

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

А.И. Помещенко, И.В. Ефимова, Й.А. Опейда (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ O_2^-

Газоволюмометрическим методом исследовано радикально-цепное инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисление кумола в присутствии одновременно анион-радикала кислорода и некоторых фенольных соединений. Обнаружено, что в присутствии O_2^- и кофейной кислоты, этилового эфира галловой кислоты или ионола наблюдается эффект антагонизма ингибиторов.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, супероксид-анион радикал, фенольные антиоксиданты, антагонизм.

К настоящему времени установлено, что подавляющее большинство биохимических реакций в организме протекает при участии свободных радикалов, обладающих исключительно высокой химической активностью [1]. Классическим примером свободно-радикальных процессов в организме является перекисное окисление липидов (ПОЛ), протекающее преимущественно в биологических мембранах.

В качестве инициирующих факторов ПОЛ могут выступать различные активные формы кислорода (АФК) (анион-радикал кислорода O_2^- , гидроперекисный радикал HO_2^* , гидроксильный радикал $*OH$, синглетный кислород 1O_2 и перекись водорода $H_2O_2^*$) Пути образования активированного кислорода в живых системах описаны в литературе достаточно подробно [2, 3]. Активные формы кислорода цитотоксичны и вызывают окислительное повреждение в первую очередь липидов, ферментов и нуклеиновых кислот.

В последние десятилетия внимание учёных различных специальностей, химиков, биологов, фармакологов, привлечено к антиокислительным свойствам веществ растительного происхождения. Как правило, такие вещества обладают антиоксидантными свойствами благодаря наличию в их структуре фенольных фрагментов.

Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов (АО) (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксидантов взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов.

Из литературных данных известно [4], что зачастую отдельный АО даже в больших количествах не так эффективен, как комплекс АО в определенных пропорциях. При этом наиболее выраженными свойствами могут обладать комплексы, разработанные с использованием АО нескольких механизмов действия.

Данное исследование посвящено исследованию действия некоторых антиоксидантов фенольного типа в присутствии супероксид-аниона O_2^- в процессах радикально-цепного окисления молекулярным кислородом.

Нами в работах [5, 6] показано, что присутствие супероксид-аниона в окисляемом субстрате приводит к торможению процесса радикально-цепного

окисления кумола, т.е. действие $O_2^{\bullet-}$ подобно действию антиоксидантов. В работе [6] участие $O_2^{\bullet-}$ в процессе ингибирования радикально-цепного окисления подтверждено введением пропилбромид в окисляемую систему кумол – ДМСО – супрамолекулярный комплекс. Таким образом, присутствие в окисляемой системе супероксид-аниона обуславливает наличие ингибирующего эффекта, а при условии, когда $O_2^{\bullet-}$ в системе израсходован, периода индукции нет. Специальными опытами показано, что введение одного краун-эфира в количестве равном его содержанию в прибавляемом комплексе не вызывает ингибирующего эффекта.

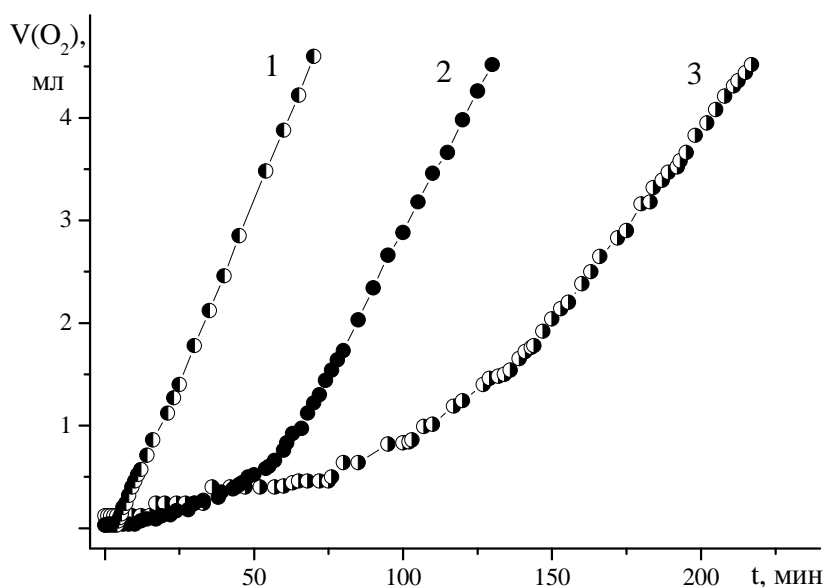
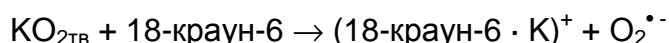


