



ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ И МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Д. В. Лошадкин, В. А. Мачтин

Лошадкин Д.В., канд. хим. наук, доцент; Мачтин В.А., канд. хим. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

e-mail: loshadkindv@ystu.ru

Ключевые слова:

этанол, октанол, метиллинолеат, додецилсульфат натрия, 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорид

Изучена кинетика окисления первичных спиртов и метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия. Установлено влияние рН на скорость процесса. Показано, что строение спирта, определяя его расположение в мицеллярной системе, влияет на характер процесса.

Введение

Перекисное окисление липидов играет важную роль в жизнедеятельности организма, так как клеточные ткани состоят в основном из липидных мембран [1]. Однако прямое изучение этих процессов на липидной мембране является сложной задачей. В состав биологических мембран входят разнообразные ненасыщенные соединения [2, 3]. Наиболее простым аналогом подобных соединений является метиллинолеат (LN). Поэтому водные мицеллярные системы метиллинолеата являются моделью для изучения окислительных процессов в биологических системах, а также для тестирования природных антиоксидантов и их аналогов [4, 5]. Известно, что рН среды влияет на скорость и механизм биологических процессов. Поэтому изучение окисления метиллинолеата необходимо проводить при разных рН.

Используемые в этих моделях поверхностно-активные вещества (ПАВ) могут быть ионогенными и неионогенными. Причём некоторые из них могут подвергаться цепному окислению по свободно-радикальному механизму [6], то есть не являются инертными компонентами системы. Очевидно, что общий механизм процесса будет значительно сложнее. Поэтому в качестве поверхностно-активного вещества выбран додецилсульфат натрия (SDS), который практически не подвергается цепному окислению при условиях эксперимента [7].

Одной из причин окисляемости неионогенных ПАВ является наличие первичных спиртовых групп, которые находятся в гидрофильной части молекулы.

Кроме того, спирты способны влиять на диффузионные процессы, происходящие между водной и органической фазой, в некоторых модельных системах [8]. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение окисления первичных спиртов и метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия при разных рН.



Экспериментальная часть

В работе использовались следующие химические вещества: метиллинолеат (LH), 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (AAPH), этанол (C_2H_5OH), октанол ($C_8H_{18}O$). Кинетика цепного окисления метиллинолеата в водных мицеллах изучалась при следующих условиях: температура ($37,0 \pm 0,1$) °C, pH водного фосфатного буфера $7,4 \pm 0,02$. В качестве ПАВ использовали SDS. Кинетику поглощения кислорода исследовали с помощью кислородного биологического монитора модели YSI 5300A (Yellow Spring Instruments Co., USA). Для инициирования использовался водорастворимый инициатор AAPH, растворы которого имеют слабокислую среду. Поэтому в опытах с деионизированной водой pH системы $5,5 \pm 0,02$. Компьютерное моделирование проводилось с помощью программы Кинетика-2012 [9].

Основная часть

Типичные зависимости скорости поглощения кислорода от времени $\{W(O_2)\}$ при окислении метиллинолеата и этанола в мицеллах SDS в буферном растворе представлены на рис. 1.

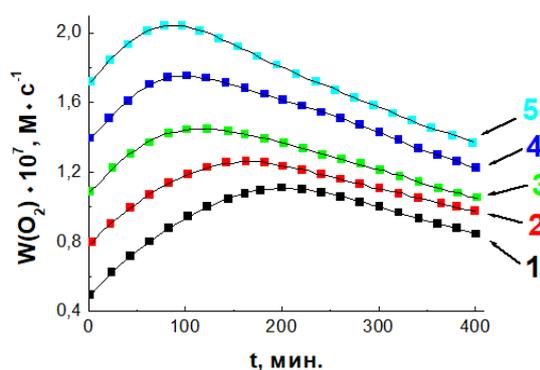


Рис. 1. Зависимость скорости окисления LH и C_2H_5OH от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i \cdot 10^9$ моль/(л·с): 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8, где W_i – скорость инициирования

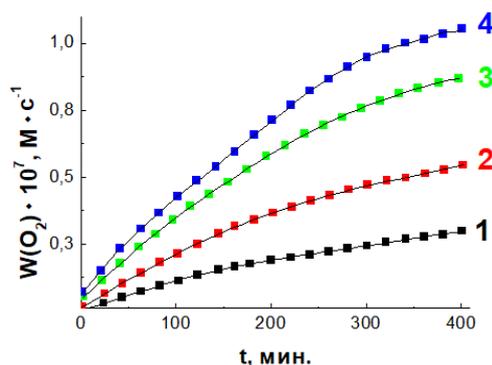


Рис. 2. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и LH от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i \cdot 10^9$ моль/(л·с): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8

Из рисунка видно, что через определённое время достигается максимальное значение $W(O_2)$, которое зависит от W_i . Характер зависимостей "скорость поглощения кислорода – время" при окислении LH и октанола в буферном растворе аналогичен представленным на рис. 1.

