

Химия

УДК 543.421/422

А. Р. САРКИСЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. А. ВАРДАՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ДИМЕТИЛ-, ДИЭТИЛ- И ДИПРОПИЛСУЛЬФОКСИДОВ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА 2,2-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗЛА

Спектрофотометрическим методом исследованы антиоксидантные свойства диметилсульфоксида (ДМСО), диэтилсульфоксида (ДЭСО) и дипропилсульфоксида (ДПСО) в метаноле, четыреххлористом углероде и ацетонитриле с применением стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) и определены значения их антирадикальных сил. При сравнении этих значений видно, что повышение полярности растворителя приводит к усилению антиоксидантных свойств сульфоксидов, что существенно выражается в случае ДПСО.

Введение. Существует множество эпидемиологических доказательств того, что окислительные процессы, протекающие в продуктах, не только ухудшают их качество, но и влияют на сердечно-сосудистую систему человека и в итоге могут стать причиной некоторых форм заболевания раком. Во время окисления меняются вкус и структура продуктов. Для замедления этих процессов используются антиоксиданты, которые могут защищать пищевое качество, предотвращая кислородную порчу липидов. Конечно, в этом процессе большую роль играют природные антиоксиданты, и поэтому интерес исследователей направлен в сторону изучения таких продуктов и трав, которые содержат в себе много естественных антиоксидантов. Так, авторами [1] изучены антиоксидантные свойства экстракта из листьев гуавы, который включает в себе разные фенольные кислоты. Авторами [2] извлечена из 27 кулинарных и 12 лекарственных трав их фенольная содержимость и в каждой из них определен состав фенольных кислот. Наибольшее распространение среди искусственных антиоксидантов получили производные фенолов: бутил(гидр)оксианизол, бутил(гидр)окситолуол, изоаскорбат натрия и т.д. Для изучения антиоксидантных свойств веществ используются свободные стабильные радикалы, в частности 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ).

Целью настоящей работы явилось исследование антиоксидантных свойств диметилсульфоксида (ДМСО), диэтилсульфоксида (ДЭСО) и дипропилсульфоксида (ДПСО) в трех отличающихся по полярности растворителях (CCl_4 , CH_3OH и CH_3CN) с применением ДФПГ.

Экспериментальная часть. Метанол, тетрахлорметан и ацетонитрил очищали перегонкой, ДМСО сушили над LiH и перегоняли через молекулярное сито. ДЭСО был синтезирован и очищен, согласно [3], а ДПСО – по методике [4]. ДФПГ приобретен в фирме Sigma-Aldrich.

Спектрофотометрическим методом исследованы антиоксидантные свойства ДМСО, ДЭСО и ДПСО в четыреххлористом углероде, метаноле и ацетонитриле с применением стабильного радикала ДФПГ. Исследования проводились по методу, описанному в [5], принцип которого состоит в том, что ДФПГ восстанавливается в реакции с антиоксидантом, при этом оптическая плотность его раствора, измеренная при 515нм, снижается.

Измерения проводились на спектрофотометре Specord 50 РС. Концентрация свободного радикала оставалась постоянной ($5,25 \cdot 10^{-5} M$), изменялись концентрации диалкилсульфоксидов (ДАСО) в интервале 0,21–6,17M и определялся процент нереагировавшей части ДФПГ по формуле из [5]

$$\%ДФПГ = [ДФПГ]_t / [ДФПГ]_{t=0} \quad (1)$$

Через 100мин реакция прекращалась, так как система переходила в стационарное состояние. Из зависимости (1) берется та величина, при которой количество ДФПГ уменьшается наполовину. Этот параметр, называемый эффективной концентрацией ($ЭК_{50}$), и используют для оценки эффективности антиоксидантов [5–7]. С помощью обратной величины $ЭК_{50}$ ($1/ЭК_{50}$), которая называется антирадикальной силой (АРС), оценивалась реакционная способность каждого антиоксиданта.

Результаты и обсуждение. Как известно, скорость различных кинетических реакций зависит от природы используемого антиоксиданта. Авторами [5] наблюдались три типа антиоксидантов: первый тип, реагируя с ДФПГ, достигает стабильного состояния менее чем за минуту, второй – в течение 5–30мин, третий – за 1–6 часов. В первый тип входят аскорбиновая кислота (АРС=3,7), изоаскорбиновая кислота (3,7), изоэвгенол (1,94), во второй – розмариновая кислота (6,9), токоферол (4), в третий – фенол (0,002), ванилин (0,05).