Рис. 1. Кинетические кривые процесса окисления кумола в присутствии субстратов ($[O_2^{\bullet-}] = [\text{кофейная к-та}] = 1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ДМСО, 75°C)

- 1 – супероксид-аниона,
- 2 – супероксид-аниона и кофейной кислоты,
- 3 – кофейной кислоты.

В качестве модельной системы нами выбран процесс инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазного окисления кумола. Механизм этой реакции, а также все её элементарные стадии в настоящее время достаточно хорошо изучены [7].

В работе использована соль KO_2 марки ЧДА. Диметилсульфоксид (ДМСО), АИБН, кумол очищены по методикам, описанным в [8]. 18-краун-6-полиэфир в виде комплекса с ацетонитрилом был очищен, как описано в [9]. Супероксид-анион получали реакцией комплексообразования KO_2 с краун-эфирами в апротонной среде, по аналогии с [10]:



В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО), в котором супероксид-анион стабилен в течение продолжительного времени. Для работы использовали равновесный по ионам раствор краун-эфира с KO_2 заданной концентрации. Время достижения равновесия установлено кондуктометрическим методом и составляет от 6 до 24 часов в зависимости от концентрации исходных компонентов. Наличие супероксид-аниона $O_2^{\bullet-}$ было подтверждено качественной реакцией с использованием тетразолиевого синего, а также спектрофотометрическим методом (характеристический пик при длине волны 248–250 нм) [11].

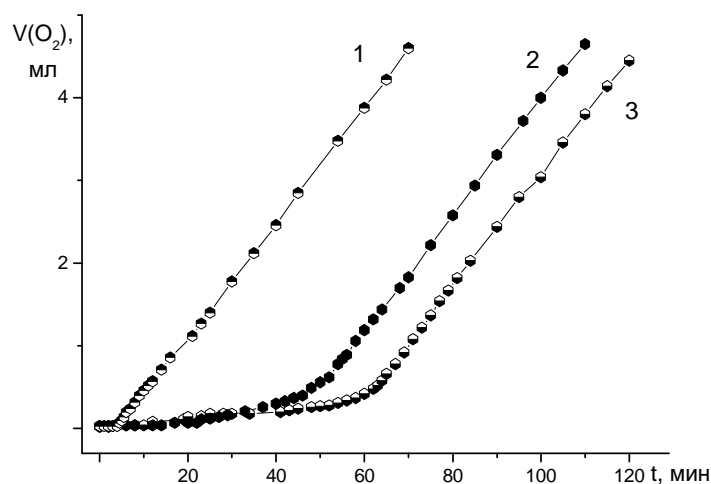


Рис. 2. Кинетические кривые процесса окисления кумола в присутствии субстратов ($[O_2^-]=[ионол]=1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ДМСО, $75^\circ C$):

- 1 – супероксид-аниона,
- 2 – супероксид-аниона и ионола,
- 3 – ионола.