На рис. 2 представлена зависимость скорости окисления C_2H_5OH и LH от времени при окислении в деионизированной воде. В отличие от окисления в буферном растворе $W(O_2)$ не достигла максимальных значений. При окислении LH и октанола в деионизированной воде наблюдается такая же закономерность.

Известно, что $W(O_2)$ является функцией W_i^n , где n – порядок по инициатору [5]. В отличие от мицеллярных, в гомогенных системах скорость поглощения кислорода при окислении LH постоянна, цепи обрываются по бимолекулярной реакции и $n = 0,5$.



В табл. 1 представлены зависимости порядка по инициатору от времени, рассчитанные из полученных экспериментальных данных.

Таблица 1. Зависимость порядка по инициатору от времени при окислении исследуемых спиртов и ЛН

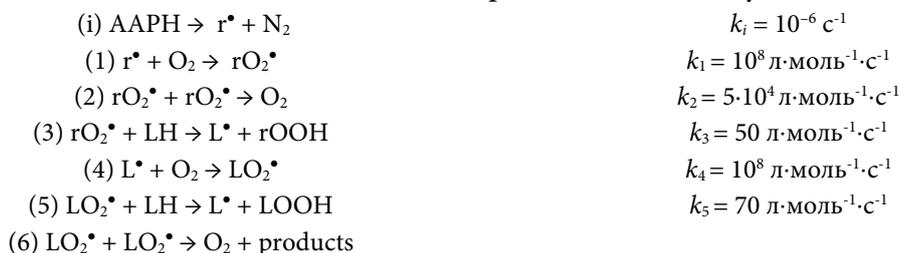
		Порядок по инициатору				
		50 мин	100 мин	200 мин	300 мин	400 мин
C ₂ H ₅ OH	Буферный раствор	0,70	0,57	0,36	0,34	0,34
	Деионизованная вода	1,01	0,98	0,98	1,00	0,93
C ₈ H ₁₈ O	Буферный раствор	0,58	0,59	0,61	0,54	0,48
	Деионизованная вода	1,03	1,01	0,77	0,73	0,72

[LH] = 5·10⁻³ моль/л, [C₂H₅OH] = 0,1 моль/л, [C₈H₁₈O] = 0,05 моль/л, [SDS] = 0,1 моль/л. *n* рассчитывали по формуле $\ln(W(O_2)) = n \cdot \ln(W_i)$.

Из приведённых в табл. 1 данных видно, что порядок по инициатору при окислении в буферном растворе меньше, чем в деионизованной воде. В ходе процесса в буферном растворе наблюдается уменьшение *n*.

Известно, что если *n* = 0,5, то цепи обрываются по бимолекулярной реакции, при *n* = 1 – по мономолекулярной, в интервале от 0,5 до 1 механизм смешанный.

Следует отметить, что порядок по инициатору рассчитан по методике, разработанной для гомогенных систем, находящихся в квазистационарном режиме. Изменение скорости поглощения кислорода в мицеллярных системах (см. рис. 1, 2) можно объяснить нестационарным характером процесса [10, 11]. Для этого было проведено компьютерное моделирование. Общий механизм окисления представлен на следующей схеме [12–15]:



[LH] = 0,005 моль/л, [O₂] = 2·10⁻⁴ моль/л

Поскольку $W(O_2)$ пропорциональна концентрации пероксирадикалов, то был проведён расчёт кинетики накопления LO₂[•] (рис. 3).

$$W(O_2) = k_5 \cdot [LO_2^\bullet] \cdot [LH] \quad (1)$$

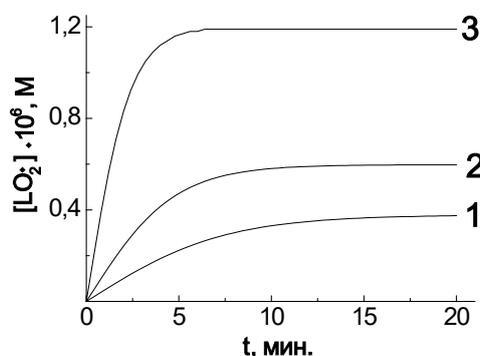


Рис. 3. Моделирование зависимости концентрации LO₂[•] от времени при окислении ЛН. [O₂] = 2·10⁻⁴ М, [LH] = 0,01 М. $W_i \cdot 10^9$, М: 1 – 0,4; 2 – 1; 3 – 4. Моделирование проводилось по приведенной выше схеме. $2k_6 = 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$



Из рис. 3 видно, что чем выше W_i , тем быстрее достигается стационарная концентрация LO_2^* ; что соответствует максимальной скорости процесса. После достижения максимальной $W(O_2)$ наблюдалось её снижение (см. рис. 1). Согласно моделированию, это связано с расходом основного окисляемого компонента – метиллинолеата. По расчетам за время опыта может быть израсходовано от 10 до 30% ЛН, в зависимости от W_i . То есть порядок по инициатору следует считать по максимальным скоростям $\{W(\max)\}$, когда концентрация LO_2^* достигла постоянного значения. В этом случае порядок по инициатору будет 0,5, то есть $W(O_2)$ прямо пропорциональна $W_i^{0,5}$. Полученная зависимость представлена на рис. 4.

