

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий**

МАЛИБОРСКИЙ
Артём Ярославович

Взаимодействие производных 1,2,4-триазола с углеродцентрированными радикалами, образующимися при термоллизе ди-*трет*-бутилпероксида

Дипломная работа

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
С. Д. Бринкевич

Допущен к защите

« ___ » _____ 2019 г.

Зав. кафедрой радиационной химии и
химико-фармацевтических технологий,
доктор химических наук, профессор

Шадыро О. И. _____

Минск, 2019

РЕФЕРАТ

Дипломная работа 56 с., 33 рис., 6 табл., 32 источника.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, нитропроизводные 1,2,4-триазола, саназол, стационарный радиолит, углеродцентрированные радикалы, кислородцентрированные радикалы, α -гидроксиэтильные радикалы, α -пероксигидроксиэтильные радикалы, радиосенсибилизаторы.

Цель: изучить способность нитропроизводных 1,2,4-триазола регулировать свободнорадикальные процессы с участием углерод- и кислородцентрированных радикалов на модели радиационно-индуцированных превращений этанола.

Методы исследования: стационарный радиолит, спектрофотометрия, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

Методом стационарного радиолита исследовано взаимодействие нитро- и динитропроизводных 1,2,4-триазола с углеродцентрированными и кислородцентрированными радикалами, образующимися при радиолите этанола. Изучены свободнорадикальные превращения 1,2,4-триазолов в деаэрированном этаноле, индуцированные термическим разложением ди-*трет*-бутилпероксида. Установлено, что 1,2,4-триазол незначительно изменяет соотношение радиационно-химических выходов продуктов радиолита деаэрированного этанола в пользу ацетальдегида, в то время как нитропроизводные этого азотсодержащего гетероциклического соединения количественно окисляют α -гидроксиэтильные радикалы. Показано, что введение второй нитрогруппы в 1,2,4-триазольный цикл не приводит к существенным изменениям в эффективности взаимодействия тестируемых веществ с α -гидроксиэтильными радикалами. Предложен механизм образования идентифицированных методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии конечных молекулярных продуктов радиационно-индуцированных превращений радиосенсибилизатора саназола в деаэрированном этаноле. Было показано, что продукты, образующиеся при радиолите спиртовых растворов саназола и при термическом иницировании свободнорадикальных процессов, имеют одинаковые массы молекулярных ионов. Было обнаружено, что все исследуемые соединения не взаимодействуют с гидроксиэтилпероксильными и гидропероксильными радикалами, образующимися при радиолите насыщенного кислородом этанола. Полученные данные указывают на то, что нитропроизводные 1,2,4-триазола, способны окислять углеродцентрированные радикалы и, как следствие, прерывать цепной процесс окисления этанола. Однако незначительное снижение выходов молекулярных продуктов радиолита этанола свидетельствует о том, что 1,2,4-триазолы проигрывают конкуренцию кислороду в реакциях окисления углерод центрированных радикалов.

РЭФЕРАТ

Дыпломная праца 56 с., 33 мал. 6 табл., 32 крыніцы.

Ключавыя словы: 1,2,4-трыазолы, нітравытворныя 1,2,4-трыазолу, саназол, стацыянарны радыёліз, вугляродцэнтраваныя радыкалы, кіслародцэнтраваныя радыкалы, α -гідраксіэтыльныя радыкалы, α -пераксігідраксіэтыльныя радыкалы, радыёсэнсібілізатары.

Мэта: даследаваць здольнасць нітравытворных 1,2,4-трыазолу рэгуляваць свабоднарадыкальныя працэсы з удзелам вуглярод- і кіслародцэнтраваных радыкалаў на мадэлі радыяцыйна-індукаваных ператварэнняў этанолу.

Метады даследавання: стацыянарны радыёліз, спектрафатометрыя, газавая храматаграфія, высокаэфектыўная вадкасная храматаграфія з мас-спектраметрычным дэтэктаваннем.