Измерение количества поглощенного кислорода проводили газовойлюмометрическим методом, измеряя количество поглощенного кислорода во времени по изменению объема при постоянной температуре $75^\circ C$ и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [12]. В реактор с навеской АИБН, добавлялся 1 мл кумола и, затем, 0,5 мл раствора краун-эфира с KO_2 , выдержанного до установления стационарной концентрации по ионам, и 0,5 мл раствора определённого фенола в диметилсульфоксиде. Для «холостого» опыта вместо такого раствора добавлялась аликвота ДМСО того же объема. Концентрация кумола в реакционной смеси составляла 3,59 моль/л, инициатора (АИБН) — $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, фенола и супероксид-аниона — $1,375 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

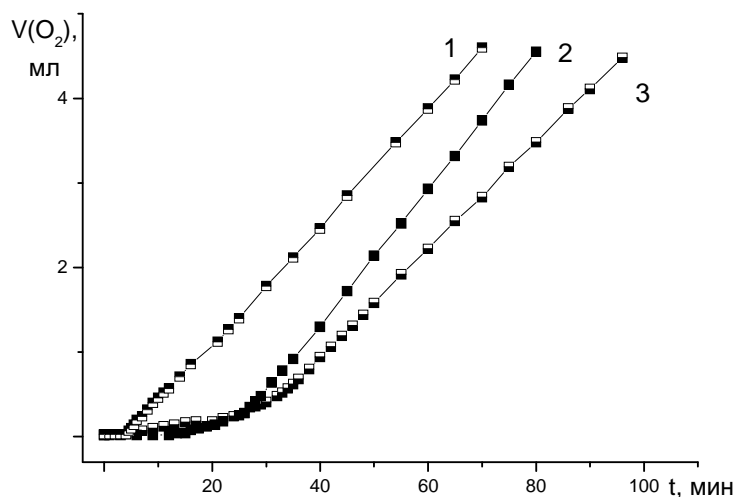
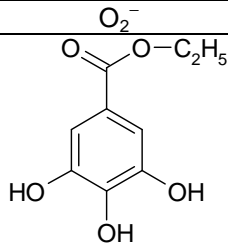
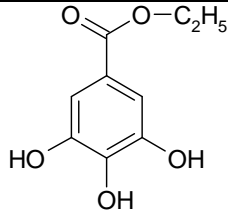
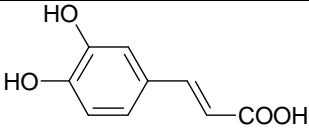
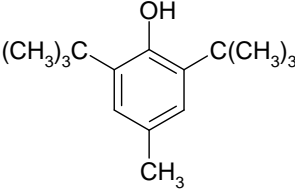


Рис. 3. Кинетические кривые окисления кумола в присутствии субстратов ($[O_2^-]=[ЭЭГК]=1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ДМСО, $75^\circ C$):

- 1 – супероксид-аниона,
- 2 – супероксид-аниона и этилового эфира галловой кислоты,
- 3 – этилового эфира галловой кислоты.

Таблица 1. Наблюдаемые периоды индукции в реакциях окисления кумола в присутствии супероксид-аниона и некоторых фенольных соединений и характеристики строения (D_{O-H} , E_{B3MO})* их молекул ($[O_2^-]=[реактант]=1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ДМСО, 75°C)

Реактант	τ , мин (Ku)	τ , мин (Ku + O ₂ ⁻)	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	$-E_{B3MO}$, эВ
 этиловый эфир галловой кислоты	3,1	-	-	-
 этиловый эфир галловой кислоты	25,2	23,1	301	8,77
 кофейная кислота	95,4	48,2	311	8,94
 ионол	55,3	43,2	303	8,62

* литературные данные [13, 14].

