

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ОКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В МОЛЕКУЛЯРНІЙ ТА ДИСОЦІЙОВАНІЙ ФОРМАХ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

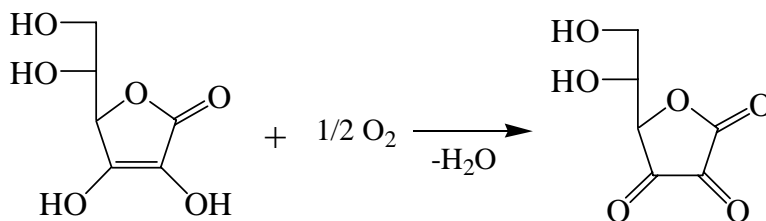
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана при використанні базисного набору 3-21G** і напівемпіричним методом РМЗ досліджена енергетика елементарних стадій окиснення молекули аскорбінової кислоти в газовій фазі, в розчині та на поверхні кремнезему. Показано, що енергетичний ефект окиснення зменшується, а енергія активації зростає при адсорбції на поверхні кремнезему.

Вступ

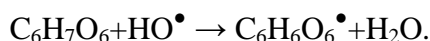
Аскорбінова кислота (H_2As) разом з продуктом її окиснення, дегідро-аскорбіновою кислотою, створюють в організмі окиснювально-відновлювальну систему, яка приймає участь у низці важливих біохімічних реакцій а саме, окиснювальне дезамінування ароматичних амінокислот, активація ряду ферментів, стабілізація адреналіну тощо. Як антиоксидант вона захищає організм від порушень обміну речовин, що пов'язані з віком, вживанням алкоголю та палінням.

Аскорбінова кислота є ефективним антиоксидантом і легко реагує з киснем повітря:

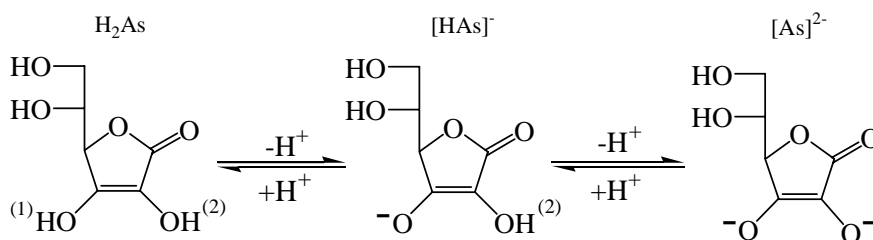


За літературними даними, при адсорбції аскорбінової кислоти високодисперсним кремнеземом утворюється адсорбційний комплекс, структура якого обумовлена взаємодією силанольних груп поверхні з гідроксильними і карбонільною групами аскорбінової кислоти [1]. Згідно з експериментом [2], поверхня кремнезему сповільнює окиснення аскорбінової кислоти киснем повітря. Цей висновок підтверджено теоретичними дослідженнями [3].

Лімітуючою стадією окиснення аскорбінової кислоти є її взаємодія з гідроксилрадикалом, який утворюється при реакції води з киснем повітря:



За своєю природою вітамін С є двохосновною кислотою, і у водному розчині дисоціює за схемою [4]:



В [2] показано, що у водному розчині окиснюється однократно іонізований аніон аскорбінової кислоти, це актуалізує теоретичні дослідження механізмів дисоціації та окислення аскорбінової кислоти на поверхні кремнезему і вплив на нього молекул води.

Об'єкти та методи дослідження

Енергетика елементарних стадій окиснення аскорбінової кислоти на поверхні кремнезему досліджувалась напівемпіричним РМЗ та неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням базисного набору 3-21G**[5], за допомогою програми GAMESS (версія 7.1 «Tornado», що створена проф. А.А. Грановским в Московському державному університеті ім. М.В. Ломоносова, Росія) [6]. Рівноважна просторова будова молекул реагентів, продуктів розглянутих елементарних стадій та конфігурації перехідних станів визначались мінімізацією норми градієнта [7].

