

УДК 544.475:66.094.3-926.217:544.433.3

*Михайло КОМПАНЕЦ¹, Тетяна КАМЕНЄВА², Ольга ЗОСЕНКО³,
Ігор КРИЛОВ⁴, Олександр ШЕНДРИК³*

АКТИВНІСТЬ 3-(ГІДРОКСИМІНО)ПЕНТАН-2,4-ДІОНУ В РЕАКЦІЯХ З РАДИКАЛАМИ

¹*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ,
вул. Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна*

²*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ,
вул. Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна*

³*Донецький національний університет ім. Василя Стуса,
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна
e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua;*

⁴*Федеральна державна бюджетна організація науки,
Інститут органічної хімії ім. Н. Д. Зелінського Російської академії наук
Ленінський проспект, 47, 119991 Москва, Росія*

Синтезовано ізонітрозокетон 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон (ГПД) за реакцією нітрозування ацетилацетону. Методом ЕПР-спектроскопії підтверджено утворення стабільного діацетиліміноксильного радикала в процесі окиснення ГПД йодбензол діацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті. У спектрі ЕПР простежується триплет з інтенсивностями ліній 1:1:1 через взаємодію спіну неспареного електрона зі спіном ядра атома азоту. Досліджено антирадикальну активність ГПД в реакції з дифенілпікрилгідрозилом (dpph^\bullet) методом UV/VIS-спектроскопії. Зіставленням величини EC_{50} (концентрація антиоксиданта, за якої відбувається знебарвлення вихідного розчину dpph^\bullet на 50 %) для оксиму та стандарту аскорбінової кислоти показано, що 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон проявляє низьку антирадикальну активність. Показано, що в процесах рідиннофазного ініційованого окиснення ізопропілбензолу та бензилового спирту ГПД проявляє себе як слабкий інгібітор. Визначено константи швидкості реакції обриву ланцюгів пероксирадикалами субстратів на молекулах ГПД.

Ключові слова: 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон, антирадикальна активність, антиоксидант, інгібітор.

Вступ

Оксими з загальною структурною формулою $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ мають слабкий O–H зв'язок [1, 2] і легко утворюють іміноксильні радикали $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}^\bullet$, які є досить стабільними. Відтак, для оксимів можна очікувати високий антиоксидантний потенціал під час інгібування радикальних процесів [3, 4]. Їх широко використовують в органічному синтезі у реакціях міжмолекулярного окиснювального крос-сполучення [5], які перебігають за радикальним механізмом, а також проявляють

високу ефективність як хелатори металів [6–8]. Перспективність застосування цієї групи сполук полягає у широких синтетичних можливостях та низькій токсичності. Разом із тим, антиоксидантну дію оксимів і можливість їх участі в радикальних реакціях вивчено недостатньо. Мета нашої праці – синтез і дослідження дії аліфатичного ізонітрозокетону 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону в радикальних реакціях.

Методика експерименту

Бензиловий спирт марки “ч” витримували протягом 24 год над невеликою кількістю ацетилацетонату заліза (III) з наступною вакуумною дистиляцією в середовищі аргону. Сушили над попередньо прожареними при 300 °С молекулярними ситами (4 Å, Sigma-Aldrich, Німеччина) та повторно переганяли у вакуумі.

Ініціатор азодіізобутиронітрил (AIBN) марки “ч” очищали перекристалізацією з етанолу.

Ізопропілбензол і стабільний радикал 1,1-дифеніл-2-пікрилгідрозил (95,0 % “Sigma-Aldrich”, йодбензол діацетат $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (98 %) “Acros”, етанол (фарм.) (96,9 %) фірми ПАТ “Біолік” використовували без додаткової очистки.

ГПД синтезували за реакцією нітרוування ацетилацетону [9]. 25,0 г (0,25 моль) пентан-2,4-діону розчиняли в 7 % (за масою) сірчаній кислоті при 15 °С. До розчину доливали через крапельну воронку розчин 17,3 г (0,25 моль) нітриту натрію у воді (75 мл). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 2 год. По закінченню реакції продукт екстрагували трьома порціями етилацетату по 50 мл. Екстракт промивали дистильованою водою та сушили над безводним сульфатом натрію. Розчинник видаляли відгонкою у вакуумі. Отримали 28,5 г (88 %) оксиму у вигляді жовтуватого масла, що закристалізувалось протягом наступних 4 год. Далі перекристалізували з якомога меншої кількості хлороформу.

