

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.43

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-9-18>

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (III)-ПИРИДОКСИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© А.А. Чумаков, О.А. Котельников, Ю.Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Российская Федерация, г. Томск, проспект Ленина, 36.

Реакционные системы Фентона применимы в органическом синтезе для селективной окислительной функционализации углеводородов, азоторганических и сераорганических соединений. Для комплекса Fe^{3+}/H_2O_2 предположен механизм окислительной активации пероксида водорода, включающий перенос протона с образованием оксидов $Fe^{3+} \cdot O^+OH_2$, которая гетеролитически диссоциирует, высвобождая воду и генерируя комплекс железа(III)- 1D -оксена $[Fe^{3+}O^0(^1D)]^{3+}$, где атом кислорода находится в синглетном квантовом состоянии ($2p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \square$). Данный интермедиат предполагается в качестве селективного окислителя органических соединений. Целью работы является исследование избирательности окисления пиридоксина пероксидом водорода в водном растворе в присутствии ионов железа(III), связываемых органическими молекулами в комплексы. Методами протонного и углеродного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследована структура продукта окисления. На основании результатов ЯМР-спектроскопии в качестве основного пути превращений в системе обосновано окисление первичноспиртовой группы при 4 атоме углерода пиридинового ядра в карбоксильную группу, которая ацилирует гидроксильную группу при 3 атоме углерода соседней молекулы с образованием межмолекулярной сложноэфирной связи. В результате формируется циклический олигомер, включающий два или три мономерных звена. Дополнительными окислительными модификациями основного олигомерного продукта окисления являются окисление другой первичноспиртовой группы при 5 атоме углерода в карбоксильную группу и N-окисление пиридинового атома азота. При этом отдельные мономерные звенья могут не иметь дополнительных модификаций либо иметь одну из них или обе одновременно.

Ключевые слова: железо; пероксид водорода; реакция Фентона; оксидов; оксен; пиридоксин.

Формат цитирования: Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г. Исследование селективности гидропероксидного окисления комплекса железа (III)-пиридоксина в водном растворе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 1. С. 9–18. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-9-18

INVESTIGATION OF SELECTIVITY OF HYDROPEROXIDE OXIDATION OF IRON (III) -PYRIDOXINE COMPLEX IN AQUEOUS SOLUTION

© А.А. Chumakov, O.A. Kotelnikov, Yu.G. Slizhov

National Research Tomsk State University,
36, Lenin St., Tomsk, 634050, Russian Federation

Fenton reaction systems are applied in organic synthesis for the selective oxidative functionalisation of hydrocarbons, organonitrogen and organosulfur compounds. For the Fe^{3+}/H_2O_2 complex, a mechanism is proposed for the oxidative activation of hydrogen peroxide, which involves the transfer of a proton resulting in the formation of oxywater $Fe^{3+} \cdot O^+OH_2$, which dissociates heterolytically, liberating water and generating a complex of iron (III) - 1D -oxene $[Fe^{3+}O^0(^1D)]^{3+}$, where the oxygen atom is in the singlet quantum state ($2p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \square$). This intermediate is intended to be a selective oxidant of organic compounds. The aim of the work is to study the selectivity of oxidation of pyridoxine with hydrogen peroxide in an aqueous solution in the presence of iron (III) ions, bound to complexes by organic molecules. The structure of the oxidation product was studied using proton and carbon nuclear magnetic resonance (NMR) methods. Based on the results of NMR spectroscopy, the primary conversion pathway in the system is based on oxidation of the primary alcohol group at the 4-carbon atom of the pyridine nucleus to the carboxyl group, which acylates the hydroxyl group at the 3-carbon atom of the neighbouring molecule to form an intermolecular ester bond. As a result, a cyclic oligomer is formed, comprising two or three monomeric units. Additional oxidative modifications of the basic oligomeric

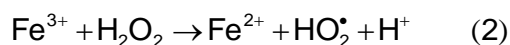
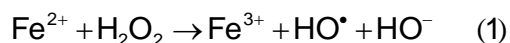
oxidation product are the oxidation of another primary alcohol group at the 5-carbon atom to the carboxyl group and N-oxidation of the pyridine nitrogen atom. In this case, individual monomer units either may not have additional modifications at all, or have one modification, or both of them at the same time.

