

УДК 544.72

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ОКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

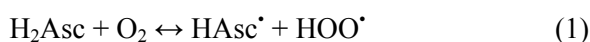
Є.М. Дем'яненко^{1*}, М.М. Ільченко², А.Г. Гребенюк¹, В.В. Лобанов¹¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна² Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України
вул. Академіка Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна

Методом теорії функціоналу густини з функціоналом B3LYP, базисними наборами 6-31G(d,p) та 6-311++G(d,p) при використанні моделі впливу розчинника СРСМ досліджено механізми окиснення молекулярним киснем молекули та моноаніона аскорбінової кислоти в водному середовищі. Показано, що за звичайних умов молекулі кисню вигідніше взаємодіяти з частково дисоційованою молекулою аскорбінової кислоти, ніж її недисоційованою формою.

ВСТУП

Аскорбінова кислота (вітамін С, H₂Asc) відіграє важливу роль у біохімічних процесах, зокрема бере участь у багатьох кислотно-основних та окисно-відновних перетвореннях. Вона при зберіганні дуже нестійка щодо дії вологи, кисню повітря, світла, тепла, іонів металів і може легко перетворюється на біологічно неактивні речовини [1].

Оскільки аскорбінова кислота є двохосновною з $pK_{a1} = 4.2$ та $pK_{a2} = 11.6$ [2], то у водному розчині при середніх значеннях рН вона може взаємодіяти з молекулою кисню в молекулярній (1) або в частково дисоційованій формах (2) згідно схем:



Зокрема, в [3-5] показано, що у водному розчині механізми окиснення аскорбінової кислоти передбачають її існування в частково дисоційованому стані.

При контакті протондонорної поверхні кремнезему з водним розчином аскорбінової кислоти відбувається зміщення рівноваги дисоціації останньої в бік утворення молекулярної форми. За літературними даними [6, 7] поверхня кремнезему сповільнює окиснення аскорбінової кислоти киснем повітря. Це можна пояснити тим, що недисоційована

молекула аскорбінової кислоти гірше взаємодіє з киснем, розчиненим у воді, ніж з її дисоційованою формою. Мета роботи полягає у з'ясуванні закономірностей взаємодії молекули кисню з дисоційованою та нейтральною формами аскорбінової кислоти у водному розчині методами квантової хімії.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При дослідженні механізмів взаємодії молекули аскорбінової кислоти з триплетним киснем розглянуто декілька можливих схем взаємодії. Згідно першої – молекула кисню взаємодіє з нейтральною молекулою H₂Asc, а друга схема відображає взаємодію з моноаніоном аскорбінової кислоти. За модель частково дисоційованої молекули аскорбінової кислоти в цьому випадку було взято негативно заряджений іон (HAsc⁻). Заряд моделей, які були використані при розгляді останньої схеми, становить -1. Згідно цих двох схем, взаємодія молекули O₂ з молекулою чи аніоном HAsc⁻ зводиться до переміщення атома водню від протондонорної гідроксильної групи до молекули кисню з утворенням пероксид-радикала (*OOH) і радикала аскорбінової кислоти (схема 1), або аніон-радикала (схема 2).

Розрахунки проведені за допомогою програми Gaussian 09 методом функціоналу густини з базисними наборами 6-31G(d,p) та 6-311++G(d,p) і функціоналом UB3LYP з

врахуванням впливу розчинника в рамках континуального наближення CPCM [8]. Оскільки розчинена у воді молекула кисню перебуває в триплетному стані, то мультиплетність всіх моделей дорівнювала трьом.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Модель вихідного комплексу реагуючих речовин згідно схеми 1 включала молекулу H_2Asc , яка зв'язана через молекулу води з молекулою O_2 (рис. 1, а). Молекула H_2O , яка розділяє молекули аскорбінової кислоти і кисню, є необхідною для стабілізації перехідного стану (рис. 1, б); без неї локалізація перехідного комплексу неможлива. Такий комплекс характеризується перехідним вектором, уявні частоти якого при використанні методів UB3LYP/6-31G(d,p), UB3LYP/6-311++G(d,p) і UB3LYP/6-311++G(d,p)/CPCM становлять відповідно $i1129.5$, $i1208.9$ та $i1197.3$ cm^{-1} . Компоненти перехідного вектора вказують на синхронне переміщення атомів водню H1 і