Індивідуальність отриманої сполуки підтверджували методами ЯМР- і УФ-спектроскопії. ^1H -ЯМР-спектр реєстрували на спектрометрі Bruker BioSpin 400 з робочою частотою 399,9 МГц з використанням внутрішнього стандарту тетраметилсилану. ^1H 400 MHz (DMSO- d_6): 2,416 (s, 6H), 10,322 (1H, -OH, широка смуга). В УФ-спектрі простежується інтенсивна смуга поглинання з $\lambda_{\text{max}} = 231$ нм. УФ-спектри реєстрували спектрофотометром Analytic Jena SPECORD 50 з термостатуванням ($\pm 0,1$ °С) під управлінням прикладного пакета “WinASPECT” Version:2.5.0.0. Кінетику реакції ГПД з dpph^\bullet вивчали при температурі 30 °С, слідкуючи за розходженням стабільного радикала при 517 нм, дискретність вимірювань – 0,5 с протягом 30 хвилин.

Для вивчення антирадикальної активності використовували стандартний метод з dpph^\bullet [10]. Робочий розчин dpph^\bullet готували розчиненням наважки 0,00197 г в 50 мл етанолу і залишали на 24 год за кімнатної температури в темному місці для повного розчинення. Розчин залишається стабільним не менше трьох діб під час зберігання в холодильнику. Розрахований молярний коефіцієнт екстинкції ϵ для розчину dpph^\bullet при λ_{max} 517 нм в етанолі становить $(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^4$ л/(моль·см), що добре узгоджується з даними, наведеними у літературі [10].

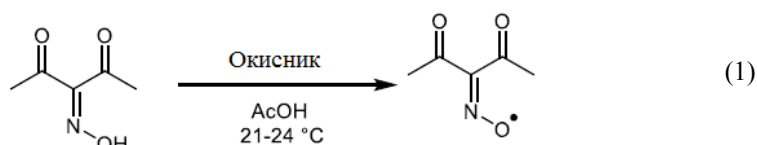
Кінетику ініційованого (ініціатор AIBN) окиснення бензилового спирту (БС) та ізопропілбензолу (ІПБ) молекулярним киснем вивчали газоволомометричним методом на манометричній установці в кінетичному режимі перебігу процесу.

Іміноксильний радикал *N*-оксил-імінопентан-2,4-діон генерували так: змішували за кімнатної температури розчин йодбензол діацетату $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті (0,005 М, 1,0 мл) з розчином діацетилоксиму в оцтовій кислоті (0,01 М, 1,0 мл).

ЕПР-спектр записували на спектрометрі Bruker ER-200D у трисантиметровому діапазоні ($\nu \sim 9300$ МГц). Як еталон, використовували радикал 2,2,6,6-тетраметилпіперидил-1-оксил (ТЕМПО).

Результати та обговорення

Іміноксильні радикали легко утворюються дією неорганічних та органічних окисників на оксими за реакцією (1) [11–14]:



В описаних у літературі способах одноелектронного окиснення 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону до відповідного радикала використовують зазвичай такі неорганічні окисники, як Се (IV), $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ [15], що ускладнює роботу з отриманим радикалом у подальших кінетичних дослідженнях елементарних радикальних реакцій з відриву атома чи приєднання. Автори праці [16] генерували радикал окисненням вихідного оксиму пероксидазою хрому в присутності пероксиду водню у буферному розчині, проте цей метод можна використовувати тільки у водних середовищах, реакція залежна від рН. Ми запропонували новий спосіб окиснення ГПД йодбензол діацетатом, за яким іміноксильний радикал генерується в органічному середовищі, вільному від неорганічних домішок. Утворення іміноксильного радикала у такий спосіб окиснення підтверджено методом ЕПР-спектроскопії, збіганням спектра отриманого радикала (рис. 1) з наведеним у [15, 16].

