

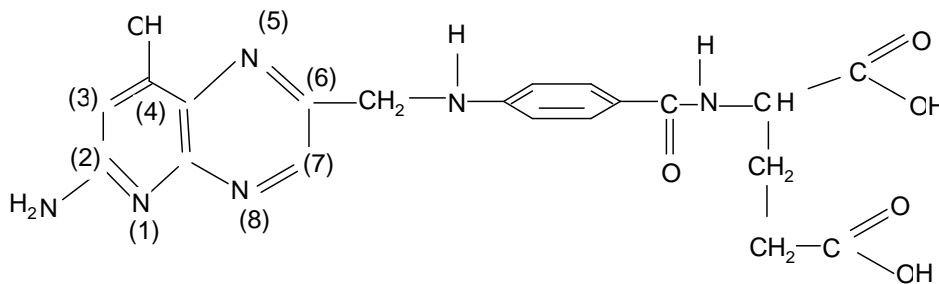
УДК 531.1+547.554+ 661.185+ 665.312

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Э. Р. САРУХАНЫАН, П. Г. МИНАСЯН

ВЛИЯНИЕ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ
ИНИЦИИРОВАННОГО АВТООКИСЛЕНИЯ КУМОЛА В ЭМУЛЬСИИ

Изучено влияние фолиевой кислоты (ФК) на скорость автоокисления кумола при 353 K в водно-хлорбензольном растворе, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии анионного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия. Установлено, что в присутствии ФК процесс начинается после некоторого периода индукции (τ). Зависимость τ от $[ФК]_0$ описывается кривой, проходящей через максимум. Эта закономерность объясняется тем, что при низких исходных концентрациях ФК превалирует ее ингибирующее действие. При увеличении $[ФК]_0$ начинается ее окисление параллельно с кумолом. ФК практически не влияет на скорость реакции, протекающей в стационарной области, но после некоторого времени наблюдается нарушение стационарности. В стационарной области скорость реакции $W_p \sim [ДАК]_0^{1/2}[кумол]$. Соответствующий ФК-анион в большей степени замедляет автоокисление кумола.

Введение. Фолиевая кислота (ФК) относится к классу витаминов В(В_с). Она содержится во всех животных тканях и растения. Ее химическое название птероил-L(+)-глутаминовая кислота:



Витамином В_с богаты зеленые листья деревьев, свежие овощи, печень, почки. Потребность человека 0,2–0,4 мг/сут. Авитаминоз В_с вызывает ряд заболеваний, в частности анемию. ФК мало растворяется в органических растворителях, растворимость в воде – 0,001%. Растворяется в соляной кислоте, в растворе NaOH [1, 2]. Входит в состав некоторых лекарственных

веществ [3], способствует лечению ряда сердечно-сосудистых заболеваний [4–6], предотвращению инфаркта миокарда [7], регулирует биохимические процессы [8].

В работе [9] показана высокая активность ФК по отношению к свободным радикалам $\text{SO}_4^{\cdot-}$, HO^{\cdot} , $\text{O}^{\cdot-}$, что указывает на антиоксидантные свойства ФК.

Нами изучено влияние ФК на скорость распада H_2O_2 как в щелочной, так и в кислой средах [10]. Установлено, что в ее присутствии в несколько раз уменьшается скорость распада H_2O_2 .

Цель настоящей работы – исследовать влияние ФК на скорость автоокисления кумола. Выбор данной системы обоснован тем, что указанная реакция является классическим объектом для изучения радикально-цепных процессов.

Полученные результаты и их обсуждение. Ввиду малой растворимости ФК в хлорбензоле, опыты нами проводились в эмульсиях. Соотношение фаз: $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 1:1,25$. Использовалось анионное поверхностно-активное вещество додецилсульфат натрия (ДДС) с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (по воде), что больше ККМ ($\text{ККМ}_{\text{ДДС}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Окисление кумола инициировалось динитрилом азоизомаасляной кислоты (ДАК) при 353 K . Подробности эксперимента описаны в [11].

