

Терах Елена Игоревна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ТИОАЛКИЛФЕНОЛОВ С ПЕРОКСИДНЫМИ РАДИКАЛАМИ КУМОЛА

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2010/9/27.html

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

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2010. № 9 (40). С. 85-87. ISSN 1993-5552.

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

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2010/9/

© 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

Табл. 3. Содержание иммуноглобулинов (г/л) в периферической крови мужчин с ХВЗПО (n=64)

Группы обследованных	IgA	IgM	IgG
Мужчины с ХВЗПО	0,9±0,3	2,8±0,4	17,9±0,5
Практически здоровые доноры	2,9±0,2	1,6±0,3	11,3±1,0

Выявленный иммунодефицит обусловлен многочисленными причинами, которые были указаны выше.

Таким образом, бесконтрольные курсы антибактериальной и иммунной терапии на этапах медицинской помощи, хронические интоксикации, низкая санитарная культура населения и другие факторы нередко приводят к отсутствию должного эффекта и развитию рецидивов заболевания. Вышеизложенное обосновывает разработку новых эффективных лечебных и организационных технологий реабилитации мужчин с воспалительными заболеваниями половых органов.

Список литературы

1. Алчинбаев М. К., Сулейменов Е. А., Хусанов Т. Э. Распространенность уроandroлогической патологии на фоне соматических заболеваний у жителей города Алматы: материалы Съезда урологов Казахстана и II Евразийского андрологического Конгресса. Алматы, 2010. С. 157-158.
2. Лопаткин Н. А., Максимов В. А., Ходырева Л. А., Давыдова Е. Н. Оптимизация ранней диагностики заболеваний предстательной железы в условиях мегаполиса // Урология. 2009. № 5. С. 50-54.
3. Маянский А. Н. Микробиология для врачей. Н. Новгород: Изд-во НГМА, 1999. 448 с.

УДК 547.56:544.3:544.4

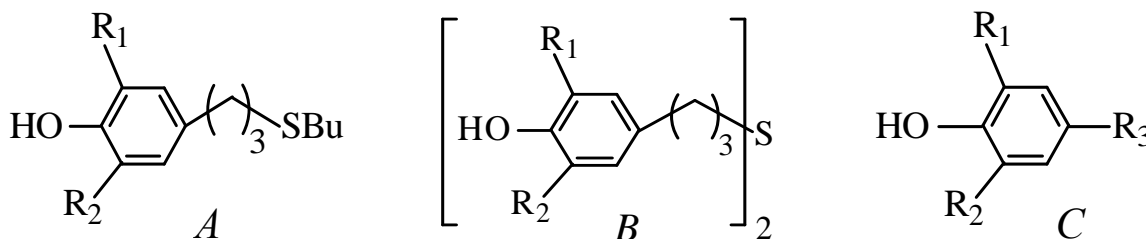
Елена Игоревна Терах

Сибирский университет потребительской кооперации

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ТИОАЛКИЛФЕНОЛОВ С ПЕРОКСИДНЫМИ РАДИКАЛАМИ КУМОЛА[©]

Серосодержащие производные ω-(4-гидроксиарил)алкильного типа являются эффективными ингибиторами свободно-радикальных процессов, протекающих при окислении различных органических веществ [1; 6-8; 10; 13]. Сочетая в своей структуре фенольные группы и серосодержащие фрагменты, они способны тормозить окислительный процесс за счет взаимодействия с пероксидными радикалами и гидропероксидами [1; 7; 10; 12]. Реакцию фенолов с пероксидными радикалами принято считать ключевой в ингибированном окислении, так как именно она определяет способность данных соединений ингибировать процесс окисления [9].

Ранее в работах [1; 7; 10; 11] для тиаалкилфенолов (структуры А и В) в сравнении с 2,4,6-замещенными фенолами (структура С):



в модельной реакции инициированного окисления кумола при 60°C были измерены константы скорости взаимодействия с пероксидными радикалами k_7 (Табл. 1). Однако такие кинетические и термодинамические параметры данной реакции, как энтальпия и энергия активации в этих работах определены не были.

В настоящей работе проведен расчет значений энтальпии и энергии активации реакции взаимодействия пероксидных радикалов кумола с тиаалкилфенолами (1-12) в сравнении с 2,4,6-замещенными фенолами (13-30) на основании величин энергий связей и констант скорости k_7 .