При розрахунку властивостей адсорбційних комплексів методом РМЗ поверхня кремнезему моделювалась циклічним кластером, що містить 6 силіцій-кисневих тетраедрів, обмежених гідроксильними групами. Розміри такого кластера приблизно відповідають розмірам молекул адсорбованих речовин. В неемпіричних розрахунках за модель поверхні правила молекули ортосилікатної і дисилікатної кислот, що обумовлено необхідністю зменшення обсягу розрахунків.

Енергія електrolітичної дисоціації молекули аскорбінової кислоти була знайдена з врахуванням вісімнадцяти молекул води. Перша сольватаційна оболонка моделювалась в супермолекулярному наближенні [8], зовнішнє середовище розчинника – методом самоузгодженого реакційного поля (SCRF) [9]. Були знайдені рівноважні структури адсорбційних комплексів, утворення яких можливе за рахунок виникнення водневих зв'язків між силанольними групами поверхні та гідроксильними і карбонільною групами молекули аскорбінової кислоти, і енергії активації відриву протона з останньої в газовому стані та в адсорбованому на поверхні кремнезему. Гідроксильна група з найбільшою кислотністю визначалася шляхом порівняння повних енергій ізомерних аскорбат-аніонів. Константа дисоціації аскорбінової кислоти визначалася за зміною енергії Гібса реакції відриву протона [10]:

$$\ln K_{\text{дис.}} = -\Delta G_{\text{реакц.}}^0 / RT .$$

Результати та їх обговорення

1. Окиснення аскорбінової кислоти в молекулярній формі

Порівняння повних енергій двох радикалів загальної формули HAs^\bullet показало, що більш стабільнішим є радикал утворений відщепленням від молекули H_2As атома Н(1). Це дозволило побудувати вихідну модель для подальшої оптимізації просторової структури комплексу реагуючих речовин в газовій фазі. Із рисунку 1 видно, що спінова густина переміщується із гідроксил-радикала (в оточенні води) на молекулу аскорбінової кислоти, це свідчить про утворення радикала аскорбінової кислоти. Вихідний комплекс (рис. 1, а) складався з молекули H_2As , гідроксил-радикала і двох молекул води, які зменшують лібраційні коливання радикала OH^\bullet відносно молекули вітаміну С [11] і частково враховують вплив розчинника в межах “супермолекулярного” наближення [9]. Продукти

реакції (рис. 1, б) являють собою комплекс радикала HAs^\bullet і трьох молекул води, одна з яких утворилася при перенесенні атома водню $\text{H}(1)$ до гідроксил-радикала.

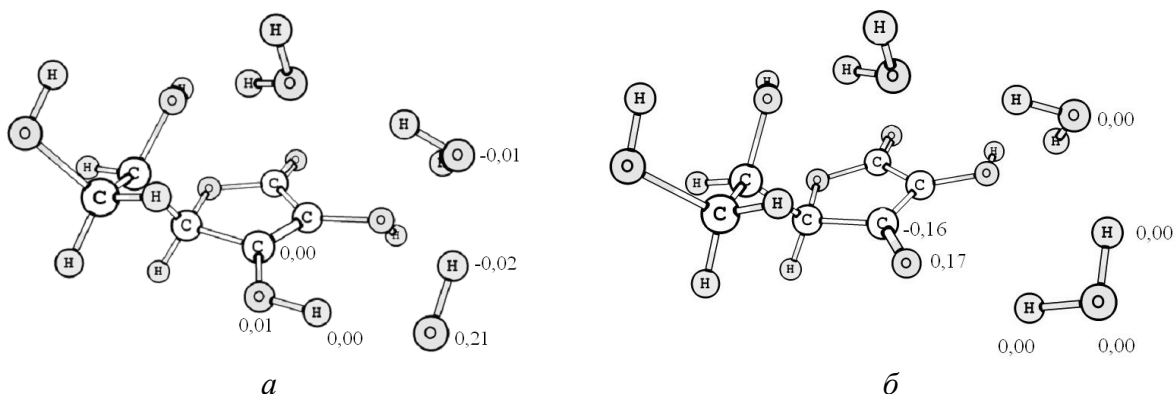


Рис. 1. Просторова структура вихідних реагентів в газовій фазі (а) та кінцева рівноважна просторова структура (б). Біля символів атомів вказана спінова густина, локалізована на них.

