

2. Дуленко В.І., Комісаров І.В., Ніколюкін Ю.А., Кібальний О.В., Тітєвський О.В., Лещинська О.Я., Пат. України 24393А, МПК⁶ А61 К 31, Б.И., № 5 (1998).

3. Комісаров І.В., Абрамець І.І., Дуленко В.І., Кібальний О.В., Т.А. Грошовий, Пат. України 44740, МКИ⁶ А61 К 31/44, Б.И., № 3 (2002).

© Афонин А.А., Кибальний А.В., Семенов Н.С., Дуленко В.И., 2011

Надійшла до редколегії 10.01.2011 г.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

**О. В. Смирнова, И. В. Ефимова, С. Л. Хилько, И. А. Опейда,
В. И. Рыбаченко** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

АНТИОКСИДАНТНАЯ И ПРООКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Газоволюмометрическим методом исследовано совместное действие гуминовой и аскорбиновой кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных углеводородов. Показано, что смеси гуминовой и аскорбиновой кислот могут вести себя как прооксиданты и как ингибиторы радикально-цепного окисления. Это может быть перспективным в плане разработки новых антиоксидантов и прооксидантов для биомедицинских целей и для технических приложений.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, антиоксиданты, прооксиданты, гуминовая кислота, аскорбиновая кислота.

Поиск новых сырьевых ресурсов для получения веществ с антиоксидантной активностью является актуальной задачей. Большое внимание для биомедицинских целей уделяется природным источникам биологически-активных веществ и разработке на их основе новых лекарственных препаратов с антиоксидантными или прооксидантными свойствами [1]. Кроме того, это актуально и для технических целей в плане разработки антиоксидантов для жидких топлив, технических масел и смазок, а также для пищевых продуктов.

Для гуминовых кислот из различных природных источников замечена способность к антиоксидантному действию [2]. Однако детальные исследования антиоксидантных свойств гуминовых кислот, а также их совместное действие с другими компонентами в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

В качестве модельных систем были выбраны инициированные азодиизобутиронитрилом жидкофазное окисление кумола [3]. В качестве реакционной среды использовали диметилсульфоксид, в котором хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [4] и аскорбиновая кислота (АК) с удельным вращением $+20,9 \pm 0,4$. Гуминовые

кислоты (ГК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина), согласно [5]. Средняя молекулярная масса полученных образцов ГК ~ 20000 [6]. Концентрация кумола в исследуемой системе составляла 3.59 моль/л, АИБН – $2.00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ГК – 0 - 10.0 г/л.

Было исследовано поведение гуминовых кислот в качестве ингибитора радикально-цепного процесса окисления в органической среде. Изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола и этилбензола в присутствии гуминовой кислоты в широком диапазоне ее концентраций.

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 [4]. 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.

Результаты и их обсуждение

Добавление гуминовой кислоты к окисляемой смеси углеводород – АИБН – ДМСО приводит к понижению скорости поглощения кислорода системой, причем с увеличением концентрации ГК в смеси скорость окисления системы существенно уменьшается (табл. 1).

Таблица 1. Скорость поглощения кислорода ($W_{[O]}$) системами гуминовая кислота – углеводород – ДМСО – инициатор

[ГК], г/л	$W_{[O]} \cdot 10^6,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	
	кумол	этилбензол
0	2,76	1,17
1,0	1,72	0,81
2,0	0,93	0,76
5,0	0,31	0,37
7,0	0,24	0,27
10,0	0,08	0,21

Примечание: [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 75°C .

Ранее [7, 8] нами было показано, что в условиях инициированного жидкофазного окисления кумола кислородом аскорбиновая кислота в области низких концентраций (порядка 10^{-3} моль/л) ведет себя как типичный ингибитор. При инициированном окислении кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в количествах больших 0,1 моль/л в продуктах окисления гидропероксид кумола отсутствует, а поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты.

На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления кумола в присутствии аскорбиновой и гуминовой кислот. Как видно на рис. 1 (кривые 3, 4), в области малых концентраций АК наблюдается период индукции, величина которого не отличается от того, когда в качестве ингибитора использовали одну аскорбиновую кислоту. Скорость поглощения кислорода системой ГК и АК после выхода из периода индукции соответствует той, когда в качестве

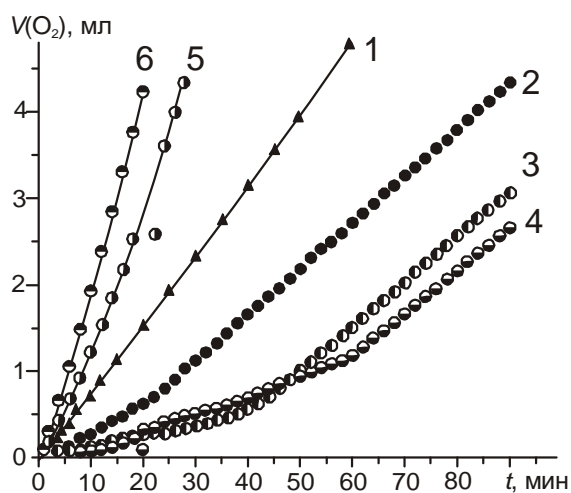


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол – ДМСО – АИБН в присутствии аскорбиновой (АК) и галлиновой (ГК) кислот:

