

УДК 541.124:539.19

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙГ. Н. Фадеев^{1,*}, В. С. Болдырев¹, Н. А. Богатов¹, А. Л. Николаев²

Представлено академиком РАН В. В. Луниным 02.04.2019 г.

Поступило 08.04.2019 г.

Исследовано низкочастотное воздействие на систему, состоящую из двух биохимически активных компонентов: красителя метиленового голубого и аскорбиновой кислоты. Каждый из указанных компонентов может обратимо и окисляться, и восстанавливаться. Обнаружено, что при введении низкочастотных колебаний окислительно-восстановительные процессы в этой системе не ускоряются, а замедляются. Наблюдаемый эффект ингибирования звукохимического процесса в поле низкочастотных воздействий оценён количественно.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные реакции, низкочастотные воздействия, звукохимические процессы, эффект ингибирования.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524873275-278>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовано влияние низкочастотных воздействий на систему из двух биохимически активных соединений: красителя метиленового голубого и аскорбиновой кислоты. Каждое из указанных веществ может обратимо и окисляться, и восстанавливаться. Свойства компонентов позволяют проследить влияние низкочастотного акустического поля на взаимный окислительно-восстановительный процесс.

Результат низкочастотного воздействия определяли в трёх точках исследуемого интервала частот: 7 Гц (инфразвук), 15 Гц (граница звук—инфразвук), 22 Гц (начало звукового диапазона) при подаче электрического напряжения 5–7 В (соответствует 40–55 дБ). Экспериментальная установка и её параметры подробно описаны в работах [1, 2]. В течение 20 мин фиксировали изменение оптической плотности в растворах, подвергавшихся действию колебаний, и в растворах, находившихся вне их действия.

Предварительно определили влияние низкочастотных воздействий на состояние тиазинового красителя. Спектр водного раствора метиленового голубого (далее — Мг) позволяет следить и за мономерной ($\lambda_m = 615$ нм), и за димерной ($\lambda_d = 665$ нм) формами, а также соотношением оптических плот-

ностей между ними ($D_m/D_d = 1,43$). Использовали однолучевой спектрофотометр ПЭ-5400 В со спектральным диапазоном от 325 до 1000 нм. Равновесие между двумя формами Мг устанавливалось в течение двух минут, а затем оставалось постоянным в течение всего времени эксперимента.

Разнообразные восстановители способны превращать краситель Мг, обычно имеющий синий цвет, в бесцветную лейкоформу. В представленной работе в качестве восстановителя использована аскорбиновая кислота. Таким образом, мишенью низкочастотного воздействия являлась окислительно-восстановительная система, состоящая из обратимо восстанавливающегося красителя и способной обратимо восстанавливаться аскорбиновой кислоты. Изучаемая окислительно-восстановительная система позволяет выявить особенности воздействия низкочастотных колебаний на взаимный окислительно-восстановительный процесс.

Раствор, в котором происходил окислительно-восстановительный процесс, готовили следующим образом. Аскорбиновую кислоту массой 0,1 г растворяли в 10 мл воды. Затем 1,5 мл приготовленного раствора вводили в 50 мл водного раствора Мг с оптической плотностью $D = 1,0$. Через определённый временной интервал одновременно определяли оптическую плотность растворов при отсутствии колебаний и в результате их действия. Наибольший эффект был получен при $\nu = 15$ Гц, поэтому действие этой частоты изучалось более подробно.

Из полученных данных (табл. 1) видно, что оптическая плотность и мономерной, и димерной

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)

² Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

*E-mail: gerfad@mail.ru

Таблица 1. Оптическая плотность ($D \pm 0,005$) растворов без низкочастотного воздействия и при введении колебаний ($\nu = 15$ Гц, $U = 5$ В, $\tau = 20$ мин; рН = 5,6–5,8)

Время реакции, мин	Мономер		Димер	
	Без низкочастотных воздействий	При низкочастотном воздействии	Без низкочастотных воздействий	При низкочастотном воздействии
0	0,859	0,868	0,515	0,520
5	0,788	0,807	0,462	0,467
10	0,744	0,754	0,437	0,443
15	0,718	0,747	0,414	0,434
20	0,711	0,739	0,403	0,430
ΔD_{0-20}	0,148	0,129	0,112	0,090

форм красителя под действием аскорбиновой кислоты без низкочастотного воздействия меняется сильнее, чем при введении в раствор низкочастотных колебаний. В поле низкочастотных воздействий наблюдается замедление окислительно-восстановительного процесса:

для мономера $\Delta D_{0-20} = 0,148 - 0,129 = 0,019$;

для димера $\Delta D_{0-20} = 0,112 - 0,090 = 0,022$.

В биохимически активных системах, исследованных нами ранее, действие акустических колебаний ускоряло процесс звукохимического превращения компонентов. Здесь же в поле низкочастотных акустических воздействий наблюдается эффект ингибирования окислительно-восстановительного процесса.