Метадам стацыянарнага радыёлізу даследавана ўзаемадзеянне α -нітра- і дінітравытворных 1,2,4-трыазолу з вугляродцэнтраванымі і кіслародцэнтраванымі радыкаламі, што ўтвараюцца пры радыёлізе этанолу. Устаноўлена, што 1,2,4-трыазол нязначна змяняець суадносіны радыяцыйна-хімічных выйсцяў прадуктаў радыёлізу дэаэраванага этанолу на карысць ацэтальдэгіду, тым часам як нітравытворныя гэтага азотазмяшчальнага гетэрацыклічнага злучэння колькасна акісляюць α -гідраксіэтыльныя радыкалы. Паказана, што ўводзіны другой нітрагрупы ў 1,2,4-трыазольны цыкл не прыводзіць да істотных змен у эфектыўнасці ўзаемадзеяння тэставаных рэчываў з α -гідраксіэтыльнымі радыкаламі. Прапанаваны механізм утварэння ідэнтыфікаваных метадам вадкасцевай храмата-мас-спектраметрыі канчатковых малекулярных прадуктаў радыяцыйна-індукаваных ператварэнняў радыёсэнсібілізатара саназола ў дэаэраваным этаноле. Было паказана, што прадукты, што ўтвараюцца пры радыёлізе спіртавых раствораў саназола і пры тэрмічным ініцыяванні вольнарадыкальных працэсаў, маюць аднолькавыя масы малекулярных іёнаў. Было выяўлена, што ўсе доследныя злучэнні не ўзаемадзеяюць з гідраксіэтилпераксільнымі і гідраксіпераксільнымі радыкаламі, што ўтвараюцца пры радыёлізе насычанага кіслародам этанолу. Атрыманыя даныя паказваюць на тое, што нітравытворныя 1,2,4-трыазолу, здольны акісляць вугляродцэнтраваныя радыкалы і, як вынік, перапыняць ланцуговы працэс акіслення этанолу. Аднак нязначнае зніжэнне выйсцяў малекулярных прадуктаў радыёлізу этанолу сведчыць пра тое, што 1,2,4-трыазолы прайграюць канкурэнцыю кіслароду ў рэакцыях акіслення вугляродцэнтраваных радыкалаў.

ABSTRACT

Diploma 56 p., 33 fig., 6 tab., 32 sources.

Key words: 1,2,4-triazole, 1,2,4-triazole nitroderivatives, sanazole, stationary radiolysis, carbon-centered radicals, oxygen-centered radicals, α -hydroxyethyl radicals, α -peroxyhydroxyethyl radicals, radiosensitizers.

Objective: to study the ability of nitroderivatives of 1,2,4-triazole to regulate free-radical processes involving carbon- and oxygen-centered radicals on the model of radiation-induced ethanol conversions.

Research methods: stationary radiolysis, spectrophotometry, gas chromatography, high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection.

The interaction of 1,2,4-triazole nitro and dinitro derivatives with carbon-centered and oxygen-centered radicals formed during the radiolysis of ethanol was studied by the steady-state radiolysis method. It has been established that 1,2,4-triazole slightly changes the ratio of the radiation-chemical yields of deaerated ethanol radiolysis products in favor of acetaldehyde, while the nitro derivatives of this nitrogen-containing heterocyclic compound quantitatively oxidize α -hydroxyethyl radicals. It was shown that the introduction of the second nitro group into the 1,2,4-triazole cycle does not result in substantial changes in the efficiency of the interaction of the tested substances with α -hydroxyethyl radicals. A mechanism has been proposed for the formation of the identified by liquid chromatography-mass spectrometry final molecular products of the radiation-induced transformations of the radiation sensitizer Sanazol in deaerated ethanol. It was shown, that the products formed during the radiolysis of alcohol solutions of sanazole and during the thermal initiation of free radical processes have the same mass of molecular ions. It was found that the studied compounds do not interact with hydroxyethyl peroxy and hydroperoxy radicals, which are formed during the radiolysis of oxygen-saturated ethanol. The data obtained indicate that nitro derivatives of 1,2,4-triazole can oxidize carbon-centered radicals and, as a result, interrupt the ethanol oxidation chain process. However, a slight decrease in the yields of molecular radiolysis products of ethanol suggests that 1,2,4-triazoles lose competition to oxygen in the oxidation reactions of carbon-centered radicals.