

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЕЛАТОВ
КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

А.А.Чумаков

Научный руководитель: декан, к. х. н. Ю.Г.Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, проспект Ленина 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

**STUDY OF MECHANISM OF HYDROPEROXIDE OXIDATION OF FERRIC XYLENOL ORANGE
CHELATES IN AQUEOUS SOLUTION**

A.A.Chumakov

Scientific Supervisor: dean, Ph.D. Yu.G.Slizhov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

***Annotation.** We observed for the first time the reaction of hydrogen peroxide oxidation of ferric xylenol orange chelates in aqueous solution. We proposed the reaction mechanism. The opened reaction is important for improvement of analytical technique of FOX-method (ferrous oxidation in xylenol orange) for hydroperoxides quantification. The additional value depends on the nature of reaction products.*

Введение. Существует метод определения в водных и неводных растворах гидропероксидов ROOH, окисляющих ионы железа(II) в присутствии металлохромного индикатора ксиленолового оранжевого, хелатирующего образующиеся ионы железа(III) с окрашиванием раствора в фиолетовый цвет, – метод FOX, ferrous oxidation in xylenol orange [1,2].

Целью нашей работы является исследование механизма реакции, лежащей в основе впервые наблюдаемого нами и неопisanного ранее в литературе быстрого обесцвечивания фиолетового водного раствора хелатов ксиленолового оранжевого (КО) с Fe^{3+} в присутствии пероксида водорода. Открытая реакция практически значима для улучшения аналитической техники метода FOX: она исключает возможность задержек фотометрии комплексов КО с Fe^{3+} при определении ROOH, требуя измерения оптической плотности мгновенно после реакции $Fe^{2+}+ROOH$, иначе результат будет занижен. Дополнительное практическое значение будет зависеть от природы продуктов реакции.

Экспериментальная часть. Оборудование: спектрофотометр СФ-56. Водный раствор КО $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет золотисто-жёлтую окраску $\lambda_{max}=430$ нм (рис.1, спектр 1). Добавки по отдельности железа(II) сульфата до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Fe^{2+} (КО: $Fe^{2+}=1:1$) или H_2O_2 до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (H_2O_2 :КО=100:1) не вызывают изменений спектра поглощения. Добавка и $FeSO_4$, и H_2O_2 (в любой последовательности) до указанных концентраций (H_2O_2 :КО: $Fe^{2+}=100:1:1$) сопровождается моментальным изменением золотисто-жёлтой окраски раствора на фиолетовую с максимумом поглощения 575 ± 5 нм (рис.1, спектр 2). Идентичное окрашивание с тем же максимумом поглощения (рис.1, спектр 2) наблюдается при добавлении железа(III) хлорида до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Fe^{3+} (КО: $Fe^{3+}=1:1$), и в отсутствие H_2O_2 фиолетовая окраска стабильна при длительном многодневном наблюдении.

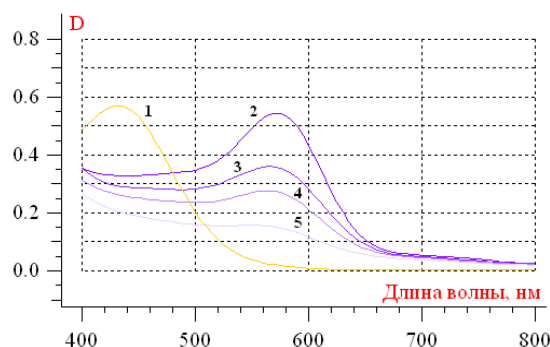


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – КО; 2 – КО+Fe²⁺+H₂O₂ или КО+Fe³⁺; 3–5 – КО+Fe²⁽³⁾⁺+H₂O₂

Наблюдение за динамикой спектра поглощения в системах КО+Fe²⁺+H₂O₂ и КО+Fe³⁺+H₂O₂ выявило не описанное ранее в литературе уменьшение оптической плотности на 575 нм (рис.1, спектры 3–5). Скорость обесцвечивания пропорциональна концентрации H₂O₂ (рис.2).

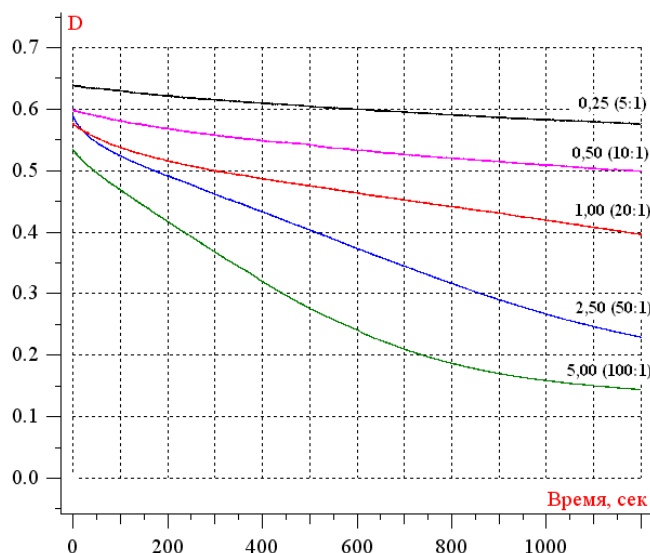


Рис. 2. Зависимость скорости деколорации ($\lambda=575$ нм) раствора КО+Fe³⁺+H₂O₂ от концентрации H₂O₂ (первая цифра, ммоль/л, в скобках указано соотношение H₂O₂:хелат), D₀=0,625±0,025

