

Антиоксидантная активность
катехоламинов при окислении
тетрагидрофурана в водном растворе

Выпускная квалификационная работа
бакалавра

Студент группы Х-41 БО
Ковалева Алина Вадимовна
Научный руководитель:
Тихонов Иван Викторович, к.х.н.

Цель и задачи

Цель работы:

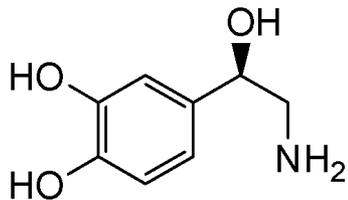
- исследование антиоксидантной способности катехоламинов при окислении ТГФ в водном растворе

Задачи работы:

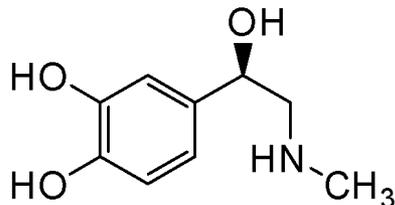
- исследовать кинетику ингибированного катехоламинами окисления метиллинолеата в мицеллах и влияние фермента супероксиддисмутазы на антиоксидантную активность катехоламинов;
- исследовать кинетику ингибированного катехоламинами окисления ТГФ в водном растворе;
- исследовать влияние фермента супероксиддисмутазы на антиоксидантную активность катехоламинов при окислении ТГФ в водном растворе;
- исследовать влияние рН среды на антиоксидантную активность катехоламинов при окислении ТГФ в водном растворе;
- провести анализ возможного вклада ионизированных форм катехоламинов в их антиоксидантную активность.

Объекты исследования

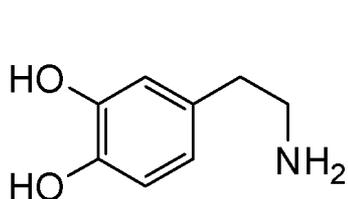
Катехоламины



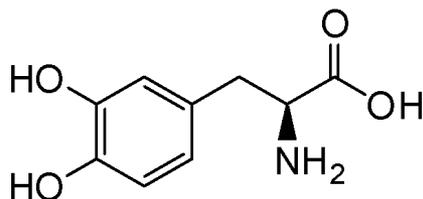
Норадреналин



Адреналин



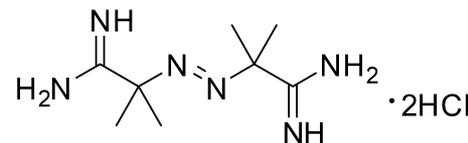
Дофамин



ДОФА



Тетрагидрофуран
(субстрат окисления)



ААРН , азоинициатор

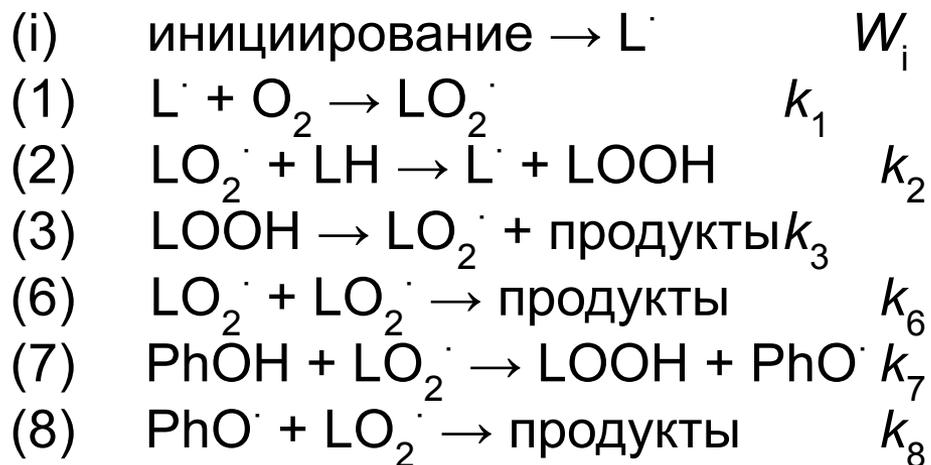
Методика эксперимента:

ТГФ (2,48 М) в водном растворе; [ААРН] = 0,022 М; в атмосфере воздуха; различные рН; 310 К.

