

Оценка устойчивости и изучение кинетики диспропорционирования диiodбромиди N-бензилпиридиния

Бурыкин Игорь Владимиров

аспирант

Черновьянц Маргарита Сергеевна

профессор, д.х.н.

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: igorB82@yandex.ru

В последнее время для лечения заболеваний, связанных с дефицитом иода, предложены полигалогениды органических катионов, поскольку иод в составе комплексного аниона практически не обладает токсичностью и сохраняет свою биологическую активность. Среди перспективных иодсодержащих препаратов выделяются полииодгалогениды на основе азотистых гетероциклических катионов, направленный синтез которых позволит объединить биологическую активность органической составляющей и иодсодержащего аниона.

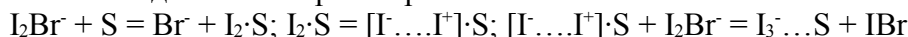
Целью работы было получение диiodбромиди N-бензилпиридиния, оценка константы устойчивости его комплекса с молекулярным иодом и изучение кинетики диспропорционирования в иодкоординирующем растворителе.

Константу устойчивости органического полигалогенида (β) и количество молекул иода, координируемых одной молекулой органического галогенида, рассчитывали методом среднеиодного числа (\bar{n}_{I_2}). Значения констант устойчивости находили с помощью линейного ($\lg\beta=4.29\pm 0.06$) и нелинейного ($\lg\beta=4.18\pm 0.07$) метода наименьших квадратов (МНК).

$$\lg \frac{\bar{n}_{I_2}}{(1-\bar{n}_{I_2})} = \lg \beta + \lg [I_2], \text{ где } \bar{n}_{I_2} = \frac{(C_{I_2} - [I_2])}{C_{кит}}$$

Поскольку форма существования иода определяет эффективность использования полигалогенидов в качестве биологически активных соединений, представляет интерес установление механизма и скорости диспропорционирования иодгалогенидов в иодкоординирующем растворителе – ацетонитриле.

В смеси инертный растворитель – ацетонитрил ($\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$) увеличение концентрации ацетонитрила приводит к возрастанию оптической плотности в области 367нм из-за образования I_3^- -иона, что связано с диспропорционированием молекулы иода в составе аниона под влиянием растворителя.



Константа скорости реакции диспропорционирования k рассчитывалась МНК по формуле:

$$\ln \frac{(A_{\text{нпед}} - A_0)}{(A_{\text{нпед}} - A_i)} = kt$$

В системе с соотношением хлороформ – иодкоординирующий растворитель – 1:1 и 1:9 оптическая плотность растворов соединения регистрировалась в максимуме поглощения образующегося трииодид-иона ($\lambda=367\text{нм}$).

Полученные значение константы скорости реакции диспропорционирования диiodбромиди органического азотсодержащего катиона представлены в таблице.

Соединение	С·10 ⁵ , М	Соотношение $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN}$			
		1:1		1:9	
		к·10 ³ , мин ⁻¹	ρ	к·10 ³ , мин ⁻¹	ρ
N-бензилпиридиния	4.0	3.05	0.99	8.60	0.98
диiodбромид	5.0	3.11	0.98	8.83	0.98

Впервые оценена константа скорости диспропорционирования диiodбромиди N-бензилпиридиния в присутствии ацетонитрила, формирующего с молекулой иода $n-\sigma^*$ комплекс со значительным переносом заряда.