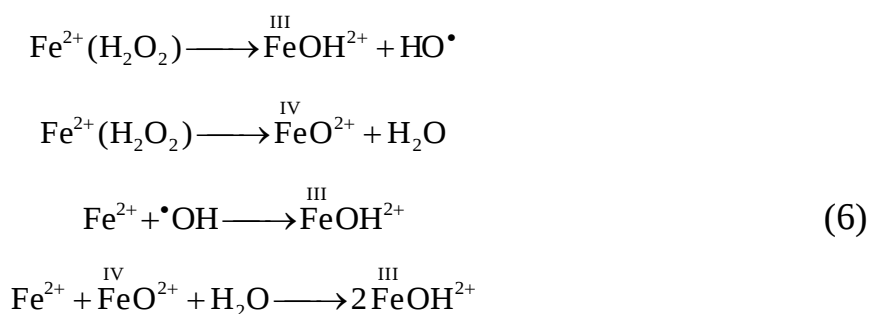
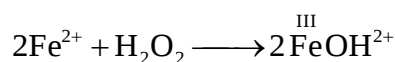


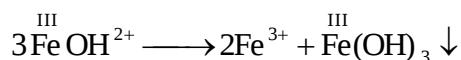
Рис. 15. Сопоставление спектров поглощения:
А – FeCl_3 + H_2O_2 , *Б* – викасол + (FeSO_4 или FeCl_3) + H_2O_2 .



Окисление Fe^{2+} гидроксидом идёт мгновенно: $k_6 = 3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
[Аристова Н.А. и др., 2011; Bokare A.D., Choi W., 2014]. Суммарно:



Ионный обмен приводит к преципитации железа(III) гидроксида:



Активной формой, определяющей разложение H_2O_2 , являются ионы Fe^{3+} , а ионы Fe^{2+} служат их предшественниками. Доказательством выступает 4-кратное превышение общей продолжительности диспропорционирования H_2O_2 в той системе, где ионы Fe^{3+} убывают из раствора в осадок (рис. 16).

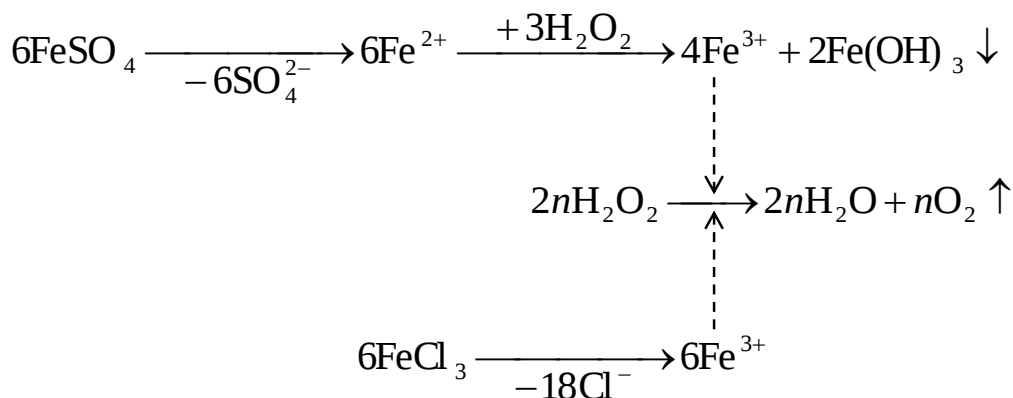
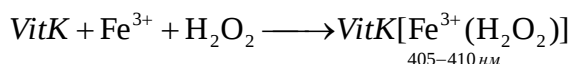
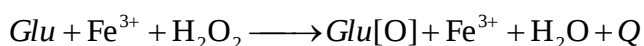
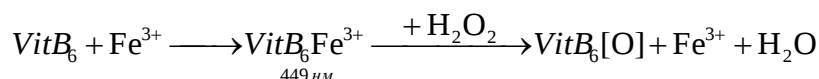
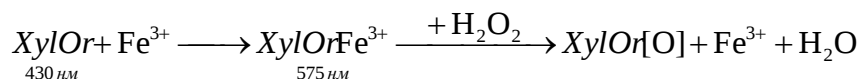
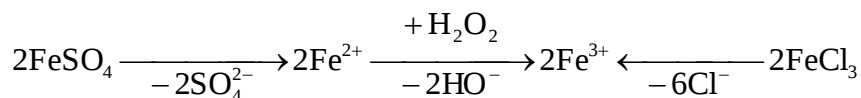


Рис. 16. Обоснование снижения скорости разложения H_2O_2 в растворе FeSO_4 .