Метод исследования:

Мониторинг поглощения растворенного кислорода (кислородный биологический монитор YSI 5300A)

Механизм радикально-цепного окисления



Параметры антиоксидантной активности:

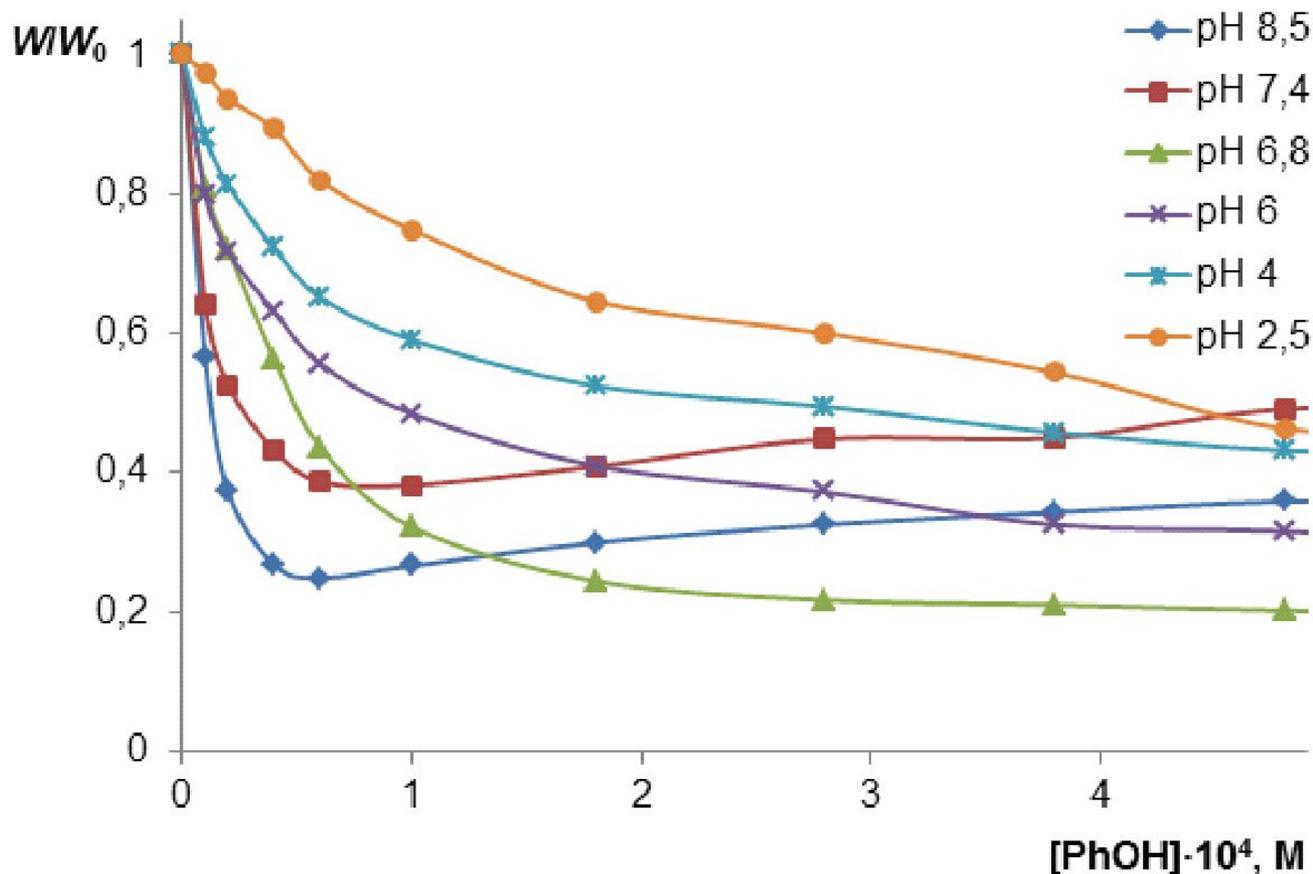
1. Константа скорости k_7 – определяет силу ингибирующего действия
2. Стехиометрический коэффициент ингибирования f – определяет продолжительность ингибирующего действия

$$F_2 = \frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{2k_7W_0}{k_2[RH]W_i} [PhOH]$$