Знайдені перехідні стани реакції відриву атома водню гідроксил радикалом від H_2As показали, що в неемпіричних розрахунках (рис. 2) негативна коливальна мода менша (1587 cm^{-1}) ніж в методі РМЗ (2336 cm^{-1}), що говорить про більш пологішу поверхню потенціальної енергії. Енергія активації також дещо нижча в неемпіричних розрахунках, і становить $63,5 \text{ кДж/моль}$ проти $80,8 \text{ кДж/моль}$ в методі РМЗ. Порівняння структур перехідного комплексу (рис. 2.) і продукту реакції (рис. 1, б) свідчать про так званий “пізній” перехідний стан, що є типовим для реакцій з відносно невисоким енергетичним ефектом [12].

Енергетика цієї реакції, крім газової фази, розглянута також і для адсорбованого стану, стабілізація якого обумовлена додатковими водневими зв’язками з силанольними групами поверхні (рис. 3).

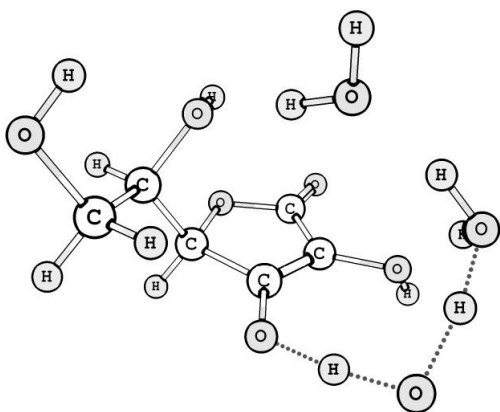


Рис. 2. Конфігурація перехідного стану реакції перенесення атома водню в газовій фазі.

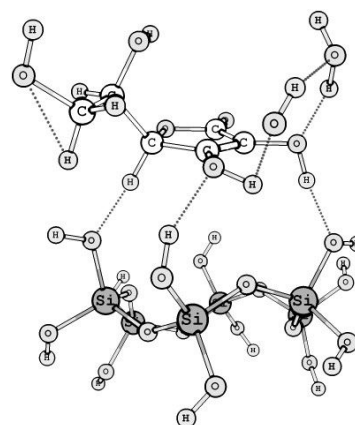


Рис. 3. Рівноважна просторова структура продуктів реакції $\text{H}_2\text{As} + \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ реагуючих речовин, адсорбованих на поверхні кремнезему.

Подібні комплекси розглянуто неемпіричним методом з використанням базисного набору 3-21G**. Розрахунки з дисилкатною кислотою (рис. 4, б) проводились для оцінки впливу розміру кластерних моделей поверхні кремнезему.

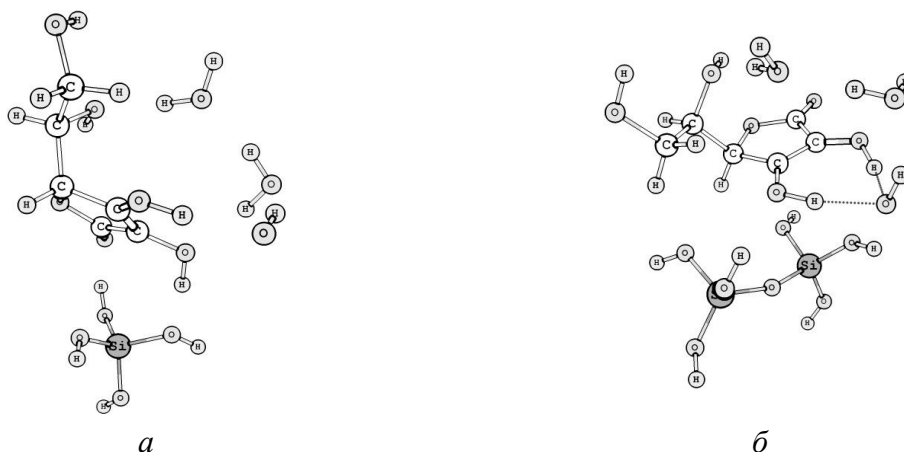


Рис. 4. Рівноважна просторова будова адсорбційних комплексів реагуючих речовин, знайдена методом HF/3-21G**.