Keywords: iron, hydrogen peroxide, Fenton reaction, oxywater, oxene, pyridoxine

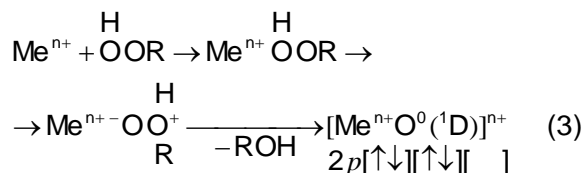
For citation: Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G. Investigation of selectivity of hydroperoxide oxidation of iron (III) -pyridoxine complex in aqueous solution. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology]. 2018, vol. 8, no. 1, pp. 9–18. (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-9-18

ВВЕДЕНИЕ

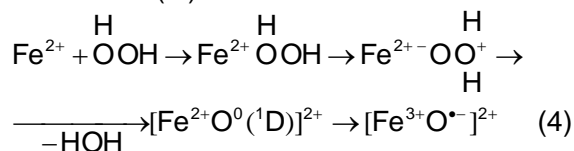
Ещё в XIX в. более 100 лет назад Генри Фентон открыл окислительную способность реакционной системы Fe^{2+}/H_2O_2 [1]. К настоящему времени различные системы Фентона широко исследованы в окислительных процессах AOP, advanced oxidation processes [2], где advanced (англ.) – улучшенный, прогрессивный, усовершенствованный, передовой. Процессы AOP заключаются в глубоком окислении органических компонентов водных ресурсов до продуктов полного окисления (CO_2 , H_2O) и поэтому производятся как водоочистительные. Обоснованием являются общепринятые представления о неселективном окислении органических соединений свободными радикалами, генерируемыми из пероксида водорода катализаторами Фентона, в частности, железом [2]:



В обзорно-дискуссионной работе А.А. Чумакова с соавторами [3] приведены литературные данные о применении систем Фентона не только в процессах AOP, но и в органическом синтезе для селективной окислительной функционализации углеводов, азот- и сераорганических соединений. В результате тщательного анализа общераспространённых представлений о механизмах взаимодействий катализаторов Фентона с гидропероксидами, о природе промежуточных частиц, образующихся в системах Фентона, обоснована на правах гипотезы концепция генерирования атома кислорода (оксена) в 1D -синглетном квантовом состоянии. Предполагается, что первично в молекуле гидропероксида $R-O-OH$, находящейся в комплексе с ионом металла Me^{n+} , происходит внутримолекулярная кислотно-основная реакция (перенос протона) вследствие влияния электростатического поля положительно заряженного иона металла. Далее в результате внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции диспропорционирования с гетеролитической диссоциацией межкислородной связи генерируется атом кислорода (оксен), остающийся в комплексе с ионом металла Me^{n+} и находящийся в 1D -синглетном квантовом состоянии, имеющем особенность электронной конфигурации $2p$ -подуровня:

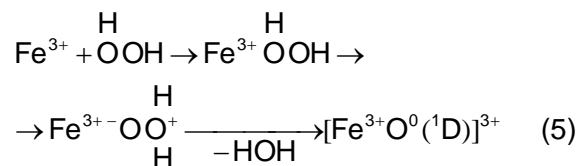


Для классической системы Fe^{2+}/H_2O_2 обосновывается новое представление об образовании комплекса оксильного радикал-аниона с ионом железа(III):

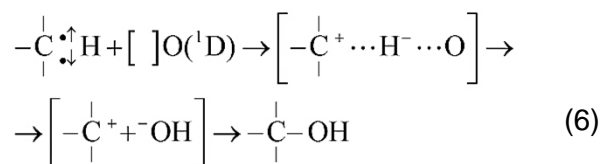


Интермедиат $H_2O^+-O^-$ (изомер $HOON$) называется оксиводой [4, 5], а комплекс $[Fe^{3+}O^{\bullet-}]^{2+}$ (α -кислородный комплекс) был доказан Пановым Г.И. с коллегами [6] в качестве интермедиата селективного окисления органических соединений в других (нефентоновских) системах Fe -ZSM-5/ N_2O .

Для системы Fe^{3+}/H_2O_2 прямое окисление пероксида водорода трёхвалентным железом (уравнение 2) не поддерживается с электрохимических позиций [3]. Предположено, что степень окисления железа +3 остаётся неизменной, и в системе генерируется комплекс железа(III)- 1D -оксена [3]:



Атом $O(^1D)$ за счёт вакантной $2p$ -орбитали должен быть частицей с высочайшим окислительным потенциалом, не являясь при этом свободным радикалом. Окисление связей $C-H$ углеводов происходит, предположительно, за счёт атаки вакантной орбиталью общей электронной пары атомов углерода и водорода и отнятия гидрид-иона:



Синглетный 1D -атом кислорода, предположительно, является селективным окислителем органических соединений.

Целью нашей работы является исследование избирательности окисления органического вещества реагентом Фентона на модели химической системы пиридоксин/ Fe^{3+}/H_2O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Водный раствор пиридоксина гидрохлорида 50 мг/мл, водный раствор H_2O_2 3%, железа(III) хлорид $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, вода бидистиллированная.

Методы. Спектрофотометрия в видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (спектрофотометр Cary-60, Agilent Technologies), 1H и ^{13}C ЯМР (ЯМР-спектрометр Bruker Avance III HD).

Фотометрия раствора пиридоксина. Водный раствор пиридоксина гидрохлорида прозрачен в видимом диапазоне, но имеет два максимума поглощения в УФ-диапазоне на 291 и 324 нм (рис. 1).