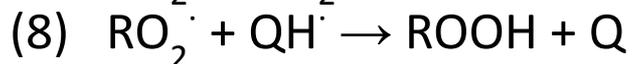
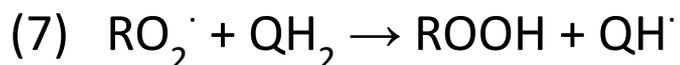
$$f = \tau_{\text{ind}} W_i / [InH]$$

$$\tau_{\text{ind}} = \int_0^{\infty} \left(1 - \left(\frac{W}{W_0} \right)^2 \right) dt$$

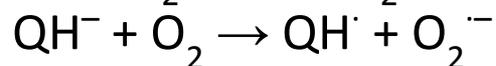
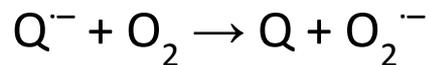
Зависимость скорости окисления ТГФ от концентрации норадреналина при различных рН среды



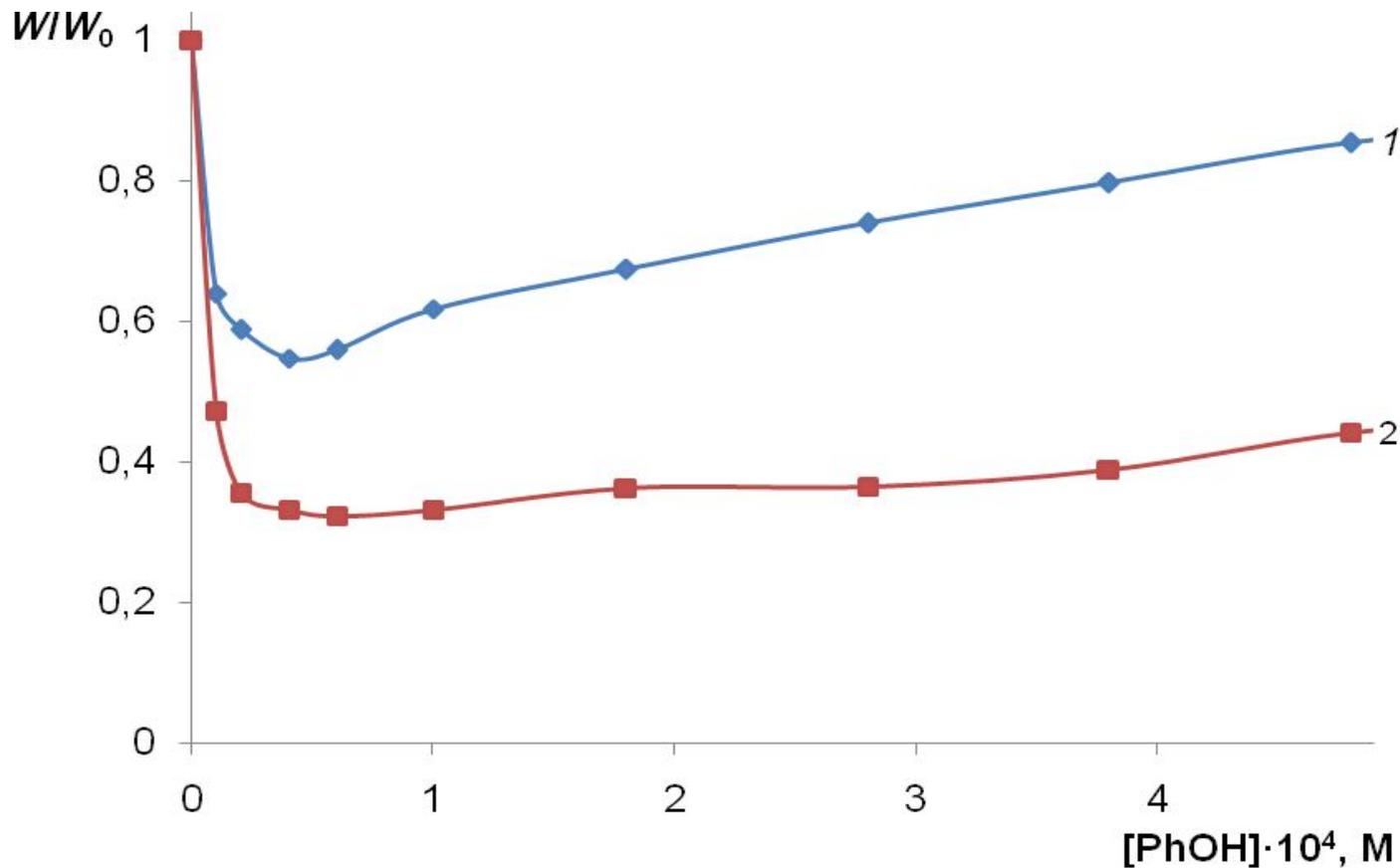
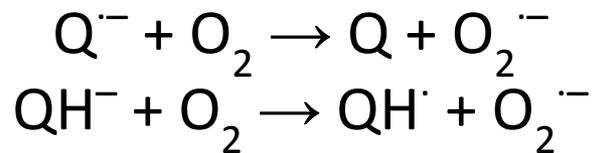
Основные реакции ингибирования



