

РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ЯК МОДЕЛЬНА СИСТЕМА ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ДІЇ АКТИВНОГО КИСНЮ

Єфімова І.В., Смирнова О.В.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ,
anjuta.efimova@gmail.com

Антиоксидантні властивості індивідуальних фенольних сполук у реальних біологічних системах проявляються, як правило, в їх сумісній дії з інгібіторами нефенольного походження, особливо з АК, а також за присутності різних активних форм кисню, зокрема О-центрованих радикалів і супероксид-аніону [1]. Супероксид-аніон є продуктом одноелектронного відновлення молекулярного кисню і присутній практично у всіх компонентах живої клітини. Залежно від умов, виявляючи себе, яко окисник або відновник, або нуклеофіл. Багато реакцій за його участю приводять до утворення вільних радикалів [2].

Антиоксиданти, такі як вітамін С, мелатонін, кверцетин, глутатіон, астаксантин, поліфеноли, жиророзчинні вітаміни добре зарекомендували себе в експериментальних та клінічних дослідженнях грипу, пневмонії та інших респіраторних захворювань. Очікується, що використання ліків з антиоксидантною активністю може бути виправданим і, швидше за все, підвищить ефективність боротьби з новим коронавірусом [1,3]. Запобігання ушкоджень в клітинах, викликаних дією активних форм кисню -АФК, і є функцією антиоксидантів, серед яких важливе місце займають сполуки з фенольними фрагментами в їх структурі [1-3]. Тому питання поведінки активних форм кисню і механізмів їх деактивування в присутності фенольних інгібіторів радикальних процесів залишаються в центрі уваги.

Мета даної роботи була спрямована на дослідження ролі $O_2^{\cdot-}$ як медіатора процесів радикально-ланцюгового окиснення зокрема, що є найважливішим для вирішення проблеми біоокиснення взагалі.

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки іонула, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун.

Моделльною системою нами було обрано ініційоване рідиннофазне окиснення кумолу, для якого механізм і всі елементарні стадії добре вивчені, і показано, що у випадку, коли тиск кисню складає 1 атм основними частинками, які ведуть процес окиснення, є пероксильні радикали ROO^{\cdot} . В якості ініціаторів окиснення використовували перекис бензоїлу (ПБ) та азодіізобутиронітрил (АІБН). Досліджено процес рідиннофазного радикально-ланцюгового окиснення кумолу в присутності супрамолекулярної системи $KO_2 \cdot 18Cr6$, отриманої при взаємодії супероксиду калію (KO_2) із краун-ефіром 18-краун-6 в апротонному середовищі (ДМСО) при 75 °С. Методом хемілюмінесценції встановлено наявність інгібуючого ефекту від дії супрамолекулярного комплексу $KO_2 \cdot 18Cr6$, взятого в діапазоні концентрацій $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Однією з найбільш поширених оцінок ефективності інгібітора є величина періоду індукції. Величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, прямо пропорційно залежить від концентрації введеної системи. Для всього діапазону концентрацій спостерігалася подібна картина - різке збільшення протягом декількох секунд інтенсивності хемілюмінесценції з наступним порівняно повільним її загасанням. При окисненні газоволюмометричним методом описаної вище системи в присутності гідрохінону інгібуючий ефект відсутній, тому що супероксид-аніон взаємодіє з гідрохіноном. Також інгібуючий ефект відсутній і при використанні як ініціатору перекису бензоїлу (рис.1).

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки іонула, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун. При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи KO_2 – краун та й іонулу

виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає менше аналогічної при використанні як інгібітора тільки ионола, але більше, ніж у присутності однієї тільки системи KO_2 – краун.

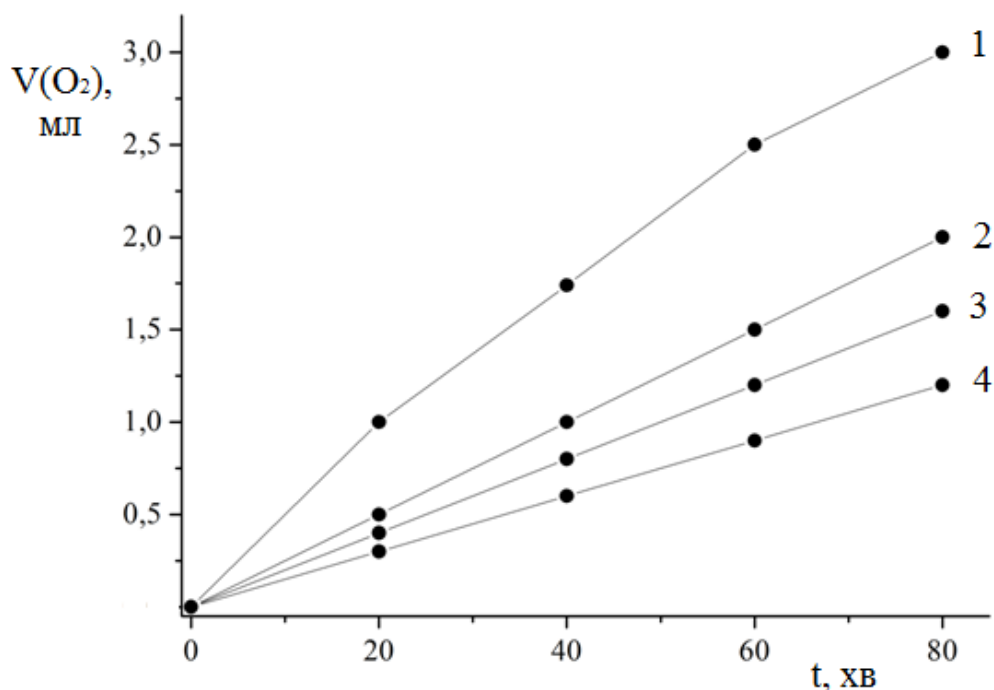


Рис.1 Залежності об'єму поглиненого кисню від часу при окисненні кумолу в присутності комплексу $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$ у ДМСО (1:1) ($[\text{KO}_2] = [18\text{Cr6}] = 0,05$ моль/л) при зміні концентрації ініціатора ПБ, 50°C : 1 - без комплексу; 2 - 0.1 моль/л; 3 - 0.05 моль/л; 4 - 0.03 моль/л.

При введенні в систему кумол – ініціатор одночасно досліджуваної інгібуючої системи $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$ та АК виявлено, що величина ефекту гальмування, обумовленого через період індукції, стає більш за аналогічну при використанні як інгібітора тільки АК, та більшою у порівнянні з системою $\text{KO}_2 \cdot 18\text{Cr6}$. Встановлені ефекти мають істотне значення при вивченні ролі активних форм кисню в біохімічних процесах.

1. Kuznetsova T. Y., Solovyova N. V., Solovyov V. V., Kostenko V. O. Antioxidant activity of melatonin and glutathione interacting with hydroxyl and superoxide anion radicals. // *The Ukrainian Biochemical Journal*. – 2017. – Vol. 89, № 6. – P. 22 – 30.

2. Peover M.E. White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents // *Analyt. Sciences*. - 2004. - Vol. 20. - P.1465-1466.

3. Kamei M., Nishimura H., Takahashi T., Takahashi N., Inokuchi K., Mato T., Takahashi K. Anti-influenza virus effects of cocoa. // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2016. – Vol. 96, № 4. – P. 1150–1158.