

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.024+547.263+577.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕМИХИНОНОВ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2021 г. В. С. Кособуцкий*

Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: kasabutski@bsu.by

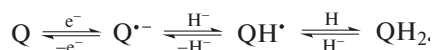
Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119321040082

Семихиноны ($Q^{\cdot-}$) образуются при одноэлектронном восстановлении хинонов (Q) или окислении гидрохинонов (QH_2):



Хиноны являются активными участниками важнейших биохимических окислительно-восстановительных процессов. Именно этот процесс обратимого восстановления лежит в основе биологического использования хинонов. При транспорте электронов по дыхательной цепи в присутствии восстановителей типа НАД убихиноны переходят из хинонной формы в гидрохинонную и обратно через образование семихинонов. Аналогичные превращения претерпевают пластохиноны при транспорте электрона в процессах фотосинтеза [1–3]. Природные и синтетические антиоксиданты на основе бифенолов в процессах ингибирования перекисного окисления липидов превращаются в семихиноны



Многие хиноны используются как лекарственные препараты для лечения онкологических и других заболеваний [4–6]. В биосистемах существуют ферментативные и неферментативные системы восстановления хинонов, витаминов К. Их восстановление идет через образование семихинонов. В работе исследуется возможность окисления семихинонов ионами железа. Этот процесс может приводить к нарушению хинон-гидрохинонных превращений в биосистемах, а также к нарушению процессов антиоксидации с участием дифенолов в живых и неживых системах.

Семихиноны генерировали действием γ -излучения на водные 1 моль/л растворы пропанола-2, содержащие 0.001 моль/л тетраметил-1,4-бензохинон. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Концентра-

цию $Fe_2(SO_4)_3$ варьировали в интервале $(1-6) \times 10^{-4}$ моль/л. Перед облучением растворы многократно насыщали аргоном в шприце, при этом воздух в растворах замещался аргоном. Облучение проводили в запаянных стеклянных ампулах. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.11 Гр/с. Ацетон анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Ионы Fe^{+2} анализировали калориметрическим методом с использованием 2,2'-дипиридила [7]. Коэффициент экстинкции раствора малиновой окраски составил 8700 л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ при длине волны 522 нм.

Под действием излучения в воде образуются радикальные частицы радиолиза воды: $\cdot OH$, e_{aq}^- , H с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 молекула/100 эВ соответственно [8]. Образование семихинонов в исследованных системах осуществлялось непосредственно по быстрой реакции (1) и за счет окисления гидроксиизопропильных радикалов хиноном (реакция (4)).

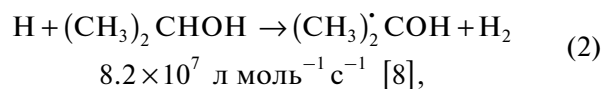
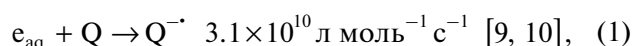


Таблица 1

$G_{Fe^{+3}} \times 10^4, M$	G_{aq} , молекула/100 эВ	$G_{Fe^{+2}}$, ион/100 эВ
0	3.41 ± 0.21	0
1	4.17 ± 0.22	0.80 ± 0.19
2	4.64 ± 0.21	2.27 ± 0.18
3	4.79 ± 0.25	2.87 ± 0.27
4	5.03 ± 0.28	3.85 ± 0.51
6	6.02 ± 0.28	4.24 ± 0.33

