

Електрохімічна оцінка антикорозійних властивостей покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16 з використанням потенціодинамічного методу аналізу показала, що ефективність антикорозійного захисту поверхні металу становить більше 90 %, при цьому максимальні захисні властивості мають композити з вмістом наповнювача 1 мас.%, отримані при формуванні золю ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру.

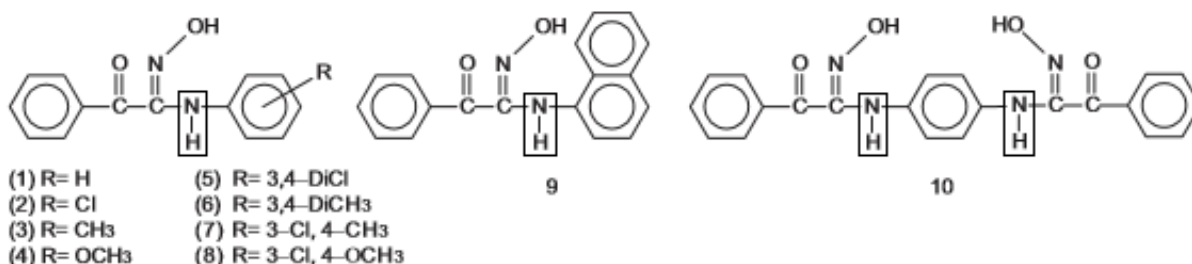
УДК 544.475:66.094.3-926.217:547.(789.12+565.2)

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

О. О. Зосенко, І. О. Гордєєва, О. В. Куш

В останні роки активно вивчаються властивості ізонітрозокетонів як антиоксидантів при взаємодії з активними формами кисню (АФК) та металами змінної валентності як бідентантні ліганди. Проте, антиоксидантну дію оксимів і здатність їх участі в радикальних реакціях вивчено недостатньо.

В роботі [1] було встановлено високу антиоксидантну активність ряду аміно-карбонільних оксимів, структура яких наведена нижче:



Всі ці сполуки містять у своєму складі ізонітрозо- та аміногрупи. Від так, важко сказати, яка саме група (>N-OH, чи >N-H) являється пасткою активних радикалів, та надає цим сполукам високу антиоксидантну активність (АОА).

Для відповіді на це запитання нами було синтезовано аліфатичний оксим R₂C=NOH за реакцією нітрозування ацетилацетону, який не містить у своєму складі аміногрупу. Індивідуальність отриманої сполуки підтверджували методами ЯМР- і УФ-спектроскопії.

Антирадикальну активність визначали за реакцією зі стабільним 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразил (•DPPH) радикалом. Для кількісної оцінки АОА використовували стандартний параметр ефективної концентрації EC₅₀ – концентрації субстрату, за якої відбувається знебарвлення вихідного розчину •DPPH на 50 %. В якості стандарту використовували аскорбінову кислоту. EC₅₀ для 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону (ГПД) становила $(1.86 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ М, що на три порядки менше ніж для сильного антиоксиданта (АО) аскорбінової кислоти (EC₅₀ = 2.025×10^{-5} М) і свідчить про низьку антиоксидантну активність функціональної групи >N-OH.

Порівнюючи результати визначення EC₅₀ для аміно-карбонільних оксимів [1] та ГПД, які суттєво відрізнялися, ми дійшли висновку, що визначаючим фактором АОА аміно-карбонільних оксимів є саме аміногрупа, яка проявляє високу антирадикальну дію, тому всі випробувані в роботі [1] сполуки мають високі показники як АО. Наш

аліфатичний оксим містив лише ізонітрозогрупу і в проведених дослідженнях проявив себе слабким антиоксидантом.

Література

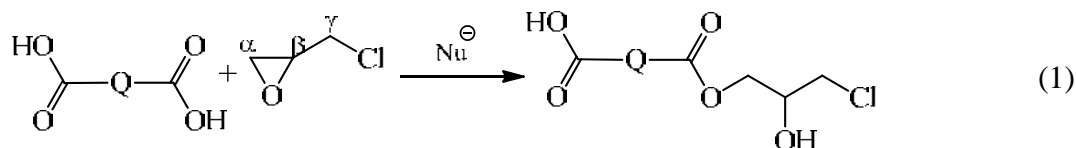
1. *Tevfik Özen, Murat Taş* Screening and evaluation of antioxidant activity of some amido-carbonyl oxime derivatives and their radical scavenging activities// *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. – 2009. – Vol. 24(5). – P. 1141–1147

УДК 547-311+544.18

НУКЛЕОФІЛЬНИЙ КАТАЛІТИЧНИЙ АЦИДОЛІЗ ЕПІХЛОРГІДРИНУ ДВОХОСНОВНИМИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ І ЇХ ЕСТЕРАМИ

О. М. Калінський, К. С. Ютілова, Ю. М. Беспалько, О. М. Швед

Епіхлоргідрин (хлорметилоксиран, ЕХГ) виявляє високу реакційну здатність у реакціях з протонвмісними нуклеофільними реагентами. Його реакція з карбонowymi кислотами, крім широкого практичного застосування, є модельною для вивчення механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу. Перспективним напрямком дослідження є отримання продуктів ацидолізу ЕХГ полікарбонowymi кислотами, що є розгалуженими мономерами для синтезу полімерних матеріалів з флексибілізуючими властивостями:



Як каталізатори реакції (1) виступають органічні та неорганічні солі, носієм нуклеофільного центру в яких є аніон. Каталітична активність солей в реакції ацидолізу оксиранів традиційно пояснюється з позицій їх дисоціації, зі зростанням ступеня якої збільшується нуклеофільність каталізатору. Однак ряд експериментальних досліджень показує, що дисоціація галогенідів лужних металів і четвертинного амонію в органічних розчинниках, близьких за полярністю до ЕХГ, є незначною і для них є характерним утворення іонних пар. Отже, механізм реакції (1) потребує обґрунтування нових гіпотез, які б враховували електрофільне сприяння катіона у складі іонної пари.

Метою роботи є моделювання поведінки двоосновної карбонОВОЇ кислоти і каталітичної активності бромідів і ацетатів лужних металів у реакції (1). Об'єкти дослідження: оксиран – ЕХГ; протонвмісні нуклеофільні реагенти – пропандіова (малонова) кислота та її метиловий естер; каталізатори – броміди і ацетати Li, Na, K. Методами квантової хімії знайдено рівноважні конфігурації перехідних станів (ПС) на шляху реакції (1). Оптимізацію ПС і розрахунок частот коливального спектру проведено методом DFT у наближенні B3LYP/6-31+G** для вакууму. Розрахунки здійснено у програмному комплексі PC FIREFLY 7.1.G. Належність локалізованих ПС відповідній реакції доведена спусками за процедурою IRC у долини реактантів і продуктів.

Розглянуто тилову атаку відносно α -Карбону, оскільки попередні розрахунки вказують на пріоритетність цього напрямку. Локалізовані рівноважні конфігурації ПС аніонів пропандіОВОЇ кислоти та її метилового естеру з ЕХГ (рис. 1), а також перехідні стани для тилової атаки бромід- та ацетат-аніону на α -атом Карбону.