

ЄФІМОВА ІРИНА

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії імені Л. М. Литвиненка НАН України
<https://orcid.org/0000-0002-4374-2990>
e-mail: anjuta.efimova@gmail.com

ОПЕЙДА ЙОСИП

Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії імені Л. М. Литвиненка НАН України
<https://orcid.org/0000-0001-8591-0537>
e-mail: y.opeida@kyivpharma.eu

БЕССАРАБОВ ВОЛОДИМИР

Київський національний університет технологій та дизайну
Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії імені Л. М. Литвиненка НАН України
<https://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
e-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

КІНЕТИКА ВЗАЄМОДІЇ КАЛІЙСУПЕРОКСИДУ З 18-КРАУН-6

Досліджено процеси розчинення KO_2 у присутності 18-краун-6 в диметилсульфоксиді (ДМСО), порівняно властивості комплексів, що утворилися, з властивостями комплексів з KCl , KBr , KI і KOH (в загальному випадку KX). Методом вимірювання електричної провідності вивчено зміну електричної провідності систем KO_2 -18-краун-6-розчинник, KOH -18-краун-6-розчинник і KBr -18-краун-6-розчинник в ході утворення відповідних іонів при взаємодії краун-ефіру з KX у твердому вигляді.

Досліджено комплексоутворення в системах KO_2 -18-краун-6-розчинник, KOH -18-краун-6-розчинник та KBr -18-краун-6-розчинник у диметилсульфоксиді. Показано, що залежності питомої електричної провідності розчину від часу при взаємодії KO_2 , KOH і KBr з 18-краун-6 в ДМСО є типовими кінетичними кривими з асимптотами. Лімітуючою стадією є взаємодія розчиненого реагенту з поверхнею твердої речовини. Проаналізовано можливі кінетичні механізми процесу. Показано, що зміна електричної провідності з часом у цих умовах описується експоненціальним рівнянням. Визначено коефіцієнти цього рівняння для різних систем. Доведено, що величина параметра, який характеризує вміст іонів при $t \rightarrow \infty$, залежить від концентрації кожного з реагентів і визначається концентрацією того з них, який є присутнім у суміші в найменшій кількості. Отримані кінетичні рівняння дозволяють оцінити час, необхідний для досягнення рівноваги. Показано, що час досягнення асимптотичних значень залежить від природи аніону. Встановлено залежності електричної провідності розчинів солей та KOH у присутності 18-краун-6 у стані рівноваги від концентрації компонентів.

Доведено, що кінетика утворення дисоційованого на іони комплексу краун-ефір - сіль описується експоненціальним рівнянням, параметри якого залежать від концентрації компонента, взятого в нестачі, та природи аніону. Вперше встановлено залежність електричної провідності від складу бінарних сумішей KBr - KO_2 , KCl - KO_2 , KI - KO_2 . Отримані кінетичні рівняння дозволяють оцінити час, необхідний для досягнення рівноваги. Показано, що рівноважні розчини зберігають властивості протягом 150-ти годин і можуть бути надалі використані для вивчення реакцій за участю активного кисню.

Ключові слова: електрична провідність, 18-краун-6, солі калію, диметилсульфоксид.

EFIMOVA IRYNA

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

OPEIDA YOSYP

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

BESSARABOV VOLODYMYR

Kyiv National University of Technologies and Design

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

KINETICS OF THE INTERACTION OF POTASSIUM SUPEROXIDE WITH 18-CROWN-6

The dissolution processes of KO_2 in the presence of 18-crown-6 in dimethylsulfoxide (DMSO) were studied, and the properties of the complexes formed were compared with the properties of complexes with KCl , KBr , KI , and KOH (in the general case, KX). Using the electrical conductivity measurement method, the change in the electrical conductivity of the KO_2 -18-crown-6-solvent, KOH -18-crown-6-solvent and KBr -18-crown-6-solvent systems during the formation of the corresponding ions during the interaction of the crown ether with KX was studied in solid form.

