КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ ВИОКРЕМЛЕНОГО ПРОЦЕСУ ГЕНЕРУВАННЯ КАТІОН-РАДИКАЛА $ABTS^{+\bullet}$ ТА ЙОГО ПЕРЕБІГ У ПРИСУТНОСТІ АНТИОКСИДАНТІВ

Старкова Г. М., Гордєєва І. О., Вакарчук Т. С., Шендрик О. М.
Донецький національний університет імені Василя Стуса
h.starkova.@donnu.edu.ua

Катіон-радикал 2,2'-азино-біс-(3-етилбензотіазолін-6-сульфонової кислоти) (ABTS) широко застосовується для оцінювання антирадикальної активності та ємності антиоксидантів (АО). Важливо, тому, мати чіткі уявлення щодо механізмів його генерування та перетворення у різних процесах та умовах. Маловивченими тут є роль і вплив супутніх реакцій. Відсутні, зокрема, системні обґрунтована кінетичної моделі процесу, що тягне за собою невизначеність вимірюваних кінетичних параметрів. Особливо, коли йдеться про елементарні реакції $ABTS^{+\bullet}$ з антиоксидантами, радикальними продуктами, що утворюються з них або окисника ABTS. Виходячи із сказаного, дана робота мала за мету дослідження кінетичних моделей виокремленого процесу окислення ABTS персульфатом калію та його перебігу у присутності АО.

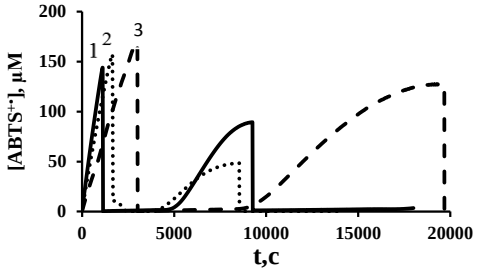

Рис. 1. Кінетика накопичення/витрачання $ABTS^{+\bullet}$ у системі ABTS - $K_2S_2O_8$ у присутності: 1 – галової кислоти, 2 - пірокатехіну, 3 – 7,8-дигідрокси-4-гідроксиметилкумарину ($[ABTS]_0=2.0\times10^{-4}$ М, $[K_2S_2O_8]_0=2.0\times10^{-3}$ М, $[AO]_0=1.0\times10^{-4}$ М, λ = 734 нм, T = 298 К).

За відсутності пасток радикалів та активних донорів Н-атомів або електронів радикал $ABTS^{+\bullet}$ є стабільним у водних розчинах, тобто майже не витрачається за реакціями авторекомбінації чи диспропорціонування. За надлишку у системі $R_2S_2O_8$ або наявності АО середній час його життя різко зменшується і залежить від структури АО, pH середовища співвідношення вихідних концентрацій реагентів (див. рис. 1) За результатами кінетичних вимірювань запропоновано механізм і кінетичну модель цих процесів. Визначено константи швидкості окремих реакцій у цитратній буферній системі (ЦБС), які покладено в основу моделювання процесу шляхом розв'язку прямої кінетичної задачі. В алгоритмі чисельного інтегрування жорсткої системи нелінійних диференційних рівнянь використано метод Гіра. Мірою обґрунтованості моделі слугували експериментальні дані з накопичення ктіон-радикала $ABTS^{+\bullet}$ за різних величин pH та концентрацій реагентів. Результати співставлення моделі з експериментом наведено на рис. 2 і свідчать про задовільну відповідність між ними у межах похибки вимірювань.

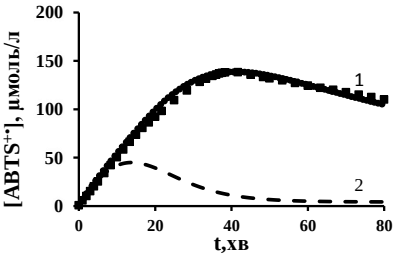

Рис. 2. Експериментальні дані з кінетики накопичення/витрачання $ABTS^{+\bullet}$ (точки) та розраховані за моделлю кінетичні криві: $ABTS^{+\bullet}$ (1), $SO4^{-\bullet}$ (2), ($[ABTS]_0 = 2.0\times10^{-4}$ М, $[K_2S_2O_8]_0 = 2.0\times10^{-3}$ М, ЦБС pH = 4.5)