

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИЗАРИНА В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

С.Л. Хилько, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова, А.И. Помещенко

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

Газоволюмометрическим методом исследовано совместное действие аскорбиновой кислоты и ализарина в процессах радикально-цепного окисления модельных углеводов. Показано, что смеси аскорбиновой кислоты и ализарина в зависимости от их концентрации в системе могут вести себя как антиоксиданты и как прооксиданты радикально-цепных процессов. Это может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемыми окислительно-восстановительными свойствами и разработки антиоксидантов и прооксидантов на их основе для медицинских целей.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, ализарин, полифенолы, антиоксиданты, прооксиданты, радикально-цепное окисление, газоволюмометрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время быстро растет количество природных веществ, для которых выявлена антиоксидантная активность. Разработка способов целенаправленного регулирования антиоксидантной активности известных антиоксидантов является актуальной задачей для фармацевтической и пищевой промышленности, а также для технических направлений [1-5]. Сочетание биологической активности природных веществ с наличием выраженных антиоксидантных свойств представляет особый интерес для медицины в плане разработки новых доступных и физиологически совместимых лекарственных препаратов [2; 6]. Включение антиоксидантов в состав технических и пищевых продуктов, медицинских препаратов позволяет увеличить срок их хранения, а в случае промышленных изделий также улучшить их эксплуатационные свойства.

В работах [7; 8] было показано, что аскорбиновая кислота (АК) в радикально-цепных реакциях, как в водной, так и в органической фазе проявляет антиоксидантные свойства, и что, независимо от природы растворителя, продолжительность действия определяется её концентрацией в системе. Установлен диапазон концентраций

аскорбиновой кислоты в реакционной смеси, где ее эффективность в качестве ингибитора радикально-цепного окисления в органической среде является наибольшей.

В работе [9] показано, что смеси аскорбиновой кислоты и природных полифенолов на основе гуминовых кислот в зависимости от концентрации компонентов в системе могут вести себя в радикально-цепных процессах как антиоксиданты и как прооксиданты.

В настоящей работе проведено исследование антиоксидантной активности смесей аскорбиновой кислоты и взятого в качестве полифенола (отличного по структуре от природного полиэлектролита на основе гуминовой кислоты) ализарина в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводородов (кумол, хлорбензол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельной системы было выбрано инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола (КУ), для которого механизм действия и все элементарные стадии хорошо изучены [10;11]. Также изучали инициированное АИБН жидкофазное окисление аскорбиновой кислоты в хлорбензоле (ХБ). Особенности такого окисления описаны в [7; 8].

В качестве реакционной среды использовали диметилсульфоксид (ДМСО), в котором хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы, и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

В работе использовали аскорбиновую кислоту (ФС 42-2668-89) с удельным вращением $+ 20,9 \pm 0,4$, кумол, АИБН, хлорбензол и ДМСО, очищенные по методикам, приведенным в [12], и ализарин (1,2-дигидрокси-9,10-антрахинон) марки «хч», который был дополнительно очищен возгонкой. За кинетикой процесса окисления следили газовольюмометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм рт. ст. , $V(\text{O}_2)$, на установке, описанной в [13]. Концентрации реагентов в исследуемой системе в начальный момент времени составляли: $[\text{КУ}] = 3,59\text{ моль/л}$, $[\text{АИБН}] = 0,02\text{ моль/л}$, $[\text{АК}] = 0,004\text{--}0,240\text{ моль/л}$, $[\text{ализарин}] = 0,004\text{--}0,240\text{ моль/л}$. Процесс проводили в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания.

Скорость поглощения кислорода окисляемой смесью (W_{O_2}) рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{O}_2} = 6,83 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{tg}\alpha}{V},$$

где V – объем реакционной смеси, мл; $tg \alpha$ – тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой $V(O_2) = f(t)$.

Общую скорость реакции поглощения кислорода исследуемой системой W (моль/(л·с)) вычисляли по формуле:

$$W = W_{O_2} - 0,667 \cdot W_i,$$

где W_i – скорость распада инициатора.

$$W_i = k_i \cdot [I],$$

где k_i – константа распада инициатора при данной температуре;
 $[I]$ – концентрация инициатора, моль/л.

Антиоксидантную активность (АОА) окисляемых систем характеризовали отношением:

$$АОА = W_0/W,$$

где W – скорость поглощения кислорода системой в присутствии антиоксидантов;

W_0 – скорость поглощения кислорода системой без антиоксидантов.