Известно, что исходная енольная форма аскорбиновой кислоты наиболее устойчива в кислой среде. Аскорбиновая кислота легко окисляется, и её дегидрирование ускоряет присутствие ионов водорода H^+ . Результатом превращения является дегидроаскорбиновая кислота (кетонная форма). Превращение иона красителя Mg^{2+} в бесцветную лейкоформу связано с присоединением двух атомов водорода. Поэтому исключительно важным представлялось определить влияние кислотности среды на изучаемую окислительно-восстановительную систему. Эксперимент проводили в кислой среде при рН 3,1 и в щелочной среде при рН 10,2.

В предположении, что реакция восстановления красителя метиленового голубого аскорбиновой кислотой в низкочастотном поле имеет первый порядок, рассчитаны константы скорости (табл. 2) процесса по уравнению

$$k = \ln(D_0/D_t)/\tau,$$

в котором D_0 — оптическая плотность исходного раствора, D_t — оптическая плотность раствора после

действия низкочастотного поля. Наиболее впечатляющим фактом (табл. 2) является различие более чем в два раза констант скорости “обычного” процесса и в поле низкочастотных воздействий. Полученные величины свидетельствуют об уменьшении скорости процесса восстановления красителя при введении в раствор низкочастотных колебаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании клатратов, образованных иодом с крахмалом [1, 2] (так называемый “синий иод”), обнаружен экстремальный характер действия инфразвуковых колебаний. Близкие по составу, но различные по структуре клатраты амилоиодин и амилопектоиодин оказались чувствительны к разным частотам: амилоиодин — к инфразвуковым (12–15 Гц), амилопектоиодин — к частотам звукового диапазона (20–22 Гц). Результаты экспериментов, представленные в работе, показывают, что изучаемый окислительно-восстановительный процесс в системе метиленовый голубой + аскорбиновая кислота практически одинаково чувствителен ко всему интервалу исследованных частот.

При изучении акустохимических процессов принято считать [3, 4], что выделяющейся в процессе низкочастотных воздействий энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высоким давлением насыщенного пара внутри кавитационного пузырька. На этой стадии действие низкочастотных колебаний является непосредственным и называется эффектом прямого действия. После перехода активных частиц в раствор осуществляется косвенное действие низкочастотных колебаний. Перешедшие

Таблица 2. Константы скорости ($k \cdot 10^4, c^{-1}$) реакции восстановления красителя метиленового голубого аскорбиновой кислотой ($\nu = 15$ Гц, $U = 5$ В, $\tau = 20$ мин)

Частота, Гц	рН 3,1		рН 10,2	
	Мономер	Димер	Мономер	Димер
0	13,8	15,36	3,74	5,17
7	7,36	8,29	1,52	1,35
15	5,96	7,07	1,06	0,85
22	9,14	9,98	0,98	0,84

Таблица 3. Коэффициенты рекомбинации β реакции восстановления красителя метиленового голубого аскорбиновой кислотой

Частота, Гц	рН 3,1		рН 10,2	
	Мономер	Димер	Мономер	Димер
7	0,533	0,534	0,406	0,261
15	0,432	0,460	0,283	0,164
22	0,662	0,649	0,262	0,162

в раствор частицы реагируют с имеющимися в растворе веществами, сольватируются с молекулами растворителя или переводят их в другое состояние, отличное от первоначального.

Для оценки звукохимического превращения М.А. Маргулисом и А.Н. Мальцевым [5] введено понятие о начальном химико-акустическом выходе F_R . Величина F_R равна числу частиц продуктов сонолиза, образовавшихся в результате прямого действия на каждые 100 эВ затраченной химико-акустической энергии и перешедших в раствор (без учёта их дальнейших реакций в растворе). Для учёта дальнейших превращений (т.е. учёта косвенного действия) введено понятие F_{R2} — вторичного химико-акустического выхода. Эта величина равна числу частиц, образовавшихся (или исчезнувших) на каждые 100 эВ поглощённой химико-акустической энергии.

Для акустического воздействия, так же как и для других видов энергетического действия, фундаментальной характеристикой является коэффициент рекомбинации β_R . В случае акустической энергии коэффициент рекомбинации β_R — отношение химико-акустического выхода рекомбинировавших частиц F_{R2} к величине F_R — акустическому выходу частиц до рекомбинации:

$$\beta_R = F_{R2}/F_R.$$

Величина β_R зависит от многого: плотности или концентрации энергии, размера области воздействия и её локализации, числа и концентрации образующихся частиц и прочих факторов. Учитывая общий характер коэффициента рекомбинации β_R , его можно использовать для сопоставления акустической энергии с другими видами физического воздействия на исследуемые структуры. Мы воспользовались этой особенностью β_R для оценки результатов работы (табл. 3).

