

УДК 541.182: 541.128

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И АНТИОКСИДАНТОВ НА *цис*-/*транс*-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ОБУСЛОВЛЕННУЮ ТИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Е.А. Менгеле¹, К. Феррери², К. Чатжилиалоглу², О.Т. Касаикина³¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ²ISOF, Italy, Bologna; ³кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ; e-mail: okasai@yandex.ru

Исследованы особенности взаимодействия ненасыщенных соединений метиллинолеата и β -каротина с тильными радикалами, образующимися в обменных радикальных реакциях с меркаптоэтанолом. Показано, что β -каротин является эффективным акцептором тильных радикалов. В случае метиллинолеата тильные радикалы стимулируют *цис*-/*транс*-изомеризацию, которая подавляется природным антиоксидантом α -токоферолом; скорость *цис*-/*транс*-изомеризации уменьшается в атмосфере кислорода.

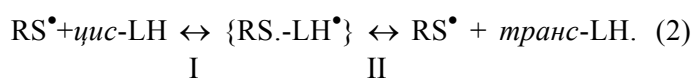
Ключевые слова: окисление, свободные радикалы, *цис*-/*транс*-изомеризация, тильные радикалы, метиллинолеат, β -каротин.

Процессы, приводящие к порче липидов – окисление и *цис*/*транс*-изомеризация [1, 2]. В живых организмах ненасыщенные жирные кислоты имеют *цис*-конфигурацию [3]. *Транс*-изомеры появляются в природных маслах в результате гидрогенизации и высокотемпературной обработки масел и других маслосодержащих пищевых продуктов [2, 4]. При попадании в организм *транс*-липиды встраиваются в мембраны клеток, что нарушает сбалансированность обменных процессов в организме. Поскольку в маслосодержащих продуктах и живых системах всегда присутствует кислород, процессы окисления и изомеризации происходят одновременно и естественно могут влиять друг на друга. На модельных системах (*in vitro*) показано, что тильные радикалы в отсутствие кислорода катализируют изомеризацию ненасыщенных жирных кислот [5–7].

Цель данной работы – выяснение влияния кислорода на изомеризацию ненасыщенных соединений под действием тильных радикалов, а также оценка влияния ингибиторов окисления на изомеризацию.

Мы исследовали превращения метиллинолеата и β -каротина (“*Fluka*”) при взаимодействии с радикалами, образующимися при распаде азо-*бис*-изобутиронитрила (АИБН) в растворе *n*-декана или циклогексана с добавкой меркаптоэтанола (RSH) в атмосфере кислорода и азота. Концентрацию β -каротина контролировали спектрофотометрически [8], поглощение кислорода измеряли на газометрической установке. Концентрацию метиллинолеата контролировали газохроматографически [5–7].

Меркаптоэтанол (RSH) известен как эффективный радиопротектор. Он активен в реакциях с алкильными радикалами, обратимо присоединяется к ненасыщенным связям олефина (LH), облегчая *цис*-/*транс*-изомеризацию:



В работах [5–7] показано, что меркаптоэтанол активно реагирует с алкильными радикалами ($k_1 \approx 10^4$ (M·с)⁻¹), но достаточно инертен по отношению к пероксильным радикалам ($k_1 \approx 10$ (M·с)⁻¹). Обратимые стадии I и II протекают с константами скорости (в (M·с)⁻¹ при 298 K): $k_1 = 1,6 \cdot 10^5$; $k_{-1} = 1,7 \cdot 10^7$; $k_{II} = 1,6 \cdot 10^8$; $k_{-II} = 2,5 \cdot 10^5$; k_1 , k_{-1} , k_{II} – константы скорости реакции (1), I и II стадий реакции (2), которые обеспечивают расходование первоначального *цис*-/*цис*-метиллинолеата с образованием набора *транс*-изомеров.