Локалізовані перехідні стани адсорбційних комплексів за допомогою напівемпіричного методу PM3 (рис. 5, *a*) і неемпіричному методі (рис. 5, *б*, *в*). Існування перехідних станів підтверджується наявністю негативних частот коливань (в PM3 – 2215,01 см⁻¹, в 3-21G** – 1640,3 см⁻¹ і – 1673,6 см⁻¹).

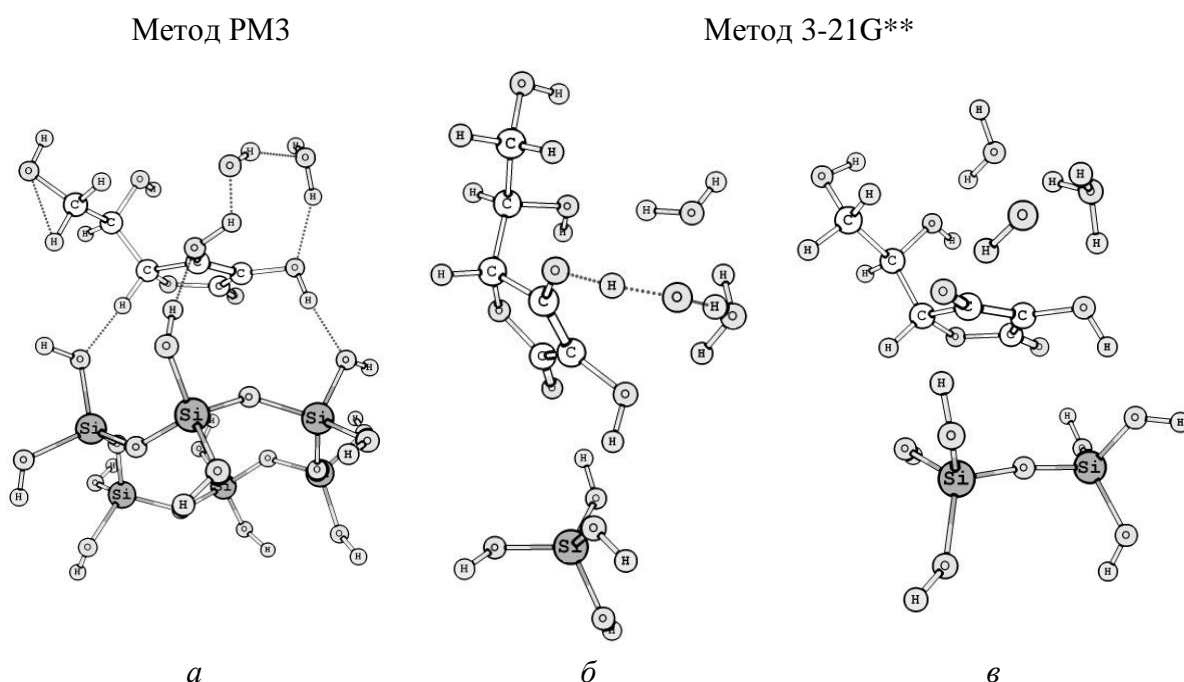


Рис. 5. Конфігурація перехідних станів перенесення атома водню в адсорбційних комплексах.

В табл. 1 представлені енергетичні ефекти реакції окиснення аскорбінової кислоти в газовій фазі та в адсорбованому на поверхні кремнезему стані. З наведених результатів випливає, що незалежно від обраного методу розрахунку енергії реакції та активації в адсорбованому стані є вищими ніж у газовій фазі.

Із результатів розрахунків зміни вільної енергії Гібса в інтервалі температур від 263 до 353 K (рис. 6) видно, що в газовій фазі реакція окиснення аскорбінової буде відбуватися ефективніше, ніж в адсорбованому стані, а також, що розмір кластера суттєво не впливає на енергетичні параметри процесу окиснення аскорбінової кислоти.