При всех исследованных частотах наблюдается эффект торможения звукохимического процесса (табл. 3). В рассматриваемой окислительно-восстановительной системе при введении в раствор низкочастотных колебаний замедляются процессы восстановления красителя метиленового голубого. В кислой среде коэффициент рекомбинации значительно больше, чем в щелочной. Это согласуется с тем фактом, что аскорбиновая кислота более устойчива в кислой среде и малоустойчива в щелочной. Процесс дегидрирования кислоты катализируется катионами водорода, поэтому кислая среда увеличивает скорость окисления аскорбиновой кислоты. В щелочной среде сказывается неустойчивость аскорбиновой кислоты и продуктов её превращения.

Однако не только аскорбиновая кислота способна восстанавливать молекулу метиленового голубого, но и сам краситель способен возвращать промежуточную полуокисленную кетонную форму аскорбиновой кислоты — монодегидроаскорбиновую кислоту — обратно в енольную исходную форму. Этот процесс естественным образом связан с изменением концентрации мономерной и димерной форм красителя. В пользу такого предположения свидетельствует влияние кислотности среды на скорость процесса. Среда, содержащая избыток протонов, в равной мере способствует звукохимическому превращению обоих компонентов окислительно-восстановительного процесса: и красителя, и кислоты.

В кислой среде и мономер, и димер красителя имеют практически равные величины коэффициентов рекомбинации β_R . В щелочной среде коэффициент рекомбинации димерной формы красителя почти в два раза меньше. В этой среде играет роль особенность строения димерной формы метиленового голубого. Ассоциация форм Mg в димер (в виде структуры типа сэндвич) возможна при участии N-связи в трёх точках молекулы: азота аминогрупп, азота и серы в тиазиновом кольце молекулы. В этих же точках при образовании лейкоформы присоединяется и атом водорода. У димера эти активные центры менее доступны, поэтому в щелочной среде преимущество получает мономер как более “открытая” форма реагирующего компонента.

Одним из объяснений полученных результатов может быть интенсифицирование процессов рекомбинации промежуточных форм красителя (представляющих радикалы-семихиноны [6]) в условиях кавитационных пузырьков при инфразвуковом воздействии. Это уменьшает концентрацию активных частиц, участвующих в восстановлении той или иной формы красителя метиленового голубого. О вероятности такого процесса может свидетельствовать величина квантового выхода γ при фотохимическом восстановлении метиленового голубого: $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ [7].

Небольшая величина квантового выхода указывает на значительную дезактивацию первичных активных центров. Если такими активными центрами являются возбуждённые молекулы, то в этом случае дезактивация заключается в передаче энергии при столкновении с другими молекулами или в излучении этой энергии (сонолюминесценции). Если продукты промежуточных стадий — радикалы, то основная причина дезактивации — рекомбинация этих структур. При этом нельзя исключать эффект про-

цесса превращения мономерной формы обратно в димерную.

Главные выводы из проведённого исследования состоят в следующем. Во-первых, обнаружена окислительно-восстановительная система, состоящая из биохимически активных компонентов, в которой под влиянием внешнего низкочастотного воздействия процессы не ускоряются, а замедляются. Следовательно, такие системы, поглощая энергию акустического воздействия, могут играть роль антидотов против акустического излучения. Во-вторых, представленные результаты показывают, что окислительно-восстановительные системы могут быть мишенями при воздействии инфразвукового излучения на биологические объекты. Это обстоятельство может служить ориентиром при разработке стратегии биохимической защиты от неблагоприятного фактора низкочастотного воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И.* Биологически активные клатраты амилоидин и амилпектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // ДАН. 2012. Т. 446. № 4. С. 446–470.
2. *Болдырев В.С.* Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: Дис. канд. техн. наук. М., 2013. 118 с.
3. *Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В.* Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // ДАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 426–430.
4. *Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Синкевич В.В., Фадеев Г.Н.* Дестабилизация соединений хелатной структуры поливинилпирролидон-иода в поле низкочастотных воздействий // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки. 2017. № 4. С. 90–99.
5. *Маргулис М.А., Мальцев А.Н.* Об оценке энергетического выхода химических реакций, инициированных ультразвуком. I. Химико-акустический выход реакций // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 6. С. 1441–1446.
6. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
7. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия. Т. 5. 1967. С. 551.

INHIBITION OF OXIDATED REDUCING REACTIONS IN THE FIELD OF LOW FREQUENCY IMPACTS

G. N. Fadeev¹, V. S. Boldyrev¹, N. A. Bogatov¹, A. L. Nikolaev²

¹*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS V.V. Lunin, April, 02, 2019

Received April 08, 2019

The effect of low-frequency oscillations on a system consisting of two biochemically active components: the dye of methylene blue and ascorbic acid is investigated. Each of these components can be reversibly oxidized and reduced. The system is interesting in that it makes it possible to trace the influence of the low-frequency acoustic field on the mutual redox process and to reveal the features of the effect of such oscillations. It was found that, in this system, with the introduction of low-frequency effects, redox processes are not accelerated, but slowed down. There is an effect inhibition of the sound-chemical process in the field of low-frequency acoustic effects. The effect is quantified.

Keywords: redox reactions, low-frequency acoustic effects, sound-chemical processes, the effect of inhibition.