

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ЦИКЛІЧНИХ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ КАТІОН-РАДИКАЛА 2,2'-АЗИНО-БІС-(3-ЕТИЛБЕНЗОТІАЗОЛІН-6-СУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ) - АВТС^{•+}

Старкова Г. М., Гордєєва І. О., Шендрік О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
starkova.g@donnu.edu.ua

Катіон-радикал (АВТС^{•+}) легко відновлюється фенольними антиоксидантами до вихідного молекулярного стану за механізмом протон-спряженого переносу електрона. Оскільки реакція є рН-залежною, має складний механізм і використовується для кількісного визначення антирадикальної активності інгібіторів окиснення, її кінетичні закономірності є критично важливими для оптимізації робочих методик вимірювання.

З огляду на сказане, у даній роботі було досліджено кінетику накопичення/витрачання АВТС^{•+} шляхом періодичного введення в систему антиоксидантів. Катіон-радикал генерували окисненням АВТС персульфатом калію за його значного надлишку. Як донори Н-атомів було випробувано три різні за активністю антиоксиданти: фенол (ArOH), гідрохінон (QH₂) та аскорбінова кислота (AscH), які періодично вводили в реакційну суміш на максимумі концентрації АВТС^{•+}.

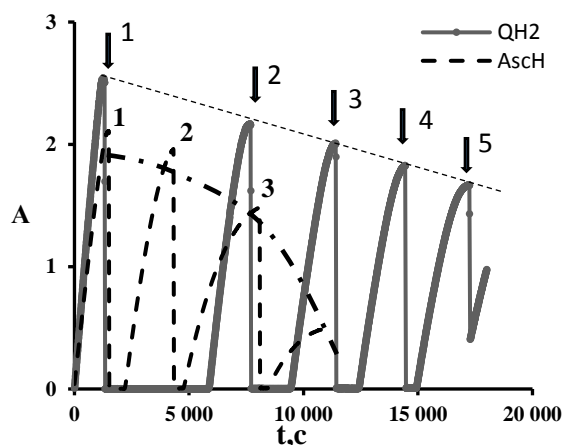


Рис. 1. Кінетика коливальних змін концентрації катіон-радикалу АВТС^{•+} у системі АВТС-К₂С₂О₈ при введенні антиоксидантів.

[AscH]₀ = 1 – 2.0×10⁻⁴; 2 – 1.0×10⁻⁴;

3 – 0.5×10⁻⁴ М;

[QH₂]₀ = 1 – 2.0×10⁻⁴; 2 – 1.0×10⁻⁴;

3 – 0.5×10⁻⁴; 4 – 0.2×10⁻⁴; 5 – 0.1×10⁻⁴ М

Як видно з рис. 1, зміни концентрації катіон-радикалу у системі АВТС-К₂С₂О₈, при додаванні AscH та QH₂, є подібними, але не тотожними. Величини періодів індукції за однакових концентрацій аскорбату та гідрохінону однозначно різні і не лінійно пов'язані як між собою, так і з концентраціями у межах одного АО. По-друге, суттєво різняться максимальні концентрації катіон-радикалу по виходу з лаг-періоду.

Таким чином, процес генерування катіон-радикала АВТС^{•+} і його подальші взаємодії є дуже чутливими до супутніх реакцій із спін-ненасиченими продуктами перетворення як вихідного АВТС, так і антиоксидантів, що потребує їх врахування при визначенні антиоксидантної активності фенольних інгібіторів.

Для гідрохінону та аскорбінової кислоти результати наведено на рис. 1. При додаванні в систему фенолу на максимумі концентрації АВТС^{•+}, радикали, також як і у випадках з аскорбатом і гідрохіноном, швидко зникають, але виходу з лаг-періоду не відбувається, див. рис. 2.

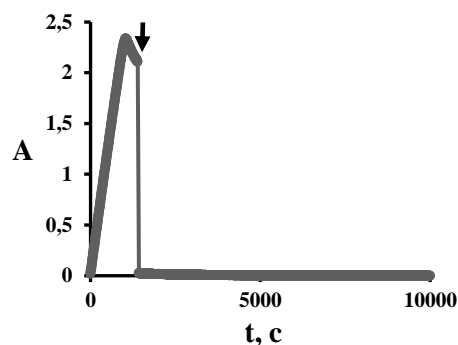


Рис. 2. Кінетика накопичення і витрачання катіон-радикала АВТС^{•+} у системі АВТС - К₂С₂О₈ до і після введення фенолу (позначено стрілкою). T = 25 °С;

[АВТС]₀ = 2.0×10⁻⁴ моль/л;

[К₂С₂О₈]₀ = 2.5×10⁻³ моль