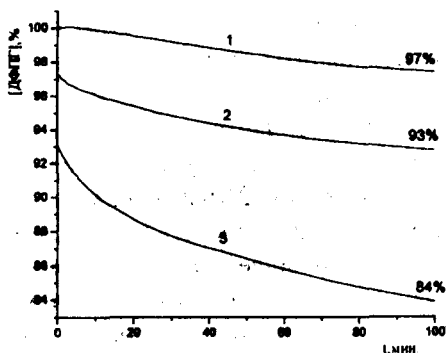


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия ДФПГ с ДАСО (в %) в метаноле: 1 – ДМСО, 2 – ДЭСО, 3 – ДПСО, $[ДФПГ] = 0,525 \cdot 10^{-4} M$, $[ДАСО] = 0,21 M$.

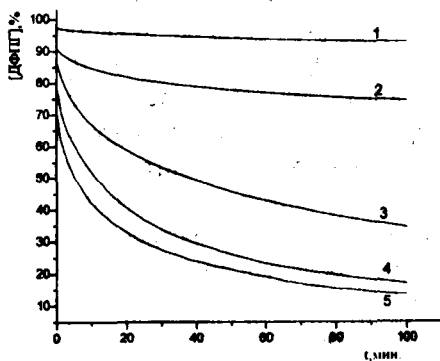
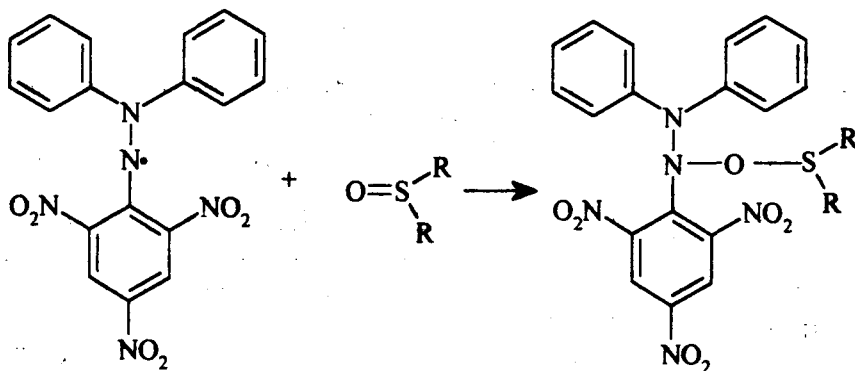


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия ДФПГ с ДЭСО (в %) в метаноле, где $[ДФПГ] = 0,525 \cdot 10^{-4} M$, $[ДАСО]/[ДФПГ]$: 1 – $4 \cdot 10^3$, 2 – $20 \cdot 10^3$, 3 – $60 \cdot 10^3$, 4 – $100 \cdot 10^3$, 5 – $117,5 \cdot 10^3 M$.

В метаноле при концентрации ДМСО, равной 0,21M, наблюдалось снижение, а при высоких концентрациях и в ацетонитриле ($[ДМСО]=0,21-6,17M$) – повышение оптической плотности ДФПГ, что, вероятно, объясняется изменением механизма реакции. Взятые нами концентрации ДМСО в четыреххлористом углероде не растворяются.

ДЭСО и ДПСО приводят к снижению оптической плотности. Начальное значение ДФПГ, после добавления антиоксидантов, получают путем экстраполирования. Сравнивая кинетические кривые трех сульфоксидов в метаноле при концентрации 0,21M (рис. 1), видим, что при переходе от ДМСО (кр. 1) к ДПСО (кр. 3) увеличивается их реакционная способность.

Согласно [8], присоединение диалкилсульфоксидов со свободными радикалами происходит через кислород, и механизм реакции можно представить следующим образом:



В гомологическом ряду сульфоксидов рост длины углеводородной цепи приводит к повышению их электронодонорных свойств, вследствие чего атом серы стабилизируется и атом кислорода становится более реакционноспособным.

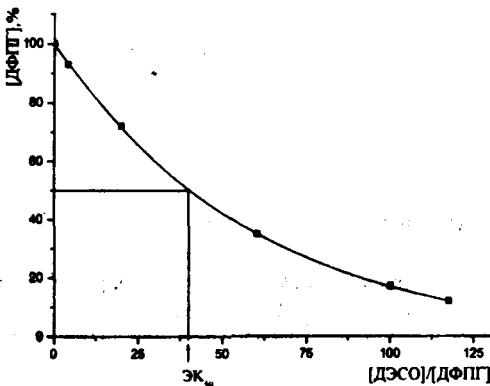


Рис. 3. Зависимость нереагировавшей части ДФПГ (в %) от отношения концентраций ДЭСО и ДФПГ.

представлена на рис. 3, откуда и определена АРС через ЭК₅₀, которая для ДЭСО в метаноле составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$.