Табл. 1. Термодинамические и кинетические характеристики реакции тиоалкилфенолов и 2,4,6-замещенных фенолов с пероксидными радикалами кумола

Фенол	R1	R2	R3	$k7 \cdot 10^{-4}$, M ⁻¹ ·с ⁻¹	E, В	ккал/моль		
						D	ΔH	Ea
структура A								
1	H	H	...	1.7	0.48	87.1	1.4	4.97
2	<i>t</i> -Bu	H	...	7.6	0.28	83.9	-1.8	3.98
3	Me	Me	...	13.6	0.24	83.3	-2.4	3.60
4	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	...	19.5	0.17	82.3	-3.4	3.36
5	Me	<i>t</i> -Bu	...	14.4	0.19	82.6	-3.1	3.56
6	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	...	2.5	0.10	81.2	-4.5	4.72
структура B								
7	H	H	...	1.9	0.48	87.1	1.4	4.89
8	<i>t</i> -Bu	H	...	7.3	0.29	84.1	-1.6	4.01
9	Me	Me	...	16.8	0.24	83.3	-2.4	3.46
10	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	...	20.0	0.19	82.6	-3.1	3.34
11	Me	<i>t</i> -Bu	...	14.6	0.19	82.6	-3.1	3.55
12	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	...	2.2	0.10	81.2	-4.5	4.80
структура C								
13	H	H	H	0.54	0.57	88.0	2.3	5.73
14	H	H	Me	1.5	0.46	87.1	1.4	5.05
15	H	H	Br	0.32	0.66	89.2	3.5	6.07
16	H	H	OMe	17.9	0.32	86.6	0.9	3.42
17	H	H	CN	0.03	0.90	91.4	5.7	7.64
18	H	H	COH	0.053	0.89	90.3	4.6	7.26
19	H	H	NO ₂	...	1.00	92.1	6.4	...
20	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	0.96	0.20	82.1	-3.6	5.35
21	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Me	2.4	0.10	81.2	-4.5	4.74
22	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	OMe	...	0.07	80.6	-5.1	...
23	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Br	...	0.27	83.4	-2.3	...
24	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	COH	...	0.53	84.5	-1.2	...
25	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	NO ₂	...	0.69	86.4	0.7	...
26	Me	Me	H	4.5	0.37	84.7	-1.0	4.33
27	Me	Me	Me	10.4	0.23	83.0	-2.7	3.78
28	Me	H	H	1.3	0.48	86.0	0.3	5.15
29	Me	H	Me	6.3	0.37	86.1	0.4	4.11
30	<i>t</i> -Bu	H	Me	9.2	0.30	86.1	0.4	3.86

Энергию активации реакции вычисляли исходя из значений констант скорости $k7$ по формуле:

$$Ea = RT(\ln A - \ln k),$$

а энтальпию реакции рассчитывали как разность энергии диссоциации связей O-H в феноле и образующемся гидропероксиде:

$$\Delta H = DArO-H - DROO-H.$$

Предэкспоненциальный множитель для реакции фенолов с пероксидными радикалами по данным работы [5] составляет $3.2 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а энергия связи O-H в молекуле третичного гидропероксида равна 85.7 ккал/моль [4].

Энергии связей O-H в молекулах тиоалкилфенолов (1-12) ранее были вычислены по величинам потенциалов окисления данных соединений на основе корреляционных уравнений, связывающих потенциал окисления и величину DArO-H 2,4,6-замещенных фенолов (13-30) [1-3; 11]. Используемые для расчетов значения потенциалов окисления тиоалкилфенолов (1-12) и 2,4,6-замещенных фенолов (13-30), а также энергии связей O-H у 2,4,6-замещенных фенолов (13-30) приведены в Табл. 1.

Для определения термодинамических и кинетических характеристик реакции тиоалкилфенолов (1-12) с пероксидными радикалами кумола нами использовались уточненные значения DArO-H, которые были вычислены по уравнениям регрессии (I-IV). Основные параметры данных уравнений представлены в Табл. 2. Исходя из значений коэффициента корреляции R, остаточного стандартного отклонения Sy и средней ошибки аппроксимации \bar{A} можно сделать вывод, что уравнения регрессии (I-IV) являются статистически значимыми и надежными.

При расчете энергии связей О-Н у тиоалкилфенолов (1-12) были использованы следующие корреляционные уравнения:

- соединения (1, 7) - уравнения (I, III-IV);
- соединения (6, 12) - уравнения (II-IV);
- соединения (2-5, 8-11) - уравнения (III-IV).

Табл. 2. Взаимосвязь между величинами энергии связи О-Н и потенциалами окисления E 2,4,6-замещенных фенолов по уравнению $D = a + b \cdot E$

Уравнения	Фенолы	a	b	R	S_y	\bar{A} , %
I	13-19	83.597	8.233	0.982	0.435	0.38
II	20-25	80.359	8.628	0.982	0.456	0.33
III	13-14, 20-21, 26-30	79.964	14.489	0.929	0.928	0.82
IV	13-14, 20-21, 26-29	79.574	14.968	0.971	0.629	0.51

Полученные средние значения величин DA_{O-H} для тиоалкилфенолов (1-12) приведены в Табл. 1.