Complex formation in the systems KO_2 -18-crown-6-solvent, KOH -18-crown-6-solvent and KBr -18-crown-6-solvent in dimethyl sulfoxide was studied. It is shown that the dependences of the specific electrical conductivity of the solution on time during the interaction of KO_2 , KOH and KBr with 18-crown-6 in DMSO are typical kinetic curves with asymptotes. The limiting stage is the interaction of the dissolved reagent with the surface of the solid substance. Possible kinetic mechanisms of the process were analyzed. It is shown that the change in electrical conductivity over time under these conditions is described by an exponential equation. The coefficients of this equation are determined for different systems. It is proved that the value of the parameter that characterizes the content of ions at $t \rightarrow \infty$ depends on the concentration of each of the reactants and is determined by the concentration of the one of them that is present in the mixture in the smallest amount. The resulting kinetic equations make it possible to estimate the time required to reach equilibrium. It is shown that the time to reach the asymptotic values depends on the nature of the anion. The dependence of the electrical conductivity of solutions of salts and KOH in the presence of 18-crown-6 in the equilibrium state on the concentration of the components was established.

It has been proved that the kinetics of the formation of the crown ether - salt complex dissociated into ions is described by an exponential equation, the parameters of which depend on the concentration of the component taken in shortage and the nature of the anion. The dependence of electrical conductivity on the composition of binary mixtures KBr - KO_2 , KCl - KO_2 , KI - KO_2 was established for the first time. The

resulting kinetic equations make it possible to estimate the time required to reach equilibrium. It is shown that the equilibrium solutions retain their properties for 150 hours and can be further used to study reactions involving active oxygen.

Key words: electrical conductivity, 18-crown-6, potassium salts, dimethylsulfoxide.

Постановка проблеми та аналіз останніх джерел

Супероксид-аніон $O_2^{\cdot-}$ є інтермедіатом у багатьох гомогенних та гетерогенних каталітичних процесах окиснення [1–3]. В останні роки реакції за участю цих аніон-радикалів набули широкого поширення і в синтетичній органічній хімії [4]. Доведено, що основні процеси патології у клітинах та тканинах живих організмів пов'язані з утворенням вільних радикалів супероксид-аніону [5–7]. У зв'язку з цим, вивчення реакцій таких активних частинок кисню як $O_2^{\cdot-}$ представляє інтерес з точки зору встановлення їх ролі як активних інтермедіатів в хімічних і біохімічних процесах.

Зручним способом отримання супероксид-аніону служить реакція утворення комплексу солі KO_2 із краун-ефірами [1, 8]. Однак кінетичний аспект цієї реакції на цей час вивчений недостатньо. Здатність утворення супрамолекулярних комплексів є основою супрамолекулярної хімії і набуває перспективи широкого застосування в біології, хімії, органічному матеріалознавстві, нанотехнологіях. Саме тому дослідженню кінетики взаємодії макроциклів з катіонами, аніонами та нейтральними молекулами останнім часом приділяється все більша увага [9, 10].

Таким чином актуальним є вивчення зміни електричної провідності систем KO_2 -18-краун-6 - розчинник, KOH - 18-краун-6 - розчинник і KBr - 18-краун-6 - розчинник в ході утворення відповідних іонів при взаємодії краун-ефіру з KCl , KBr , KI і KOH (в загальному випадку KX) у твердому вигляді.

Метою роботи є дослідження процесів розчинення KO_2 у присутності 18-краун-6 в диметилсульфоксиді (ДМСО), порівняння властивостей комплексів, що утворилися, з властивостями комплексів з KX .