- 1 – без ГК и АК,
 2 – без АК,
 3 – [АК] = 0,004 моль/л,
 4 – [АК] = 0,008 моль/л,
 5 – [АК] = 0,110 моль/л,
 6 – [АК] = 0,240 моль/л;
 [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [ГК] = 1,0 г/л, 75°C

Определение кинетических параметров процесса окисления системы АК – хлорбензол – ДМСО – АИБН показало, что скорость окисления аскорбиновой кислоты в данных условиях сопоставима со скоростью окисления системы с кумолом. Таким образом, окисляемым субстратом становится сама АК. Добавление ГК к исследуемой смеси показало, что скорость поглощения кислорода системой с ГК и АК увеличивается в разы по сравнению с системами, которые содержат только АК. В данном случае поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. То есть, галлиновая кислота ускоряет процесс окисления витамина С. Этот факт объясняет зависимость скорости поглощения кислорода системой ГК – кумол – ДМСО – АИБН от присутствия больших количеств АК.

Таблица 2. Скорость поглощения кислорода ($W_{[O]}$) системами галлиновая кислота – аскорбиновая кислота – углеводород – ДМСО – инициатор

Система	$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
кумол	2,76
хлорбензол	0
ГК – кумол	1,72
ГК – хлорбензол	0
АК – кумол; [АК] = 0,11 моль/л	1,80
АК – хлорбензол; [АК] = 0,11 моль/л	1,58
ГК – АК – кумол; [АК] = 0,11 моль/л	5,39
ГК – АК – хлорбензол; [АК] = 0,11 моль/л	4,45
АК – кумол; [АК] = 0,24 моль/л	2,93
АК – хлорбензол; [АК] = 0,24 моль/л	3,21
ГК – АК – кумол; [АК] = 0,24 моль/л	7,37
ГК – АК – хлорбензол; [АК] = 0,24 моль/л	8,43

Примечание: [АИБН] = $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [ГК] = 1,0 г/л, 75°C.

Приведенные результаты указывают на то, что в данных условиях гуминовая кислота проявляет антиоксидантную природу в процессах радикального окисления углеводов и прооксидантные свойства в процессах окисления витамина С. Таким образом, полученные данные являются экспериментальным доказательством того, что ГК способны к реакциям переноса электронов при участии имеющихся в структуре их макромолекул большого количества хиноидных фрагментов и фенольных гидроксиллов, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) или феноксильные радикалы [9–11].

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

Литература

1. Валуев Л.И. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически-активных соединений / Л.И. Валуев, Т.А. Валуева, Н.А. Платэ // Успехи биол. наук. — 2003. — Т. 43. — С. 307.
2. Федько И.В. К вопросу об использовании биологически-активных гуминовых веществ в медицине / И.В. Федько, М.В. Гостищева, Р.Р. Исмадова // Химия растительного сырья. — 2005. — № 1. — С. 49.
3. 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.
4. Wilfred L.F., Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science, 2003. — 608 p.
5. Хилько С.Л. Влияние сильных электролитов на водных растворы Na-солей нативных и сульфированных гуминовых кислот / С.Л. Хилько, Е.В. Титов, А.А. Федосеева // Коллоид. журн. — 2001. — Т. 63. № 5. — С. 706.
6. Ребачук М.Н. О молекулярных весах гуминовых кислот / М.Н. Ребачук, Л.С. Степаненко, О.Б. Максимов // Химия тверд. топлива. — 1972. — № 2. — С. 10.
7. Смирнова О.В. Действие аскорбиновой кислоты в гетерофазных и гомофазных процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Журнал приклад. химии. — 2009. — Т. 82, вып. 1. — С. 99–102.
8. Смирнова О.В. Изучение действия супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода и аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Наук. пр. ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — №12(144). — С. 98–101.
9. Scott D.T. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms / Scott D.T., McKnight D.M., Blunt-Harris E.L. at all. // Environ. Sci. Technolog. — 1998. — V. 32. — P. 2984.
10. Steelink C. Stable free radicals in soil humic acids / Steelink C., Tollin G. // Biochim. Biophys. Acta. — 1962. — V. 59. — P. 25.
11. Nurmi J.T. Electrochemical properties of natural organic matter / Nurmi J.T., Tratnyek P.G. // Environ. Sci. Technolog. — 2002. — V. 36. — P. 617.

© Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л., Опейда И.А., Рыбаченко В.И., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010 г.