Скорость реакции (W_p) определялась измерением объема поглощенного кислорода во времени. Все опыты выполнялись с использованием одной и той же микропипетки, поэтому W_p выражали через мм/мин .

1. Изучение влияния $[\text{ДАК}]_0$ и $[\text{кумол}]_0$ на W_p в присутствии ФК. Показано, что (а) процесс начинается после некоторого индукционного периода (τ), затем реакция протекает со стационарной скоростью;

(б) W_p описывается классическим законом $W_p \sim [\text{ДАК}]_0^{1/2} [\text{кумол}]$.

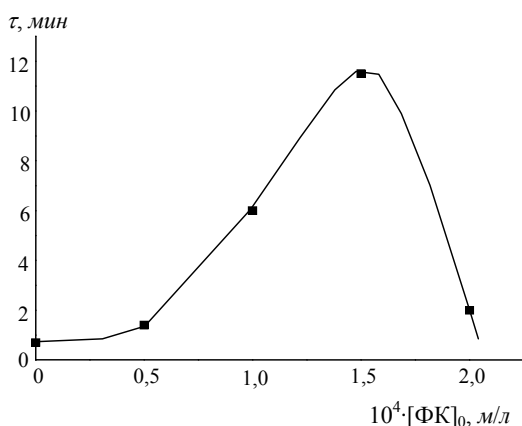
2. Изучение влияния $[\text{ФК}]_0$ на W_p . Опыты ставились при $[\text{кумол}]_0 = 3 \text{ M}$ и $[\text{ДАК}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $[\text{ФК}]_0$ изменялась в интервале $0-2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Установлено, что:

а) в присутствии ФК наблюдается τ , причем $\tau = f([\text{ФК}]_0)$. Эта зависимость имеет вид кривой, проходящей через максимум при $[\text{ФК}]_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (см. рисунок);

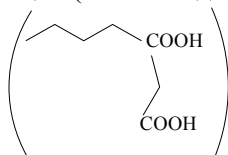
б) в стационарной области кинетические кривые практически параллельны, т.е. можно заключить, что ФК не влияет на W_p ;

в) через некоторое время стационарность нарушается, реакция продолжается с уменьшающейся скоростью.

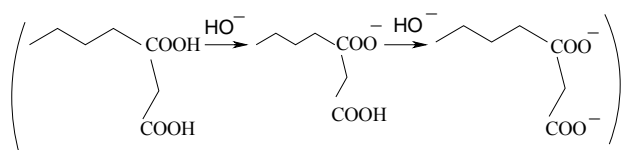


Зависимость τ от $[\text{ФК}]_0$. $[\text{кумол}]_0 = 3 \text{ M}$, $[\text{ДАК}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ДДС}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 1:1,25$.

3. Изучение влияния NaOH на W_p . Определяли, какая форма ФК обладает более сильной ингибирующей (антиоксидантной) активностью: кислая



или соответствующий ей анион (дианион)



Наши предварительные опыты показали, что реакция в большей степени замедляется при $[\text{NaOH}]_0 / [\text{ФК}]_0 > 2$.

В заключение можно констатировать, что влияние ФК имеет сложный характер: при малых концентрациях ($[\text{ФК}]_0 < 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) превалирует ее ингибирующее действие. При $[\text{ФК}]_0 > 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ наблюдается ослабление ее ингибирующего действия. По всей вероятности, начинается ее параллельное соокисление с кумолом. Следует добавить еще, что продукты превращения ФК по ходу процесса тоже неиндифферентны по отношению к окислению кумола. Это заключение следует из того факта, что ФК влияет на продолжительность стационарного течения основной реакции – окисления кумола.