Побочные реакции



Влияние супероксиддисмутазы на антиоксидантную активность катехоламинов



1 – Без СОД

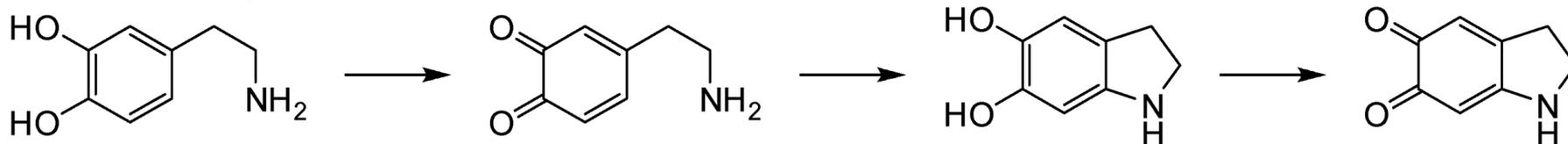
2 - в присутствии 20 Е/мл СОД

Параметры антиоксидантной активности катехоламинов

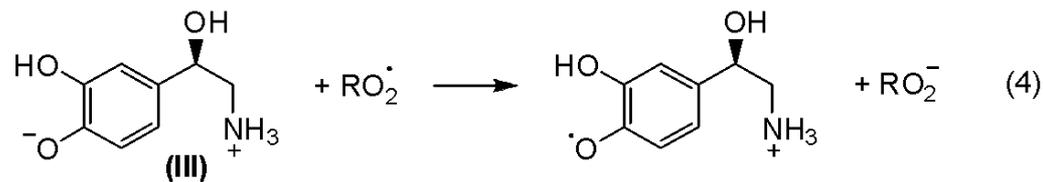
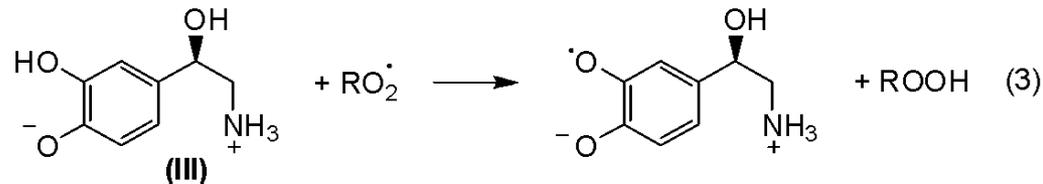
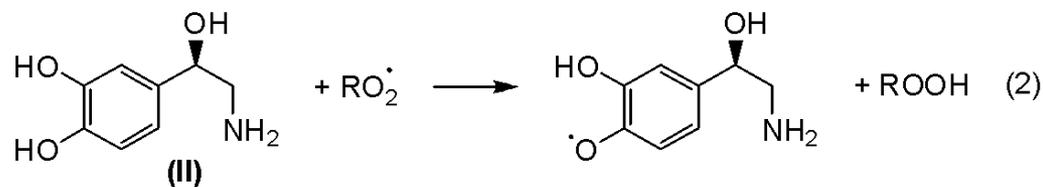
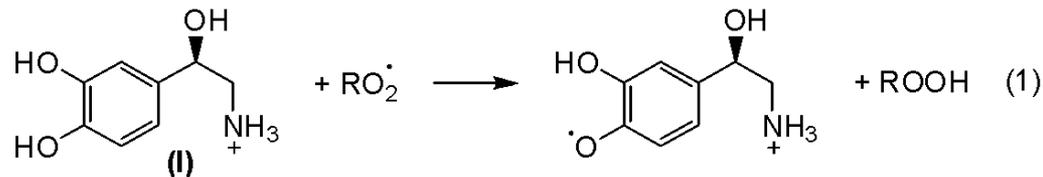