При наличии в системе дополнительного органического компонента (ксиленоловый оранжевый *XylOr*, пиридоксин *VitB₆*, глюкоза *Glu*, викасол *VitK*) исходная формула и продукты её окисления препятствуют осаждению $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за счёт эффектов координации Fe^{3+} функциональными группами и нейтрализации HO^- протонами.

Окисление *XylOr* и *VitB₆*, минерализация *Glu* и колорация раствора *VitK* определяются прямым реагированием ионов Fe^{3+} с молекулами H_2O_2 даже при использовании FeSO_4 (Q – теплота):



Виды окисления [O]: *N*-окисление (*XylOr*, *VitB₆*), окисление C–H-связей (*VitB₆*, *Glu*), окисление C–C-связей (*Glu*).

Предполагаемые схемы реагирования в комплексах $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ исходят либо из окисления иона железа(III) до гипервалентного состояния, либо из постоянства трёхвалентной формы железа (рис. 17). Схема 7 интересна одномоментной генерацией обоих альтернативных интермедиатов реакции Фентона (уравнения 1 и 2) с подкислением среды. Биполярный ион $\text{H}_2\text{O}^+-\text{O}^-$ (схема 8) называется оксидом воды, или оксиводой [Meredith C. et al., 1992]. При диссоциации цвиттер-иона образуется атом кислорода в 1D -синглетном квантовом состоянии [Franz J. et al., 2009]. Частицы $\text{O}^{\bullet-}$ (схема 9) образуются при окислительной активации N_2O на поверхности Fe^{2+} -содержащих цеолитов и называются *альфа*-кислородными [Pirngruber G.D. et al., 2007; Rapov G.I. et al., 2016]. Оксоформы железа(V) (схема 10) рассматриваются как интермедиаты органического синтеза [Lyakin O.Y. et al., 2019].

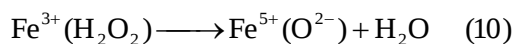
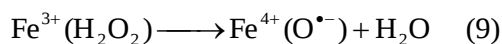
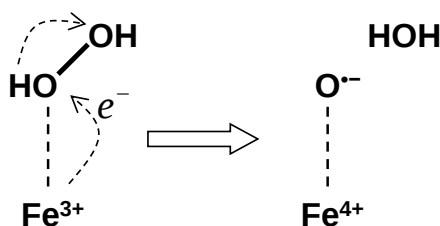
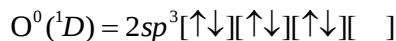
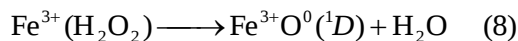
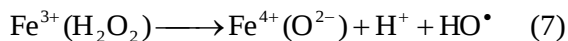
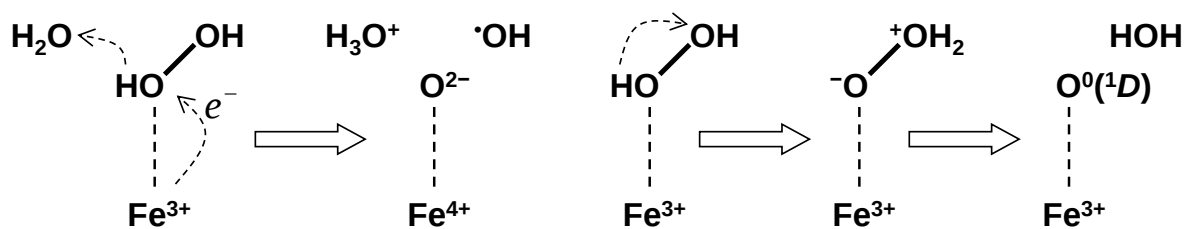
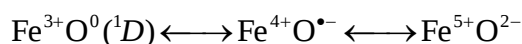
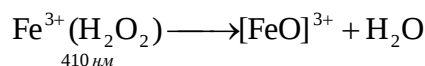


Рис. 17. Варианты активации комплексов (дигидро)пероксо-железа(III).