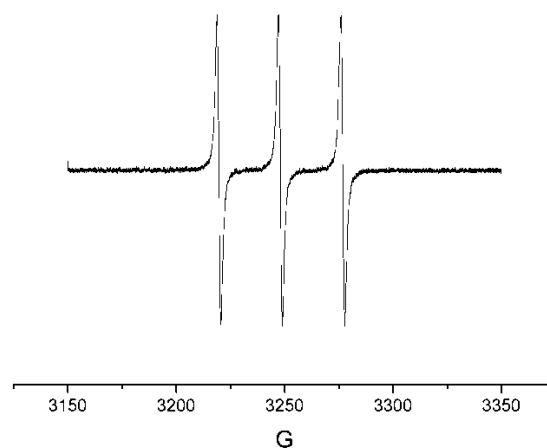


Рис. 1. ЕПР-спектр іміноксильного радикала N-оксилімінопентан-2,4-діону в оцтовій кислоті.

Fig. 1. ESR spectrum of the iminoxyl radical N-oxyliminopentane-2,4-dione in acetic acid.

В ЕПР-спектрі спостерігається триплет з інтенсивностями ліній 1:1:1 через взаємодію спіну неспареного електрона із спіном ядра атома азоту, що є характерним для аміноксильних та іміноксильних радикалів [18–20]. ЕПР-спектр розчину іміноксильного радикала з високим значенням константи надтонкого розщеплення на атомі азоту ($a_N = 28.5 \text{ G}$, $g = 2.0047$) практично не змінюється протягом декількох діб, що свідчить про його стабільність. Останню пояснюють наявністю мезомерних структур – спінова густина в радикалі розподілена на C=N-O фрагменті (рис. 2) [21, 22]. Це дає змогу використовувати радикал у кінетичних дослідженнях без виділення з реакційної суміші.

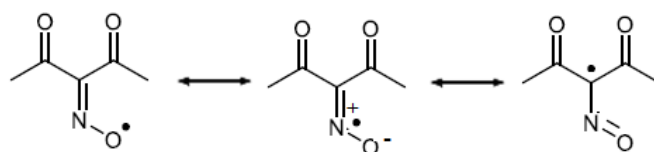


Рис.2. Мезомерні структури іміноксильного радикала ГПД.

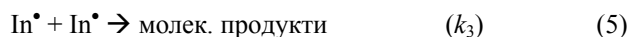
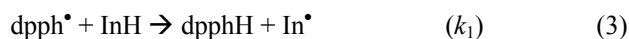
Fig.2. Mesomeric structures of the iminoxyl radical of the HIPD.

Для кількісної оцінки антирадикальної активності сполук потенційних пасток вільних радикалів запропоновано і використовують чимало методик [23, 24]. Широкого розповсюдження набув простий спектрофотометричний метод з використанням стабільного радикала дифенілпікрілгідразилу. Він має забарвлення, є високостабільним у багатьох органічних розчинниках, практично не відриває H-атом від C–H зв'язків молекул органічних сполук, проте досить активно реагує з природними і синтетичними речовинами, що проявляють інгібуючу дію в радикальних реакціях окиснення. Метод ґрунтується на визначенні ефективної концентрації EC_{50} (efficient concentration) – концентрації антиоксиданта, за якої відбувається знебарвлення вихідного розчину $dp\text{ph}^\bullet$ на 50 %. Для цього будують залежність $dp\text{ph}^\bullet$, % від концентрації інгібітора-антиоксиданта (InH):

$$dp\text{ph}^\bullet, \% = \frac{A_f}{A_0} \times 100, \% - f([\text{InH}]), \quad (2)$$

де A_f і A_0 – абсорбція розчину радикала за довжини хвилі $\lambda=517 \text{ nm}$ на початку реакції і через 30 хв, відповідно.