Виклад основного матеріалу

Вимірювання електричної провідності проведено на приладі "TESLA" BM559 RLCG MOST-VOLTMETR. У роботі використовували KCl , KBr , KI , KO_2 марки ч.д.а. Очищення розчинників і 18-краун-6 проводили способами, описаними в роботі [11]. Досліди здійснювали у комірці при перемішуванні розчинів за допомогою магнітної мішалки. Попередніми експериментами була досліджена залежність швидкості розчинення KO_2 у присутності 18-краун-6 в ДМСО від інтенсивності перемішування (кількість обертів мішалки за хвилину) і встановлено, що така залежність при всіх режимах перемішування є кривою, яка добре описується рівнянням (5). Коефіцієнт k рівняння (5) при 0, 80, 140, 170 об/хв становив 0.00029, 0.026, 0.037, 0.035 відповідно. Таким чином, якщо швидкість перемішування більша за 140 об/хв, швидкість реакції перестав залежати від інтенсивності роботи мішалки. Всі подальші досліди проводили в кінетичній, а не дифузійній області при швидкості перемішування 180 об/хв.

Методика кінетичного експерименту: наважки KX та 18-краун-6 поміщали в термостатований осередок (об'єм 10 мл, постійна $0,31 \text{ см}^3$). Початковою точкою відліку часу було додавання в комірku розчинника (5 мл).

При визначенні залежності рівноважних електричних провідностей від концентрації компонентів у бінарній суміші розчини, що містять $KX(KOH)$ та 18-краун-6 заданої концентрації, для досягнення рівноваги витримували необхідний час (не менше 4 год у разі KO_2 , KX та 24 год у випадку KOH) і потім змішували. Рівноважні розчини у разі KO_2 стабільні протягом 1 тиж., що підтверджувалося щоразу якісною реакцією на іони $O_2^{\cdot-}$ з використанням тетразолієвого синього [11]. Початкові концентрації у реакції K^+X^- з 18-краун-6 при 25°C в ДМСО, моль/л становили: KBr - $6 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-1}$, KO_2 - $7 \cdot 10^{-2}$, $9,8 \cdot 10^{-2}$, KO_2 - $1,1 \cdot 10^{-2}$, $1,3 \cdot 10^{-2}$ (3), KOH - $8,1 \cdot 10^{-3}$, $9,2 \cdot 10^{-3}$. Залежність k від (φ) розчину KO_2 в ДМСО вивчалась за таких умов: $C_0(KX) = C_0(KO_2) = 5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_0(\text{краун}) = 7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Залежності питомої електричної провідності розчину від часу при взаємодії KO_2 , KOH і KBr з 18-краун-6 в ДМСО є типовими кінетичними кривими з асимптотами. Час досягнення асимптотичних значень залежить від природи аніону (див. нижче). В умовах наших дослідів KX вводили в реакційний посуд у твердому вигляді, тому можна припустити, що істотну роль відіграють реакції на поверхні кристалів з подальшою дифузією продуктів в обсяг розчину. Спеціальними дослідями залежно від швидкості реакції та від швидкості перемішування реакційної суміші показано, що при збільшенні швидкості перемішування реакційної суміші досягається область, в якій швидкість реакції, що вивчається, не залежить від швидкості обертання. Оскільки ми проводили досліди саме у цій галузі, можна стверджувати, що реакція вивчена в кінетичному режимі. Для неї можливі кілька кінетично помітних механізмів [10]. У загальному випадку механізм таких взаємодій при утворенні розчинника (S) комплексів іона металу з краун-ефіром (C) можна описати наступною схемою:



Кінетика реакції буде складною, якщо кінетично значущою є кожна з елементарних стадій. Однак можна виділити один специфічний випадок, який полягає в тому, що на першій стадії відбувається швидке

розчинення та встановлення рівноваги (1). Повільною є стадія взаємодії краун-ефіру з твердим КХ (3), а загальна швидкість утворення іонів лімітується прямою реакцією стадії (2). В цьому випадку швидкість утворення іонів не залежала б від вмісту твердого КХ, так як при встановленні рівноваги тверда фаза - розчинник концентрація насиченого розчину KS^+ не залежить від вмісту твердої фази. В інших випадках кінетика реакцій залежить від вмісту КХ у твердому вигляді. Аналіз отриманих нами кінетичних даних показує, що швидкість реакції залежить від вмісту обох реагентів, краун-ефіру та КХтв. Тобто, ми маємо справу з процесом, швидкість якого істотно залежить від швидкості реакцій, що відбуваються на поверхні, або швидкості реакції (2). Зміна електричної провідності з часом для вивчених нами систем добре описується рівнянням (5) експоненціального типу

