

9. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
10. Stewart, J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements / J.J.P. Stewart // J. Mol. Modeling. — 2007. — Vol. 13. — P. 1173–1213.
11. Gaussian 03, Revision C.01. / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. [et al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
12. Becke, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories / A.D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 1372–1377.
13. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 5648–5652.
14. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 37. — P. 785–789.

© Ересько А.Б., Толкунов В.С., Толкунов С.В., 2011

Надійшла до редколегії 06.01.2011

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

И.В. Ефимова (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСДАНТНОЙ И ПРООКИСДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Газоволюмометрическим методом изучено действие витамина С в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л в процессе радикально-цепного окисления кумола.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, ингибитор, аскорбиновая кислота.

Аскорбиновая кислота — уникальное полифункциональное соединение, обладающее способностью обратимо окисляться и восстанавливаться, благодаря чему она принимает участие в важнейших энергетических процессах живой клетки, является признанным антиоксидантом и активным антидотом свободнорадикальных механизмов, протекание которых усиливается при патологических состояниях [1, 2]. Несомненно, участие аскорбиновой кислоты в процессах роста, вегетативной и репродуктивной дифференциации, в водном обмене, регуляции ферментативной активности, стимуляции реакций метаболизма, связанных с обменом нуклеиновых кислот и синтезом белка, в защитных реакциях растений [3, 4]. Принято считать, что свою защитную функцию он выполняет в водной фазе на поверхности мембран в отличие от липофильных соединений, таких как α -токоферол или витамин Е. Ранее [5, 6] нами показано, что витамин С проявляет антиоксидантные свойства как в водной, так и в органической фазе. С этой точки зрения интересуют совместное действие аскорбиновой кислоты и биологически активных веществ в процессах радикально-цепного окисления.

В качестве модельной системы было выбрано инициированное азодиизобутиронитрилом жидкофазное окисление кумола [7]. В качестве реакционной среды использовали диметилсульфоксид, в котором хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

За кинетикой процесса окисления следили газовольюмометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм.рт.ст. на установке, описанной в [8]. Изучение процесса проводилось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. По кинетическим кривым графически определяли величину периода индукции, путем экстраполяции прямолинейных участков кинетической кривой до их пересечения, затем из точки пересечения опускали перпендикуляр на ось абсцисс и определяли значение периода индукции как величину отрезка, отсекаемого на оси времени.

В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [9], 18-краун-6-полиэфир в виде комплекса с ацетонитрилом, который был очищен, как описано в [10], и аскорбиновая кислота (АК) ФС 42-2668-89 с удельным вращением $+20,9 \pm 0,4$. Гуминовые кислоты (ГК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина), согласно [11]. Средняя молекулярная масса полученных образцов ГК ~ 20000 [12]. Супероксид-анион получали в среде диметилсульфоксида по реакции комплексообразования супероксида калия (KO_2) с краун-эфиром 18-краун-6, описанной в литературе [13]. Концентрация кумола в исследуемой системе составляла 3,59 моль/л, АИБН — $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ГК — 1,0 г/л.

Нами изучен процесс инициированного окисления кумола кислородом в гомофазных условиях в присутствии аскорбиновой кислоты в широком диапазоне концентраций (10^{-3} - 10^{-1} моль/л). Наблюдается непрямолинейный вид зависимости величины периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты в системе с ДМСО и он, скорее всего, обусловлен особенностями кинетики радикально-цепного окисления кумола в присутствии аскорбиновой кислоты. Так, аскорбиновая кислота в области концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л действует как типичный ингибитор радикально-цепного окисления. При введении в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в концентрациях больше чем $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л отсутствует ярко выраженный период индукции и, более того, наблюдается увеличение начальной скорости процесса окисления с ростом концентрации витамина С (рис. 1).