Меркаптоэтанол неоднозначно влияет на свободно-радикальные процессы окисления ненасыщенных соединений. На рис. 1, 2 показано, что меркаптоэтанол замедляет инициированное АИБН-окисление метиллинолеата и увеличивает скорость расходования полиенового углеводорода β -каротина. Это означает, что характер влияния меркаптоэтанола на радикальный процесс окисления ненасыщенных соединений зависит от природы ненасыщенного субстрата. В случае β -каротина происходит необратимое присоединение

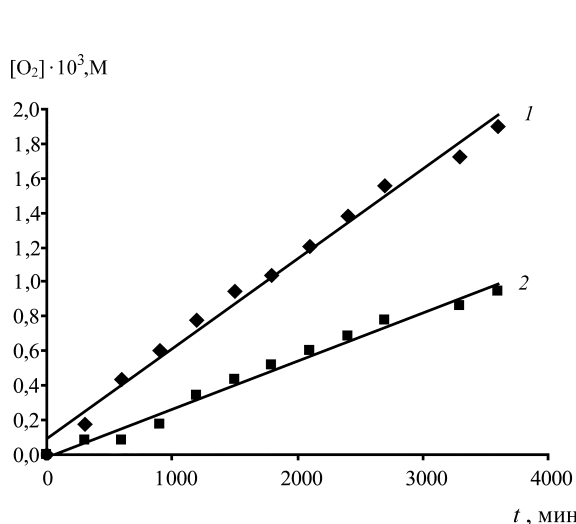


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 200 мМ метиллинолеата, инициированного 4 мМ АИБН в растворе *n*-декана при 37°C (1); то же с добавкой 4 мМ меркаптоэтанола (2)

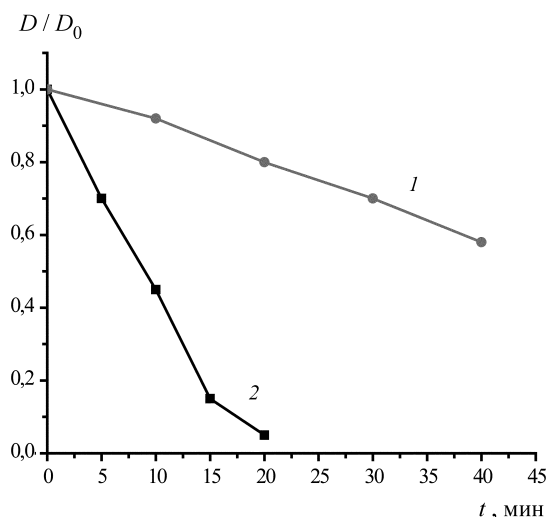


Рис. 2. Кинетические кривые расходования 0,014 мМ β -каротина при окислении, инициированном 4,6 мМ АИБН в растворе *n*-декана при 50°C (1); то же в присутствии 14 мМ меркаптоэтанола (2)

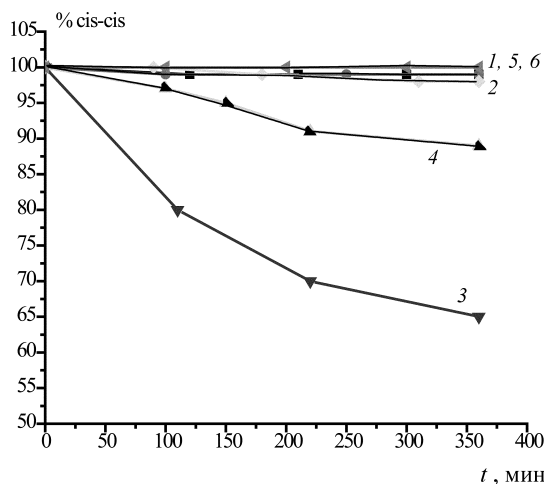


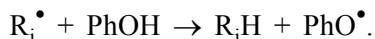
Рис. 3. Кинетические кривые расходования 5 мМ *цис-цис*-метиллинолеата в растворе циклогексана при 50°C в атмосфере N_2 (1, 3, 5) или O_2 (2, 4, 6) в присутствии 2,5 мМ АИБН (1, 2); 2,5 мМ АИБН и 5 мМ меркаптоэтанола (3, 4); 2,5 мМ АИБН, 5 мМ меркаптоэтанола и 2,5 мМ α -токоферола (5, 6)

тильных радикалов к сопряженным двойным связям полиена и образующихся продуктов с более короткими цепями сопряжения, что отчетливо проявляется в характере изменения УФ-спектров поглощения. В случае метиллинолеата (ЛН) при совместном присутствии RSH и АИБН, очевидно, происходит вовлечение RSH в радикальные реакции обмена и диспропорционирования, что в результате приводит к уменьшению длины цепи окисления и замедлению поглощения кислорода. Кроме того, имеет место *цис-транс*-изомеризация (рис. 3) двойных связей ЛН, изучение которой показало следующее.