На рис. 2 показаны кинетические кривые ДЭСО в метаноле: на оси ординат приведена концентрация ДФПГ в процентах. Из рисунка видно, что через 100 мин (в стационарном состоянии) при концентрации 0,21M ДЭСО составляет 93% (кр. 1), при 1,05M – 72 (кр. 2), 3,15M – 35 (кр. 3), 5,25M – 17 (кр. 4), 6,17M – 12 (кр. 5). Зависимость концентрации ДФПГ от отношения концентрации сульфоксида и ДФПГ

Значения нереагировавшей части ДФПГ для ДАСО в трех растворителях приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения нереагировавшей части ДФПГ в процентах (через 100мин)

[ДАСО]/[ДФПГ]·10 ⁻³	[ДФПГ], %					
	ДЭСО			ДПСО		
	CH ₃ OH	CCl ₄	CH ₃ CN	CH ₃ OH	CCl ₄	CH ₃ CN
4	93	95	80	84	85	78
20	72	74	58	64	70	46
60	35	38	30	25	28	16
100	17	11	10	3,2	6,8	4
117,5	12	6	5	0,83	0,3	1

Значения антирадикальных сил приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения антирадикальных сил сульфоксидов по данным электронных спектров поглощения ДФПГ

ДАСО	Раствор	ε при 25 ^o C	APC·10 ³ , через 100мин
ДЭСО	CCl ₄	2,2	2,3
	CH ₃ OH	32,6	2,5
	CH ₃ CN	37,5	3,8
ДПСО	CCl ₄	2,2	2,8
	CH ₃ OH	32,6	3,6
	CH ₃ CN	37,5	5,8

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что повышение полярности растворителя приводит к увеличению антиоксидантных свойств сульфоксидов, что существенно выражается в случае ДПСО.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 22.06.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Qian He, Nihorimbere Venant – J. of Zhejiang University Science, 2004, v. 5, № 6, p. 676–683.
2. Zheng W., Wang S.Y. – J. of Agricultural and Food Chemistry, 2001, v. 49, p. 5165–5170.
3. Маркарян Ш.А., Тадевосян Н.Ц. Получение и очистка диэтилсульфоксида. Патент РА, № P20000141.
4. Cumper C.W.N., Read J.F., Voqel A.D. – Chem. soc., 1965, v. 10, p. 5323.
5. Brend-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. – Lebensm. Wiss. Technol., 1995, v. 28(1), p. 25–30.
6. Cuvelier M.E., Richard H., Berset C. – Biosci. Biotech Biochem, 1992, v. 56, № 2, p. 324–325.
7. Concepcion Sanchez-Moreno, Jose A. Larrauri and Fulgencio Saura-Calixto – J. Sci. Food Agric, 1998, v. 76, p. 270–276.
8. Liming W., Jingsong Z. – Chemical Physics, 2002, v. 356, p. 490–496.

ԴԻՄԵԹԻԼ-, ԴԻԵԹԻԼ-, ԴԻՊՐՈՊԻԼՍՈՒՆՖՕՔՍԻԴՆԵՐԻ
ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԻՉ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԸՍՏ 2,2-ԴԻՖԵՆԻԼ-1-ՊԻԿՐԻԼՀԻԴՐԱԶԻԼ ԱԶՍ Ռ-ԱԴԻԿԱԼԻ
ԿԼԱՆՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական մեթոդով ուսումնասիրվել են դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ), դիեթիլսուլֆօքսիդի (ԴԵՍՕ), դիպրոպիլսուլֆօքսիդի (ԴՊՍՕ) հակաօքսիդիչ հատկությունները մեթանոլում, տետրաքլորածխածնում, ացետոնիտրիլում 2,2-դիֆենիլ-1-պիկրիլիդրազիլի (ԴՖՊՀ) կիրառումով և որոշվել նրանց հակառադիկալային ուժի արժեքները: Այդ արժեքների համեմատությունից երևում է, որ լուծիչի բևեռայնության մեծացումը հանգեցնում է սուլֆօքսիդների հակաօքսիդիչ հատկությունների մեծացմանը, որն ավելի զգալի է ԴՊՍՕ-ի դեպքում:

H. R. SARGSIAN, L. A. NERSESYAN, A. A. VARDANIAN, Sh. A. MARKARIAN

THE STUDY OF DIMETHYL-, DIETHYL- AND DIPROPYLSULPHOXIDE ANTIOXIDANT PROPERTIES FROM UV/VIS SPECTRA OF 2,2-DIPHENYL-1-PICRYLHYDRAZYL FREE RADICAL

Summary

The antioxidant properties of dimethylsulphoxide (DMSO), diethylsulphoxide (DESO) and dipropylsulphoxide (DPSO) in methanol, CCl_4 , and acetonitrile with the use of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical have been investigated by spectrophotometric method. It has been shown that the antioxidant properties of dialkylsulphoxides depend on the polarity of the solvent, which is more expressed in the case of DPSO.