При введении в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в концентрациях больше чем $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л отсутствует ярко выраженный период индукции и, более того, наблюдается увеличение начальной скорости процесса окисления с ростом концентрации витамина С. Тот факт, что скорость окисления смесей содержащих более 0,24 моль/л аскорбиновой кислоты, выше скорости окисления индивидуального кумола в этих же условиях ($2,77 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹·с⁻¹), свидетельствует о том, что в данном случае с заметной скоростью окисляется сама аскорбиновая кислота, т.е., она принимает участие не только в стадиях обрыва цепей как классический ингибитор, но и вероятно в стадиях роста цепей.

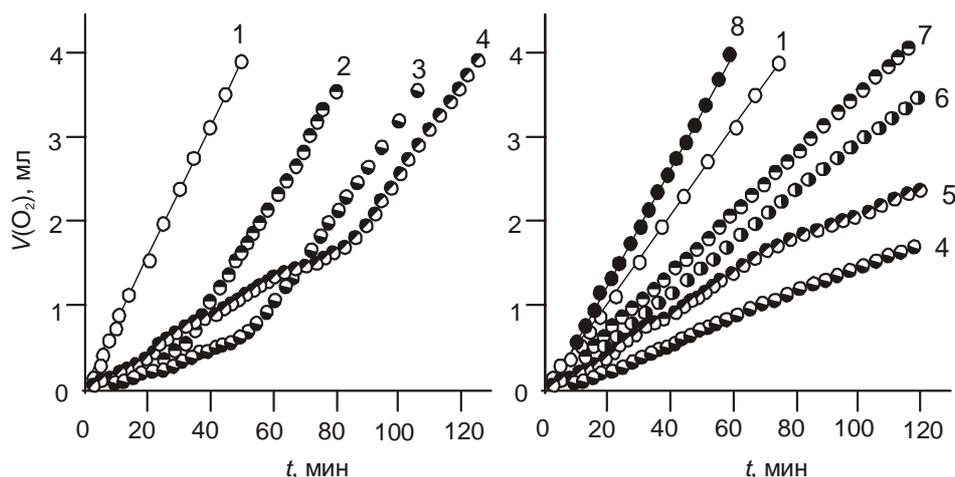


Рис. 1. Кинетические кривые иницированного окисления кумола в среде диметилсульфоксида в присутствии аскорбиновой кислоты (АК) при варьировании её концентрации в диапазоне $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л:

- 1 — без АК,
 - 2 — $[АК] = 3,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 - 3 — $[АК] = 9,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 - 4 — $[АК] = 2,33 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 - 5 — $[АК] = 6,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 - 6 — $[АК] = 8,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 - 7 — $[АК] = 1,23 \cdot 10^{-1}$ моль/л,
 - 8 — $[АК] = 2,89 \cdot 10^{-1}$ моль/л;
- $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C

При введении в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в количествах превышающих $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л наблюдается расслоение системы на две фазы и замедление процесса окисления с увеличением концентрации витамина С (рис. 2).

Йодометрическое титрование оксидатов показало, что система без аскорбиновой кислоты, исследуемая после 30 мин протекания процесса,

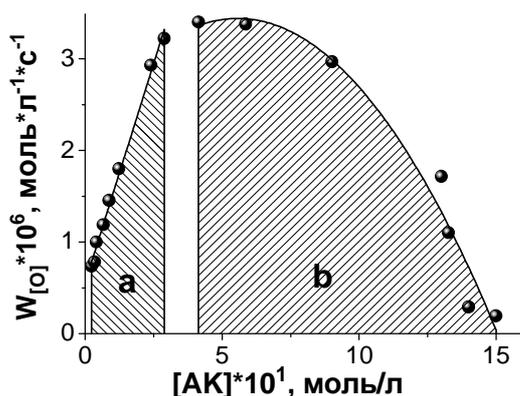


Рис. 2. Зависимость скорости окисления системы от концентрации витамина С:

- а – гомофазный процесс,
 - б – гетерофазный процесс;
- $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C

мы заменили окисляемый субстрат кумол на инертный к окислению хлорбензол, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя (табл. 1).

