

сополимеризации была рассчитана абсолютная скорость процесса. Согласно этим значениям абсолютная скорость образования сополимеров фосфорсодержащего мономера со стиролом в 1,5 раза выше, чем образование сополимеров ДЭСФ с метилметакрилатом (табл. 1).

Таким образом, нами показана возможность использования в реакциях радикальной сополимеризации нового мономера диэтилстирилфосфоната с широко используемыми и хорошо изученными мономерами — стиролом и метилметакрилатом. В результате выполненных исследований изучены основные закономерности рассмотренного процесса, впервые разработана C# программа для ускорения и упрощения трудоемкого процесса расчета относительных активностей мономеров.

Список литературы

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. 2-е изд., стер. — М.: Изд. центр «Академия», 2005. — 368 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 312 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. — М.: Мир, Химия, 1976. — 614 с.
4. Зильберман Е.Н., Заволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1984. — 224 с.
5. Салькеева Л.К. Эфирамиды кислот трехвалентного фосфора в реакции Арбузова. — Караганда, 2002. — С. 20–21.
6. Горощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 416 с.
7. Шилдт Г. Полный справочник по C# / Пер. с англ. — М.: Изд. дом «Вильямс», 2009. — 752 с.

ӘОЖ 577.127.4

А.С.Мұсабекова, А.Байбек, Т.С.Сейтеметбетов

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана

АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІКТІ АНЫҚТАУДЫҢ САРАПТАМАСЫНА СИПАТТАМА БЕРУ

Методы определения антиоксидантной активности дают возможность судить о природе действия антиоксидантов. В статье приведены использованные для определения антиоксидантной активности модели и их особенности.

The methods of estimation antioxidant activity give broad information about the mechanism of influent of some antioxidants. Used models of antioxidant activity estimation and their features are described in this abstract.

Ғылымда қызығушылық туғызатын әр мәселе дiңгегi болып оның практикалық маңыздылығы табылады. Байлық атаулының ең қайырлысы денсаулықты қорғау төңірегіндегi зерттеу жұмыстарының қашан да маңызы зор болары анық. Осы орайда химия ғылымының да тигізер пайдасы үлкен.

«Ауруды тілеп алмайды» деген нақыл бар. Ал қазіргі таңда адам баласы ауыратын сырқат түрлерінің саны жыл сайын өсіп келе жатыр емес пе... Медицинада көп жағдайда патологияның бастауы ретінде жасуша биомембраналарының бүлінуі қарастырылады. Оны липидтердің пероксидті тотығу (ЛПТ) үрдісі деп те атайды. ЛПТ үрдісіне негізінен жасуша мембраналарының липидтік қосқабаты және қан плазмасындағы төмен тығыздықты липидтер оңай түседі. Дәлірек айтқанда, тотығу үрдісіне түсуге липид құрылысында болатын қанықпаған жоғары карбон қышқылдары бейім келеді. Тотығу үрдісі көп сатылы, тізбекті, күрделі үрдіс болып табылады; жүру механизмі негізінен екіге бөлінеді (радикалды және иондық).

Ағзадағы патологияның бастауы ЛПТ үрдісінің шамадан тыс жайылуында жатса, ал осы зиянды құбылысты тежеу мен алдын алу мәселелерін *антиоксиданттар химиясы* шешуге мүмкіндік береді. Жүру механизмінің түріне байланысты үрдіс барысын тежеу түрлері де ерекше болады. Зиянды тотығу реакцияларын тежейтін заттарды антиоксиданттар деп атайды. *Антиоксиданттар* деп жүйеде кон-

