

Химия

УДК 531:1+547.554+661.185+665.312

ВЛИЯНИЕ ТИАМИНА НА СКОРОСТИ РАСПАДА H_2O_2 В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ И ИНИЦИИРОВАННОГО АВТООКИСЛЕНИЯ
КУМОЛА В ЭМУЛЬСИЯХ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. Г. МИНАСЯН*, Э. Р. САРУХАНЯН, М. З. АСАТУРЯН

Химический факультет ЕГУ, Армения

Установлено, что тиамин (ТА) замедляет распад H_2O_2 в щелочной среде, а в кислой среде ингибирует катализированный ионами $Fe(II)$ распад H_2O_2 , протекающий по радикально-цепному механизму. В наших предыдущих работах было показано, что в щелочной среде примерно 16% H_2O_2 распадается по радикально-цепному механизму. Таким образом, в щелочной среде ТА замедляет распад H_2O_2 , в основном действуя на радикальный путь реакции.

$TA \cdot HCl$ ингибирует также инициированное автоокисление кумола в водной эмульсии, которое протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей и промежуточным образованием свободных радикалов R^{\cdot} и ROO^{\cdot} . Кинетические закономерности объяснены с учетом предположения, что в стационарной области $TA \cdot HCl$ эффективно реагирует со свободными радикалами HO^{\cdot} , HO_2^{\cdot} , O_2^{\cdot} , а также со свободными радикалами типа R^{\cdot} и ROO^{\cdot} .

Ключевые слова: тиамин, гидропероксид, кинетика реакции, автоокисление кумола, радикально-цепной механизм.

Введение. Твердо установлено, что “старение” органических веществ (пищевых продуктов, лекарств, полимеров и т.д.) обусловлено протеканием в них химических реакций, в которых решающую роль играют свободные радикалы, образующиеся с активным участием кислорода воздуха. Эти радикалы образуются также в живых организмах, вызывая различные заболевания. Отсюда следует, что ингибирование вышеуказанных радикальных процессов, которые в основном развиваются по радикально-цепному механизму, часто с вырожденным разветвлением цепей, представляет большой интерес как с точки зрения решения практических задач, так и развития фундаментальной науки. Для их предотвращения используются ингибиторы, одновременно являющиеся антиоксидантами. Лучшими ингибиторами следует считать вещества природного происхождения, в которых особое место занимают витамины. Нами было изучено антиоксидантное действие витамина С и фолиевой кислоты (ФК) [1–4]. Настоящее сообщение посвящено изучению

* E-mail: parandzemminasyan@mail.ru

влияния тиамин (ТА, витамин В₁) [5] на скорости распада H₂O₂ в водных растворах (в щелочной и кислой средах) и инициированного автоокисления кумола в водной эмульсии. Химическое название тиамин (ТА): 4-метил-5-окси-этил-N-(2'-метил-4'-амино-5'-метилпирамидил)-тиазолил хлорид (гидрохлорид). В публикациях последних лет указывается но то, что ТА обладает антиоксидантными свойствами. Это обусловлено его способностью реагировать со свободными радикалами [6], тем самым защищать клетки от “окислительного стресса” [7]. В [8] показано, что в его присутствии акриламид не полимеризуется. Используется ТА и как антиоксидант для ряда лекарственных веществ [9]. Надо отметить, что опубликованные работы не являются кинетическими исследованиями. В настоящей работе изучается кинетика распада H₂O₂ и автоокисления кумола в присутствии ТА. Выбор этих объектов строго обоснован.

Нами установлено, что в щелочной среде H₂O₂ разлагается параллельно по двум механизмам: нерадикальному (преимущественно) и радикально-цепному [10]. Нашей целью является ответить на вопросы: влияет ли ТА на скорость распада H₂O₂ в щелочной среде, если да, то на какой механизм. Распад H₂O₂ в кислой среде катализируется катионами с переменной степенью окисления, в частности Fe(II). Эта реакция в основном протекает по радикально-цепному механизму (механизм Хабера–Вейса).

Автоокисление кумола протекает по вырожденно-разветвленному радикально-цепному механизму. Оно считается модельной системой, т.к. стационарная скорость автоокисления кумола описывается классическим уравнением $W=k[I]^{1/2}[RH]$, где I – инициатор процесса, а RH – кумол. В качестве I часто используется динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Механизм включает известные элементарные акты инициирования, роста и обрыва цепей, а также вырожденно разветвления в результате гомолиза промежуточно образующегося гидропероксида (ROOH) [11, 12].