H2. А це означає, що при перебігу даної реакції атом водню (H1) молекули H_2Asc переходить до молекули H_2O , і одночасно від останньої атом водню (H2) переходить до молекули кисню. Комплекс продуктів реакції містить радикал аскорбінової кислоти, молекулу води та пероксид-радикал (рис. 1, в).

Комплекс вихідних речовин для схеми 2 складався з моноаніона H_2Asc , молекул H_2O і O_2 , які зв'язані між собою аналогічно попередній схемі (рис. 2, а). Комплекс перехідного стану також характеризується перехідним вектором з величинами уявної частоти $i1356.8$, $i1393.7$ та $i982.8$ cm^{-1} (рис. 2, б). Компоненти перехідного вектора також вказують на синхронне переміщення атомів водню H1 і H2, внаслідок чого утворюється аніон-радикал аскорбінової кислоти та пероксид-радикал (рис. 2, в).

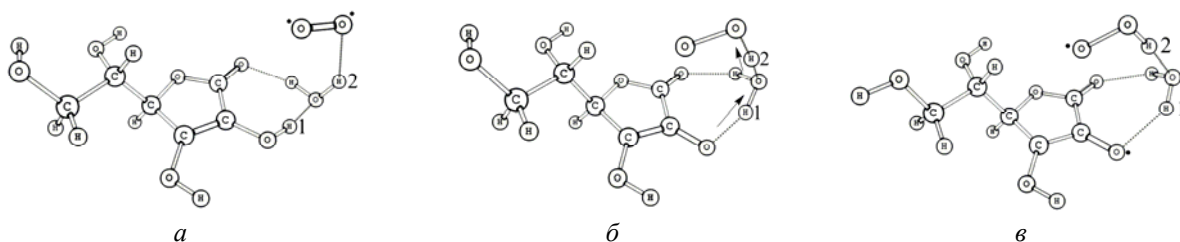


Рис. 1. Рівноважні структури комплексів вихідних речовин (а), продуктів реакції (в) та перехідного стану (б) схеми 1 взаємодії молекули кисню з молекулою аскорбінової кислоти (стрілками показано переміщення атомів водню при переході від комплексу вихідних речовин до продуктів реакції)

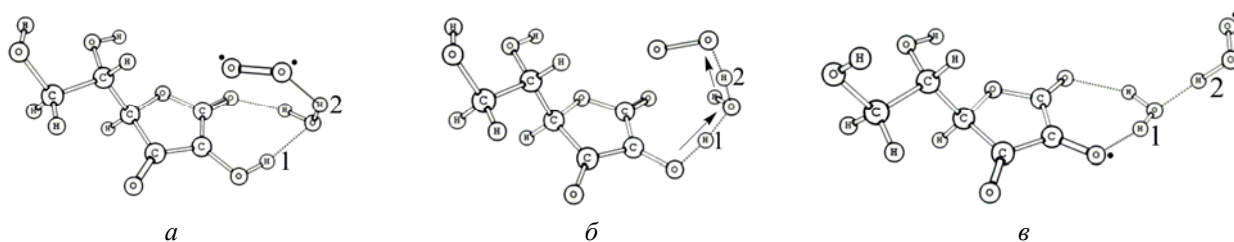


Рис. 2. Рівноважні структури комплексів вихідних речовин (а), продуктів реакції (в) та перехідного стану (б) взаємодії молекули кисню з моноаніоном аскорбінової кислоти