Заметна взаимосвязь интермедиатов реакций 8–10:



Без учёта внутреннего электронного распределения:



ВЫВОДЫ

1. При воспроизведении вольтамперометрического сигнала для оценок активности антиоксидантов [Лисецкий В.Н. и др., 2010] исключение специального добавления H_2O_2 и замена соли FeSO_4 солью FeCl_3 не приводит к исчезновению и изменению сигнала, свидетельствуя об участии в реакции только электрогенерированного пула H_2O_2 и равной вероятности активации H_2O_2 как ионами Fe^{2+} , так и ионами Fe^{3+} .

2. При воспроизведении метода FOX, ferrous oxidation in xylenol orange [Wolff S.P., 1994], активация молекул H_2O_2 на хелатированных ионах Fe^{3+} приводит к окислительным превращениям органических молекул индикатора ксиленолового оранжевого.

3. Разложение H_2O_2 на H_2O и O_2 протекает при комнатной температуре и естественном дневном освещении лабораторного помещения в водном растворе FeCl_3 за счёт специфических каталитических свойств ионов Fe^{3+} .

4. Активация молекул H_2O_2 ионами Fe^{3+} приводит к окислительным модификациям молекул пиридоксина и к минерализации молекул глюкозы.

5. Связывание ионов Fe^{3+} с молекулами H_2O_2 в комплексы $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_2)$ проявляется спектрами поглощения видимого света с максимумом на длине волны 410 нм. Присутствие менадиона бисульфита стабилизирует комплексы и сопровождается их накоплением без окислительной активации H_2O_2 .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аристова Н.А., Иванова И.П., Трофимова С.В., Князев Д.И., Пискарев И.М. Влияние люминола на интенсивность хемилюминесценции в реакции Фентона // Химия высоких энергий. – 2011. – Т. 45, № 6. – С. 543–547.

Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

Горшков В.И., Кузнецов В.А. Основы физической химии. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 407 с.

Лисецкий В.Н., Баталова В.Н., Лисецкая Т.А. Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов. Патент 2426109 РФ. Дата регистрации: 18.05.2010.

Мартинovich Г.Г., Черенкевич С.Н. Окислительно-восстановительные процессы в клетках: Монография. – Минск: БГУ, 2008. – 159 с.

Bokare A.D., Choi W. Review of Iron-Free Fenton-like Systems for Activating H_2O_2 in Advanced Oxidation Processes // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 275. – P. 121–135.

Brillas E., Sirés I., Oturan M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry // Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 109, N 12. – P. 6570–6631.

Franz J., Francisco J.S., Peyerimhoff S.D. Production of Singlet Oxygen Atoms by Photodissociation of Oxywater // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 130, N 8. – Article 084304.

Koppenol W.H., Stanbury D.M., Bounds P.L. Electrode Potentials of Partially Reduced Oxygen Species, from Dioxygen to Water // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2010. – Vol. 49, N 3. – P. 317–322.

Lyakin O.Y., Bryliakov K.P., Talsi E.P. Non-Heme Oxoiron(V) Intermediates in Chemo-, Regio- and Stereoselective Oxidation of Organic Substrates // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 384. – P. 126–139.

Meredith C., Hamilton T.P., Schaefer H.F. III. Oxywater (Water Oxide): New Evidence for the Existence of a Structural Isomer of Hydrogen Peroxide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96, N 23. – P. 9250–9254.

Panov G.I., Starokon E.V., Parfenov M.V., Pirutko L.V. Single Turnover Epoxidation of Propylene by α -Complexes ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O}^\bullet$) _{α} on the Surface of FeZSM-5 Zeolite // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6, N 6. – P. 3875–3879.

Pirngruber G.D., Grunwaldt J.D., Roy P.K., van Bokhoven J.A., Safonova O., Glatzel P. The Nature of the Active Site in the Fe-ZSM-5/N₂O System Studied by (Resonant) Inelastic X-Ray Scattering // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 126, N 1–2. – P. 127–134.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1982. – Vol. 11. – Supplement 2.