центрациясы аз бола тұрып, биомолекулаларды (протеиндер, нуклеин қышқылдары, поликанықпаған липидтер, қанттар) радикалды тізбекті механизм бойынша жүретін зиянды тотығу реакцияларынан сақтап қалатын қосылыстарды айтамыз [1]. Адам ағзасында антиоксиданттардың эндогенді жүйесі бар, оған мысал ретінде каталаза, супероксиддисмутаза ферменттерін және құрамында –SH тобы бар ақуыздарды келтіруге болады. Бірақ ЛПТ үрдісі кең етек алғанда, яғни патология жағдайында, эндогенді антиоксиданттардың күші жеткіліксіз болады. Аурудың алдын алу үшін және ағзаның қорғаныш қасиетін қалыпта ұстап тұру үшін антиоксиданттарға бай тағамдарды пайдаланған дұрыс. Ағзаға тағаммен бірге түсетін экзогенді антиоксиданттарға С, Е дәрумендері, флавоноидтар класының қосылыстары жатады. Антиоксиданттық белсенділік көрсететін аталған қосылыстар ЛПТ үрдісінің белгілі бір сатысына әсер етіп, ағза макромолекулаларын тотығудан қорғайды. ЛПТ үрдісін туғызатын әрі демеп тұратын қосылыстарды прооксиданттар деп атайды: оларға оттектің белсенді формалары (ОН· радикалы, O_2^- , H_2O_2), ауыспалы валенттілік танытатын металл катиондары (Fe^{3+} , Cu^{2+}) жатады. Сондай-ақ температуралық және механикалық әсерлер арқасында да ферментативсіз тотығу реакциялары бастау алуы мүмкін. Осы орайда тотығу факторларына төтеп бере алатын антиоксиданттарды анықтау маңызды мәселе екендігі анық болып отыр. Әрине, осы уақытқа дейін антиоксиданттық белсенділігі (АОБ) жоғары болатын қосылыстар кластарының біршамасы анықталды. Қосылыстардың негізгі бөлігі табиғаттан тікелей алынады, бұл жол арқылы экономикалық тиімді әрі денсаулыққа кері әсері мардымсыз дәрі-дәрмекке қол жеткіземіз [2, 3]. Сонымен қатар табиғи қосылыстар негізінде АОБ жоғары қосылыстарды алу мақсатында синтез де жүргізіледі [4].

Қандай да бір қосылысты антиоксидант ретінде бекіту алдында оның белсенділігі анализ барысында анықталады. АОБ анықтаудың қазіргі таңда стандартты моделі жоқ [5], белгілі бір анализ арқасында қосылыстың тек тексеріс жағдайларымен берілген жүйедегі белсенділігін анықтауға мүмкіндік бар. Осы мақалада АОБ анықтау әдістеріне талдау жасап, жүргізген жұмыстарымызға сүйене отырып, АОБ анықтау әдістерін жүйелеуді алға мақсат етіп қойдық. ЛПТ үрдісі липидтік қосқабатта жүреді, агрессивті реагенттердің белгілі түрлері гидрофильді (иондар) және гидрофобты (радикалдар) аймақта таралады. Ағзада орын алатын тотығу үрдісін *in vitro* зерттеулерінде негізгі екі модельге сүйене отырып жүргізеді:

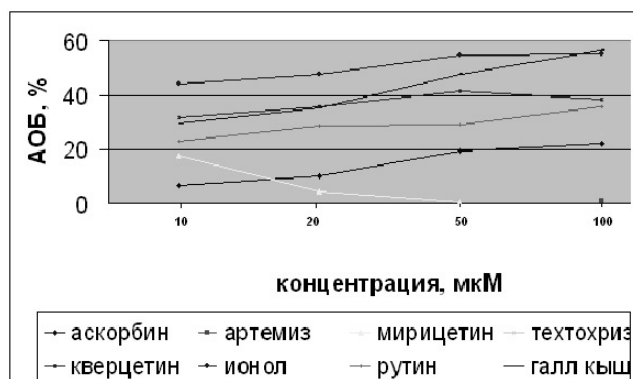
- 1) биологиялық модель (липосомалар негізінде);
- 2) химиялық модель (жоғарыдағы жіктеуді фотометриялық анализ үшін келтірдік).

Бұл модельдер өзара зерттелетін қосылыстарға қойылатын «сынақ» түрімен ерекшеленеді, яғни қосылыс көрсететін АОБ түрін ажыратуға мүмкіндік береді.

Зерттеу жұмысымызда биологиялық модель негізіне жұмыртқа сарысынан жасалған липосомаларды алдық. Биологиялық модельде липидтер көзі ретінде бұршақ тұқымдасының өкілдерін, сондай-ақ жануар майын қолдану тәсілдері де кең тараған [5]. Биологиялық модельде липидтерді тотықтыру үрдісін тудырушы ретінде келесі индукциялық жүйелер алынады:

- H_2O_2 ерітіндісі;
- H_2O_2 + ауыспалы валенттілік тән металл катиондары (Fe^{3+} , Cu^{2+});
- Фентон реакциясын өткізу арқылы;
- Fe^{3+} + аскорбин қышқылы;
- температура әсерінен.