Таблиця 1. Енергетичні ефекти і енергії активації окиснення вітаміну С в газовій фазі та в адсорбованому стані на поверхні кремнезему

	Газова фаза		Адсорбований комплекс		
	HF/3-21G**	PM3	HF/3-21G**		PM3
			Ортосилікатна кислота	Дисилікатна кислота	
$\Delta E_{(реакції)}$ (кДж/моль)	16,7	-159,2	21,6	27,4	-148,5
$E_{акт.}$ (кДж/моль)	63,5	80,8	67,8	73,2	92,4

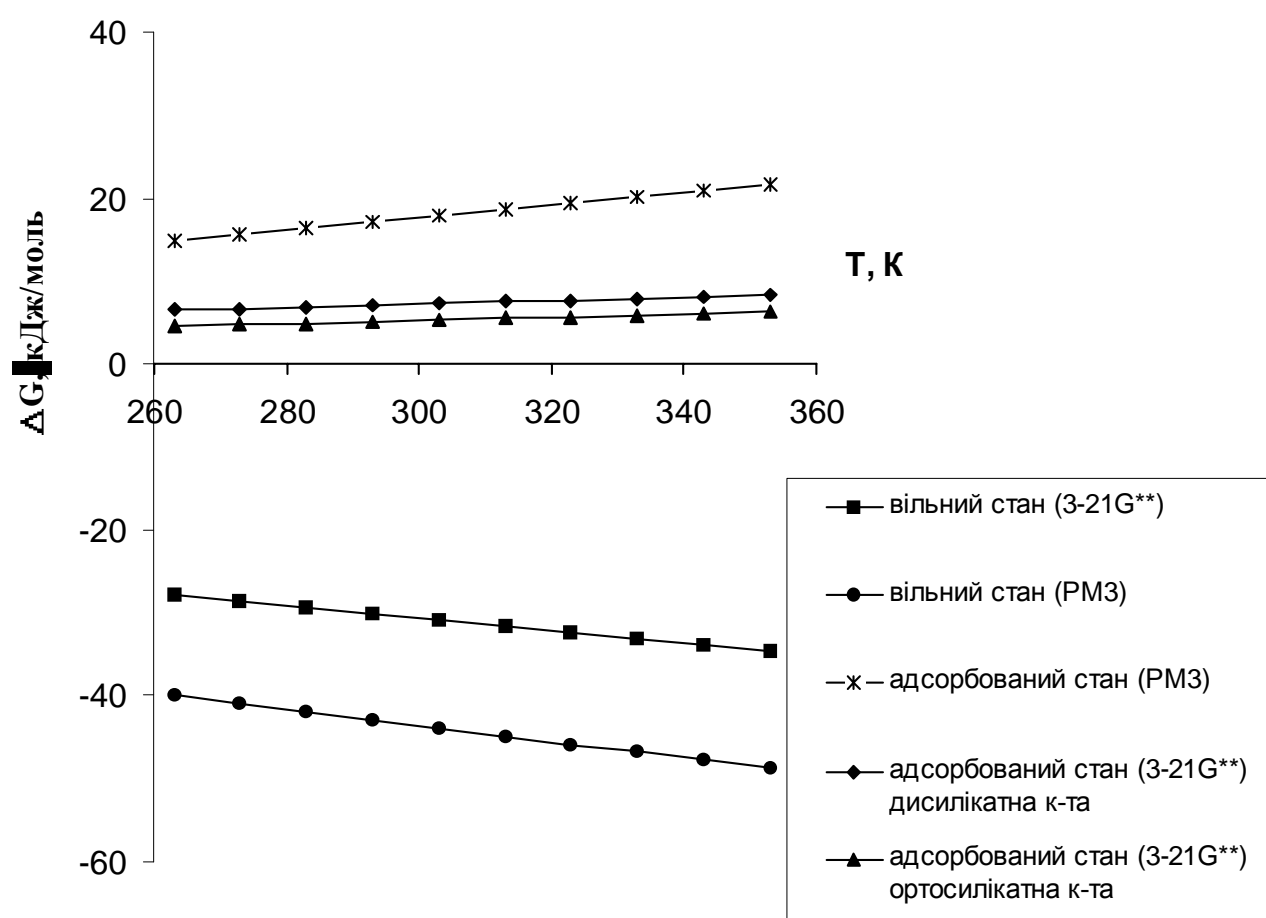


Рис. 6. Температурна залежність енергії Гібса реакції окиснення аскорбінової кислоти в молекулярній формі.