Образование комплекса железа(III)-пиридоксина. При добавлении к пиридоксину эквивалентного количества хлорида железа(III) наблюдается красное окрашивание водного раствора с максимумом поглощения видимого света на длине волны 449 нм, что совпадает с литературными данными, приводящими 445 нм [7]. В УФ-диапазоне наблюдается исчезновение максимума на 324 нм с увеличением поглощения на 291 нм (рис. 1).

Спектроскопия ЯМР пиридоксина. Пиридоксин (витамин B6) является производным 3-гидроксипиридина, содержащим метильную группу и две первичноспиртовые группы:

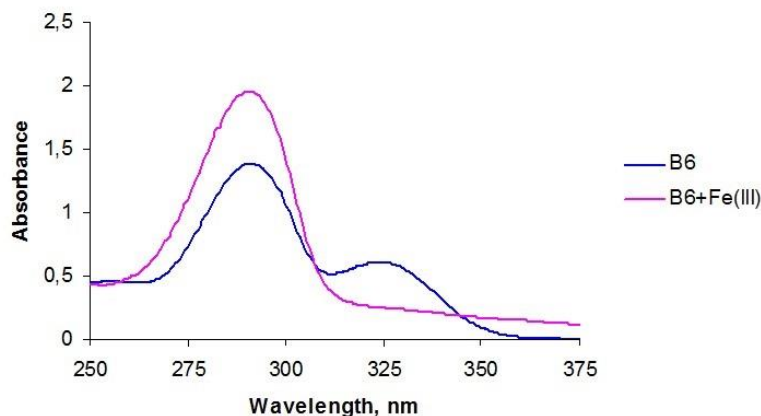
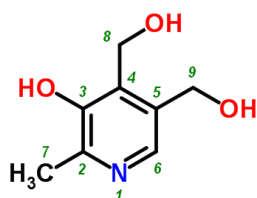


Рис. 1. Спектры пиридоксина и его комплекса с Fe^{3+} в УФ-диапазоне

Fig. 1. UV spectra of pyridoxine and its complex with Fe^{3+}

Протонный и углеродный спектры ЯМР пиридоксина в водном растворе были сняты перед добавлением хлорида железа(III) и представлены на рис. 2–4.

В протонном спектре (рис. 2) пик воды подавлен, сигналы протонов гидроксильных групп не проявились. Углеродный спектр снимался в стандартном варианте (рис. 3) и в формате DEPT-135 (рис. 4), в котором сигналы метиленовых атомов углерода 8 и 9 имеют положительную интенсивность, метильного 7 и метинового 6 – отрицательную, а сигналы атомов углерода 2–5, не связанных с протонами, не проявляются. Спектры ЯМР полностью совпали со спектрами 1H и ^{13}C ЯМР пиридоксина гидрохлорида в сетевой спектральной базе данных органических соединений SDBS [8], созданной и поддерживаемой Национальным институтом передовых промышленных наук и технологий (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST) Японии.

Реакция окисления. Пероксид водорода добавлялся к раствору комплекса в молярном избытке до исчезновения красного окрашивания раствора и, соответственно, поглощения на 449 нм. Остаточный раствор жёлтой окраски, идентичной окраске раствора хлорида железа(III), был исследован указанными спектральными методами. Спектрофотометрия в УФ-диапазоне и стандартная ^{13}C ЯМР-спектроскопия оказались неинформативными: в результате добавления 3% H_2O_2 произошло разбавление раствора, обусловившее нечувствительность методик. Спектроскопия ^{13}C ЯМР DEPT-135, более чувствительная, чем стандартный вариант, позволила идентифицировать в структуре продукта окисления метильную и метиленовую группы (рис. 5).

Спектроскопия 1H ЯМР (ПМР) оказалась наиболее чувствительным методом (рис. 6), позволившим установить в структуре продукта метильную и метиленовую группы (в согласова-

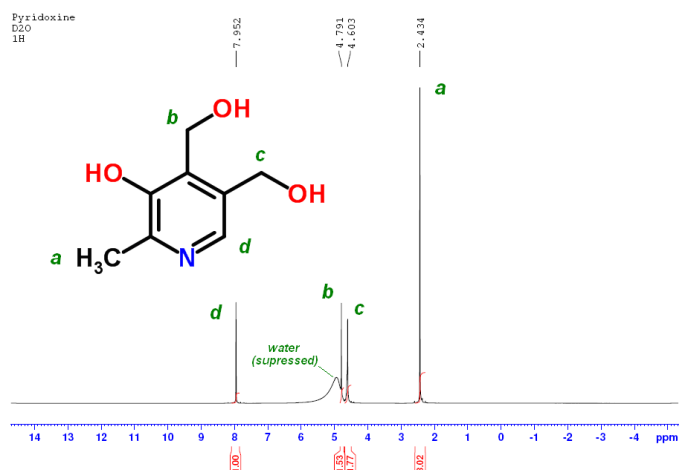


Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР пиридоксина в водном растворе

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of pyridoxine in aqueous solution