$$\kappa = b - ce^{(-at)} \quad (5)$$

Цей факт стосується реакцій, лімітуючою стадією яких є взаємодія розчиненого реагенту з поверхнею твердої речовини. Отримані експериментальні дані добре узгоджуються з теоретичними значеннями, розрахованими за рівнянням (5). Значення параметрів рівняння наведені в табл. 1 і розраховані з використанням методу найменших квадратів для нелінійних функцій.

Таблиця 1

Параметри рівняння (5) $\kappa = b - ce^{(-at)}$

КХ	$C_0(KX)10^3$, моль/л	$C_0(\text{краун})10^3$ моль/л	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^4$	a	r
КO ₂	5,2	9,1	2,01	1,22	0,026	0,999
КO ₂	6,1	7,3	2,16	1,94	0,038	0,996
КO ₂	13	7,3	2,60	2,55	0,067	0,999
КO ₂	11	13	2,90	2,71	0,069	0,996
КO ₂	10	17	2,48	2,17	0,019	0,998
КO ₂	70	98	10,5	5,91	0,166	0,998
КO ₂	70	90	14,2	10,8	0,232	0,999
КОН	18	0	0,37	0,38	0,013	0,996
КОН	5,7	7,5	0,88	0,55	0,012	0,998
КОН	6,6	7,0	1,13	1,12	0,0085	0,996
КОН	6,9	14	1,13	1,12	0,0061	0,996
КОН	8,1	9,2	1,46	1,15	0,0075	0,999
КОН	15	15	2,40	2,1	0,0045	0,996
КВr	60	200	20,0	17,0	0,06	0,999

Як видно з наведених даних, величина параметра b, що характеризує вміст іонів при $t \rightarrow \infty$, залежить від концентрації кожного з реагентів і визначається концентрацією того з них, який є присутнім у суміші в найменшій кількості ($C_{\text{мін}}$). Величина параметра b і a описується рівняннями (6) і (7) відповідно:

$$b = 1.25 \cdot 10^{-4} + 15.86 \cdot 10^{-3} C_{\text{мін}}, (r=0,98), \quad (6)$$

$$a = -0.022 - 2.55 C_{\text{мін}}, (r=0,97). \quad (7)$$

Вид кінетичних кривих за зміни природи аніону зберігається незмінним і залежність електричної провідності від складу описується з допомогою рівняння (5) – типові криві з насиченням. Цікаво відзначити, що у разі КОН величина b змінюється симбатно величині концентрації солі згідно з рівнянням (8):

$$b = 7.46 \cdot 10^{-6} + 15.7 \cdot 10^{-3} C_{\text{мін}}, (r=0,99) \quad (8)$$

якщо $C_{\text{мін}} = C_{\text{КОН}}$. Що стосується параметра a, то його залежність від концентрації має вигляд (9)

$$a = -1.09 \cdot 10^{-4} + 6.35 \cdot 10^{-5} / C_{\text{мін}}, (r=0,97) \quad (9)$$

Коефіцієнт a залежить від природи аніону і змінюється в наведеному ряду наступним чином $Br^- \geq O_2^- > OH^-$. Для Br^- і O_2^- ці параметри являються величинами одного порядку, а для OH^- він значно менший. Отримані кінетичні рівняння дозволяють оцінити час, необхідний для досягнення рівноваги. Він становить для KO_2 - 20-200 хв, зменшуючись зі збільшенням концентрації солі, для KON - 400-800 хв і для KBr - 100 хв. Ці дані використані надалі для вивчення залежності електричної провідності розчинів солей і KON у присутності 18-краун-6 від концентрації в умовах рівноваги.