З [12] відомо, що кислотність середовища впливає на окиснення аскорбінової кислоти. Встановлено, що в лужному середовищі окиснення вітаміну С відбувається ефективніше, ніж в кислому що спонукало розглянути вплив поверхні кремнезему на дисоціацію аскорбінової кислоти.

2. Окиснення аскорбінової кислоти в дисоційованій формі

Як і у випадку гомолітичної дисоціації, розрахунки засвідчили, що у газовій фазі більш стабільний аніон, який утворюється при відриві Н(1) протона від молекули Н₂As.

Розгляд енергетики перенесення протонів від H_2As до молекул води за участю поверхні кремнезему проводився з врахуванням впливу молекул розчинника. На рис. 7. зображено рівноважні структури моделей гідратів молекулярної та іонних форм аскорбінової кислоти в газовій фазі.

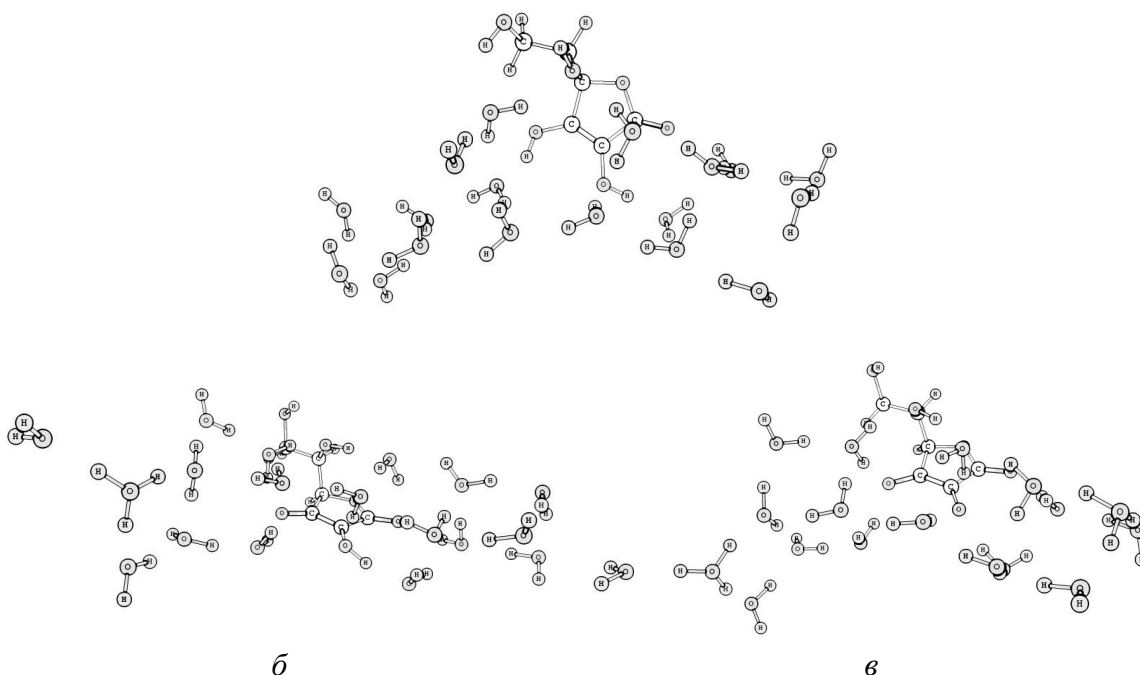


Рис. 7. Рівноважні структури гідратів молекулярної та іонної форм аскорбінової кислоти у газовій фазі: молекулярна (а), однократно іонізована (б), повністю іонізована (в) форми.

Для стабілізації аніона $[HAs]^-$ і одного іона H_3O^+ потрібно 8 молекул води. В гідратах з меншою кількістю молекул води локалізувати таку структуру не вдається як неемпіричним методом, так і напівемпіричним РМЗ. Стан, який відповідає аніону $[As]^{2-}$ та двом іонам H_3O^+ в оточенні молекул води, локалізується лише з врахуванням 16 молекул води. Цими ж методами було розраховано зміни вільної енергії Гібса реакції, з якої визначено pK_1 і pK_2 молекули H_2As .