Wolff S.P. Ferrous Ion Oxidation in Presence of Ferric Ion Indicator Xylenol Orange for Measurement of Hydroperoxides // *Methods in Enzymology*. – 1994. – Vol. 233. – P. 182–189.

Yamamoto N., Koga N., Nagaoka M. Ferryl–Oxo Species Produced from Fenton's Reagent via a Two-Step Pathway: Minimum Free-Energy Path Analysis // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 116, N 48. – P. 14178–14182.

Zakharov I.I., Kudjukov K.Yu., Bondar V.V., Tyupalo N.F., Minaev B.F. DFT-Based Thermodynamics of Fenton Reactions Rejects the 'Pure' Aquacomplex Models // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2011. – Vol. 964, N 1–3. – P. 94–99.

ПУБЛИКАЦИИ АСПИРАНТА ПО ТЕМЕ ДОКЛАДА

Тезисы докладов на научных конференциях

1 Чумаков А.А., Баталова В.Н., Слизов Ю.Г. Химические модели металл-индуцированного свободнорадикального стресса для скрининговых фармакологических исследований // Сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Т. 2. Химия. – Томск, 2016. – С. 482–484.

2 Чумаков А.А. Исследование механизма гидропероксидного окисления хелатов ксиленолового оранжевого с ионами железа(III) в водном растворе // Сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Т. 2. Химия. – Томск, 2017. – С. 265–267.

3 Чумаков А.А. Механизмы окислительной функционализации в органическом синтезе при использовании реакционных систем Фентона // Сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Т. 2. Химия. – Томск, 2018. – С. 346–348.

4 Чумаков А.А. Поиск химических основ утилизации эндогенного пероксида водорода при оксидативном дистрессе // Сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Т. 2. Химия. – Томск, 2019. – С. ____–____.

Статьи в научных журналах ВАК / Scopus

5 Баталова В.Н., Слизов Ю.Г., Чумаков А.А. Параметры количественной оценки радикал-генерирующей (прооксидантной) способности ионов металлов и антирадикальной активности антиоксидантов при использовании вольтамперометрического метода // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2016. – Т. 9, № 1. – С. 60–67.

6 Chumakov A., Batalova V., Slizhov Y. Electro-Fenton-like Reactions of Transition Metal Ions with Electrogenenerated Hydrogen Peroxide // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772, N 1. – P. 040004-1–040004-6.

- 7 Чумаков А.А., Баталова В.Н., Слизов Ю.Г., Минакова Т.С. Обоснование механизма некаталитического диспропорционирования пероксида водорода методом анализа термодинамики одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, № 6. – С. 40–44.
- 8 Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. О природе интермедиатов в системах Фентона // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, № 5. – С. 565–584.
- 9 Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G. Oxidation of Ferric Xylenol Orange Chelates by Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution: Conception of Oxygen Singlet Atoms Generation from Hydrogen Peroxide // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, № 2. – С. 15–22.
- 10 Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г. Исследование селективности гидропероксидного окисления комплекса железа (III)-пиридоксина в водном растворе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 9–18.
- 11 Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G., Minakova T.S. Substantiation for Oxywater Zwitterions and Singlet Oxygen Atoms Generation from Hydrogen Peroxide Molecules in Aqueous Solutions // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Химия. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 44–59.
- 12 Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. Термодинамическое обоснование нерадикального механизма окисления тиосульфата (гипосульфита) пероксидом водорода в водном растворе // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 3. – С. 22–29.
- 13 Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г., Минакова Т.С. Оксиводно-оксеноидная трактовка механизмов окисления бензилпенициллина и разложения окислителя в водно-гидропероксидном растворе // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, № 4. – С. 68–75.

ОТЧЁТ О ПРОВЕРКЕ НА КОРРЕКТНОСТЬ ЗАИМСТВОВАНИЙ

Проверка научного доклада на корректность заимствований была проведена 07.04.2019 сервисом «ExactusLike» Института системного анализа Российской академии наук (<http://like.exactus.ru/index.php/ru/>):



[\(index.php/ru/\)](#) [\(index.php/en/\)](#) **Поиск заимствований в научных текстах^В**

Обработан файл:
Чумаков_НДА_2019.doc.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 100.0%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.0%

Время выполнения: 113 с.

Заимствования отсутствуют

