

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

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

РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

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

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, кумол, ингибитор, окисление.

Наиболее значимым антиоксидантом природного происхождения является витамин С, который вследствие широкого спектра биологического действия и низкой токсичности нашел применение в пищевой промышленности [1 - 4] и медицинской практике (противоопухолевая, противоязвенная, противовирусная активность) [5 - 8]. Это обусловлено способностью аскорбиновой кислоты инактивировать разрушительное действие промежуточных продуктов окислительных процессов (перекисных соединений и радикалов), при этом она сама легко окисляется [9 - 11]. Учет реакции окисления ингибитора имеет важное значение при анализе кинетической схемы процесса и при выборе антиоксиданта оптимального действия.

Ранее [12, 13] нами показано, что витамин С проявляет антиоксидантные свойства как в водной, так и в органической фазе. В настоящей работе продолжено исследование влияния витамина С в области более высоких его концентраций на процесс радикально-цепного окисления.

В качестве модельной системы было выбрано инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола, для которого механизм и все элементарные стадии хорошо изучены [14].

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 газоволюмометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [15]. 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 на 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, кумол, хлорбензол, диметилсульфоксид, ацетонитрил, очищенные согласно методике [16], аскорбиновая кислота (ФС 42-2668-89), удельное вращение $+20,9 \pm 0,4$. Концентрация кумола в исследуемых системах составляла 3,59 моль/л, азодиизобутиронитрила — $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На кинетических кривых поглощения кислорода системами (рис. 1), содержащими кумол и аскорбиновую кислоту, наблюдается излом, положение которого позволяет определить период индукции. Величина этого периода

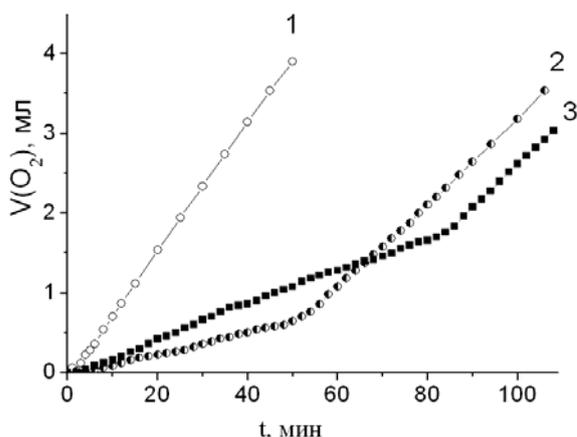


Рис. 1. Кинетические кривые инициированного окисления кумола в среде диметилсульфоксида в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации в диапазоне $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 1 – без аскорбиновой кислоты, 2 – $[AK] = 0,97 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 – $[AK] = 2,33 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C

Как видно на рис. 2, излом на кинетических кривых, по положению которого рассчитывали период индукции при малых концентрациях аскорбиновой кислоты, отсутствует, а с увеличением ее концентрации возрастает скорость поглощения кислорода в начальный период времени. Зависимость объема поглощенного системой кислорода от времени носит линейный характер на протяжении всего периода измерения кинетики окисления.

В таблице 1 представлены значения величины скорости поглощения кислорода системами, содержащими аскорбиновую кислоту в широком концентрационном диапазоне. Добавление в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л замедляет, но не приводит к остановке процесса окисления кумола в среде диметилсульфоксида, следовательно, в данном количестве витамин С действует как слабый ингибитор радикально-цепного окисления. Важно отметить, что с ростом концентрации витамина С увеличивается величина скорости поглощения кислорода. При концентрации аскорбиновой кислоты в исследуемой системе выше $2,4 \cdot 10^{-1}$ моль/л скорость окисления смеси больше скорости окисления кумола в отсутствие ингибитора, т.е. вклад окисления самой аскорбиновой кислоты является

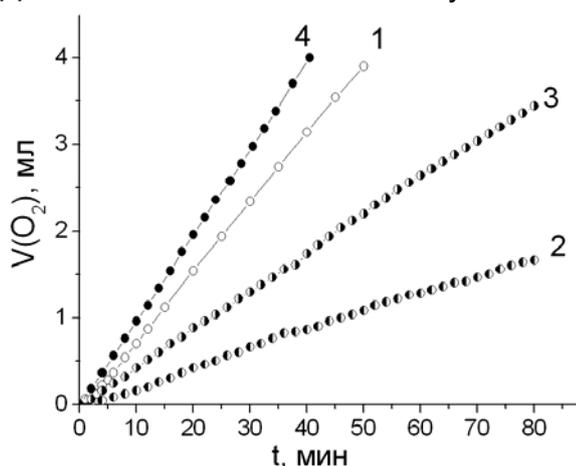


Рис. 2. Кинетические кривые инициированного окисления кумола в среде диметилсульфоксида в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации в диапазоне $3 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л. 1 – без аскорбиновой кислоты, 2 – $[AK] = 3,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 – $[AK] = 8,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4 – $[AK] = 2,89 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C

увеличивается с ростом концентрации аскорбиновой кислоты, при этом скорость поглощения кислорода в начальный период времени на стадии ингибирования остается малой. При дальнейшем увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в окисляемой системе до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л заметно увеличивается скорость окисления на стадии ингибирования, и прирост величины периода индукции не столь существенен по сравнению с областью более низких концентраций витамина С. При добавлении в окисляемую смесь аскорбиновой кислоты в количестве выше $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л вид кинетической кривой окисления изменился.