Табл. 2 демонструє, що експериментальні константи дисоціації аскорбінової кислоти можна якісно відтворити неемпіричними квантово-хімічними розрахунками з використанням мінімального валентно-розщепленого базисного набору та у рамках моделі самоузгодженого реакційного поля.

Таблиця 2. Енергетичні ефекти і константи рівноваги дисоціації вітаміну С у газовій фазі

Ступінь дисоц.	РМЗ		HF/3-21G**				$pK_{\text{експ.}}$ [13]
			Без SCRF		З використанням SCRF		
	$\Delta E_{\text{реакції}}$ (кДж/моль)	pK	$\Delta E_{\text{реакції}}$ (кДж/моль)	pK	$\Delta E_{\text{реакції}}$ (кДж/моль)	pK	
1	-140,1	2,3	-82,4	1,9	-35,4	3,6	4,04
2	158,6	9,4	-134,5	8,2	-124,9	10,8	11,34

Порівнюючи повні енергії адсорбційних комплексів молекулярної та іонізованих форм молекули H_2As , встановлено, що в дисоційованому вигляді вітамін С краще адсорбується на поверхні кремнезему, енергія адсорбції зростає на 30 кДж/моль в порівнянні з молекулярною формою. Це можна пояснити утворенням більш коротких водневих зв'язків ($r(O\cdots HO) = 0,15$ нм) при адсорбції аніонів, ніж при адсорбції недисоційованої аскорбінової кислоти ($r(O\cdots HO) = 0,18$ нм).

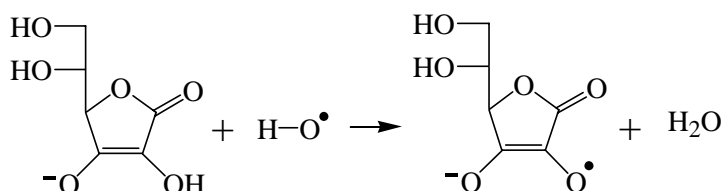
При розгляді впливу адсорбції аскорбінової кислоти на поверхні кремнезему на її дисоціацію, використані такі самі підходи і кластерні моделі поверхні, що й при опису окиснення. Крім того, при розрахунках будови адсорбційних комплексів в методі *ab initio* був врахований вплив розчинника з використанням моделі SCRF.

З табл. 3 видно, що при адсорбції протонодонорна здатність молекул адсорбату зменшується, у відповідності з відомими з літератури даними [2, 12].

Таблиця 3. Енергетичні ефекти і енергії активації окиснення частково іонізованої аскорбінової кислоти в газовій фазі та на поверхні кремнезему, розраховані методом HF/3-21G**

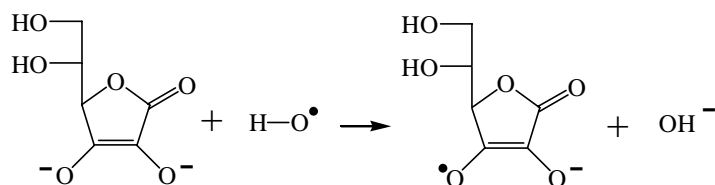
	Газова фаза	Адсорбований комплекс	
		Ортосилікатна кислота	Дисилікатна кислота
$\Delta E_{\text{реакції}}$ (кДж/моль)	-95,7	-53,3	-21,7
$E_{\text{акт.}}$ (кДж/моль)	61,1	68,6	72,3

Елементарним актом окиснення частково іонізованої аскорбінової кислоти може бути відрив від гідроксильної групи атома водню Н(2) гідроксил-радикалом з утворенням молекули води за схемою:



При розгляді взаємодії аніона $[HAs]^-$ з гідроксил-радикалом (але без H_3O^+), локалізувати перехідний стан реагуючої системи не вдалося навіть при введенні молекул води в модель. Це, певно, пов'язане з ефектом гіперзв'язування в заряджених моделях [13]. Тому при дослідженні окиснення частково іонізованої аскорбінової кислоти в модель, крім аніона та гідроксил-радикала, включено іон гідроксонію і відповідну сольватаційну оболонку (рис. 7, б) з 16 молекулами води. Негативна коливальна мода знайденого перехідного стану процесу окиснення в газовій фазі має частоту коливань -540 cm^{-1} .