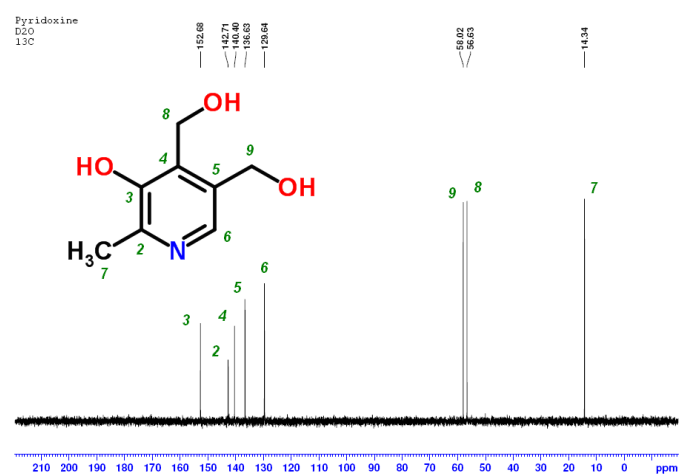


Рис. 3. Спектр ^{13}C ЯМР пиридоксина в водном растворе

Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of pyridoxine in aqueous solution

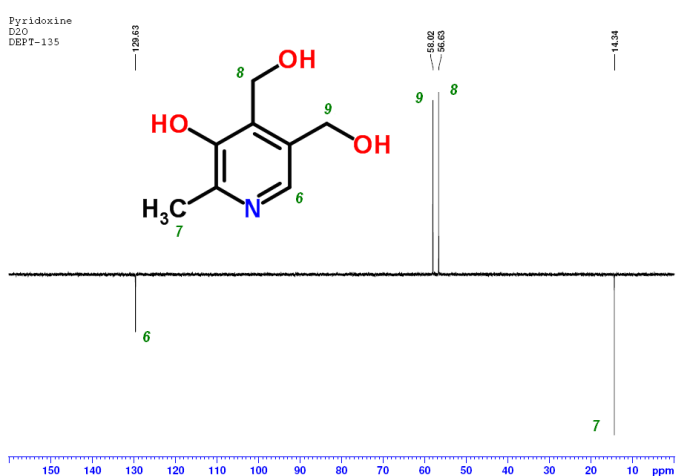


Рис. 4. Спектр ^{13}C ЯМР пиридоксина в варианте DEPT-135

Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of pyridoxine in DEPT-135 option

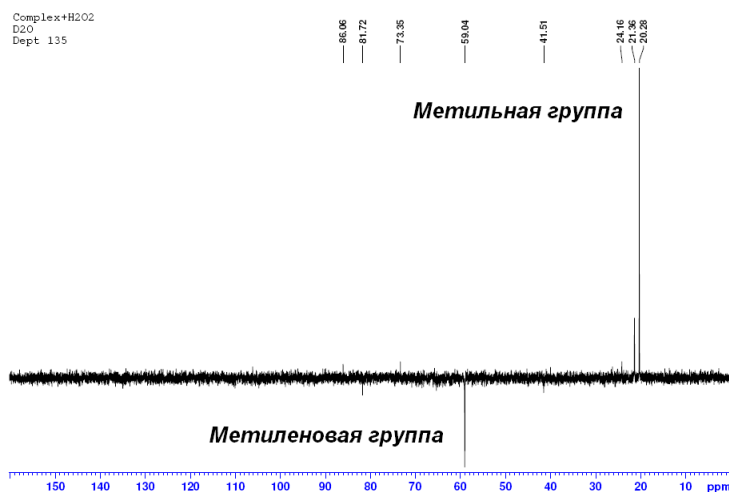


Рис. 5. Спектр ^{13}C ЯМР DEPT-135 продукта окисления

Fig. 5. ^{13}C NMR spectrum DEPT-135 of the oxidation product

нии с DEPT-135), а также наличие ароматических протонов (сигналы соответствующих метиновых атомов углерода в DEPT-135 не проявились, очевидно, по причине нечувствительности).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция комплексообразования. Молекула пиридоксина является производным 3-гидроксипиридина, свойства которого сходны со свойствами фенола по ряду параметров. В частности, красное окрашивание при добавлении Fe^{3+} аналогично фиолетовому окрашиванию фенолята железа(III), то есть несомненно участие в комплексообразовании гидроксильной группы при 3 атоме углерода. Предположительно, молекулы пиридоксина (рис. 7) координируют ион

железа(III) гидроксильной группой при 3 атоме углерода и соседней первичноспиртовой (8 атом углерода).

Реакция окисления. Сравнивая спектры ЯМР исходной молекулы и продукта окисления, можно сделать вывод, что одна из первичноспиртовых групп во всех молекулах окисляется в карбоксильную группу (исчезает один из сигналов метиленовых групп). Наиболее вероятно, это группа $-\text{C}_{(8)}\text{H}_2\text{OH}$ при 4 атоме углерода, участвующая в координации иона Fe^{3+} (рис. 7), то есть близкая к зоне окислительной активации пероксида водорода. Окислению 1D -оксеном подвергаются ступенчато обе связи $\text{C}_{(8)}-\text{H}_{(b)}$ по уравнению 6. При этом последовательно образуются гем-диол, альдегид и кислота (P – ругидохине, пиридоксин).