Параметр EC_{50} не є абсолютною мірою антирадикальної активності інгібітора у класичному розумінні цього поняття як константа швидкості, наприклад, k_1 , k_2 чи k_3 елементарних реакцій типу (3, 4, 5):



Однак він допомагає швидко і надійно виявити наявність у сполуки активності з відновлення радикала $dp\text{ph}^\bullet$ та оцінити кількість радикалів, що можуть віднови-

тися у розрахунку на одну молекулу інгібітора, тобто визначити стехіометрію реакції, а через неї – так звану інгібуючу ємність.

Як стандарт антиоксидантної активності (ємності) за цією методикою, використовують, зазвичай, аскорбінову кислоту (AscH). Стандартну процедуру знаходження EC_{50} для AscH виконують у такий спосіб [10]. До 60 μM розчину dpph^\bullet об'ємом 2,8 мл додають 0,2 мл розчину аскорбінової кислоти (0,15–0,45) mM за температури 30°C, витримують 30 хв у темному місці і спектрофотометрично визначають відсоток залишку dpph^\bullet , що не прореагував. Отримана залежність dpph^\bullet , % від концентрації AscH була лінійною включно до 3×10^{-5} M, а величина EC_{50} становила $2,02 \times 10^{-5}$ M.

Одержана для ГПД залежність dpph^\bullet , % від його концентрації є нелінійною (див. рис. 3), а величина $EC_{50} = 1,98 \times 10^{-5}$ на три порядки нижча за таку для аскорбінової кислоти, що явно свідчить про слабку інгібуючу активність оксима.

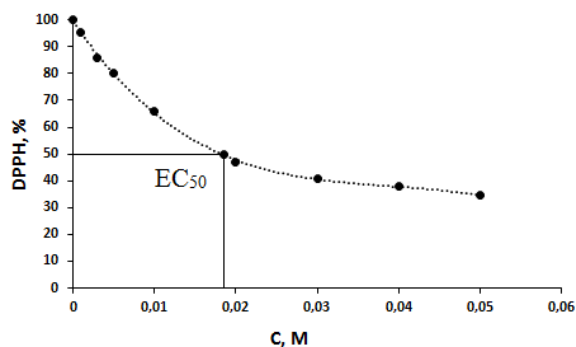


Рис. 3. Залежність глибини перетворення dpph^\bullet , % за перші 30 хв реакції від концентрації ГПД при 30°C, $\lambda_{\text{dpph}^\bullet} = 517$ нм.

Fig. 3. Dependence of the depth of transformation dpph^\bullet , % in the first 30 minutes of reaction upon the concentration of HIPD at 30°C, $\lambda_{\text{dpph}^\bullet} = 517$ nm.

Крім того, сильним інгібіторам, взаємодія яких з ДФПГ перебігає до їх повного витрачання зі збереженням стехіометрії й не ускладнюється побічними реакціями, притаманна лінійна залежність dpph^\bullet , % від концентрації інгібітора. Для слабких, у багатьох випадках, особливо для природних сполук, простежується нелінійна залежність [25, 26]. Причин цьому може бути досить багато, а саме недостатньо висока константа швидкості або значна доля зворотного напряму перебігу реакції (3) для слабких інгібіторів, поява побічних потоків витрачання InH і т.ін. У будь-якому випадку факт відхилення від лінійності потрібно досліджувати окремо, а сама методика такої оцінки антирадикальної ємності потребує більш глибокого спеціального доопрацювання.

Прямим методом оцінки антиоксидантної активності, який дає змогу отримати кількісні дані, є визначення поглинання кисню в процесах рідиннофазного окиснення органічних сполук. Тому інгібуючу активність ГПД у радикальних реакціях досліджено в рамках моделі слабого інгібітора [22]. Для цього вивчали кінетику

гальмування ініційованого 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрилом окиснення молекулярним киснем бензильового спирту за швидкості ініціювання $V_i = 2,98 \times 10^{-8}$ М/с та ізопропілбензолу за $V_i = 5,96 \times 10^{-8}$ М/с. при 323 К.