Экспериментальная часть. В обоих случаях использовался газометрический метод для определения скорости реакции (W_p). При изучении кинетики распада H₂O₂ определялся объем выделяющегося O₂ (V_{O_2} , мл), а при изучении кинетики автоокисления кумола – объем поглощающегося O₂. В этом случае определялось изменение высоты жидкости в капилляре манометра (Δh , мм). Использовалась соль ТА·HCl (фирмы “Aldrich”) без дополнительной очистки. Подробности экспериментов описаны в наших ранее опубликованных работах.

I. Изучение влияния ТА на скорость распада H₂O₂.

1. В щелочной среде ТА·HCl превращается в ТА. Условия опытов: [H₂O₂]₀=[HOO⁻]₀=0,5 М в реакторе, T=303 К. [ТА]₀ варьировалась в интервале 0–2,5·10⁻⁴ М. Кинетические кривые показаны на рис. 1. Из рисунка следует, что в присутствии ТА:

1) не прекращается выделение O₂, H₂O₂ распадается, процесс не ингибируется;

2) реакция замедляется.

Полученные кинетические данные можно объяснить следующим образом. В щелочной среде реакция H₂O₂ + HOO⁻ протекает по следующему механизму [10]:

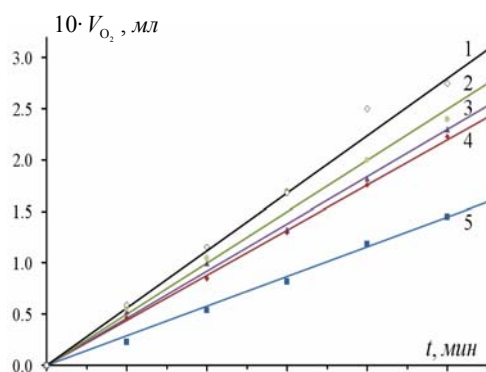
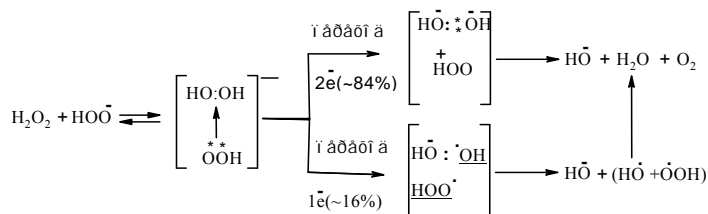


Рис. 1. Кинетические кривые, показывающие зависимость выделяющегося объема O_2 от времени: $10^4[\text{TA}]_0=0$ (1); $0,25\text{ M}$ (2); $0,75\text{ M}$ (3); $1,25\text{ M}$ (4); $2,5\text{ M}$ (5); $T=303\text{ K}$.

Хабера–Вейса, т.е. катализированный катионами Fe(II) распад H_2O_2 в кислой среде протекает по радикально-цепному механизму, причем цепи развиваются с участием промежуточно образовавшихся свободных радикалов $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}\ddot{\text{O}}\cdot$.

II. Изучение влияния $\text{TA}\cdot\text{HCl}$ на скорость автоокисления кумола.

Ввиду того, что $\text{TA}\cdot\text{HCl}$ не растворяется в кумоле, реакция проводилась в водной эмульсии, стабилизированной ДДС ($1,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ по водной фазе). Органическая фаза состояла из смеси кумол+ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (соотношение фаз $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{орг.фаза}}=1:1,25$). Во всех опытах

$[\text{кумол}]_0=3\text{ M}$ по хлорбензолу, $[\text{ДАК}]=5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $T=353\text{ K}$, $[\text{TA}\cdot\text{HCl}]_0$ варьировалась в интервале $0-3,0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ по воде. Рассматривалась только стационарная область процесса, где W_p практически постоянна.

Полученные кинетические данные приведены на рис. 2, из которого следует, что:

1) в присутствии $\text{TA}\cdot\text{HCl}$ реакция начинается после некоторого периода индукции, продолжительность которого зависит от $[\text{TA}\cdot\text{HCl}]_0$;

2) после индукционного периода стационарность процесса соблюдается, но он протекает с меньшей скоростью, с увеличением $[\text{TA}\cdot\text{HCl}]_0$ в большей

Согласно этому механизму ТА замедляет общую реакцию, в основном реагируя со свободными радикалами $\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}\ddot{\text{O}}\cdot$ ($\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$), что приводит к предотвращению выделения O_2 , протекающего по радикальному механизму.