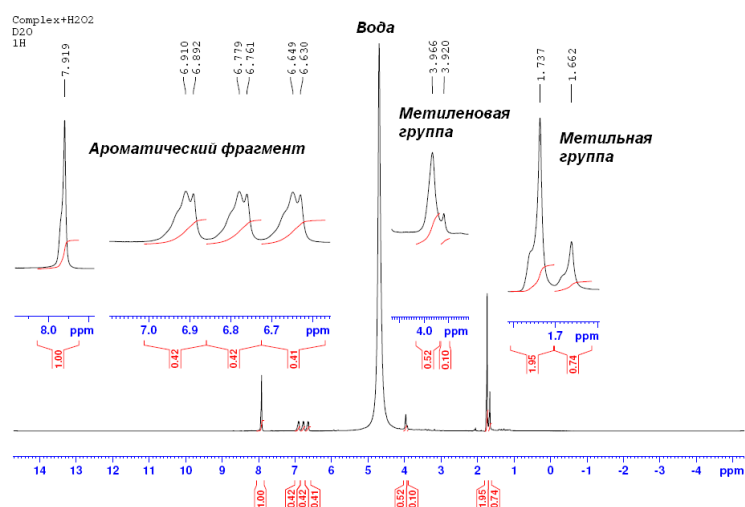


Рис. 6. Спектр ^1H ЯМР продукта окисления

Fig. 6. ^1H NMR spectrum of the oxidation product

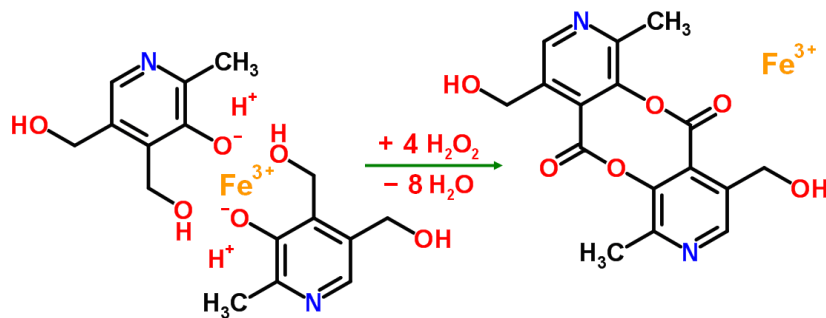
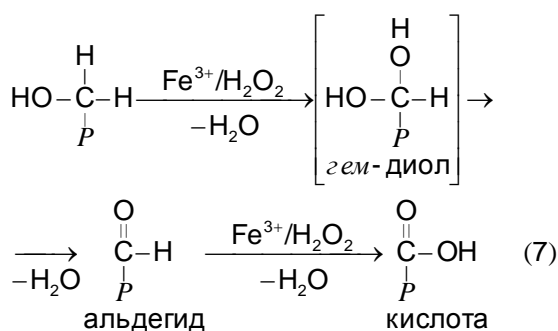
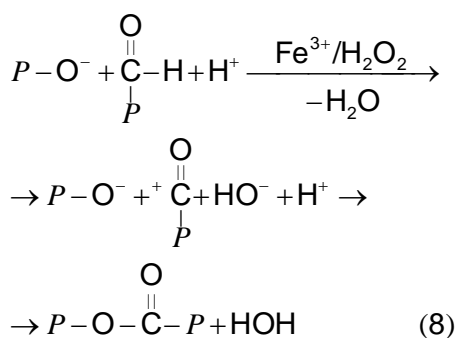


Рис. 7. Предполагаемая координация и окислительная димеризация в комплексе железа (III)-пиридоксина

Fig. 7. The proposed coordination and oxidative coupling in the complex iron (III)-pyridoxine



Учитывая исчезновение красного окрашивания раствора, происходит модификация гидроксильной группы при 3 атоме углерода пиридинового ядра, приводящая к распаду связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{P}$ (рис. 7). Мы предполагаем, что стадия окисления альдегида в кислоту (уравнение 7) сопровождается образованием сложноэфирной связи между соседними молекулами:

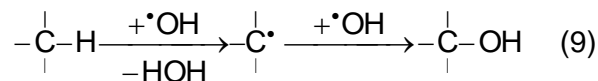


Таким образом, основным предполагаемым путем превращений в системе – окислительная олигомеризация с образованием межмолекулярных сложноэфирных связей. Поскольку молекула пиридоксина при указанном способе координации является бидентатным лигандом, а обычное координационное число иона железа(III) равно 6, то ион Fe^{3+} может координировать не только две (рис. 7), но и три молекулы пиридоксина – по шесть атомов кислорода в

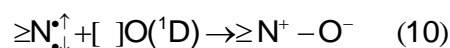
вершинах октаэдра (рис. 8). В этом случае возможна не только димеризация (рис. 7), но и тримеризация (рис. 8).