В соответствии с данными Табл. 1 реакция пероксидных радикалов кумола с тиоалкилфенолами, за исключением соединений (1, 7), является экзотермичной. Величина ΔH для фенолов (2-6, 8-12) изменяется в диапазоне от -1.6 до -4.5 ккал/моль. В случае фенолов (1, 7) реакция эндотермична и ее энтальпия составляет 1.4 ккал/моль. Энергия активации рассматриваемой реакции для тиоалкилфенолов (1-12) лежит в интервале 3.34-4.97 ккал/моль.

Сравнение параметров (k_7 , ΔH , E_a) реакции пероксидных радикалов кумола с *орто*-незамещенными, диметил- и ди-*трет*-бутилзамещенными тиоалкилфенолами (1, 3, 6-7, 9, 12), а также соответствующими алкилфенолами (14, 21, 27) показывает, что они характеризуются близкими значениями. Таким образом, наличие сульфидного фрагмента в молекулах тиоалкилфенолов, удаленного от ароматического ядра на три метиленовые группы, не отражается на кинетике реакции с пероксидными радикалами.

В случае 2,4,6-замещенных фенолов *пара*-заместитель, непосредственно связанный с ароматическим ядром, оказывает определенное влияние на реакционную способность фенолов в реакции с пероксидными радикалами. Электронодонорные заместители уменьшают энергию активации реакции и увеличивают значения констант скорости k_7 , а электроноакцепторные группы увеличивают энергию активации и уменьшают показатели k_7 .

В целом, в результате проведенной работы получены более полные кинетические и термодинамические характеристики реакции пероксидных радикалов кумола с тиоалкилфенолами (1-12).

Список литературы

1. **Бойко М. А.** Взаимосвязь электрохимической активности алкил- и тио(амино)алкилзамещенных фенолов с их строением, кислотными и противокислительными свойствами: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2006. 18 с.
2. **Бойко М. А., Терах Е. И., Просенко А. Е.** Исследование взаимосвязи между электрохимической активностью алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов и их антиокислительным действием // Журнал физической химии. 2006. № 8 (80). С. 1396-1402.
3. **Бойко М. А., Терах Е. И., Просенко А. Е.** Исследование взаимосвязи между электрохимической и противокислительной активностью алкилзамещенных фенолов // Кинетика и катализ. 2006. № 5 (47). С. 700-704.
4. **Денисов Е. Т.** Оценка энергии диссоциации связи О-Н фенолов на основании кинетических измерений // Журнал физической химии. 1995. № 4 (69). С. 623-631.
5. **Денисов Е. Т., Туманов Е. Т.** Оценка энергий диссоциации связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций // Успехи химии. 2005. № 9 (74). С. 905-938.
6. **Пинко П. И., Терах Е. И., Горох Е. А. и др.** Синтез несимметричных сульфидов на основе ω -(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)алкантиолов и исследование их противокислительных свойств // ЖПХ. 2002. № 10 (75). С. 1694-1698.
7. **Просенко А. Е., Марков А. Ф., Хомченко А. С. и др.** Синтез и антиокислительная активность алкил-3-(4-гидроксиарил)пропилсульфидов // Нефтехимия. 2006. № 6 (46). С. 471-475.
8. **Просенко А. Е., Терах Е. И., Горох Е. А. и др.** Синтез и исследование антиокислительных свойств бис-[ω -(3,5-диалкил-4-гидроксифенил)алкил]сульфидов // ЖПХ. 2003. № 2 (76). С. 256-260.
9. **Рогинский В. А.** Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
10. **Терах Е. И.** Исследование взаимосвязи структуры и ингибирующей активности в рядах серосодержащих алкилфенолов: дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2004. 163 с.
11. **Терах Е. И., Бойко М. А., Просенко А. Е.** Взаимосвязь электрохимической активности алкил- и тио(амино)алкилфенолов с их строением, кислотными и противокислительными свойствами // VII Межд. конф. «Биоантиоксидант»: тез. докл. М.: РУДН, 2006. С. 253-255.
12. **Терах Е. И., Кандалинцева Н. В., Никулина В. В. и др.** Изучение реакционной способности тиоалкилфенолов по отношению к кумилпероксидным радикалам и гидропероксиду кумола // Нефтехимия. 2004. № 3 (43). С. 237-240.
13. **Терах Е. И., Пинко П. И., Зайцева О. В., Просенко А. Е.** Исследование ингибирующего влияния серосодержащих алкилфенолов на окисление вазелинового масла // ЖПХ. 2003. № 9 (76). С. 1533-1535.