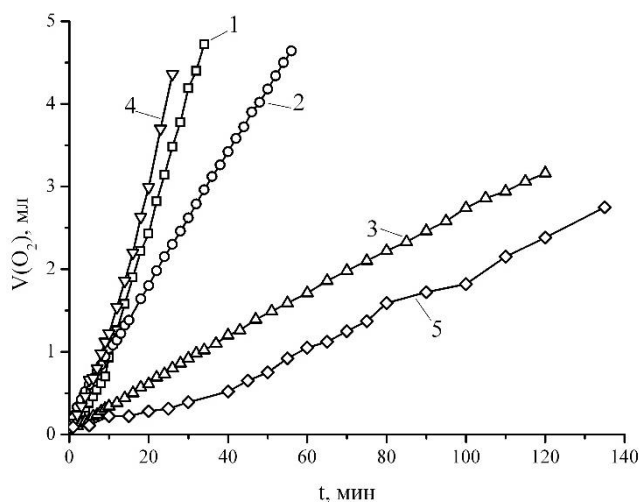
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление ализарина к окисляемой смеси КУ – ДМСО – АИБН приводит к понижению скорости поглощения кислорода системой на протяжении всего времени эксперимента (рис. 1, кривая 3).

Как следует из данных, приведенных на рисунке 1 (кривые 4 и 5), и таблицы 1 эффект увеличения антиоксидантной активности смесей ализарина с аскорбиновой кислотой при $[АК] = 0,008$ моль/л и появление прооксидантного эффекта при $[АК] = 0,24$ моль/л проявляются так же, как и в случае с гуминовой кислотой [9]. Это может свидетельствовать об общей закономерности действия аскорбиновой кислоты в смесях с полифенолами разной природы при варьировании концентрации АК.

Характеристики окисления кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в аналогичных условиях при варьировании ее концентрации приведены на рисунке 2 и в таблице 2. В работах [7; 8] показано, что в системах, в которых аскорбиновая кислота присутствует в количествах больших 0,1 моль/л, поглощение кислорода обусловлено окислением самой АК. Уменьшение антиоксидантной активности аскорбиновой кислоты при большой концентрации ($[АК] = 0,24$ моль/л) связано с

потерей большей части ее антиоксидантной активности. Однако проявления прооксидантного эффекта в этом случае не наблюдается.



Р и с . 1. Кинетические кривые окисления реакционных смесей при варьировании концентрации аскорбиновой кислоты.

Концентрация ализарина 0,01 моль/л.

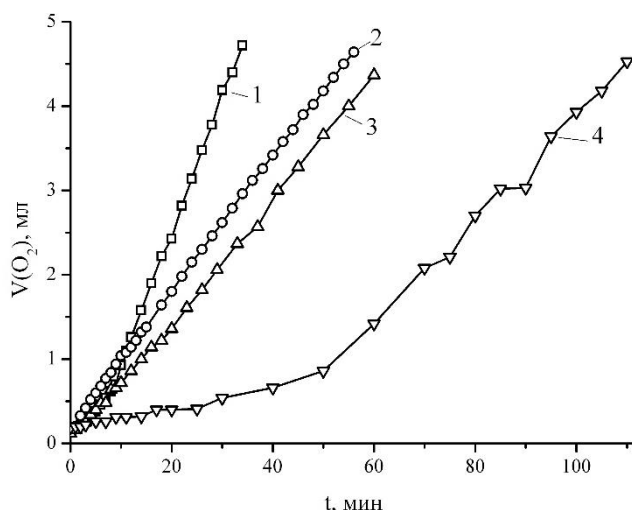
КУ – АИБН (1), КУ – ДМСО – АИБН (2), КУ – Ализарин – ДМСО – АИБН (3), КУ – ДМСО – Ализарин – АК (0,24 М) – АИБН (4), КУ – ДМСО – Ализарин – АК (0,008 М) – АИБН (5)

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры окисления смеси (КУ – ДМСО – АИБН) в присутствии ализарина и аскорбиновой кислоты

[Ализарин], моль/л	[АК], моль/л	$W \cdot 10^3$, моль/(л·с)	АОА
0	0	2,738	–
0,01	0	0,808	3,384
0,01	0,008	0,713	3,837
0,01	0,24	5,517	0,496

Для определения характера влияния ализарина на процесс окисления аскорбиновой кислоты была исследована система, в которой кумол был заменен инертным к окислению хлорбензолом, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя.

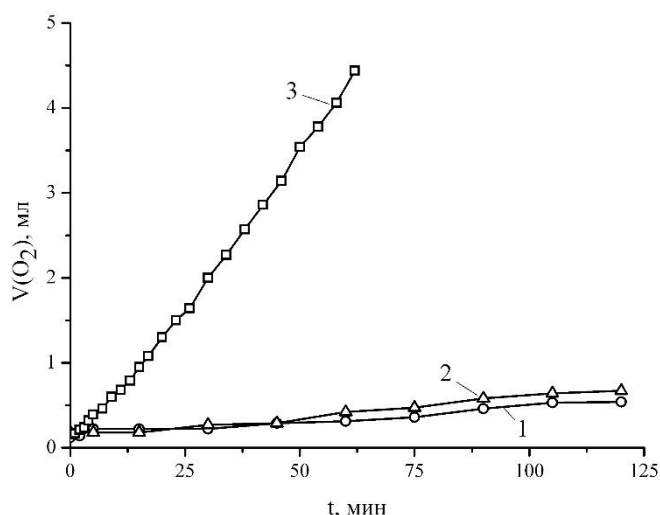


Р и с . 2. Кинетические кривые окисления реакционных смесей с аскорбиновой кислотой без ализарина: КУ – АИБН (1), КУ – ДМСО – АИБН (2), КУ – ДМСО – АК (0,24 М) – АИБН (3), КУ – АК (0,008 М) – АИБН (4).