В пользу окислительной олигомеризации свидетельствуют исчезновение сигналов ЯМР одной из двух метиленовых групп и утрата раствором окраски комплекса $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{P}$.

Сравнивая спектры ЯМР исходной молекулы и продукта окисления, можно заметить, что интенсивность сигналов второй метиленовой группы значительно уменьшается в результате окисления. Это означает, что первично-спиртовая группа $-\text{C}_{(9)}\text{H}_2\text{OH}$ при 5 атоме углерода тоже подвергается превращению в карбоксильную в результате окисления связей $\text{C}_{(9)}-\text{H}_{(c)}$ по аналогичному механизму (уравнения 6 и 7), но не во всех молекулах. Matxain J.M. с соавторами [9,10] исследовали теоретически окисление пиридоксина гидроксильными радикалами HO^\bullet . Согласно результатам, наиболее экзергоническими являются реакции окисления связей $\text{C}-\text{H}$ первичноспиртовых групп, то есть наблюдаемое нами в эксперименте окисление метиленовых групп поддерживается с позиций химической термодинамики. В отличие от нас Matxain J.M. с коллегами следуют концепции радикального механизма окисления связей $\text{C}-\text{H}$ (сравн. уравнение 6):



Для пиридина и его производных существует вариант окислительной модификации, который не может прямо проявиться в ^1H и ^{13}C спектрах ЯМР – окисление пиридинового атома азота, или $\text{N}_{(1)}$ -окисление:



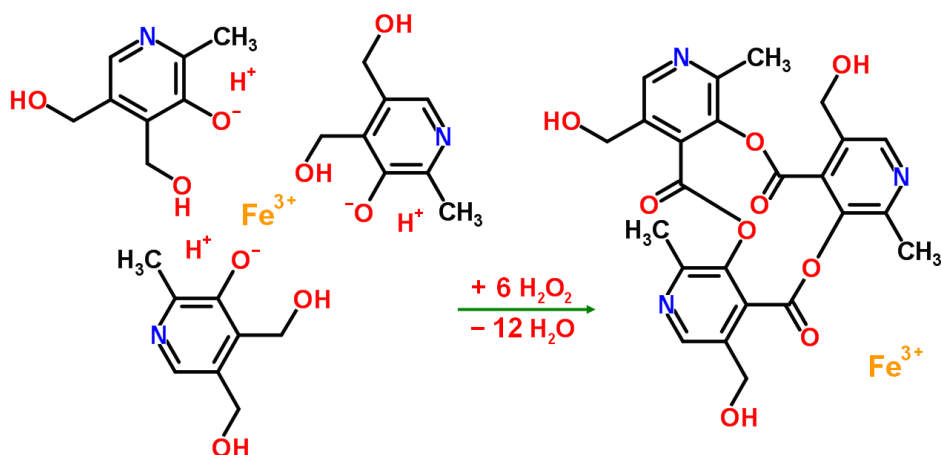


Рис. 8. Предполагаемая окислительная тримеризация

Fig. 8. Expected oxidative trimerization

Таким образом, в молекуле базового олигомерного продукта окисления возможны дополнительные модификации: окисление $-C_{(9)}H_2OH$ в $-C_{(9)}OOH$ и окисление пиридинового атома азота в $N_{(1)}$ -оксид. В целом, мономерный фрагмент может не иметь ни одной из этих модификаций (рис. 9А), иметь одну из них (рис. 9Б и 9В) или обе одновременно (рис. 9Г).

Анализ сигналов метильных групп и ароматических протонов обнаруживает косвенные признаки N-окисления части молекул. Так, в спектрах ЯМР продукта окисления (рис. 5 и 6) заметно появление второго сигнала метильной группы меньшей интенсивности. Оба сигнала должны принадлежать исходной группе $-C_{(7)}(H_{(a)})_3$, так как новая метильная группа не

могла появиться в результате окисления. Значит, два химических сдвига метильной группы в спектрах продукта окисления обусловлены различиями в её электронном окружении (различиями в строении соседних фрагментов). При этом наиболее вероятно, что сигналы меньшей интенсивности со сдвигами 21,36 ppm в спектре DEPT-135 (рис. 5) и 1,662 ppm в спектре ПМР (рис. 6) принадлежат структурам с N-оксидным фрагментом (рис. 9 В и 9 Г). Дело в том, что наличие N-оксидной группировки в молекулах пиридина и его производных может вызывать значительное перераспределение электронной плотности с её перемещением в кольцо и локализацией отрицательного заряда на 2, 4 и 6 атомах углерода, то есть в орто- и пара-позициях к атому азота (рис. 10).

