КАТАЛІТИЧНЕ ІНГІБУВАННЯ КОМПЛЕКСАМИ bis-SA[1]Cu(II) З ОСНОВАМИ ШИФА ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ ЗА УЧАСТЮ ГІДРОПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Шепарович Р. Б.[1], Опейда Й. О.[2], Шелудько Є. В.[3]

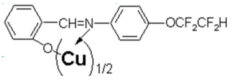
[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, Львів, 79060 Україна

[2]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160 Україна

[3]Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02260 Україна

sheparovych@nas.gov.ua

Утворення металокомплексів з основами Шифа відбувається за участю донорно-акцепторної взаємодії центрального атома з азометиновою групою. Присутність функціональної групи -ОН поблизу азометинового фрагменту робить цю структуру ефективним хелатоутворювачем. Такі металокомплекси здатні як каталізувати процеси окиснення так і інгібувати їх. Зокрема, було з'ясовано, що комплекс bis-SA[1]Cu(II) виступає ефективним інгібітором в ході окиснення бензилового спирту (Рис. 1). Обрив ланцюгів відбувається за рахунок взаємодії центрального атому міді з гідропероксильними радикалами шляхом відповідних одноелектронних перетворень. Як показано в реакціях (1,2), багатократне повторення такого процесу на одиничному каталітичному центрі зумовлює можливість каталітичного інгібування, аналогічно до ферменту-антиоксиданта супероксид дисмутази (SOD). Ефективність такого інгібування залежить від природи атому металу, його здатності до окисно-відновних перетворень, будови реакційного радикалу та стереохімії координаційного центру - природи лігандів та замісних груп в самих лігандах.



$$\text{bis-SA}^1\text{Cu(I)}^- + \text{HOO}\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{bis-SA}^1\text{Cu(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \qquad (1)$$

$$\text{bis-SA}^1\text{Cu(II)} + \text{HOO}\cdot \rightarrow \text{bis-SA}^1\text{Cu(I)}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+ \qquad (2)$$

Додавання bis-SA[1]Cu(II) комплексу і збільшення його концентрації в реакційній суміші призводить до поступового сповільнення процесу окиснення (Рис. 1, криві 1, 2, 3). При цьому, зростання тривалості індукційного періоду в ряді експериментів 3, 4, 5 засвідчує наявність в системі таких змін, які створюють умови для синергійного інгібування.

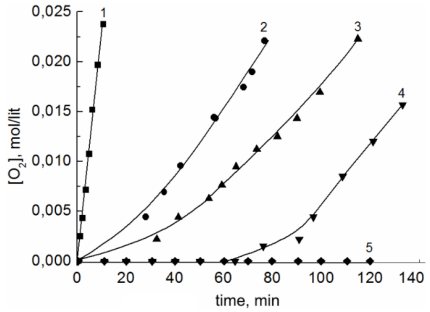


Рис. 1. Кінетичні криві споживання кисню в ході ініційованого окиснення бензилового спирту ($W_i = 1 \cdot 10^{-6}$M/s) в присутності bis-SA[1]Cu(II), T = 343 K, P(O2) = 0.09 MPa: 1 – [bis-SA[1]Cu(II)] = 0 M; 2 – [bis-SA[1]Cu(II)] = $1.3 \cdot 10^{-4}$ M; 3 – [bis-SA[1]Cu(II)] = $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ M; 4 – [bis-SA[1]Cu(II)] = $2.6 \cdot 10^{-4}$ M через 3 дні; 5 – [bis-SA[1]Cu(II)] = $2.6 \cdot 10^{-4}$ M через 21 день