Залежність питомої електричної провідності концентрації KON добре описується лінійним рівнянням (10):

$$\kappa = b_0 + b_1 C \quad (10)$$

Примітно, що у разі солей KBr і KO_2 залежність κ від C при зміні концентрацій на кілька порядків описується логарифмічним рівнянням (11):

$$\ln \kappa = b_0 + b_1 \ln C \quad (11)$$

Величини параметрів відповідних кореляційних рівнянь, що представлені в табл. 2 показують, що коефіцієнт b_1 у рівнянні (11) близький до одиниці, тому відхилення від лінійності в координатах $\kappa - C$ для цих же солей будуть невеликими, тобто, такі співвідношення будуть лінійними в області невеликих змін (не більше одного порядку) концентрацій цих солей.

Таблиця 2

Ефективні параметри рівнянь (10, 11), що зв'язують рівноважні значення κ з концентраціями КХ

Аніон (X ⁻)(рівняння)	b_0	b_1	r
OO ⁻ (11)	-4.11 ± 0.10	0.97 ± 0.021	0.999
Br ⁻ (11)	-3.72 ± 0.036	0.92 ± 0.006	0.999
OH ⁻ (10)	(3.17 ± 0.28) · 10 ⁻⁵	(1.51 ± 0.06) · 10 ⁻²	0.996

Отримані щодо кінетики зміни електричної провідності граничні значення κ , відповідні значенням стаціонарної концентрації іонів, визначені в результаті статистичної обробки кінетичних кривих за рівнянням (5) і в тих випадках, коли стаціонарний стан не було досягнуто, (табл. 2), добре співвідносяться зі значеннями κ , оціненими залежно від $\ln \kappa = f(\ln C)$ для іонів O₂⁻ і Br⁻ та із залежності $\kappa = f(C)$ у разі OH-іонів.

Була вивчена також залежність електричної провідності від складу бінарних сумішей: KBr - KO₂, KCl - KO₂, KI - KO₂ а саме, проводилось вимірювання електричної провідності при варіюванні співвідношень концентрацій солей з різними аніонами (Br⁻, Cl⁻, I⁻), а також KO₂ та KOH у ДМСО.

Отримані залежності питомої електричної провідності κ бінарних сумішей від об'ємної частки вихідного розчину (ϕ) KO₂ (KOH) лінійні. Визначені для вивчених систем ефективні параметри лінійних рівнянь, що їх описують, представлені у табл. 3.

Таблиця 3

Ефективні параметри рівняння $\kappa = b_0 + b_1\phi$ для бінарних сумішей ϕ - об'ємна доля похідного розчину KO₂(KOH)

Бінарна система	($b_0 \pm \delta b_0$) · 10 ⁴	($b_1 \pm \delta b_1$) · 10 ⁴	r
KO ₂ +KBr	2.56 ± 0.02	-1.74 ± 0.03	0.998
KO ₂ +KCl	1.65 ± 0.01	-0.78 ± 0.02	0.996
KO ₂ +KI	3.06 ± 0.01	-2.34 ± 0.02	0.999
KOH+KBr	2.34 ± 0.01	-2.10 ± 0.02	0.995

Дотримання лінійності в координатах $\kappa - C$ для розчинів індивідуальних солей, описане вище, пояснює лінійність залежностей питомої електричної провідності бінарних сумішей від їх складу ($\kappa \div \phi$).

