

Яковлев М. М., Посконин В. В.

**О СОСТАВЕ ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУРФУРОЛА
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2009/5/79.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2009. № 5 (24). С. 189-190. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2009/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

Таким образом, результаты экспериментов показали, что нитритная гипоксия вызывает значительные изменения системной и регионарной гемодинамики. Пусковым моментом выявленных гемодинамических реакций является резкое снижение АД в течение 1-2 мин (динамическая фаза) в связи со специфическим свойством нитрита к стойкому расширению артериальных и венозных сосудов.

Полученные гемодинамические эффекты нитрита отличаются от тех, которые развиваются при острой гипоксической гипоксии, когда АД растет со снижением pO_2 во вдыхаемом воздухе (ниже 90-70 мм рт.ст.) на фоне тахикардии [Spicuzza et al., 2005], а также геморрагической гипоксии, когда уровень АД начинает падать только после изъятия 30% объема крови, что сопровождается прогрессивно нарастающим увеличением ЧСС [Brooks et al., 1998]. Сердечно-сосудистые ответы на нитритную гипоксию проявляют некоторое сходство с "нырательными" кардиоваскулярными реакциями (развитие брадикардии при апноэ во время погружений). Сходство с другими гипоксическими состояниями при нитритной интоксикации проявляется также в перераспределении кровотока в пользу головного мозга за счет снижения перфузии скелетных мышц.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что процесс кардиоваскулярной адаптации в условиях нитритной гипоксии заключается в экономном расходовании энергоресурсов организма: увеличение МОК в устойчивую фазу нитритной гипотензии происходит за счет урежения ЧСС и роста УО, а также путем перераспределения потоков крови на периферии. Положительный инотропный эффект нитрита связан, очевидно, с увеличением венозного возврата вследствие снижения нитритами ОПС и вязкости крови (последнее было показано другими авторами) [Bin et al., 2006]. Восстановление АД через 1-1.5 часа после введения нитрита может быть обусловлено указанными изменениями сердечной деятельности, а также выходом в кровеносное русло клеточной воды в результате перераспределения ионов между клетками и плазмой, что было показано нами ранее [Шумилова и др., 2004].

Список использованной литературы

Ажипа Я. И., Реутов В. П., Каюшин Л. П. Экологические и медико-биологические аспекты проблемы загрязнения окружающей среды нитратами и нитритами // Физиология человека. 1990. Т. 16. С. 131-150.

Шумилова Т. Е., Ноздрачев А. Д., Шерешков В. И. Ионный состав крови крыс при острой нитритной гипоксии // Вестник СПбГУ. 2004. Сер. 3. С. 41-49.

Bin J. P., Doctor A., Lindner J., Hendersen E. M., Le D. E., Leong-Poi H., Fisher N. G., Christiansen J., Kaul S. Effects of Nitroglycerin on Erythrocyte Rheology and Oxygen Unloading: Novel Role of S-Nitrosohemoglobin in Relieving Myocardial Ischemia // Circulation. 2006. V. 113. № 21. P. 2502-2508.

Brooks V. L., Quesnell R. R., Kane C. M., Keil L.C. Hemodynamic and Hormonal Responses to Hemorrhage in Conscious Rabbits at Mid- and Late Gestation // Am. J. Physiol. 1998. V. 275. P. R1082-R1090.

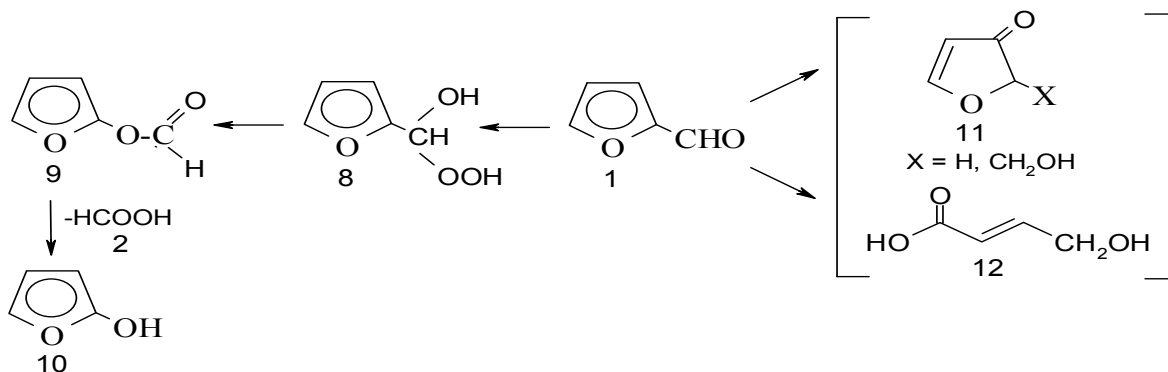
Spicuzza L., Porta C., Bramanti A., Maffei M., Casucci G., Casiraghi N., Bernardi L. Interaction between Central-Peripheral Chemoreflexes and Cerebro-Cardiovascular Control // Clin. Auton. Res. 2005. V. 15. P. 373-381.