Кінетична модель слабого інгібітора допомагає, з точністю до постійного числового множника – стехіометричного коефіцієнта інгібування (f), визначити константу швидкості обриву ланцюгів пероксирадикалами субстратів на молекулах ГПД (k_{InH}) із лінійної залежності параметра F (ступеня гальмівної дії інгібітора $V_0/V - V/V_0$) від початкової концентрації оксиму за рівнянням (6) [27]:

$$F = \frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = \frac{fk_{\text{InH}}}{\sqrt{V_i k_t}} [\text{InH}]_0, \quad (6)$$

де V_0 , V – швидкості поглинання кисню в реакції без інгібітора та у його присутності, відповідно; k_t – константа швидкості реакції квадратичного обриву ланцюгів пероксирадикалами субстрату.

Кінетичні дослідження інгібування окиснення кумолу і бензильового спирту 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діоном показали, що останній проявляє себе у цих процесах як слабкий інгібітор. Про це свідчить відсутність притаманних сильним інгібіторам глибоких і чітко виражених періодів індукції, а також лінеаризація експериментальних даних з кінетики інгібування у координатах (рівняння 6). Як приклад, такі дані наведені для процесу інгібування бензильового спирту на рис. 4.

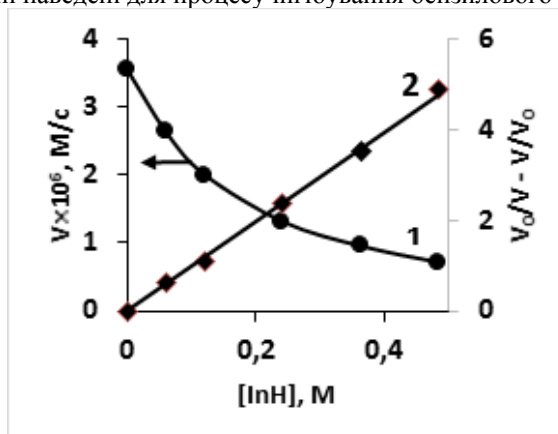


Рис. 4. Кінетика інгібованого 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діоном окиснення бензильового спирту. $T=50^\circ\text{C}$, $V_i = 2,98 \times 10^{-8}$ М/с: 1. Залежність швидкості поглинання кисню від концентрації слабого інгібітора; 2. Лінійна анаморфоза залежності (1) у координатах рівняння слабого інгібітора (6).

Fig. 4. Kinetics of the inhibited 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione oxidation of benzyl alcohol. $T=50^\circ\text{C}$, $V_i = 2,98 \times 10^{-8}$ M/s: 1. Dependence of the rate of absorption of oxygen upon the concentration of weak inhibitor; 2. Linear anamorphosis of the dependence (1) in the coordinates of the equation of the weak inhibitor (6).

Розраховані за експериментальними даними величини fk_{InH} пероксирадикалів бензильового спирту і кумолу при 50°C дорівнюють 9,17 та 19,74 л/(моль \times с), відпо-

відно. Отримані величини $f k_{\text{inh}}$ є досить низькими для того, аби віднести ГППД до високоефективних антиоксидантів.

Висновки

Отже, у праці синтезовано 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діон та запропоновано новий спосіб генерування з нього іміноксильного радикала окисненням йодбензолдіацетатом. Досліджено антирадикальну активність ГППД у реакціях зі стабільним радикалом дифенілпікрілгідразилом і пероксирадикалами ізопропілбозолу та бензилового спирту. Встановлено, що ГППД проявляє себе в цих реакціях як слабкий інгібітор.