На основі результатів розрахунків геометричних та енергетичних характеристик комплексів перехідних станів та вихідних речовин знайдені кінетичні характеристики ($\Delta E_{акт}$, $\Delta G_{акт}$, $\Delta H_{акт}$, $\Delta S_{акт}$) для обох схем окиснення (табл. 1) - видно, що незалежно від базисного набору, методу розрахунку та впливу розчинника енергетичний бар'єр,

який долається системою реагуючих речовин під час реакції, виявляється вищим для схеми 1 в порівнянні з схемою 2. Це означає, що швидкість взаємодії молекули кисню з недисоційованою молекулою H_2Asc є меншою за аналогічну величину реакції моноаніона $HAsc^-$. При цьому у величину вільної енергії активації $\Delta G_{акт}$, крім

ентальпійного фактора ($\Delta H_{\text{акт}}$) певний внесок дає ентропія активації $\Delta S_{\text{акт}}$.

Знання будови та енергетичних характеристик комплексів продуктів реакції та вихідних речовин дозволили розрахувати термодинамічні параметри ($\Delta E_{\text{реакц}}$, $\Delta G_{\text{реакц}}$, $\Delta H_{\text{реакц}}$, $\Delta S_{\text{реакц}}$) для обох схем реакції. З табл. 2 видно, що обидві схеми є термодинамічно невігідні, при цьому

схемі 1, незалежно від методу і базису розрахунків, відповідають більш високі значення вільної енергії Гіббса реакції, ніж схемі 2. Тому схема 2 є термодинамічно вигідною. Як і у випадку активаційних параметрів, основний внесок у зміну енергії Гіббса вносить ентальпійна складова.

Таблиця 1. Кінетичні характеристики взаємодії триплетного кисню з молекулою аскорбінової кислоти (схема 1) та з її частково дисоційованим аніоном HAsc^- (схема 2)

Схема	Метод розрахунку	$\Delta E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{акт}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{акт}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{акт}}$, Дж/моль·К
1	UB3LYP/ 6-31G(d,p)	109.2	118.6	93.7	83.5
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)	129.6	146.4	114.4	107.7
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)/ CPCM	123.1	121.1	110.8	34.8
2	UB3LYP/ 6-31G(d,p)	41.9	33.6	23.0	35.4
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)	51.8	49.5	33.6	53.3
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)/ CPCM	56.6	55.1	38.6	55.4

Таблиця 2. Термодинамічні характеристики взаємодії триплетного кисню з молекулою аскорбінової кислоти (схема 1) та з її аніоном HAsc^- (схема 2)

Схема	Метод розрахунку	$\Delta E_{\text{реакц}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{реакц}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реакц}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{реакц}}$, Дж/моль·К
1	UB3LYP/ 6-31G(d,p)	105.0	115.7	101.9	-46.3
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)	97.5	116.7	95.5	-71.2
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)/ CPCM	78.7	72.5	81.4	30.0
2	UB3LYP/ 6-31G(d,p)	9.9	-1.5	6.7	27.4
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)	4.5	0.8	2.5	11.0
	UB3LYP/ 6-311++G(d,p)/ CPCM	14.2	16.8	12.3	-15.3

З даних табл. 1 і 2 видно, що, наприклад, в межах методу UB3LYP/6-311++G(d,p)/CPCM різниця між величинами зміни вільної енергії активації в розглянутих схемах окиснення аскорбінової кислоти становить 66.0 кДж/моль, а величини зміни $\Delta G_{\text{реакц}}$ цих реакції різняться між собою на

55.7 кДж/моль, тобто кінетичні параметри відрізняються сильніше термодинамічних. Тому можна вважати, що ці два процеси за звичайної температури контролюються кінетично, а моноаніон молекули вітаміну С легше піддається окисненню, ніж його нейтральна форма.