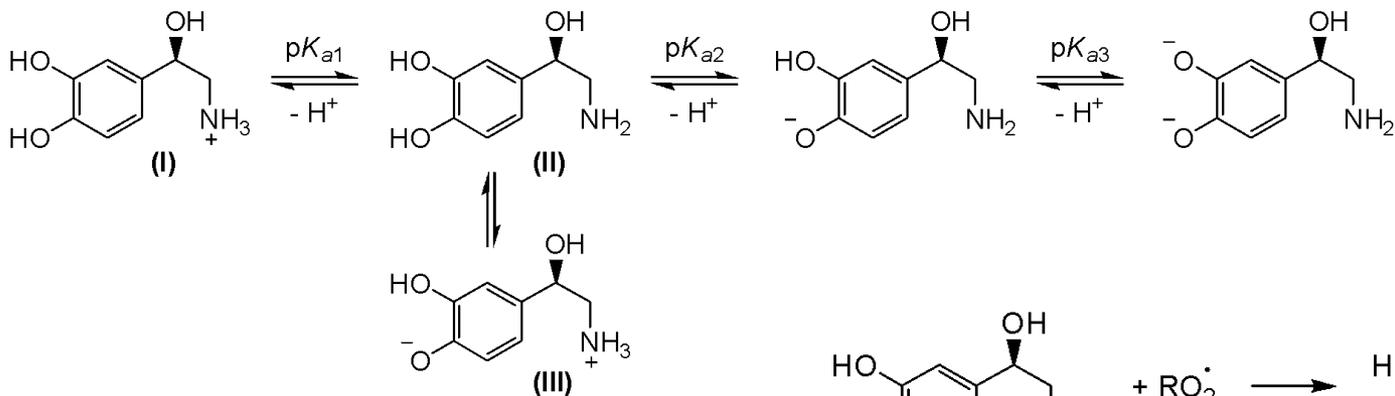
pHОН	ТГФ в водной среде		Метиллинолеат в мицеллах (в присутствии СОД)*	
	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	f (рН 7,4)	$k_7 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	f (рН 7,4)
Адреналин	26	5,5	–	–
Норадреналин	26	6,0	0,34	4,7
Дофамин	15	–	0,53	4,4
ДОФА	34	5,1	0,44	2,9

* Рябкова В.А., ВКР магистра, ЯрГУ, 2020

Возможная причина высоких значений f :