З табл. 3 видно, що енергія активації окиснення $[HAs]^-$ є вищою при його фізичній адсорбції на поверхні кремнезему і, як було ще встановлено, ступінь дисоціації H_2As на поверхні кремнезему зменшується (pK_1 – з 3,6 до 9,2; pK_2 – з 10,8 до 16,5 за допомогою неемпіричного методу). Тому в роботі не розглянуто процес окиснення повністю іонізованої аскорбінової кислоти, бо при адсорбції її дуже мало, але при підвищенні рН середовища дисоціація буде відбуватися краще і можливим буде процес:



Висновки

При адсорбції молекул H_2As на поверхні кремнезему зменшується енергетичний ефект їх окиснення, а енергія активації зростає. Експериментальні константи дисоціації H_2As напівкількісно відтворюються неемпіричними квантово-хімічними розрахунками в рамках моделі самоузгодженого реакційного поля з використанням валентно-розщепленого базису 3-21G**. При адсорбції вітаміну С на поверхні кремнезему протондонорні властивості його молекул зменшуються.

Література

1. Wen-Hung Wu, Ting-Fong Chin, John L. Lach. Interaction of Ascorbic Acid with Silicic Acid // *J. Pharm. Sciences. A.* - 1970. – V. 59, № 8. - P. 1122 - 1125.
2. Hydrophobized silica nanocomposites with immobilized antioxidants (vitamins C and E) / P. Kuzema, O. Stavinskaya, O. Kazakova, I. Laguta // *Surface Chemistry and Nanomaterials in Biomedical and Environmental Science* (J.P. Blitz and V.M. Gun'ko, eds.). – Springer, 2005. – P. 23 - 45.
3. Демяненко Е.М., Гребенюк А.Г. Квантово-химический анализ процессов образования супрамолекулярных продуктов термической деструкции на поверхности кремнезема // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* – Киев: Наук. думка, 2007. – Т. 2. – С. 95 – 102.
4. Synthesis and properties of antioxidant amphiphilic ascorbate salts / Th.K. Mounanga, Ph. Gérardin, B. Poaty, D. Perrin, Ch. Gérardin // *Colloids and Surfaces B.* – 2008. – V. 318, № 1-3. - P. 134 - 140.
5. Кларк Т. Компьютерная химия / Пер. с англ. – М.: Мир. - 1990. – 355 с.
6. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Грановский А.А. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 75 – 102.
7. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. - М.: Химия, 1979. – 296 с.
8. Григоренко Б.Л., Князева М. А, Немухин А. В. Моделирование реакций в водных кластерах методами квантовой химии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2001. - Т. 42, № 2. - С. 92 - 94.
9. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
10. Кобычев В. Б. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем : учеб.-метод. пособие. – Иркутск : Ирк. гос. ун-т, 2006. – 87 с.
11. Microcalorimetric Investigation on the Kinetics of the Oxidation of Ascorbic Acid with Hydrogen Peroxide / Meng Xiang-Guang, Kou Xing-Ming, Xie Jia-Qing, Du Juan, Zeng Xian-Cheng // *Chin. J. Chem.* – 2004. - V. 22, № 6. - P. 1376 – 1384.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций.– М. : Химия. - 1986. – 412 с.
13. Schleyer P., Von P., Kos A.J. The importance of negative (anionic) hyperconjugation // *Tetrahedron.* - 1983. – V. 39, № 7. - P. 1441 - 1150.

A QUANTUM CHEMICAL OF ASCORBIC ACID OXIDATION AS MOLECULAR AND DISSOCIATED FORMS ON SILICA SURFACE

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

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*The energetics of elementary stages of ascorbic acid molecule oxidation in vacuum, in solution, and at silica surface has been examined within both ab initio Hartree-Fock-Roothaan method with 3-21G** basis set and semiempirical PM3 method. The energy effect of oxidation has been shown to decrease whereas the activation energy increases due to adsorption on silica surface.*