ВИСНОВКИ

Розраховані значення термодинамічних і кінетичних параметрів дають підстави вважати, що за звичайних умов взаємодія молекули кисню легше відбувається з частково дисоційованою молекулою аскорбінової кислоти ніж з її недисоційованою формою. Цим можна пояснити відомий експериментальний факт сповільнення окиснення розчину аскорбінової кислоти в присутності поверхні кремнезему внаслідок впливу останньої на зміщення рівноваги дисоціації аскорбінової кислоти в бік утворення її молекулярної форми.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку професору Єжи Лещинському (Джексонський державний університет, хімічний факультет, США) за доступ до обчислювальних ресурсів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Piao H., Kamiya N., Cui F., Goto M. Ascorbic Preparation of a solid-in-oil nanosuspension containing l-ascorbic acid as a novel long-term stable topical formulation // *Int. J. Pharm.* – 2011. – V. 420, N 1. – P. 156–160.
2. Jaiswal P.V., Ijeri V.S., Srivastava A.K. Effect of surfactants on the dissociation constants of ascorbic and maleic acids // *Colloids Surf. B.* – 2005. – V. 46, N 1. – P. 45–51.
3. Taqui Khan M.M., Martell A.E. Metal ion and metal chelate catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. I. Cupric and ferric ion catalyzed oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89, N 16. – P. 4176–4185.
4. Abe Y., Okada S., Nakao R. et al. A molecular orbital study on the reactivity of L-ascorbic acid towards OH radical // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1992. – V. 2, N 12. – P. 2221–2232.
5. Meng Xiang-Guang, Kou Xing-Ming, Xie Jia-Qing et al. Microcalorimetric investigation on the kinetics of the oxidation of ascorbic acid with hydrogen peroxide // *Chin. J. Chem.* – 2004. – V. 22, N 6. – P. 515–520.
6. Laguta I.V., Kuzema P.O., Stavinskaya O.N., Kazakova O.A. Supramolecular complex antioxidant consisting of vitamins C, E and hydrophilic–hydrophobic silica nanoparticles // *Nanomat. Supramolec. Struct.* – 2010. – Part 4. – P. 269–279.
7. Лагута И.В., Ставинская О.Н., Казакова О.А. Гацкий А.А. Кремнеземные наноконпози́ты с иммобилизованными антиоксидантами (витаминами С и Е): получение и свойства // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* – Киев: Наукова думка, 2007. – Т. 1. – С. 243–263.
8. Takano Y., Houk K.N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – V. 1, N 1. – P. 70–77.

Надійшла 01.06.2012, прийнята 25.06.2012

**Квантовохимическое исследование
механизма окисления аскорбиновой кислоты
молекулярным кислородом на поверхности кремнезема**

Е.Н. Демяненко, Н.Н. Ильченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, Demianenko_EN@mail.ru
Институт молекулярной биологии и генетики Национальной академии наук Украины
ул. Академика Заболотного, 150, Киев, 03680, Украина*

Методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP, базисными наборами 6-31G(d,p) и 6-311++G(d,p) при использовании модели влияния растворителя CPCM исследовано механизмы окисления молекулярным кислородом молекулы и моноаниона аскорбиновой кислоты в водной среде. Показано, что при обычных условиях молекуле кислорода выгодней взаимодействовать с частично диссоциированной молекулой аскорбиновой кислоты, чем с ее недиссоциированной формой.

**Quantum chemical study on the oxidation mechanism
of ascorbic acid with molecular oxygen on silica surface**

E.M. Demianenko, M.M. Ilchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Demianenko_EN@mail.ru
Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine
150 Academician Zabolotnyi Str., Kyiv, 03680, Ukraine*

The oxidation mechanisms have been studied of ascorbic acid molecule and monoanion with molecular oxygen in aqueous medium within the frameworks of density functional theory method with functional B3LYP, basis sets 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p), the CPCM model for solvent effect being applied. The interaction of oxygen molecule with partly dissociated ascorbic acid molecule under ambient conditions has been shown to be more profitable than that with undissociated ascorbic acid.