Так как максимальная $W(O_2)$ прямо пропорциональна $W_i^{0,5}$, то это соответствует бимолекулярному обрыву цепей по реакции (6) в приведенной выше схеме. При окислении в деионизованной воде максимальные скорости поглощения кислорода не были достигнуты в силу меньшей эффективности инициатора в слабокислой среде, что соответствует снижению W_i .

На рис. 5 представлен график зависимости скорости поглощения кислорода от времени при окислении C_2H_5OH и ЛН в буферном растворе при различных концентрациях спирта.

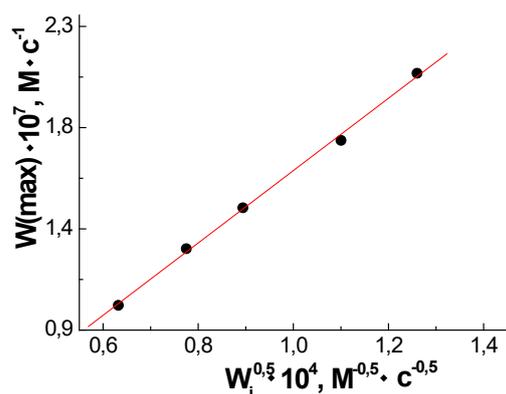


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода от $W_i^{0,5}$. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л. Зависимость построена по данным рис. 1

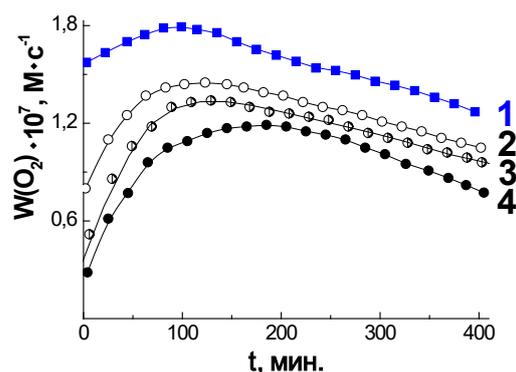


Рис. 5. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и ЛН от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH]$, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5. $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)

Видно, что с увеличением концентрации спирта скорость окисления снижается. Это можно объяснить тем, что инициатор и этиловый спирт находятся в водной фазе, поэтому C_2H_5OH способен перехватить часть радикалов, образующихся при распаде инициатора (см. приведенную выше схему), по реакции ($rO_2^* + C_2H_5OH$), что приводит к снижению общей скорости процесса. Аналогичный эффект наблюдается и при окислении C_2H_5OH и ЛН в деионизованной воде.

При окислении $C_8H_{18}O$ и ЛН как в буферном растворе, так и в деионизованной воде при увеличении концентрации спирта $W(O_2)$ снижается. В отличие от этанола, октанол преимущественно распределён в органической фазе системы, то есть в мицеллах. Известно, что мицеллы представляют собой микрореакторы [3], внутри которых находится органический субстрат окисления, то есть ЛН. Поэтому увеличение концентрации



октанола приводит к разбавлению ЛН в ядре мицеллы и, как следствие, к снижению скорости окисления.

На рис. 6 представлено сравнение зависимостей скорости окисления метиллинолеата и этанола от времени при изменении рН среды.

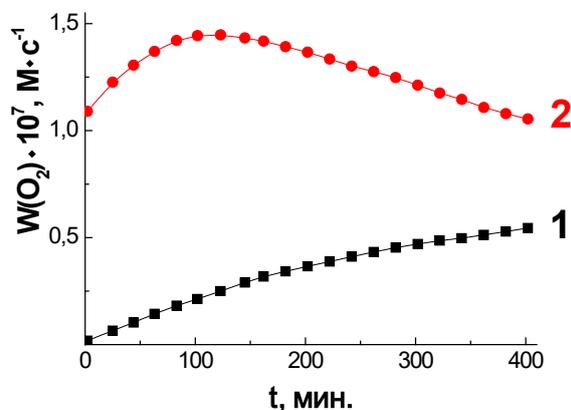


Рис. 6. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и ЛН от времени: 1 – в деионизованной воде, 2 – в буферном растворе. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)