Висновки

Таким чином, проведено дослідження комплексоутворення в системах KO₂-18-краун-6-розчинник, KOH-18-краун-6-розчинник та KBr-18-краун-6-розчинник у диметилсульфоксиді. Показано, що залежності питомої електричної провідності розчину від часу при взаємодії KO₂, KOH і KBr з 18-краун-6 в ДМСО є типовими кінетичними кривими з асимптотами. Лімітуючою стадією є взаємодія розчиненого реагенту з поверхнею твердої речовини. Проаналізовано можливі кінетичні механізми процесу. Аналіз отриманих кінетичних даних показав, що швидкість реакції залежить від вмісту обох реактантів, краун-ефіру та КХтв. Таким чином, швидкість дослідженого процесу істотно залежить від швидкості реакцій, що відбуваються на поверхні. На основі цього запропоновано кінетичне рівняння утворення дисоційованого на іони комплексу краун-ефір - сіль експоненційного типу. Параметри рівняння залежать від концентрації компонента, взятого в нестачі. Кінетичні параметри взаємодії краун-ефіру з KO₂ ближче до параметрів реакції з KBr, ніж з KOH, електрохімічні властивості O₂⁻ ближче до властивостей Br⁻, ніж OH⁻. Отримані дані демонструють той факт, що незважаючи на порівняно великі швидкості взаємодії солей з 18-краун-6, час досягнення стаціонарної концентрації іонів у розчині в умовах кінетичного режиму протікання реакції є значним і залежить від природи аніону. Він становить для KO₂ - 20-200 хв, зменшуючись зі збільшенням концентрації солі, для KOH - 400-800 хв і для KBr - 100 хв. Лінійні залежності рівноважних електричних провідностей від концентрації КХ у дуже широкому (кілька порядків) діапазоні зміни концентрацій, а також лінійність залежностей електричної провідності від складу бінарних сумішей дозволяють вважати, що рівноваги сильно зрушені у бік іонних форм. Такі рівноважні розчини зберігають властивості протягом 150-ти годин і можуть бути надалі використані для вивчення реакцій за участю активного кисню. Виконані дослідження розширюють уявлення про можливі сфери застосування супрамолекулярних комплексів, оскільки дають змогу прогнозувати і оптимізувати процеси отримання стабільних форм активного кисню і вивчення реакцій окиснення різних речовин за їх участю. Отримані результати будуть корисними для подальших наукових розвідок при вирішенні питань екології – розробці нових високоефективних сорбентів, екстрагентів катіонів металів на основі краун-етерів.

References

1. Denisov, E., Afanas'ev, I. (2005). Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology: CBC Taylor & Francis Group. Boca Raton-London-New York-Singapore. 981 p.
2. Ingold, K. U., Pratt, D. A. (2014). Advances in radical-trapping antioxidant chemistry in the 21st century: a kinetics and mechanisms perspective. *Chemical reviews*. 114(18), 9022-9046.
3. Lushchak, V. I. (2015). Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stresses and their classifications. *The Ukrainian Biochemical Journal*. 87 (6), 11-18.
4. Smith, M. B. (2016) Organic Synthesis. N.Y.: Academic Press. 1083 p.

5. Solovyova, N. V., Kuznetsova, T. Y. (2015). Quantum chemical modeling of antioxidant activity of glutathione interacting with hydroxyl- and superoxide anion radicals. *The Ukrainian Biochemical Journal*. 87 (2), 156-162.
6. Kuznetsova, T. Y., Solovyova, N. V., Solovyov, V. V., Kostenko, V. O. (2017). Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl and superoxide anion radicals. *The Ukrainian Biochemical Journal*. 89 (6), 22-30.
7. Darenskaya M., Kolesnikova L., Kolesnikov S. (2021). The Association of Respiratory Viruses with Oxidative Stress and Antioxidants. Implications for the COVID-19 Pandemic. *Current Pharmaceutical Design*. 27 (13), 1618-1627.
8. Oshovsky, G.V., Reinhoudt, D.N., (2007). Verboom W. Supramolecular chemistry in water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2366-2393.
9. Rodik, R.V., Boyko, V.I., Kalchenko, V.I. (2016). Calixarenes in Biotechnology and Bio-Medical Research. *Frontiers in Medicinal Chemistry*. Allen B. Reitz, Atta-ur-Rahman, M. Iqbal Choudhary (Eds.). *Bentham Science Publishers*. 8(18), 206-301.
10. Davis, S. (2011) Higson Macrocycles. *Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*. Wiley.
11. Efimova I.V., Smirnova O.V., Opeida I.A., Vakhitova L.N. Effect of ascorbic acid and superoxide anion on the processes of inhibition of chain-radical oxidation in an aprotic medium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. № 4, 55-59.