У той же час, виявлена висока стабільність отриманого з ГППД іміноксильного радикала відкриває широкі перспективи його використання у дослідженнях елементарних реакцій радикальних і радикально-ланцюгових процесів. Зокрема, дослідження активності іміноксильного радикала у взаємодії з пероксильними радикалами, оцінках його реакційної здатності порівняно з фталімід-*N*-оксильними радикалами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chong S. S., Fu Y., Liu L., Guo Q. X. O–H Bond Dissociation Enthalpies of Oximes: A Theoretical Assessment and Experimental Implications // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, № 50. – P. 13112–13125.
2. Pratt D. A., Blake J. A., Mulder P., Walton J. C., Korth H. G., Ingold K. U. O–H Bond Dissociation Enthalpies in Oximes: Order Restored // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 34. – P. 10667–10675.
3. De Lima Portella R., Barcelos R. P., de Bem A. F., Carratu V. S., Bresolin L., da Rocha J. B. T., Soares F. A. A. Oximes as inhibitors of low density lipoprotein oxidation // *Life Sci.* – 2008. – Vol. 83, № 25. – P. 878–885.
4. Puntel G. O., Gubert P., Peres G. L., Bresolin L., Rocha J. B. T., Pereira M. E., Soares F. A. A. Antioxidant properties of oxime 3-(phenylhydrazono) butan-2-one // *Arch. Toxicol.* – 2008. – Vol. 82, № 10. – P. 755–762.
5. Krylov I. B., Terent'ev A. O., Timofeev V. P., Shelimov B. N., Novikov R. A., Merkulova V. M., Nikishin G. I. Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C–O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – Vol. 356, № 10. – P. 2266–2280.
6. Shafa-Amry N. N., Khalili F. I., Ebraheem K. A., Mubarak M. S. Synthesis and chelation properties of Mannich polymers derived from piperazine and some hydroxy benzaldoximes // *React. Funct. Polym.* – 2006. – Vol. 66, № 7. – P. 789–794.
7. Case F. H., Schilt A. A. The synthesis and chelation properties of oximes of certain 2-quinolylmethyl and 2-phenanthrolylmethyl ketones and of various hydrazones of 2-acetylquinoline and 2-acetyl-1, 10-phenanthroline // *J. Heterocyclic Chem.* – 1979. – Vol. 16, № 6. – P. 1135–1139.
8. Zalloum R. M., Mubarak M. S. Chelation properties of poly (2-hydroxy-4-acryloyloxybenzophenone) resins toward some divalent metal ions // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 109, № 5. – P. 3180–3184.
9. Nikitina P. A., Kuz'mina L. G., Perevalov V. P., Tkach I. I. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // *Tetrahedron.* – 2013. – Vol. 69, №15. – P. 3249–3256.

10. *Kedare S. B., Singh R. P.* Genesis and development of •DPPH method of antioxidant activity // *Asian. Pac. J. Trop. Med.* – 2011. – Vol. 48, № 4. – P. 412–422.
11. *Everett S. A., Naylor M. A., Stratford M. R., Patel K. B., Ford E., Mortensen A., Wardman P.* Iminoxyl radicals and stable products from the one-electron oxidation of 1-methylindole-3-carbaldehyde oximes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2001. – Vol. 2, № 10. – P. 1989–1997.
12. *Kržan A., Crist D.R., Horák V.* A long-lived iminoxyl radical by electrooxidation of 1-nitroso-2-naphthol // *J. Phys. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 9, № 10. – P. 695–700.
13. *Lown J. W.* The reaction of lead tetra-acetate with oximes. Part I. Alicyclic and aliphatic oximes // *J. Chem. Soc. B.* – 1966. – P. 441–446.
14. *Lown J. W.* The reaction of lead tetra-acetate with oximes. Part II. Substituted acetophenone oximes // *J. Chem. Soc. B.* – 1966. – P. 644–648.
15. *Lagercrantz C., Torssell K.* Electron-spin resonance studies of nitroxide radicals // *Acta Chem Scand B.* – 1968. – Vol. 22. – P. 1935–1941.
16. *Lagercrantz C.* Oxidation of Some 2-Oximino-1,3-dioxo Compounds to Iminoxy Radicals by Horseradish Peroxidase and Hydrogen Peroxide Studied by Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy // *Acta Chem. Scand.* – 1988. – B42. – P. 414–416.
17. *Gilbert B. C., Norman R. O. C.* Electron spin resonance studies. Part XV. Iminoxy-radicals from acetophenone oxime and related oximes // *J. Chem. Soc. B.* – 1968. – P. 123–130.
18. *Căldăraru H., Moraru M.* Electron spin resonance spectra of some iminoxy radicals. The stereochemistry of bicyclic systems // *Tetrahedron Lett.* – 1971. – Vol. 12, № 34. – P. 3183–3186.
19. *Brokenshire J. L., Roberts J. R., Ingold K. U.* Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. VII. Self-reactions of iminoxy radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94, № 20. – P. 7040–7049.
20. *Eisenhauer B. M., Wang M., Brown R. E., Labaziewicz H., Ngo M., Kettinger K. W., Mendenhall G. D.* Spectral and kinetic measurements on a series of persistent iminoxyl radicals // *J. Phys. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 10, № 10. – P. 737–74.
21. *Ingold K. U., Hicks R. G.* The only stable organic sigma radicals: Di-tert-alkyliminoxyls. In *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Ed.; Wiley: Chichester, UK. – 2010 – P. 231–244.
22. *Kim H. C., Mickel M., Hampp N.* Molecular origin of the stability of violuric acid radicals at high pH-values // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 371, № 3. – P. 410–416.
23. *Apak R., Özyürek M., Güçlü K., Çapanoğlu, E.* Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays // *J. Agric. Food Chem.* – 2016. – Vol. 64, № 5. – P. 997–1027.
24. *Gupta D.* Methods for determination of antioxidant capacity: a review // *IJPSR.* – 2015. – Vol. 6, № 2. – P. 546–566.
25. *Волков В. А., Дорофеева Н. А., Пахомов П. М.* Кинетический метод анализа антирадикальной активности экстрактов растений // *Хим. фарм. журн.* – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 27–31.
26. *Zhang, A., Fang, Y., Wang, H., Li, H., & Zhang, Z.* Free-radical scavenging properties and reducing power of grape cane extracts from 11 selected grape cultivars widely grown in China // *Molecules.* – 2011. – Vol. 16, № 12. – P. 10104–10122.
27. *Шендрюк А. Н., Дубина В. Н., Опейда И. А., Кучер Р. В.* Об ингибировании процесса окисления кумола бензиловыми спиртами // *Нефтехимия.* – 1982. – Т. 22, № 6. – С. 760–763.