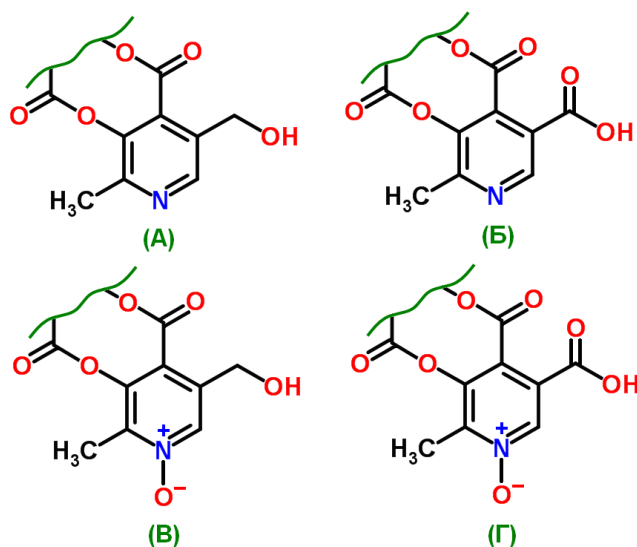


Рис. 9. Варианты дополнительных окислительных модификаций

Fig. 9. Options for additional oxidizing modifications

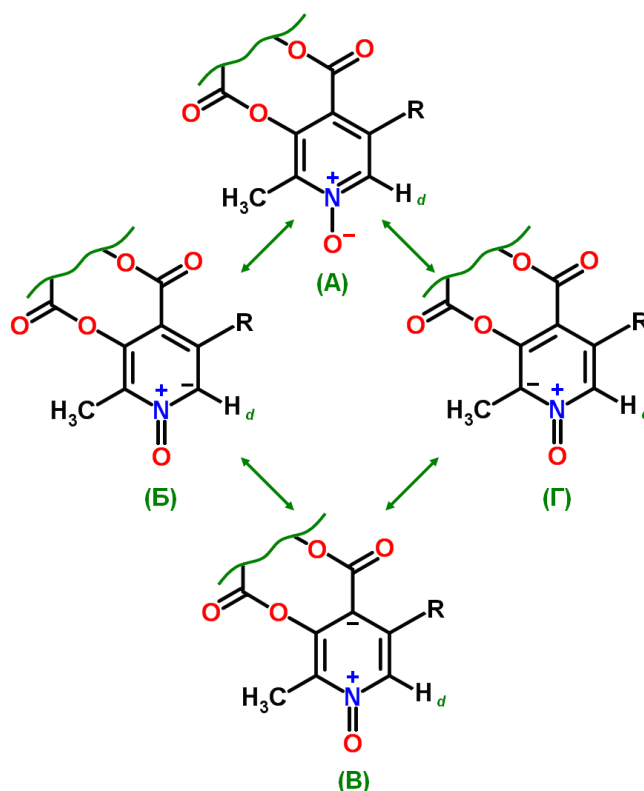


Рис. 10. Резонансные структуры N-окисленного мономерного звена ($R = \text{CH}_2\text{OH}$ или COOH)

Fig. 10. Resonant structures of the N-oxidized monomer link ($R = \text{CH}_2\text{OH}$ or COOH)

Поэтому метильная группа в N-окисленных структурах существенно отличается электронным окружением от структур с неокисленным атомом азота: в N-оксидах она связана с 2 атомом углерода, обогащенным электронной плотностью вплоть до полного отрицательного заряда (рис. 10Г). Рассуждения для сигналов ароматических протонов следующие. В исходной молекуле всего один такой фрагмент $\geq\text{C}_{(6)}-\text{H}_{(d)}$, дающий в спектре ПМР сигнал с химическим сдвигом 7,952 ppm интенсивностью 1,00 (рис. 2). В спектре ПМР продукта окисления наблюдается сигнал со сдвигом 7,919 ppm такой же интенсивности (рис. 6). Однако в спектре ПМР продукта окисления в диапазоне химических сдвигов 6,6–7,0 ppm появляется интересная серия из трёх сигналов, идентичных по интенсивности и параметрам расщепления (рис. 6). Предположительно, эта серия также отражает перераспределение электронной плотности в N-окисленной структуре, в которой 6 атом углерода, связанный с протоном $\text{H}_{(d)}$, обогащен электронной плотностью и может нести полный отрицательный заряд (рис. 10 Б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным результатам, гидропероксидное окисление пиридоксина в комплексе с железом(III) протекает с немалой степенью селективности, поскольку интермедиат-окислитель, генерируемый железом(III) из пероксида водорода (предположительно атом кислорода – оксен – в ^1D -синглетном квантовом состоянии), избирательно окисляет первично-спиртовую группу в пара-положении к атому азота. Образование карбоксильной группы (а точнее карбокатиона $\text{P}-\text{C}^+=\text{O}$ по уравнению 8) сопровождается ацилированием кислородного атома при 3 атоме углерода соседней молекулы и формированием межмолекулярной сложноэфирной связи, что приводит к утрате раствором окраски комплекса $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$. Олигомерный продукт окисления может иметь димерную и тримерную формы. Вариантами дополнительных окислительных модификаций являются окисление второй первичноспиртовой группы и N-окисление пиридинового атома азота.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // Journal of the Chemical Society, Transactions. 1894. V. 65. P. 899–910.

2. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. 2014. V. 275. P. 121–135.

3. Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. О природе интермедиатов в системах Фентона // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2017. Т. 25, N 5. С. 565–584.

4. Meredith C., Hamilton T.P., Schaefer H.F.III. Oxywater (water oxide): new evidence for the existence of a structural isomer of hydrogen peroxide // *The Journal of Physical Chemistry*. 1992. V. 96, N 23. P. 9250–9254.

5. Huang H.H., Xie Y., Schaefer H.F.III. Can oxywater be made? // *The Journal of Physical Chemistry*. 1996. V. 100, N 15. P. 6076–6080.

6. Panov G.I., Starokon E.V., Parfenov M.V., Pirutko L.V. Single turnover epoxidation of propylene by α -complexes ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\cdot}$)_α on the surface of FeZSM-5 zeolite // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6, N 6. P. 3875–3879.

7. Arayne M.S., Sultana N., Siddiqui F.A., Zuberi M.H., Mirza A.Z. Spectrophotometric meth-

ods for the simultaneous analysis of meclezine hydrochloride and pyridoxine hydrochloride in bulk drug and pharmaceutical formulations // *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*. 2007. V. 20, N 2. P. 149–156.

8. Спектры пиридоксина гидрохлорида в сетевой базе спектров органических соединений SDBS (Электронный ресурс). URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=2027 (11.08.2017)

9. Matxain J.M., Ristilä M., Strid A., Eriksson L.A. Theoretical study of the antioxidant properties of pyridoxine // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006. V. 110, N 48. P. 13068–13072.

10. Matxain J.M., Padro D., Ristilä M., Strid A., Eriksson L.A. Evidence of high $\cdot\text{OH}$ radical quenching efficiency by vitamin B6 // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V. 113, N 29. P. 9629–9632.

REFERENCES

1. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1894, vol. 65, pp. 899–910.

2. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 275, pp. 121–135.

3. Chumakov A.A., Minakova T.S., Slizhov Yu.G. Nature of intermediates in Fenton reaction systems. *Chemistry for Sustainable Development* 2017, vol. 25, no 5. In Press.

4. Meredith C., Hamilton T.P., Schaefer H.F.III. Oxywater (water oxide): new evidence for the existence of a structural isomer of hydrogen peroxide. *The Journal of Physical Chemistry*. 1992, vol. 96, no. 23, pp. 9250–9254.

5. Huang H.H., Xie Y., Schaefer H.F.III. Can oxywater be made? *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, vol. 100, no. 15, pp. 6076–6080.

6. Panov G.I., Starokon E.V., Parfenov M.V., Pirutko L.V. Single turnover epoxidation of propylene by α -complexes ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\cdot}$)_α on the surface of

FeZSM-5 zeolite. *ACS Catalysis*. 2016, vol. 6, no. 6, pp. 3875–3879.

7. Arayne M.S., Sultana N., Siddiqui F.A., Zuberi M.H., Mirza A.Z. Spectrophotometric methods for the simultaneous analysis of meclezine hydrochloride and pyridoxine hydrochloride in bulk drug and pharmaceutical formulations. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*. 2007, vol. 20, no. 2, pp. 149–156.

8. Pyridoxine hydrochloride spectra in online Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=2027

9. Matxain J.M., Ristilä M., Strid A., Eriksson L.A. Theoretical study of the antioxidant properties of pyridoxine. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 110, no. 48, pp. 13068–13072.

10. Matxain J.M., Padro D., Ristilä M., Strid A., Eriksson L.A. Evidence of high $\cdot\text{OH}$ radical quenching efficiency by vitamin B6. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009, vol. 113, no. 29, pp. 9629–9632.

Критерии авторства

Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Антон А. Чумаков

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Врач-биохимик, магистр химии, аспирант
anton.doktor.tomsk@mail.ru

Олег А. Котельников

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Мл.н.с. лаборатории физико-химических методов анализа
kot_o_a@mail.ru

Юрий Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
К. х.н., доцент
Заслуженный химик РФ
Декан химического факультета Томского государственного университета
Заведующий кафедрой органической химии
decan@xf.tsu.ru

Поступила 22.09.2017

AUTHORS' INDEX
Affiliations

Anton A. Chumakov

National Research Tomsk State University
Physician, Biochemist, Master of Chemistry,
Postgraduate Student
Chemistry Department
anton.doktor.tomsk@mail.ru

Oleg A. Kotelnikov

National Research Tomsk State University
Junior Researcher
Laboratory of Physico-Chemical Analytical Methods
Tomsk State University
kot_o_a@mail.ru

Yurii G. Slizhov

National Research Tomsk State University
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor
Honoured Chemist of the Russian Federation
Dean of Chemistry Department
Head of Chair of Organic Chemistry
Tomsk State University
decan@xf.tsu.ru

Received 22 September 2017