Т а б л и ц а 2
Кинетические параметры окисления смеси КУ – ДМСО – АИБН в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании ее концентрации

[АК], моль/л	$W \cdot 10^3$, моль/(л·с)	АОА
0	2,738	–
0,24	2,930	1,120
0,008	1,140	2,300

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3, небольшие концентрации аскорбиновой кислоты (0,008 моль/л) в системе не вызывают увеличения объема поглощенного кислорода, тогда как при $[АК] = 0,24$ моль/л количество поглощенного кислорода значительно возрастает. Определение кинетических параметров процесса окисления смеси АК – ХБ – ДМСО – АИБН показало (табл. 3), что скорость окисления аскорбиновой кислоты при $[АК] = 0,24$ моль/л в данных условиях сопоставима со скоростью ее окисления в смеси с кумолом (табл. 2), а это значит, что окисляемым субстратом становится сама АК. Окисление самой аскорбиновой кислоты указывает на утрату ею антиоксидантных свойств.



Р и с . 3. Кинетические кривые окисления реакционных смесей ХБ – АИБН (1), ХБ – ДМСО – АК (0,008 М) – АИБН (2), ХБ – ДМСО – АК (0,24 М) – АИБН (3)

Т а б л и ц а 3.
Кинетические параметры окисления смеси хлорбензол – ДМСО – АИБН в присутствии аскорбиновой кислоты

[АК], моль/л	$W \cdot 10^3$, моль/(л·с)
0	0,100
0,008	0,150
0,24	3,482

Таким образом, из полученных результатов следует, что смеси ализарина с большими концентрациями аскорбиновой кислоты проявляют противоположные антиоксидантным свойства, становясь окислительными системами.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что смеси аскорбиновой кислоты с ализарином являются ингибиторами радикально-цепного окисления только при небольших концентрациях аскорбиновой кислоты (C_{AK} до 0,008 моль/л).
2. Сама аскорбиновая кислота в радикально-цепных процессах утрачивает антиоксидантные свойства при больших концентрациях ($C_{AK} = 0,24$ моль/л).
3. Совместное действие ализарина с большими концентрациями аскорбиновой кислоты ($C_{AK} = 0,24$ моль/л) нельзя назвать ни

синергетическим, ни антагонистическим. В таких системах проявляется прооксидантный эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Платэ Н.А. // Успехи биол. наук. 2003. Т. 43. С. 307-328.
2. Breese K. D., Lemethe J.-F., De C. Armitte // Polymer Degradation and Stability. 2000. V. 70. P. 89-96.
3. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: ИФХЧ РАН, 1997. 268 с.
4. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. // Free Rad. Biol. Med. 1996. V. 20. P. 933-956.
5. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.
6. Pena-Mendes E.M., Havel J., Patoska J. // J. Appl. Biomed. 2005, № 3. P. 13.
7. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 99-102.
8. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. 2009. №12(144). С.98-101.
9. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 2. С. 253-256.
10. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 270 с.
11. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. С. 1040-1045.
12. Armarego W.L.F., Christina L.L.Chai. Purification of Laboratory Chemicals. Elsevier Science, 2003. 608 p.
13. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 279 с.

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF ASCORBIC ACID AND ALIZARIN IN THE PROCESSES OF RADICAL-CHAIN OXIDATION

S.L. Khil'ko, R.G. Semenova, R.A. Makarova, A. I. Pomeshchenko

The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

The combined action of ascorbic acid and alizarin in the processes of radical chain oxidation of model hydrocarbons was investigated by gas-volumetric method. It is shown that mixtures of ascorbic acid and alizarin, depending on their concentration in the system, can behave as antioxidants and as pro-oxidants of radical-chain processes. This can be promising for the development of complex targeted drugs with regulated oxidation-reduction properties and the development of antioxidants and pro-oxidants based on them for medical purposes.

Keywords: *ascorbic acid, alizarin, polyphenols, antioxidants, pro-oxidants, radical-chain oxidation, gas-volumetry.*

Об авторах:

ХИЛЬКО СВЕТЛАНА ЛЕОНИДОВНА – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк), e-mail: sv-hilko@yandex.ru

СЕМЕНОВА РИММА ГРИГОРЬЕВНА – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

МАКАРОВА РАИСА АЛЕКСАНДРОВНА – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

ПОМЕЩЕНКО АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ – младший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

Поступила в редакцию 30 мая 2018 г.