2. В кислой среде. Общие условия опытов: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Fe}]_0=5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{TA}\cdot\text{HCl}]_0=1 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $\text{pH } 3,5$; $T=303\text{ K}$.

В этих условиях в течение 6 мин O_2 не выделяется, т.е. реакция полностью ингибируется (рис. 2).

Этот вывод обоснован механизмом

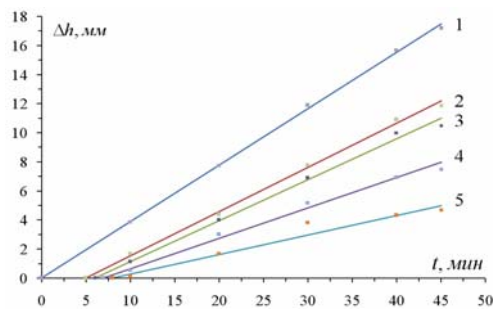
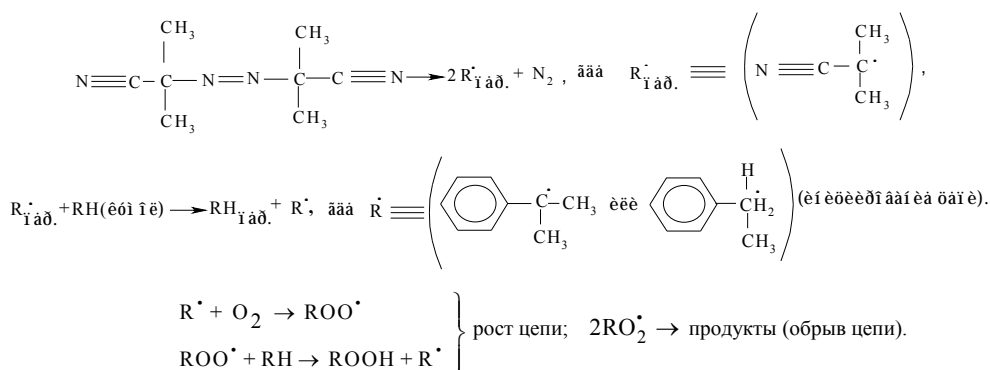


Рис. 2. Кинетические кривые, показывающие зависимость поглощенного O_2 от времени: $T=353\text{ K}$, $10^4[\text{TA}\cdot\text{HCl}]_0=0$ (1); $0,2\text{ M}$ (2); $0,45\text{ M}$ (3); $1,0\text{ M}$ (4); $2,0\text{ M}$ (5).

степени замедляется автоокисление; 3) при $[TA]_0 \geq 3,0 \cdot 10^{-4}$ М процесс полностью ингибируется. Объяснение полученных кинетических данных следующее. До вырожденного разветвления цепей инициированное автоокисление кумола в стационарной области протекает по следующему механизму:



Это указывает на то, что наша добавка эффективно реагирует там же со свободными радикалами $\text{R} \cdot$ и $\text{ROO} \cdot$, которые обеспечивают рост цепей.

Можно полагать, что уменьшение стационарной W_p обусловлено тем, что в периоде индукции $\text{TA} \cdot \text{HCl}$, реагируя с радикалами $\text{R} \cdot$ и $\text{ROO} \cdot$ и промежуточно образовавшимся ROOH , превращается в соединения, не способные полностью конкурировать с кумолом в захвате носителей цепей.

Таким образом можно заключить, что как TA , так и $\text{TA} \cdot \text{HCl}$ являются эффективными антиоксидантами, способными ингибировать радикально-цепные реакции.