Химический факультет ЕГУ

Поступило 10.02.2011

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотилкова А.И., Глушанов Е.П. Витамины (химия, биология и физиологическая роль). Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
2. Химический энциклопедический словарь (гл. ред. И.Л. Кнунянц). М.: Советская энциклопедия, 1983, 624 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства (4-е изд.). Т.2. М.: Новая волна, 2003, с. 82–84.
4. Mark L., Erdei F., Markizay J., Kondacs A., Katoina A. Nutrition, 2002, v. 18, p. 428–429.
5. Assanelli D., Bonanome A., Pezzini A., Albertini F., Maccalli P., Grassi M., Archetti S., Negrini R., Visili F. Pharm. Research, 2004, v. 49, p. 79–84.
6. Delfino V.D.A., de Andrende C., Viauna A., Mocelin A.J., Barbossa D.S., Mise R.A., Matsu O.T. Nutrition, 2007, v. 23, p. 243–247.
7. Ghosh K., Khare A., Shetry Sh., Kulkarni B. Clinica Chimica Acta, 2007, v. 377, p. 281–282.
8. Reynolds E. The Lancet Neurology, 2006, v. 5, issue 11, p. 949–960.
9. Joshi R., Adhikari S., Patro B.S., Chattopadhyay S., Mukherjee T. Free Radical Biology and Medicine, 2001, v. 30, № 12, p. 1390–1399.
10. Бейлерян Н.М., Асатурян М.З., Минасян П.Г. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2011, № 2, с. 8–12.
11. Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Минасян П.Г. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2010, № 2, с. 13–18.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

ՖՈԼԱԹԹՎԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՄՈՒԼՍԻԱՅՈՒՄ ԿՈՒՍՈՒԼԻ
ԻՆՔՆԱՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է ֆոլաթթվի (ՖԹ) ազդեցությունը 353 K-ում ազդեցության արագաթվի դինիտրիլով (ԱԻԿԴ) հարուցված կումոլի ինքնաօքսիդացման արագության վրա անիոնային ՄԱՆ հանդիսացող նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի ներկայությամբ ջուր/քլորբենզոլ էմուլսիայում: Ցույց է տված, որ ՖԹ-ի ներկայությամբ ռեակցիան սկսվում է ինդուկցիոն ժամանակահատվածից (τ) հետո: Վերջինիս կախումը $[ՖԹ]_0$ -ից Ֆունկցիան նկարագրվում է մաքսիմումով անցնող կորով: ՖԹ-ն գործնականորեն չի ազդում ստացիոնար տիրույթում W_r -ի վրա, թեև ՖԹ-ի ներկայությամբ որոշ ժամանակից հետո խախտվում է ստացիոնարությունը, ռեակցիան սկսում է ընթանալ նվազող արագությամբ: Ստացիոնար տիրույթում $W_r \sim [ԱԻԿԴ]_0^{1/2} [կումոլ]_0$: Ենթադրվում է, որ ՖԹ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում գերակշռում է նրա ինհիբիցնող ազդեցությունը: $[ՖԹ]_0$ -ի մեծացման հետ զուգահեռաբար սկսվում է կումոլի ինքնաօքսիդացումը: ՖԹ-ի համապատասխանող դիանիոնն ավելի մեծ չափով է դանդաղեցնում կումոլի ինքնաօքսիդացման արագությունը:

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

INFLUENCE OF FOLIC ACID ON THE RATE OF CUMENE
AUTOOXIDATION IN EMULSION

Summary

The influence of folic acid (FA) on the rate (R) of cumene autooxidation at 353 K and initiated by AIBN in H_2O/C_6H_5Cl emulsion stabilized by anionic surfactant sodium dodecylsulfate has been studied.

It is established that in the presence of FA the reaction begins after some induction period (τ). The function $\tau = f([FA]_0)$ is being described by a bell-shape curve. At low FA concentrations prevails its inhibitory action. Increasing $[FA]_0$ begins its cooxidation parallelly with cumene. FA practically does not act on the steady-state R . But in its presence after some time the steady-state trend of the reaction is being disturbed. The reaction is being continued with decreased rate. In the steady-state $R \sim [AIBN]_0^{1/2} [cumene]_0$.

It is assumed that the products of FA transformation is not indifferent with respect to the kinetics of cumene autooxidation. Dianion, which corresponds to FA in a more extent decreases the reaction rate.