Биологиялық модель бойынша атқарылған жұмыстарымыз үшін H_2O_2 + Cu^{2+} ерітінділерінен тұратын жүйені тандап алдық [6]. Нәтижесінде келесі мәліметтерге қол жеткіздік:



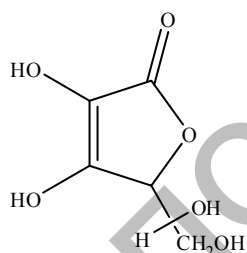
Химиялық модель негізінде жүргізілетін зерттеу жұмыстарында белгілі бір субстратты тотығу процесіне индуцирлемейді, зерттелетін қосылыс белсенділігі тотығу-тотықсыздану реакциялары барысында анықталады. Химиялық модельде тотығу-тотықсыздану потенциалдары басты рөл ойнайтындықтан, анализге алынған тотықтырғыш потенциалы, жүйенің рН ортасы және т.б. факторлар айтарлықтай әсер етеді. Бұл модель негізіндегі анализдер тез әрі жоғары қайталанымдылықпен жүзеге асады [7]. Бірақ химиялық модельдің ағзада орын алатын реалды тотығу үрдісіне жақындығының аз екендігін ескерсек, осы әдіс негізіндегі анализдерге қосымша биологиялық модель негізінде қойылытан зерттеулердің сабақтасқаны жөн болатынын түсінеміз.

Химиялық модель бойынша алынған нәтижелер*

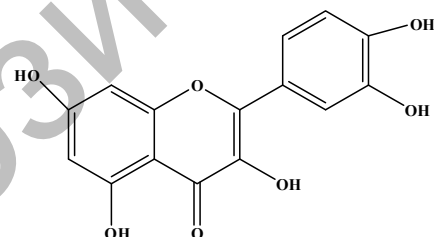
Зерттелген қосылыс атауы	АОБ нәтижесі
Кверцетин	+
Ионол	-
Галл қышқылы	+
Рутин	+
Апигенин	-
Пиностробин	-
Аскорбин қышқылы	+
Гидрохинон	+
Резорцин	-
Пирокатехин	+
<i>n</i> -Оксибензой қышқылы	-
Салицил қышқылы	-

*Ескерту. «-» — АОБ көрсетпейтін қосылыстар; «+» — АОБ көрсететін қосылыстар; концентрациялық тәуелділік қарастырылмады, АОБ-тің көрсеткіші зат концентрациясына тура пропорционал. Анализ сапалық мәлімет береді.

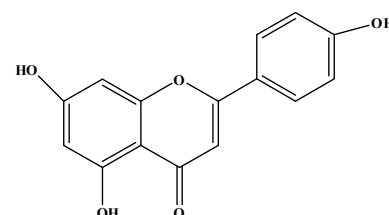
Берілген мәліметтерден көрініп тұрғанындай, зерттеу объектілері ретінде көбіне флавоноидтар және негізінде фенол құрылысы жататын қосылыстар алынды. Себебі аталған класс қосылыстары табиғатта кеңінен таралған және әсер ету механизмі жақсы түсіндіріледі.



