

KWAS ASKORBINOWY I RODNIKOWE PRODUKTY JEGO UTLENIANIA W UKŁADACH HOMOGENICZNYCH I MIKROHETEROGENICZNYCH

Badałam wpływ różnych czynników takich jak obecność tlenu i jonów metali przejściowych, pH, rodzaj mikrootoczenia na stabilność kwasu askorbinowego. Przeprowadzone badania wykazały, że zgodnie z przewidywaniem głównym czynnikiem wpływającym na stabilność kwasu askorbinowego jest obecność jonów metali przejściowych w roztworze, których wpływ można ograniczyć poprzez wprowadzenie do układu czynnika chelatującego np. EDTA. Ponadto stabilność kwasu askorbinowego silnie zależy od pH roztworu i obniża się wraz ze wzrostem pH, które determinuje formę występowania AsA w układzie (forma sprotonowana lub monoanion). Na stabilność kwasu askorbinowego wpływa także rodzaj mikrootoczenia, w którym AsA występuje. Spośród badanych układów micelarnych stabilizowanych przez surfaktanty jonowe (SDS, AOT) oraz niejonowe (Brij 35, Igepal CO-720) największy, a jednocześnie najbardziej złożony wpływ na stabilność AsA, obserwowałam dla roztworu micel prostych Igepalu CO-720. Efekt ten przypisałam tworzeniu się wiązań wodorowych między AsA a grupami polioksyetylenowymi surfaktantu. Kwas askorbinowy wykazywał natomiast większą stabilność w micelach odwrrotnych AOT/n-heptan, w porównaniu z obserwowaną w homogenicznym roztworze wodnym i w roztworach micel prostych. Wraz ze wzrostem wielkości obszaru wodnego miceli odwrótnej następowało nieznaczne obniżenie trwałości AsA.

Zbadałam także wpływ obecności micel prostych na równowagę kwasowo-zasadową czyli wartość pK_{a1} kwasu askorbinowego. Wartość pK_{a1} AsA ulega największemu przesunięciu w kierunku kwaśnego pH dla roztworów micel prostych AOT, co jest wynikiem przyciągania jonów H^+ do ujemnie naładowanych cząsteczek i struktur micelarnych tego surfaktantu. Efekt ten jest dodatkowo wzmocniony przez samą strukturę cząsteczki AOT oraz dużą gęstość ładunku na powierzchni micel. Wartość pK_{a1} AsA uległa także znacznemu obniżeniu w obecności micel prostych Igepalu CO-720, co związane jest z tworzeniem się wiązań wodorowych między AsA i grupami polioksyetylenowymi surfaktantu. Natomiast w roztworze micel prostych Brij 35 wartość pK_{a1} AsA zachowuje wartość zbliżoną do tej w homogenicznym roztworze wodnym, pomimo że Brij 35 również zawiera łańcuch polioksyetylenowy. W tym przypadku większa ilość grup polioksyetylenowych w porównaniu z Igepalem CO-720 prowadzi do wzrostu gęstości elektronowej na wiązaniu O-H w cząsteczce

AsA, co utrudnia uwolnienie protonu, i powoduje hamowanie procesu dysocjacji oraz wzrost wartości pK_{a1} kwasu askorbinowego.

Zaproponowałam dwie metody pozwalające na oszacowanie pH „odczuwanego” przez kwas askorbinowy wprowadzony do micel odwrotnych AOT/n-heptan. Obie metody oparte są na silnej zależności formy występowania AsA w roztworze od pH roztworu – pierwsza z nich wykorzystuje zależność położenia maksimum pasma absorpcji od pH, a druga udział formy monoanionowej AsA w widmie absorpcyjnym od pH. W obecności micel AOT następuje przesunięcie pH w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem parametru w_0 , co wynika z tendencji AsA do lokowania się w pobliżu grup hydrofilowych AOT lub nawet głębszego wchodzenia pomiędzy łańcuchy surfaktantu, gdzie również przyciągane są protony z fazy wodnej. AsA zlokalizowany w międzyfazie ulega protonacji i obserwowane widma absorpcyjne wskazują na bardziej kwaśne środowisko niż dla roztworu wodnego.