Робота виконана за підтримки ФФД України, проект I-03-16.

SUMMARY

Mykhaylo KOMPANETS¹, Tetiana KAMENEVA², Olha ZOSENKO³, Igor KRYLOV⁴,
Olexandr SHENDRYK³

THE ACTIVITY OF 3-(HYDROXYIMINO)PENTAN-2,4-DIONE
IN THE REACTIONS WITH RADICALS

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of NASU,
Str. Kharkiv highway, 50, 02160 Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU
Str. Kharkiv highway, 50, 02160 Kyiv, Ukraine*

³*Vasyl Stus Donetsk National University,
600th-anniversary Str., 21, 21021 Vinnytsia, Ukraine
e-mail: o.zosenko@donnu.edu.ua*

⁴*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry
Russian Academy of Sciences Leninsky Prospekt 47, 119991, Moscow, Russia*

The isonitrosoketon 3-(hydroxyimino)pentan-2,4-dione (HIPD) was synthesized by the nitrosation reaction of acetylacetone. The method of EPR spectroscopy confirmed the formation of a stable diacetylinoxyl radical by oxidation of HIPD with iodobenzene diacetate $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ in acetic acid. A triplet with intensities of 1: 1: 1 is observed in the EPR spectrum, due to the interaction of a spin of an unpaired electron with a spin of the nucleus of a nitrogen atom. The antiradical activity of HIPD in reaction with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl by UV / visible spectroscopy was investigated. Comparing the value of EC_{50} (antioxidant concentration, by which discoloration of 50% DPPH initial solution happens) for oxime and ascorbic acid standard, it has been shown that 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione exhibits low antiradical activity. The inhibitory properties of 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione in the processes of liquid phase initiated oxidation of isopropylbenzene and benzyl alcohol was investigated. It has been established that HIPD manifests itself in these reactions as a weak inhibitor. The rate constants of the reaction of the chain breakage with peroxy radicals of the substrates on the HIPD molecules were determined.

Keywords: 3-(hidroksyimino)pentane-2,4-dione (HIPD), antiradical activity, antioxidant, inhibitor.

Стаття надійшла: 26.06.2017.
Після доопрацювання: 10.08.2017.
Прийнята до друку: 20.08.2017.