Возможные реакции ионизированных форм норадреналина с пероксидными радикалами

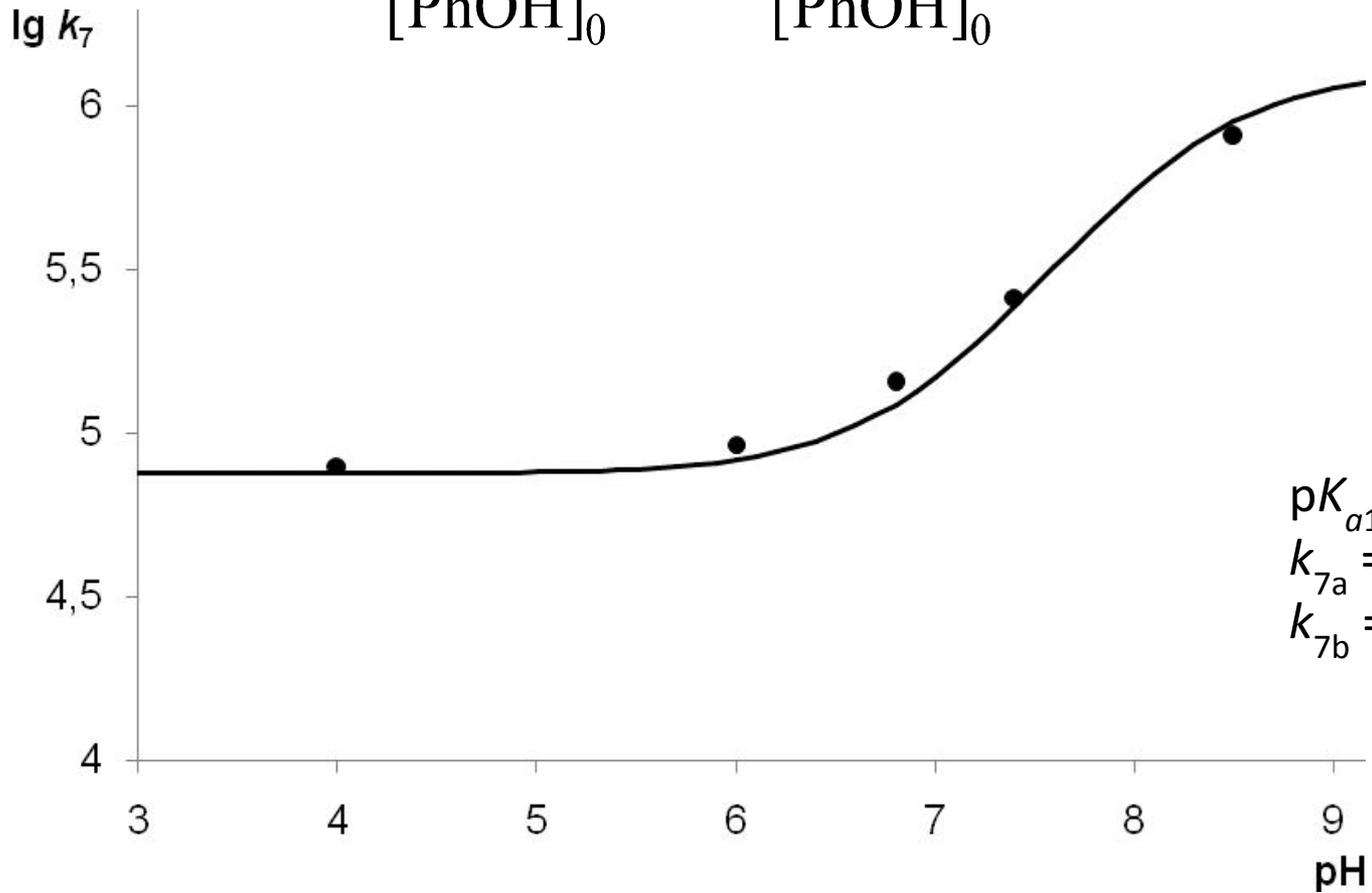


$$k_7 = k_{7a} \frac{[I]}{[\text{PhOH}]_0} + k_{7b} \frac{[II + III]}{[\text{PhOH}]_0}$$

k_{7a} – константа скорости реакции (1);
 k_{7b} – эффективная константа скорости взаимодействия по путям (2) – (4);