Обсуждение. Молекула КО может находиться в одной из трёх изомерных форм (рис.3а,б,в). Насыщенная жёлтая окраска свидетельствует о структуре, имеющей протяжённую систему сопряжения (рис.3а и 3в). В любой форме КО является 3,5-замещённой *орто*-гидроксibenзилиминодиуксусной кислотой (рис.3г). Фиолетовая окраска свидетельствует об участии фенольной гидроксильной группы в координации иона железа(III), поэтому наиболее вероятному строению хелатного комплекса соответствует формула железа(III) 3,5-замещённого *орто*-гидроксibenзилиминодиацетата (рис.3д). Фиолетовое окрашивание в системе КО+Fe²⁺+H₂O₂ свидетельствует об окислении пероксидом водорода железа(II) в трёхвалентную форму. И хотя реакция Фентона Fe²⁺+H₂O₂ известна с XIX века [3], но до сих пор, как и для взаимодействия Fe³⁺+H₂O₂, точно не верифицирована природа генерируемой из пероксида водорода высокоактивной формы кислорода ВАФК [4]. Очевидно следующее: происходит льюисовское кислотнo-основное связывание Fe²⁽³⁾⁺ с H₂O₂ с последующим преобразованием комплекса дигидропероксожелеза(II) или (III), приводящим к формированию ВАФК.

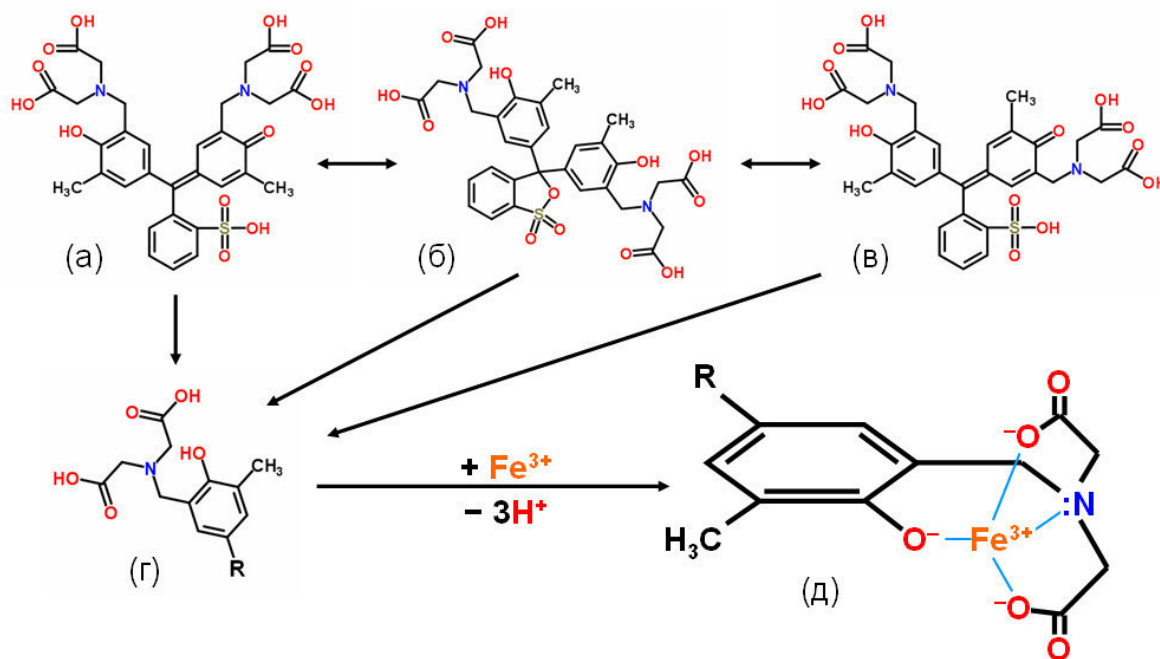


Рис.3. Ксиленоловый оранжевый (изомеры а,б,в) как замещённая орто-гидроксibenzylimинодиуксусная кислота (г) и предполагаемое строение (д) её хелатного комплекса с ионом железа(III)

В основе обесцвечивания раствора лежит генерирование в комплексе дигидропероксожелеза(III) высокоактивной формы кислорода, окисляющей молекулу индикатора.

Заключение. В настоящее время остаётся невыясненной природа вАФК, а также первичных, промежуточных и конечных продуктов окисления органической молекулы. Идентификация всех интермедиатов и конечных продуктов открытой реакции позволит обосновать её практическое значение, дополнительное к значимости для оптимизации аналитической техники метода FOX. В частности, возможна потенциальная роль 3,5-замещённого орто-гидроксibenzylimинодиацетата железа(III) как прототипа фармакологических утилизаторов эндогенного пероксида водорода при оксидативном дистрессе в биологических системах [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolff S.P. Ferrous ion oxidation in presence of ferric ion indicator xylenol orange for measurement of hydroperoxides // *Methods in Enzymology*. – 1994. – V. 233. – P. 182–189.
2. Gay C., Collins J., Gebicki J.M. Hydroperoxide assay with the ferric–xylenol orange complex // *Analytical Biochemistry*. – 1999. – V. 273. – N. 2. – P. 149–155.
3. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1894. – V. 65. – P. 899–910.
4. Freinbichler W., Colivicchi M.A., Stefanini C., Bianchi L., Ballini C., Misini B., Weinberger P., Linert W., Varešlija D., Tipton K.F., Della Corte L. Highly reactive oxygen species: detection, formation, and possible functions // *Cellular and Molecular Life Sciences*. – 2011. – V. 68. – N. 12. – P. 2067–2079.
4. Sies H. Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress // *Redox Biology*. – 2017. – V. 11. – P. 613–619.