

УДК 541.124:547.922.5:546.766

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА ИОНАМИ Cr(VI) В ПРИСУТСТВИИ ДИХРОМАТОВ N-ЦЕТИЛПИКОЛИНИУМА, НОВОГО КЛАССА ОКИСЛИТЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА¹

© 2019 г. S. Priyadarshini¹, P. S. Guru¹, R. DS¹, S. Dash¹, *

¹Department of Chemistry, Veer Surendra Sai University of Technology, Burla, 768018, India

*E-mail: sukalyan_dash@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.01.2018 г.

После доработки 01.06.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Исследована кинетика окисления холестерина в присутствии дихроматов N-цетилпиколиниума (CPDC), нового класса окислителей процессов фазового перехода. Окисление проводили в уксуснокислой среде, в условиях первого порядка реакции по концентрации окислителя. Константы скорости рассчитывали при температурах 290–300 К. Для измерения кинетики использовали спектрофотометрический метод, было установлено, что холест-5-ен-3-он является единственным продуктом окисления. В отличие от ранее изученных липопатических окислителей, содержащих цетилтриметиламмониевые ионы, новые окислители дают возможность непосредственно регулировать скорость окисления путем изменения концентрации окисляющего агента. Это исключает возможность обратной мицеллярной организации молекул окислителя. На основе полученных экспериментальных данных сделано предположение о том, что образование промежуточного нестабильного переходного комплекса происходит путем интрамолекулярного переноса протона. Величина изотопного эффекта растворителя при окислении холестерина ($k_{\text{CHCl}_3}/k_{\text{CDCl}_3} = 1.52$) указывает на то, что механизм реакции включает разрыв связи углерод–водород, а не связи углерод–углерод. Обнаружено, что изменение полярности растворителя оказывает значительное влияние на скорость окисления. При окислении β -CPDC использование растворителя с более высокой полярностью способствует повышенной степени окисления субстрата, чем при окислении в присутствии α -CPDC и γ -CPDC.

Ключевые слова: дихроматы N-цетилпиколиниума (CPDC), холестерин, окисление путем фазового перехода, изотопный эффект растворителя, полярность растворителя

DOI: 10.1134/S0453881119020096

¹ Полностью статья опубликована в английской версии журнала “Kinetics and Catalysis” № 2-2019 г.