Зависимость $\lg k_7$ от pH для норадреналина

$$k_7 = k_{7a} \frac{[\text{I}]}{[\text{PhOH}]_0} + k_{7b} \frac{[\text{II} + \text{III}]}{[\text{PhOH}]_0}$$

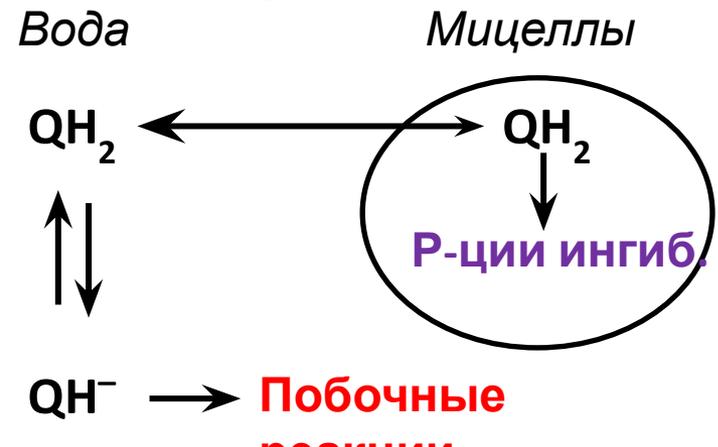
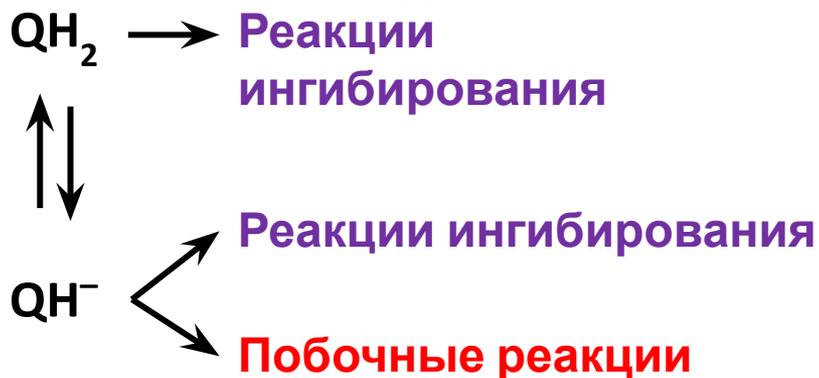


$pK_{a1} = 8,2$
 $k_{7a} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ л/((моль} \cdot \text{с))}$
 $k_{7b} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ л/((моль} \cdot \text{с))}$

Точки – эксперимент
Линия - моделирование

Антиоксидантная активность (АОА) катехоламинов в различных системах

Фактор / параметр	ТГФ в воде	Метиллинолеат в мицеллах
pH 7,4	Есть ингибирование	Не ингибирует
Влияние СОД	Повышает АОА	Делает возможным ингибирование
Снижение pH	АОА уменьшается	АОА увеличивается
Значения f	Высокие (5 – 6)	Высокие (3 – 5)
Значения ТГФ в воде	Высокие	Метиллинолеат в мицеллах



Заключение

1. Исследована антиоксидантная активность катехоламинов при окислении тетрагидрофурана в водном растворе, определены значения k_7 и f .
2. Эффективность антиоксидантного действия катехоламинов определяется конкуренцией основных реакций ингибирования и побочных реакций.
3. Значения k_7 для катехоламинов при окислении ТГФ в водной среде при рН 7,4 на 2 порядка выше, чем при окислении метиллинолеата в мицеллах.
4. Проведен анализ вклада реакций ионизированных форм в антиоксидантную активность норадреналина, осуществлена оценка элементарных констант скорости.