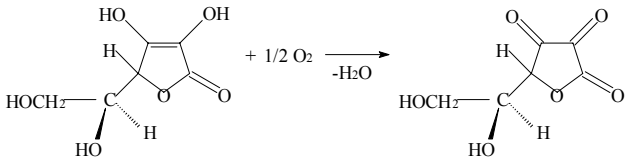
ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕМЕНТАРНИХ СТАДІЙ ОКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г.
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Demianenko_EN@mail.ru

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



За літературними даними, при адсорбції аскорбінової кислоти утворюється адсорбційний комплекс з обумовленою взаємодією силанольних груп з гідроксильними і карбонільною групами аскорбінової кислоти [1]. Згідно з експериментом [2], поверхня кремнезему сповільнює окиснення аскорбінової кислоти киснем повітря.

Відома термодинамічна залежність зниження величини окислення вітаміну С від адсорбції [3]. Елементарною (лімітуючою) стадією окиснення аскорбінової кислоти є взаємодія її з гідроксил-радикалом, який утворюється при взаємодії води з киснем повітря:

$$C_6H_7O_6+HO^{\bullet} \rightarrow C_6H_6O_6^{\bullet}+H_2O.$$

В даній роботі досліджено теоретичним шляхом елементарні стадії окиснення аскорбінової кислоти на поверхні кремнезему. Розрахунки виконано неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана, при використанні базисного набору 3-21ГФ** (ROHF), за допомогою програми GAMESS. Для визначення енергії активації взаємодії гідроксил-радикала з аскорбіновою кислотою використовувався алгоритм пошуку геометрії та енергії перехідного стану шляхом мінімізації норми градієнта. Поверхня кремнезему моделювалась кластером, що складається з чотирьох сіліцій-кисневих тетраедрів. Аналізувались адсорбційні комплекси, утворення яких можливе за рахунок виникнення водневих зв'язків між силанольними групами поверхні та гідроксильними і карбонільною групами аскорбінової кислоти, і величини енергії активації взаємодії гідроксил-радикала з аскорбіновою кислотою в газовому стані та при адсорбції на поверхні кремнезему. Була визначена гідроксильна група, якій вигідніше взаємодіяти з гідроксил-радикалом. Для всіх учасників процесу окиснення, включаючи адсорбційні комплекси, розраховано величини вільної енергії Гібса ΔG в інтервалі температур від 263 до 353 К. Із одержаних результатів випливає, що в газовій фазі реакція окиснення аскорбінової буде відбуватися інтенсивніше, ніж в адсорбованому стані.

Відповідно до результатів попередніх розрахунків, енергія активації реакції в газовій фазі складає близько 26,8 кДж/моль, а при адсорбції приблизно до 32,9 кДж/моль.

Таким чином, адсорбція аскорбінової кислоти на поверхні кремнезему зменшує її здатність до окиснення киснем повітря.

1) *Wen-Hung Wu, Ting-Fong Chin, John L.* Lach. Interaction of Ascorbic Acid with Silicic Acid // J. Pharm. Sciences. A. - 1970. – V. 59, N 8. - P.1122-1125.
2) *P. Kuzema, O. Stavinskaya, O. Kazakova, I. Laguta.* Hydrophobized silica nanocomposites with immobilized antioxidants (vitamins C and E) //. Surface Chemistry and Nanomaterials in Biomedical and Environmental Science (J.P. Blitz and V.M. Gun'ko, eds.). – Springer, 2005.
3) *Е.М.Демяненко,* А.Г.Гребенюк. Квантово-химический анализ процессов образований супрамолекулярных продуктов термической деструкции на поверхности кремнезема // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – В двух томах. – Т.2. – Киев: Наук. думка, 2007. – С.95-102.