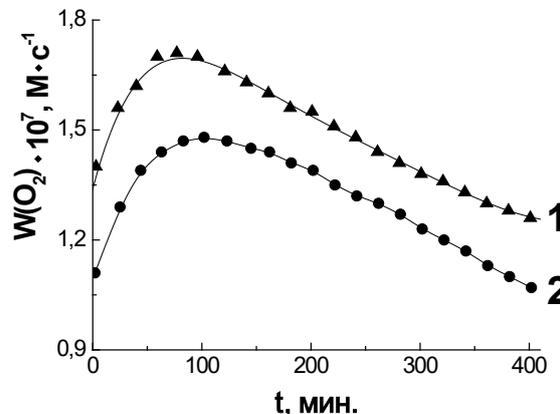


Рис. 7. Зависимость скорости окисления от времени в буферном растворе: $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с), 1 – $[C_8H_{18}OH] = 0,05$ моль/л, 2 – $[C_2H_5OH] = 0,05$ моль/л

Из рис. 6 видно, что в буферном растворе окисление с участием этанола протекает быстрее, чем в воде. Это связано с тем, что инициаторы подобного типа в кислых средах менее эффективны [3]. Аналогичный эффект наблюдается и в случае октанола.

На рис. 7 представлено сравнение зависимостей скорости окисления от времени в мицеллярной системе SDS – ЛН в присутствии разных спиртов.

Из представленных рисунков видно, что процесс окисления в присутствии октанола протекает быстрее, чем в присутствии этанола. Это можно объяснить тем, что этанол, находясь в водной фазе с инициатором, способен взаимодействовать с находящимися там радикалами, образуя при его распаде по реакции ($rO_2^* + ROH$). В результате снижается скорость иницирования, что уменьшает скорость процесса в целом.

Выводы

В результате проведённых исследований установлено, что, во-первых, механизм окисления метиллинолеата и исследуемых спиртов определяется рН среды, а во-вторых, в водной или мицеллярной фазе находится спирт.

Литература

1. **Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Крутовых Н.Ф., Труфакин В.А.** Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006. 556 с.
2. **Pratt D., Tallman K., Porter N.** Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks *N. Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. N 6. P. 458–467. DOI: 10.1021/ar200024c.
3. **Garrec J., Monari A., Assfeld X., Mir L.M., Tarek M.** Lipid Peroxidation in Membranes: The Peroxyl Radical Does Not “Float”. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1653–1658.



4. **Roginsky V.** Chain-breaking antioxidant activity of natural polyphenols as determined during the chain oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles. *Arch. Biochim. Biophys.* 2003. V. 414. P. 261-270. DOI: 10.1016/s0003-9861(03)00143-7.
5. **Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G. A., Litwinienko G.** Antioxidant activity of highly hydroxylated fullerene C60 and its interactions with the analogue of α -tocopherol. *Free Radical Biology and Medicine.* 2020. V. 160. P. 734-744. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.08.017
6. **Kasaikina O., Mengele E., Plashchina I.** Oxidation of nonionic surfactants with molecular oxygen. *Colloid J.* 2016. V. 78. P. 730-734. DOI: 10.1134/S1061933X16060065.
7. **Рогинский В.А.** Кинетика цепного окисления метиллинолеата в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 4. С. 521–527.
8. **Hossain M., Blanchard G.J.** Effects of ethanol and n-butanol on the fluidity of supported lipid bilayers. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 238. P. 105091. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105091
9. **Соколов А., Попов С., Плисс Е., Лошадкин Д.** Программа для ЭВМ "Кинетика 2012 - программа для расчета кинетических параметров химических и биохимических процессов" *Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем"*. 2013. № 3.
10. **Loshadkin D., Pliss E., Kasaikina O.** Features of methyl linoleate oxidation in Triton X-100 micellar buffer solutions. *J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 7. P. 1090-1095. DOI: 10.31857/S0044461820070178
11. **Pliss E.M., Soloviev M.E., Loshadkin D.V., Molodochkina S.V., Kasaikina O.T.** Kinetic model of polyunsaturated fatty acids oxidation in micelles. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 237. P. 105089. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105089
12. **Roginsky V., Barsukova T.** Superoxide dismutase inhibits lipid peroxidation in micelles. *Chem. Phys. Lipids.* 2001. V. 111. P. 87-91. DOI: 10.1016/s0009-3084(01)00148-7.
13. **Denisov E., Afanas'ev I.** Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1024 p. DOI: 10.1201/9781420030853.
14. **Richauda E., Audouina L., Fayollea B., Verdua J., Matisová-Rychlá L., Rychly' J.** Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2012. V. 165. P. 753–759. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2012.09.002
15. **Xu L., Davis T. A. †, Porter N.A.** Rate Constants for Peroxidation of Polyunsaturated Fatty Acids and Sterols in Solution and in Liposomes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 13037–13044. DOI: 10.1021/ja9029076

Поступила в редакцию 27.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021