содержит гидропероксид кумола (основной продукт окисления) в количестве 0,33 моль/л, что соответствует количеству поглощенного кислорода 3 мл. В системе, где присутствовала аскорбиновая кислота в количестве 0,29 моль/л, при сопоставимых условиях не обнаружено гидропероксида кумола. Таким образом, поглощение кислорода исследуемой системой витамин С – кумол – ДМСО – инициатор происходит за счет окисления самой аскорбиновой кислоты. Для подтверждения этого факта

Таблиця 1 Значения величины скорости поглощения кислорода системами аскорбиновая кислота – углеводород – ДМСО – инициатор

[АК]·10 ² , моль/л	W _[O] ·10 ⁶ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	
	кумол	хлорбензол
0	2,77	0
1,28	0,46	0,37
1,87	0,62	0,66
23,73	2,93	3,01

Примечание: [АИБН] = 2,00·10⁻² моль/л, 75°С.

Немаловажный интерес вызывает совместное действие аскорбиновой кислоты с различными биологически активными объектами в процессах радикально-цепного окисления.

Исследование инициированного окисления кумола кислородом в присутствии витамина С и супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода, показало, что аскорбиновая кислота и супероксид-анион являются ингибиторами радикально-цепного окисления, одновременное введение аскорбиновой кислоты и анион-радикала кислорода в окисляемую систему вызывает синергетический эффект. Однако при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в двойной смеси ингибиторов рост периода индукции происходил не так интенсивно, как ожидалось. Наиболее ярко синергетический эффект действия этих двух ингибиторов выражен в области малых концентраций (1,00 – 5,00·10⁻³ М) аскорбиновой кислоты (рис. 3).

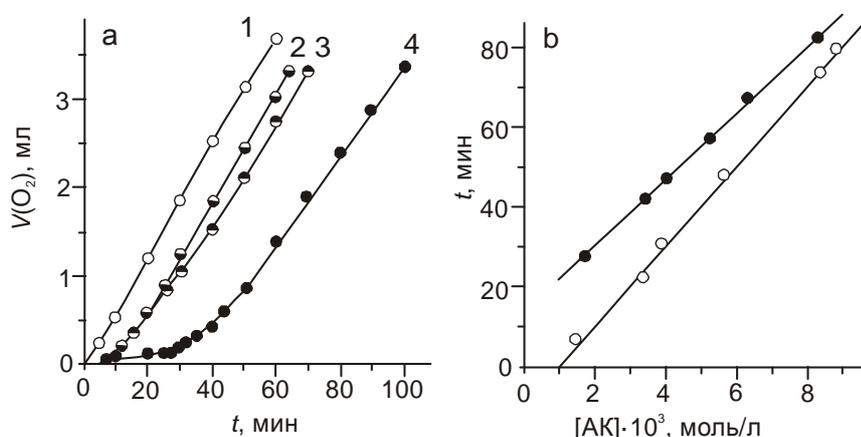


Рис. 3. Окисление кумола в присутствии супероксид-аниона (СА) и аскорбиновой кислоты (АК):

а – кинетические кривые окисления: 1 – без ингибиторов, 2 – в присутствии СА, 3 – в присутствии АК, 4 – в присутствии СА и АК;

б – зависимость величины периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты: 5 – в присутствии СА, 6 – без СА;

[АИБН] = 2,00·10⁻² моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°С.

Нами изучено инициированное жидкофазное окисление кумола кислородом в присутствии аскорбиновой и гуминовой кислот. Показано, что аскорбиновая и гуминовая кислоты ведут себя как ингибиторы радикально-цепного окисления. Однако характер индивидуального их действия различен — для АК он описывается периодом индукции, который зависит от концентрации АК, ГК

равномерно замедляет процесс окисления и ее тормозящее действие также возрастает с увеличением концентрации. Эти индивидуальные особенности определяют и характер совместного их действия в процессах окисления. Однако это зависит не только от концентрации кислот, но и от проявленной способности гуминовой кислоты ускорять окисление витамина С (табл. 2).