W kolejnym etapie pracy zbadałam wpływ obecności micel prostych na reaktywność anionorodnika askorbylowego. Nie zaobserwowałam istotnego wpływu micel prostych AOT na proces powstawania i zaniku anionorodnika askorbylowego w porównaniu z homogenicznym roztworem wodnym. Natomiast obecność w roztworze micel Igepalu CO-720 przyspiesza dysproporcjonację anionorodników askorbylowych w porównaniu z homogenicznym roztworem wodnym ponieważ AsA posiadający silne właściwości hydrofilowe wykazuje tendencję do lokowania się w międzyfazie i tworzenia wiązań wodorowych z grupami etoksyłowymi Igepalu.

W głównej części mojej pracy badałam kinetykę indukowanego radiacyjnie powstawania i zaniku anionorodników askorbylowych w roztworach micel odwrotnych stabilizowanych przez AOT/n-heptan i Igepal CO-520/cykloheksan. W obu przypadkach do utleniania kwasu askorbinowego stosowałam rodnik hydroksylowy $\cdot OH$ i dla obu układów obserwowałam charakterystyczne pasmo anionorodnika askorbylowego położone przy 360 nm. Stałe szybkości zaniku anionorodnika askorbylowego skorygowałam o współczynnik f wyrażający zawartość fazy micelarnej, w której zachodzi reakcja dysproporcjonacji. W roztworach micel odwrotnych AOT/n-heptan stała szybkości reakcji tworzenia anionorodnika askorbylowego jest mniejsza niż dla homogenicznego roztworu wodnego i rośnie wraz ze wzrostem wielkości obszaru wodnego miceli (w_0). Obserwowałam również wzrost wartości stałych szybkości zaniku anionorodników askorbylowych wraz ze wzrostem

wielkości obszaru wodnego miceli odwrotnej, przy zachowaniu stałego stężenia micel w układzie. Zatem wraz ze zwiększeniem udziału fazy wodnej w układzie, a tym samym wzrostem prawdopodobieństwa wygenerowania w jednej miceli odwrotnej dwóch anionorodników askorbylowych, rośnie wartość stałej szybkości 2k_D zaniku anionorodników askorbylowych i wartość ta zbliża się do stałej szybkości ich zaniku w homogenicznych roztworach wodnych.

Zanik pasma absorpcyjnego przy 360 nm w micelach odwrotnych IG-520/cHx różni się od obserwowanego w micelach odwrotnych AOT/n-heptan. A mianowicie pasmo to zanika w dwóch etapach – wolnym i szybkim. Szybki etap przypisuje się zanikowi adduktu rodników hydroksylowych do pierścienia fenyłowego cząsteczki surfaktantu, którego pasmo absorpcyjne występuje w zakresie 300 – 360 nm. Zaś wolniejszy zanik pasma przy 360 nm przebiega według kinetyki drugiego rzędu i przypisałam go zanikowi anionorodnika askorbylowego. Co więcej stałe szybkości zaniku anionorodnika askorbylowego w roztworze micel odwrotnych IG-520/cHx maleją wraz ze wzrostem parametru w_0 , czyli zależność ta jest przeciwna do tej obserwowanej w micelach odwrotnych AOT. Cząsteczki Igepalu tworzące micelę odwrotną są upakowane gęściej niż AOT i łańcuchy polioksyetylenowe nie wchodzi do rdzenia wodnego miceli odwrotnej, a zatem obszary wodny i polarny są bardzo dobrze rozseparowane. Spadek wartości stałej szybkości zaniku anionorodników askorbylowych wraz ze wzrostem parametru w_0 przypisałam rozdziłowemu AsA pomiędzy fazy układu. W micelach odwrotnych IG-520/cHx większość cząsteczek AsA jest zlokalizowanych w międzyfazie bądź związanych z łańcuchami polioksyetylenowymi surfaktantu. A zatem anionorodniki askorbylowe są generowane głównie w międzyfazie, gdzie ich dysproporcjonacja zachodzi wolniej, ponieważ są one związane z surfaktantem, co ogranicza ich ruchliwość.

W celu potwierdzenia efektu wiązania się AsA do łańcuchów polioksyetylenowych surfaktantów z grupy Igepali wykonałam pomiary czasu relaksacji T_1 metodą 1H NMR, co pozwoliło mi na wyznaczenie frakcji molowych formy AsA związanej i niezwiązanej z surfaktantem wynoszących odpowiednio 0,16 i 0,84.