О СОСТАВЕ ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУРФУРОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Яковлев М. М., Посконин В. В.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Ранее изученная реакция окисления фурфурола 1 водным пероксидом водорода имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, она приводит к образованию в качестве основных продуктов моно-, ди- и оксокарбоновых кислот - муравьиной 2, янтарной 3, малеиновой 4, фумаровой 5, β -формилакриловой 6 и 2(5Н)-фуранона 7 [Кульневич, 1975, с. 1256; Бадовская, 1982, с. 436]. Установлено, что их накопление обусловлено образованием на начальных стадиях процесса гидроксигидропероксида 8 и формилоксифурана 9 и 2-гидроксифурана 10 в качестве ключевых интермедиатов, превращения которых приводят к указанным конечным продуктам.



Во-вторых, реакция в системе «фурфурол - H₂O₂» проходит в условиях автокатализа образующимися карбоновыми кислотами, что отражается в особенностях кинетики расщепления ее исходных реагентов и накопления промежуточных и конечных продуктов.

Несмотря на то, что постоянный электрический ток давно используется для осуществления различных органических синтезов [Томилов, 1968, с. 575; Томилов, 2002, с. 153], особенности и синтетические возможности взаимодействия фурфурола с H₂O₂ в условиях электролиза ранее не изучались. В связи с этим нами начато изучение возможности изменения механизма реакции фурфурола с пероксидом водорода и получения ее новых продуктов при действии ранее не изученного фактора - постоянного электрического тока.

Электрохимическую реакцию проводили в водном растворе 0,1 М LiClO₄ при 40-50 °С и рабочем напряжении 2 В на графитовых электродах. Процесс вели в течение 6-8 ч до полного расходования реагентов.

Как оказалось, взаимодействие фурфурола и H₂O₂ в условиях электролиза протекает принципиально иным образом по сравнению с автокаталитической реакцией. Так, электрохимический процесс приводит к незначительному накоплению кислотных продуктов, в его конце реакционная среда близка к нейтральной. В соответствии с этим основные продукты этой реакции, независимо от ее условий, не относятся к карбоновым кислотам. Качественными реакциями, методами тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии установлено, что новые продукты содержат кратную связь, кетонную или лактонную группу, одну или несколько гидроксильных групп и не содержат альдегидную и енольную группу. Исходя из этого, можно предварительно предположить, что основные продукты электрохимической реакции в системе «фурфурол - H₂O₂» имеют строение 11 и 12.

Таким образом, использование постоянного электрического тока позволило коренным образом изменить направленность рассматриваемой реакции. Поэтому можно предположить, что механизм электрохимического процесса существенно отличается от механизма автокаталитического перекисного окисления альдегида 1. Теоретически это может быть объяснено следующим: 1) в условиях электролиза на начальных стадиях процесса образуются ключевые интермедиаты 8-10 (или некоторые из них), которые далее взаимодействуют с продуктами электрохимического разложения пероксида водорода; 2) пероксид водорода, обладая окислительно-восстановительной двойственностью, на поверхности электродов активно распадается с образованием указанных ниже частиц, которые взаимодействуют непосредственно с фурфуролом.

С учетом предварительных результатов исследования, первое предположение маловероятно, так как нами в реакционной системе на протяжении всего электрохимического процесса не обнаружено никаких признаков хотя бы незначительного образования промежуточных продуктов 9 и 10.

Второй возможный вариант электрохимической реакции более вероятен. Так, одноэлектронное анодное окисление H₂O₂ может протекать следующим образом:



При одноэлектронном катодном восстановлении H₂O₂ могут образоваться следующие частицы:



Образующиеся свободные радикалы H[·], HO[·] и HOO[·] весьма реакционноспособны и могут присоединяться как по формильной группе фурфурола, так и по 2 и 5 положениям его цикла [Посконин, 2001, с. 348]. Пергидроксильный анион HOO[·] известен в качестве активного эпоксилирующего агента [Шамб, 1958, с. 578; Нагиев, 1985, с. 1654], который способен присоединяться по кратным связям фуранового цикла [Посконин, 2001, с. 348].

Такое представление о механизме электрохимического взаимодействия фурфурола и пероксида водорода позволяет объяснить особенности строения основных продуктов этой реакции, а именно отсутствие в их структуре карбоксильной и альдегидной групп, характерных для основных продуктов автокаталитического процесса. Однако нельзя исключать возможности того, что изучаемая нами реакция проходит по какому-то иному механизму.

Список использованной литературы

Бадовская Л. А. Закономерности реакций фурановых альдегидов с перекисью водорода и синтеза на основе этих реакций и их продуктов гетероциклических и полифункциональных алифатических соединений: дис. ... д-ра хим. наук (ДСП). Краснодар, 1982. 436 с.

Кульневич В. Г., Бадовская Л. А. Реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами // Успехи химии. 1975. Вып. 7. Т. 44.

Нагиев Т. М. Сопряженные реакции окисления пероксидом водорода // Успехи химии. 1985. Вып. 10. Т. 44.

Посконин В. В. Реакции фурановых соединений в системе пероксид водорода - соединение ванадия - растворитель и синтезы функционально замещенных гидрофуранонов: Дис. д-ра хим. наук (ДСП). Краснодар, 2001. 348 с.

Томилов А. П., Каган Е. Ш., Смирнов В. А., Жукова И. Ю. Препаративная органическая электрохимия. Новочеркасск: НГТУ, 2002. 153 с.

Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. 575 с.

Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.