Таблица 2 Кинетические параметры окисления системы кумол – ДМСО – АИБН в зависимости от концентрации аскорбиновой и гуминовой кислот

[АК], моль/л	t, мин	$W_t \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$W \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0		2,77
	0*		1,72*
0,004	36	0,29	2,00
	36*	0,32*	1,72*
0,009	53	0,45	1,79
	53*	0,48*	1,72*
0,110	0		1,80
	0*		5,39*
0,240	0		2,93
	0*		7,37*

Примечание:
 * — в присутствии ГК;
 t — величина периода индукции;
 W_t — скорость поглощения кислорода системой в периоде индукции;
 W — скорость поглощения кислорода системой после выхода из периода индукции;
 [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°C.

В области низких концентраций (порядка 10^{-3} моль/л) аскорбиновая кислота обуславливает наличие периода индукции, гуминовая кислота определяет понижение скорости протекания процесса после выхода из него. С другой стороны, присутствие гуминовой кислоты увеличивает скорость поглощения кислорода в периоде индукции, но не влияет на его величину.

Способность аскорбиновой кислоты к антиоксидантной и прооксидантной активности, а также совместное действие витамина С с анион-радикалом кислорода и гуминовыми кислотами, может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемыми окислительно-восстановительными свойствами.

Поскольку макромолекулы гуминовых кислот являются наноразмерными природными образованиями (приблизительный размер молекулы ГК — 18 нм), разработка антиоксидантов и прооксидантов на их основе перспективно с точки зрения наномедицины.

Литература

1. Ming-Ching Yu C., Brand J.J. // Biochim. et biophys. acta. — 1980. — Vol. 591, N 2. P. 483–487.
2. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. // Химия растительного сырья. — 2006. — N 3. — С. 49–52.
3. Bradshaw M.P., Cheyner V., Scollary G.R., Prenzler P.D. // J. Agric. Food Chem. — 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
4. Чупахина Г.Н. Система аскорбиновой кислоты растений / Чупахина Г.Н. — Калининград: Калинингр. ун-т, 1997. — 120 с.

5. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖПХ. — 2009. — Т. 82, вып. 1. — С. 99–102.
6. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Наук. праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — №12(144). — С. 98–101.
7. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. — 1970. — Т. 36. — С. 1040.
8. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
9. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science. — 2003. — 608 p.
10. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
11. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. // Коллоид. журн. — 2001. — Т. 63, № 5. — С. 706.
12. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. // Химия тверд. топлива. — 1972. — № 2. — С. 10.
13. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70, вып. 2. — С. 286.

© Ефимова И.В., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010

УДК 544.421:547.39 + 547.315

В.И. Рыбаченко (ИнФОУ), **Г. Шредер** (Chemical Department of Adam Mickiewicz University Poland), **О.И. Невечеря**, **К.Ю. Чотий**, **Р.Г. Семенова** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

РЕАКЦИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С КОМПЛЕКСАМИ ТРИПОДАНДОВ С БРОМИДОМ НАТРИЯ

Изучено взаимодействие перекиси бензоила с комплексами трис(оксиалкил)фосфитов(III), фосфатов(V) и боратов (триподандов - Pod) с бромидом натрия. Установлено, что супрамолекулярные комплексы ($[PodNa]+Br^-$) являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила (ПБ) в растворах ацетонитрила. Определены кинетические и термодинамические характеристики этого процесса.

Ключевые слова: триподанды, перекись бензоила, кинетика.

Органические пероксиды служат источником свободных радикалов, а также являются промежуточными или конечными продуктами многих химических и биохимических окислительных процессов [1]. Изучение реакций пероксидных соединений необходимо для успешного решения теоретических и практических проблем химии, биологии и медицины. Однако применение их связано с высокими температурами, при которых происходит термический распад. Поэтому поиск реагентов, которые позволили бы регулировать скорость распада и снизить температуру процесса, является актуальным. Использование различных активаторов распада пероксида бензоила позволяет регулировать выход радикальных частиц и оптимизировать процесс радикального инициирования: снизить температуру проведения реакции,