весьма заметным, в то время как при низких концентрациях витамина С его можно не учитывать.

Таблица 1 Значения величины скорости поглощения кислорода системой аскорбиновая кислота – кумол – ДМСО – инициатор

	$[AK] \cdot 10^{-1}$, моль/л	$W_{[O_2]} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
Гомофазные условия	0	2,77
	0,05	0,39
	0,14	0,51
	0,41	1,00
	0,88	1,46
	1,23	1,80
	2,40	2,93
	2,89	3,22
Гетерофазные условия	4,14	3,40
	9,01	2,97
	13,01	1,72
	13,27	1,10
	14,12	0,29

Примечание. $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[кумол] = 3,59$ моль/л, 75°C .

Введение в окисляемую смесь аскорбиновой кислоты в количестве более $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к образованию гетерофазной (двухфазной) системы, в которой при увеличении концентрации витамина С скорость поглощения кислорода уменьшается практически до нуля.

Таким образом, исследование инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисления кумола в присутствии витамина С, концентрация которого менялась в широком диапазоне показало, что 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. 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. Тот факт, что скорость окисления смесей содержащих более 0,24 моль/л аскорбиновой кислоты, больше нежели скорость окисления индивидуального кумола в этих же условиях, свидетельствует о том, что в данном случае с заметной скоростью окисляется сама аскорбиновая кислота, т.е., что она принимает участие не только в стадиях обрыва цепей как классический ингибитор, но и вероятно в стадиях роста цепей.

Литература

1. Ратушный А.С., Хлебников В.И., Баранов Б.А. Технология продукции общественного питания. — М.: Мир, 2003. — Т. 1. — 351 с.
2. Богатова О.В., Догарева Н.Г. Химия и физика молока. — Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. — 137 с.
3. Nascimento M.M., Suliman M.E., Murayama Y. // J. Ren. Nutr., 2006. — Vol. 16(2). — P.119–124.
4. Мельникова Н.Б., Иоффе И.Д. // Химия растительного сырья, 2002. — № 2. — С. 93–103.
5. Weiger W.A., Smith M., Boon H. // Ann. Inter. Med., 2002. — Vol. 137. — P. 889–903.

6. Reynolds E. // Lancet Neurol., 2006. — Vol. 5(11). — P. 949–960.
7. Gupta N., Saleem A., Kotz B., Osman S. // Clin Cancer Res., 2006. — Vol. 1512(10). — P.3115–3123.
8. Vickers A.J., Kuo J., Cassieth B.R. // J. Clin. Oncol., 2006. — Vol. 24. — P. 136–140.
9. Tang Y., Zhou L., Gunnet J.W. // Biochem Biophys Res Commun., 2006. — Vol. 345(1). — P.29–37.
10. Devis M.B., Austin J., Partridge D.A. Vitamins C. Its Chemisrty and Biochemisrty. Royal Society of Chemisrty, Cambridge, 1998. — 168 p.
11. Fenaux P., Wang Z.Z., Degos L. // Curr. Top Microbiol Immunol., 2007. — Vol. 313. — P. 101–128.
12. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖПХ, 2009. — Т. 82. — Вып. 1. — С. 99–102.
13. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Наук. пр. ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2009. — №12(144). — С.98–101.
14. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн., 1970. — Т. 36. — С. 1040.
15. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
16. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals 5E. Elsevier Science, 2003. — 608 p. — ISBN-10: 0-7506-7571-3.

© Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2010

Поступила в редакцию 5.01.2010 г.

УДК 552.57:543.24

Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Методом обратного потенциометрического титрования исследовано влияние концентрации растворов солей гуминовых кислот на содержание карбоксильных и гидроксильных групп в структуре их молекул. Установлено, что количество активных функциональных групп зависит от концентрации гумата натрия в растворе: с увеличением концентрации число доступных функциональных групп уменьшается. Показано, что баритовый и ацетатный методы определения содержания кислых групп в молекулах гуминовых кислот дают заниженные результаты по сравнению с методом обратного потенциометрического титрования.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, содержание карбоксильных и гидроксильных групп, потенциометрическое титрование.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой сложную смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений алициклической, гидроароматической, ароматической и гетероциклической природы. Несмотря на то, что ГК — это смесь органических веществ нерегулярной структуры, их макромолекулам присущ ряд внутренних закономерностей. Гуминовые кислоты относят к классу полиоксиполикарбоновых кислот, которые являются природными полиэлектролитами. В общем виде брутто-формула ГК: $C_xH_yN_zO_pS_qM_r + (Al_2O_3)_l (SiO_2)_m (H_2O)_n$, где М — ионы металлов [1]. В состав макромолекул ГК могут входить различные гидрофильные функциональные группы, прежде всего, карбоксильные, гидроксильные, хинонные, аминогруппы.