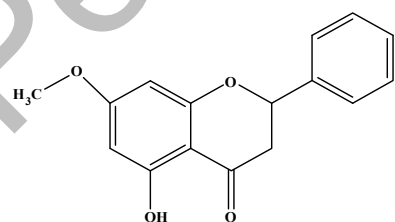
аскорбин қышқылы



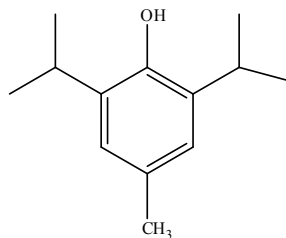
кверцетин



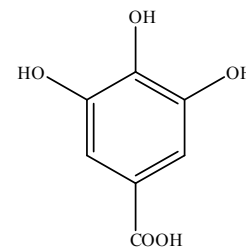
апигенин



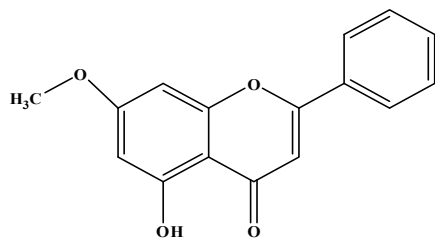
пиностробин



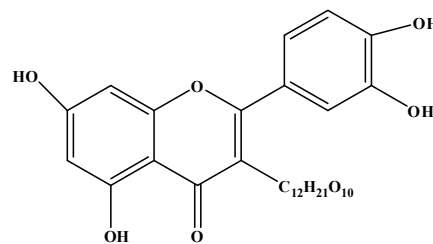
ионол



галл қышқылы

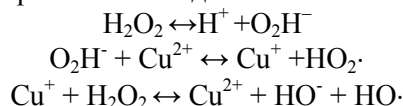


техтохризин

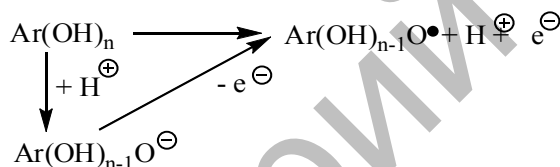


рутин

Биологиялық модельде алынған фосфолипидтер төмендегі химиялық реакциялар нәтижесінде түзілетін оттектің белсенді формаларымен тотығады:



Яғни, осы әдіс арқылы зерттелетін қосылыстардың антирадикалдық қасиеті тексеріледі. Жоғарыдағы графиктен байқайтынымыздай, радикал түзуге ең бейімдісі ионол болып табылады, бұл оның молекуласының басқа қосылыстарға қарағанда ықшам, әрі түзілген фенокси-радикалдың термодинамикалық тұрақтылығына байланысты. Аскорбин қышқылы да жоғары антиоксиданттық белсенділік көрсетті, бұл нәтиже модельді антиоксиданттық белсенділікті анықтауда қолдануға болатындығын көрсетеді. Жалпы алғанда антирадикалдық белсенділік көрсететін қосылыстардың әсер ету механизмін келесі сұлбамен беруге болады:

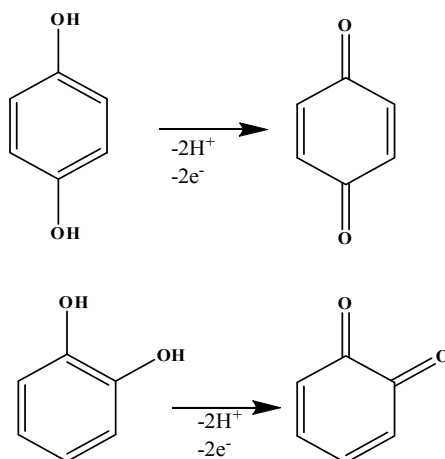


Тұрақты радикалды полифенол молекуласы немесе ерітіндіде жүретін иондық формасы береді.

Графиктен АОБ көрсететін қосылыстардың белсенділіктері концентрацияға пропорционалды түрде өзгермейтіндігін байқаймыз. Яғни, қосылыс белгілі бір шамаға дейін антиоксиданттық белсенділік көрсетіп, одан әрі прооксиданттық әсер етуі мүмкін. Зерттеу жұмыстарында қосылыстардың концентрациялары молярлық көрсеткіште алынды. Қосылыс концентрациясы артуымен бастапқыда АОБ көрсеткіші де артады, ал 50–100 мкМ концентрация аралығында антиоксиданттық белсенділіктің берілген модельде прооксиданттық қасиетке ауысқандығын байқаймыз. Яғни осы аралықта АОБ көрсеткішінің ең жоғары мәні жатады. Флавоноидтардың биологиялық модельде кез келген концентрацияда оң нәтиже бермейтіндігінің мәні үрдістің радиалдық механизммен жүретіндігінде болар. Сондай-ақ ауыспалы валенттілік көрсететін металл бар жүйеде флавоноидтардың жоғары концентрацияларын алмаған жөн, себебі зерттелетін қосылыстың шамадан көп болуы радикалдық шабуылды жеңілдетеді және металл иондарымен комплексті қосылыстар түзу реакцияларына жол ашады. Зерттелетін қосылыстың жүйедегі концентрациясы жағдайға байланысты 10^{-6} – 10^{-5} М шамасында болғаны дұрыс.

Химиялық модельде алынған нәтижелерді қарастыра келе, келесі қорытындыға келдік: тотығу потенциалы тотығу өнімінің қабысқан жүйе түзе алу мүмкіндігіне тура пропорционал екендігіне көзіміз жетті. Ал осы модель негізінде қосылыстың АОБ оның тотығу потенциалымен анықталатындықтан, анализ барысында оң нәтижені келесі құрылымдық компоненттері бар қосылыстар көрсетті:

- тотығу өнімінде қабысу орын алу керек, осы жерден құрамында бензол сақинасы бар қосылыстар үшін келесі ережелерді аламыз:
- бензол сақинасында тек 1 ОН-тобы болса, АОБ көрсетпейді;
- егер 2 ОН-топтары болса, олардың өзара орналасуы *орто*- немесе *пара*- болған кезде оң нәтиже алынады;
- бұл заңдылықтар монофенолдардан полифенолды қосылыстарға ауысқан кезде де сақталады.