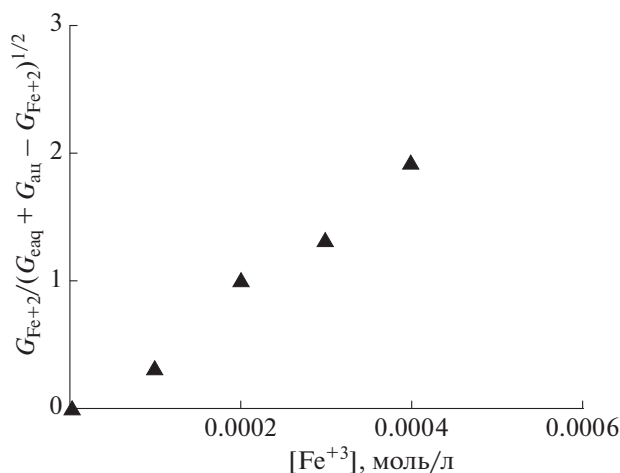
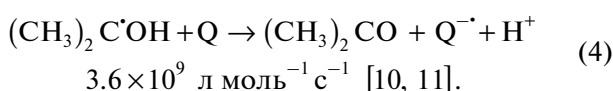
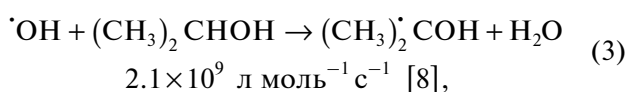


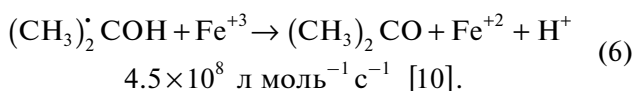
Рис. 1. С.



Семихиноны присутствовали в растворе (рН 7) преимущественно в анионной форме, так как рК их диссоциации 4.95 (реакция (5))



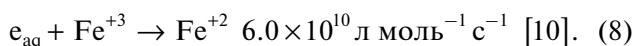
Образование ацетона происходило по реакции (4). Окисление радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{ONH}$ ионами Fe^{+3} (реакция (6)) практически не протекало, так как константы скоростей реакций (4) и (6), а также концентрации Q и Fe^{+3} различаются на порядок



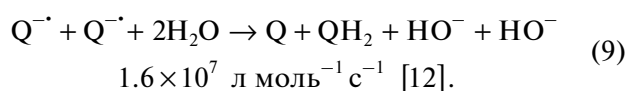
Образование ионов Fe^{+2} , преимущественно, шло по реакции (7)



так как возможная реакция (8) имеет меньшую скорость по сравнению с реакцией (1) из-за преобладания концентрации хинона над концентрацией ионов Fe^{+3} .

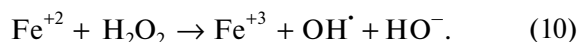


Параллельно реакции (7) протекала и реакция (9) диспропорционирования семихинонов



Полученные зависимости выходов ацетона ($G_{\text{ац}}$) и ионов Fe^{+2} ($G_{\text{Fe}^{+2}}$) от концентрации ионов Fe^{+3} приведены в табл. 1.

Возрастание выхода ацетона, в основном, связано с образованием в растворах ионов Fe^{+2} и их реакцией (10) с пероксидом водорода



Для оценки константы скорости (k_7) реакции (7) окисления семихинонов ионами Fe^{+3} применим метод стационарных концентраций, согласно которому скорость образования радикалов равна скорости их гибели в реакциях. В условиях радиационного инициирования скорость образования частиц (V_o) выражается соотношением: $V_o = (G P) / (100N)$, где G – радиационно-химический выход частицы, молекула/100 эВ; P – мощность поглощенной дозы, 6.9×10^{17} эВ/(л с); N – число Авогадро, 6×10^{23} молекула/моль. Тогда, из условий стационарности и в соответствии с реакциями (1), (2) и (3) следует, что

$$G_{\text{e}_{\text{aq}}} P / 100N = k_1 [e_{\text{aq}}]_{\text{ст}} [Q], \quad (11)$$

$$G_{\text{H}} P / 100N = k_2 [H]_{\text{ст}} [(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{NOH}], \quad (12)$$

$$G_{\text{OH}} P / 100N = k_3 [\text{OH}]_{\text{ст}} [(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{NOH}]. \quad (13)$$

Для семихинонов $\text{Q}^{\cdot-}$ с учетом реакций (1), (4), (7) и (9) получаем уравнение (14)

$$k_1 [e_{\text{aq}}]_{\text{ст}} [Q] + k_4 [(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{ONH}]_{\text{ст}} [Q] = 2k_9 [\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}^2 + k_7 [\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}} [\text{Fe}^{+3}]. \quad (14)$$