1. *Цис-транс*-изомеризация ЛН происходит только в присутствии меркаптоэтанола, т.е. может быть обусловлена тильными радикалами, образующимися в обменной реакции (1). Алкильные и пероксильные радикалы, образующиеся при распаде АИБН, не влияют на *цис-транс*-изомеризацию (рис. 3, кривые 1 и 2); скорость изомеризации уменьшается в присутствии кислорода (рис. 3, кривые 3 и 4).

2. α -Токоферол подавляет *цис-транс*-изомеризацию, обусловленную тильными радикалами. Будучи эффективным акцептором пероксильных и алкильных

радикалов, α -токоферол (PhOH), очевидно, побеждает в конкуренции с меркаптоэтанолом и перехватывает радикалы инициатора:



Стабильность исходного *цис*-/*цис*-метиллинолеата в системе, включающей АИБН и α -токоферол, ука-

зывает на неспособность феноксильных радикалов из α -токоферола (PhO \bullet) стимулировать *цис*-/*транс*-изомеризацию (рис. 3, кривые 5, 6).

3. Полученные данные показывают, что α -токоферол может не только ингибировать окислительную деструкцию, но и предотвращать образование *транс*-изомеров в ненасыщенных липидах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipid Oxidation Pathways. Champaign, Illinois, 2003.
2. Trans fatty acids in human nutrition / Eds. W.W. Christie. Dundee, 1998.
3. Fox B.G., Lyle K.S., Rogge C.E. // Acc. Chem. Res. 2004. **37**. P. 421.
4. Frankel E.N. Lipid Oxidation. Dundee, 1998.
5. Chatgililoglu C., Altieri A., Fischer H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. **124**. P. 12818.
6. Chatgililoglu C., Samadi A., Guerra M., Fischer H. // Chem. Phys. Chem. 2005. **6**. P. 286.
7. Chatgililoglu C., Ferreri C. // Acc. Chem. Res. 2005. **36**. P. 441.
8. Ozhogina O.A., Kasaikina O.T. // Free Rad. Biol. Med. 1995. **19**. P. 575.

Поступила в редакцию 20.01.10

EFFECT OF OXYGEN AND ANTIOXIDANTS ON THE *cis*-/*trans*- ISOMERIZATION OF UNSATURATED FATTY ACID CAUSED BY THIYL RADICALS

E.A. Mengele, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, O.T. Kasaikina,

(Semenov Institute of Chemical Physics RAS; Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche; Chemical department of Moscow State University)

The interaction of unsaturated compounds methylloleate and β -carotene with thiyl radicals derived in exchange radical reactions with mercaptoethanol. β -Carotene was shown to be an effective thiyl radical acceptor. In the case of methylloleate, thiyl radicals catalyze *cis/trans* isomerization, which can be reduced by the natural antioxidant α -tocopherol; the *cis/trans* isomerization rate decreases in oxygen atmosphere.

Key words: oxidation, free radicals, *cis*-/*trans*-isomerization, thiyl radicals, methylloleate, β -carotene.

Сведения об авторах: Менгеле Елена Алексеевна – аспирант Института химической физики РАН (elena-mengele@yandex.ru); Феррери Карла – зав. лаб. Института органического синтеза и фотохимии (ISOF) Национального совета исследований Италии, Болонья, PhD (cferreri@isof.cnr.it); Чатжиллиоглу Крисостмас – директор Института органического синтеза и фотохимии (ISOF) Национального совета исследований Италии, Болонья, PhD (chrys@isof.cnr.it); Касаикина Ольга Тарасовна – профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, зав. лаб. Института химической физики РАН, докт. хим. наук (okasai@yandex.ru).