Поступила 03.02.2012

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н.М., Асатурян М.З. Влияние витамина С на скорость распада H_2O_2 , катализированного Fe(II) . // Ученые записки ЕГУ, 2007, № 3, с. 77–85.
2. Бейлерян Н.М., Минасян П.Г., Чшмаритян Дж.Г. Влияние витамина С на кинетику полимеризации акриламида, инициированной персульфатом калия в водных растворах. // Хим. ж. Арм., 2008, т. 61, № 1, с. 28–37.
3. Бейлерян Н.М., Асатурян М.З., Минасян П.Г. Влияние фолиевой кислоты на скорость распада H_2O_2 в щелочной и кислой средах. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 2, с. 8–12.
4. Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Минасян П.Г. Влияние фолиевой кислоты на скорость автоокисления кумола в эмульсиях. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 3, с. 54–57.
5. Колотова А.И., Глушанков Е.И. Витамины (химия, биология и фармакологическая роль). Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, с. 94–100.
6. Gliszczynska-Swiglo A. Antioxidant Activity of Water Soluble Vitamins is TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) and the FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) Assays. // Food Chemistry, 2006, v. 96, p. 131–136.
7. Depeint F., Shangari N., Furrer R., Bruce W.R., O'Broen P.J. Marginal Thiamine Deficiency Increases Oxidative Markers in the Plasma and Selected Tissues in F344 Rats. // Nutrition Research, 2009, v. 302, p. 80–85.
8. Mohana K.N., Ramy K.R. (III)-Catalyzed Oxidative Cleavage of Thiamine Hydrochloride with N-Bromosuccinimide in Presence of Hydrochloric Acid Medium: A Kinetic and Mechanistic Approach. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, v. 302, p. 80–85.

9. **Joshi G.V., Patel H.A., Kavadiya B.D., Bajaj H.C.** Montmorillonite Intercalated with Vitamin B₁ as Drug Carrier. // *Applied Clay Science*, 2009, v. 45, p. 248–253.
10. **Beyleirian N.M., Asaturyan M.Z.** On the Mechanism of H₂O₂ Decomposition in Alkaline Medium. // *Oxid. Commun.*, 2004, v. 27, № 2, p. 263–274.
11. **Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.** Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 17, с. 329–336.
12. **Денисов Е.Т., Азатян В.В.** Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997, с. 59.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

ԹԻԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ H₂O₂-ի ԶԱՅԶԱՅՄԱՆ ԵՎ ԿՈՒՍՈՒԼԻ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա ս փ ո փ ու մ

Ցույց է տված, որ հիմնային միջավայրում թիամինը դանդաղեցնում է H₂O₂-ի քայքայումը, իսկ թթվային միջավայրում արգելակում է Fe(II)-ով կատալիզվող H₂O₂-ի քայքայումը, որը տվյալ պայմաններում առավելապես ընթանում է ռադիկալառաջացման մեխանիզմով: Նախկին աշխատանքներում ցույց էր տրվել, որ հիմնային միջավայրում H₂O₂-ի ≈16%-ն է քայքայվում ռադիկալառաջացման մեխանիզմով:

Այսպիսով, հիմնային միջավայրում ԹԱ-ն դանդաղեցնում է H₂O₂-ի քայքայումը, հիմնականում ազդելով ռեակցիայի ռադիկալային ընթացքի վրա: ԹԱ·HCl-ը նույնպես արգելակում է կումոլի հարուցված ինքնաօքսիդացումը ջրային էմուլսիայում, որն ընթանում է այլասերված ճյուղավորված ռադիկալառաջացման մեխանիզմով, միջանկյալ R[•] և ROO[•] ազատ ռադիկալների առաջացմամբ: Ենթադրվում է, որ ԹԱ·HCl-ն արդյունավետությամբ փոխազդում է HO[•], HOO[•] (\leftrightarrow H⁺ + O₂⁻), O₂⁻, ինչպես նաև R[•] և ROO[•] տիպի ազատ ռադիկալների հետ:

N. M. BEYLERIAN, P. G. MINASYAN, E. R. SAROUKHANYAN, M. Z. ASATURYAN

THIAMINE IMPACT ON THE RATES OF H₂O₂ DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTION AND CUMENE INITIATED AUTOOXIDATION IN EMULSIONS

Summary

It is shown that in alkaline medium thiamine results in H₂O₂ decomposition rate decrease, but in acidic medium inhibits H₂O₂ decomposition catalyzed by Fe(II) cations, which occurs mainly by radical-chain mechanism. In our early works it was established that in alkaline medium approximately 16% of H₂O₂ is being decayed with radical formation. So, TA mainly acts in alkaline medium on the rate of H₂O₂ decomposition, which occurs by radical mechanism. TA·HCl also inhibits the cumene initiated autooxidation, which occurs by radical-chain mechanism with degenerated branching. During autooxidation R[•] and ROO[•] free radicals are formed. It is assumed that TA, as well TA·HCl effectively react with free radicals O₂⁻, HOO[•] (\leftrightarrow H⁺ + O₂⁻), HO[•], R[•] and ROO[•].