С другой стороны, в соответствии с реакцией (7) получаем выражение (15):

$$G_{\text{Fe}^{+2}} P / 100N = k_7 [\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}} [\text{Fe}^{+3}]. \quad (15)$$

С учетом выражений (11) и $k_4 [(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}\text{ONH}]_{\text{ст}} [Q] = G_{\text{ац}} P / 100N$ уравнение (14) приобретает вид (16)

$$G_{\text{e}_{\text{aq}}} P / 100N + G_{\text{ац}} P / 100N = 2k_9 [\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}}^2 + k_7 [\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}} [\text{Fe}^{+3}]. \quad (16)$$

Из уравнения (15) находим: $[\text{Q}^{\cdot-}]_{\text{ст}} = (G_{\text{Fe}^{+2}} P / 100N) / k_7 [\text{Fe}^{+3}]$, подставляем в выражение (16) и получаем (17)

$$(G_{\text{e}_{\text{aq}}} + G_{\text{ац}}) P / 100N = 2k_9 [(G_{\text{Fe}^{+2}} P / 100N) / k_7 [\text{Fe}^{+3}]]^2 + G_{\text{Fe}^{+2}} P / 100N. \quad (17)$$

Преобразованием выражения (17) получаем уравнение (18)

$$G_{\text{Fe}^{+2}} / (G_{\text{e}_{\text{aq}}} + G_{\text{ац}} - G_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2} = 10k_7 N^{1/2} / (2k_9 P)^{1/2} [\text{Fe}^{+3}]. \quad (18)$$

На рис. 1 приведено графическое решение уравнения (18) в координатах $G_{\text{Fe}^{+2}} / (G_{\text{eaq}} + G_{\text{aц}} - G_{\text{Fe}^{+2}})^{1/2} - [\text{Fe}^{+3}]$, из которого получаем, что $10k_7N^{1/2}/(2k_9P)^{1/2} = 4646 \pm 860$. Отсюда $k_7 = (2.8 \pm 0.5) \times 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹. Тангенс угла наклона прямой рассчитывали по начальным точкам приведенной зависимости, исключая последнюю точку, выпадающую из линейной зависимости. При высоких концентрациях Fe⁺³ эти ионы существенно конкурируют с хиноном за e_{aq} по реакции (8), вызывая выпадение последней точки.

Таким образом ионы железа (III) способны окислять семихиноны. Константа скорости этой реакции составляет $(2.8 \pm 0.5) \times 10^3$ л моль⁻¹ с⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлакова Е.Б., Храпова Н.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 9. С. 1540.
2. Beyer R.E. // Free Rad. Biol. Med. 1990. V. 8. № 6. P. 545.
3. Ленинджер А. Основы биохимии. Т. 2. М.: Мир, 1985. 368 с. / Lehninger A.L. Principles of Biochemistry. Worth Publishers, Inc. 1982.
4. Silverman R.B. Organic chemistry of drug design and drug action. San Diego: Academic Press, 1992. 422 p.
5. Wardman P. Free radical mechanisms in anti-cancer drug research. In "Radiation chemistry: Present Status and Future Trends." / Ed. by Jonah C.D., Madhava Rao B.S. The Netherlands: Elsevier Science B.V. 2001. 739 p.
6. Mukherjee T. Radiation chemistry of quinones. In "Radiation chemistry: Present Status and Future Trends." / Ed. by Jonah C.D., Madhava Rao B.S. The Netherlands: Elsevier Science B.V. 2001. 739 p.
7. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (с Изменениями N 1, 2). Группа Н09.
8. Лукаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М: Наука, 1986. 440 с.
9. Ilan Y.A., Czapski G., Meisel D. // Biochim. Biophys. Acta. 1976. V. 430. P. 209.
10. <https://kinetics.nist.gov/solution/>
11. Patel K.B., Willson R.L. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1973. № 4. P. 814.
12. Denisov E.T., Khudyakov I.V. // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 6. P. 1313.
13. Patel K.B., Willson R.L. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1973. № 4. P. 814.