Жоғарыдағы реакция сұлбаларынан да неліктен *meta*-орындағы екі ОН-топтары бар полифенолды қосылыстардың химиялық индикаторлық модельде оң нәтиже бермегенін аңғаруға болады (апигенин, пиностробин). Химиялық модель бойынша істелетін жұмыстар аз уақытты қажет еткенімен, ағзада орын алатын реалды тотығу үрдісінен алыс жатады. Сондықтан бұл әдістер негізінде АОБ туралы нақты жауап ала алмаймыз. Зерттеуге алынған қосылыстың алдымен тотығу потенциалын, сосын биологиялық модельдегі белсенділігін анықтап алғаннан кейін ғана анализдеріне ұсынуға болады.

Осы мақала арқылы АОБ анықтаумен айналысатын мамандарға өзіміздің осы мәселеге деген көзқарасымызды білдірдік. Зерттеу жұмыстарымызда қолданылған индукциялық жүйелер мен модельдер белгілі бір қосылысты зерттегенде оның әсер ету механизмі жөнінде ақпарат алуға мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Липосомалардың дайындалу жолы. Иницирлеу реагенттері мен белсенділігі зерттелетін заттар қосылған 5 мл-лік қоспаға шайқай отырып, 0,3 мл фосфотидилхолиннің спирттегі ерітіндісі шприцпен енгізіледі.

Биологиялық модель әдістемесі. Белгілі уақыт бөлме температурасында ұсталған липосомалардан 0,6 мл алып, үстіне 0,6 мл 2-ТБК-ның 10 %-ті сірке қышқылындағы 5 мМ ерітіндісі құйылды. 15 минут 100 °С термостат температурасында ұстаймыз. Ерітінділер температурасы бөлмедегіге жеткенде түзілген таңқурай түсті комплекс ерітіндісінің оптикалық тығыздығын 532 нм толқын ұзындығында дистильденген суға қарсы өлшейді.

Химиялық модель әдістемесі. 25 мл-лік өлшегіш колбаға қажетті көлемде концентрациясы белгілі қосылыс ерітіндісі құйылып, үстіне 0,25 мл комплексті реактиві (*o*-фенантролин мен темір-аммоний ашудасының ерітіндісі) қосылады. Қоспа көлемі дистильденген сумен колба белгісіне дейін жеткізіледі. 1 сағаттан соң жүйеге 0,5 мл NaF ерітіндісі құйылады. 30 минуттан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығы 490 нм-де дистильденген суға қарсы өлшенеді.

Әдебиеттер тізімі

1. Wright J.S., Johnson E.R., Di Labio G.A. // Journal Am. Chem. Soc. — 2001. — P. 123.
2. Сулейменов Е.М., Байбек А., Мусабекова А. и др. Исследование антиоксидантной активности экстрактов HALOXYLON ARHYLLUM (MINKW) ILJIN // Актуальные проблемы экологии и природопользования в Казахстане и сопредельных территориях: II Междунар. науч.-практ. конф. — Павлодар, 2007. — Т. 1. — С. 240.
3. Зейнүлдина А.С., Назарова А.Ж., Казбекова А.Т. и др. Изучение зависимости антиоксидантного действия экстрактов некоторых видов растений Казахстана от их химического состава // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2008. — № 2(50). — С. 65.
4. Байбек А., Сейтеметов Т.С. Кверцетиннің жаңа туындысы және оның антиоксиданттық белсенділігі // Жас ғалым—2009. — Астана, 2009.
5. Уткина Е.А. Зависимость антиоксидантной активности флавоноидов от их физико-химических характеристик в различных системах: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2005.
6. Зайцев В.Г. Модельные системы перекисного окисления липидов и их применение для оценки антиоксидантного действия лекарственных препаратов: Дис. ... наук. — Волгоград, 2001. — 139 с.
7. Храпко Н.В. Определение интегральной антиоксидантной способности растительного сырья и пищевых продуктов: Автореф. дис. ... канд. наук. — Краснодар, 2006. — 22 с.