Как видно из таблицы 1, одновременное присутствие O_2^- и одного из фенольных соединений в реакционной смеси вызывает эффект антагонизма ингибиторов, причем наиболее активна в этом отношении кофейная кислота. Судя по всему, в наблюдаемой нами системе происходит несколько ключевых конкурентных процессов, влияющих на конечный результат. Это обрыв RO_2 радикалов супероксид-анионом, обрыв RO_2 радикалов феноксильным радикалом и взаимодействие супероксид-аниона с фенольным антиоксидантом. Повышенная скорость последнего процесса по сравнению с двумя остальными и приводит к наблюдаемому нами результату. Кофейная кислота является одной из наиболее сильных антиоксидантов среди всех фенолкарбоновых кислот [15, 16]. Это объясняет повышенную реакционную способность по отношению к супероксидному анион-радикалу. Ионол и этиловый эфир галловой кислоты также взаимодействуют с O_2^- , но в гораздо меньшей степени.

Таким образом показано, что наличие в окисляемом субстрате супероксид-аниона и кофейной кислоты, этилового эфира галловой кислоты или ионола наблюдается эффект антагонизма ингибиторов, причем эффект торможения зависит от способности вступать в реакцию с супероксид-анионом, что непосредственно зависит от структуры фенольного антиоксиданта.

Проведенные исследования позволяют оценить реакционную способность фенольных антиоксидантов по отношению к супероксид-аниону. Изучение проявления эффекта антагонизма в присутствии O_2^- и фенольных

соединений может привести к пониманию механизмов действия полифункциональных антиоксидантов — ингибиторов радикально-цепных превращений, протекающих в биологических системах с участием супероксид-аниона, а также послужить информативной базой для создания антиоксидантов с управляемыми свойствами по отношению к активным формам кислорода.

Литература

1. Афанасьев И.Б. // Успехи химии. — 1986. — Т. 48. — № 6. — С. 977.
2. Frimer A.A., Strul G., Gottlieb H.E. // J. Org. Chem. — 1995. — № 60. — С. 4521.
3. M.P.Bradshaw, V.Cheyner, G.R.Scollary, P.D.Prenzler // J. Agric. Food Chem. — 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
4. Peyrat-Maillard M. N., Cuvelier M. E., Berset C. // J. Am. Oil Chem. Soc. — 2003. — Vol. 80, №. 10. — P. 1007–1012.
5. Ефимова И.В., Помещенко А.И., Опейда И.О. // Журнал общ. химии. — 2004. — Т. 74, вып.7. — С. 1100–1104.
6. Опейда И.А., Помещенко А.И., Ефимова И.В. // Журнал физ. химии. — 2004. — Т. 78, № 11. — С. 1976–1979.
7. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. — 1970. — Т. 36. — С. 1040.
8. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science, 2003. — 608 p.
9. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
10. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70, вып. 2. — С. 286–290.
11. Ефимова И.В., Помещенко А.И., Опейда И.О. // ЖОХ. — 2004. — Т. 74, вып. 7. — С. 1100–1104.
12. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
13. Бурлакова Е.Б., Крашаков С.А., Храпова Н.Г. // Хим. физика. — 1995. — Т. 14, № 10. — С. 151–182.
14. Захарова Н.А., Богданов Т.Н., Запрометов М.Н. и др. // Журн. общ. химии. — 1972. — Т. 42. — С. 1414–1420.
15. Kulisic T., Dragovic-Uzelac V., Milos M. // Food Technol. Biotechnol. — 2006. — V. 44, № 4. — P. 485–492.
16. Kahkonen M.P., Horia A.I., Vuorela H.J. et al. // J. Agric. Food Chem. — 1999. — № 47. — P. 3954–3962.

© Помещенко А.И., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2011

Надійшла до редколегії 27.12.2010

УДК 547.56:547.233:541.127/128

С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

О СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСОВ ТИОАЛЬДЕГИД- И ТИОКЕТОНДИОКСИДОВ С ПИРИДИНОМ

Результаты квантово-химических расчетов строения комплексов пиридина с тиаальдегид- и тиокетондиоксидами ab initio методами с применением различных базисов и учетом электронной корреляции указывают на возможность существования двух типов реакционноспособных аддуктов, образующихся при атаке пиридина, соответственно, на атом серы и α -углерод-ный атом и объясняют различия в стабильности и поведении этих систем в условиях эксперимента.