

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ХЛОРОПРЕНА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ Fe^{2+}

В. Г. МХИТАРЯН и М. А. НИКОГОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 13 II 1973

Показано, что смесь циклических димеров хлоропрена, 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6 оказывает прооксидантное действие на процесс окисления Fe^{2+} .

Удлинение сроков выдержки смеси димеров после отгонки при 4° до 7 суток приводит к повышению ее прооксидантных свойств. При облучении димеров УФ светом их окислительная способность значительно повышается, причем разница в окислительных свойствах облученных и необлученных димеров особенно заметна в первые 2 суток после облучения.

В присутствии тиомолочной кислоты, цистеина и унитиола процесс окисления Fe^{2+} смесью димеров хлоропрена подавляется, особенно под влиянием унитиола.

Библ. ссылок 5.

Известно, что в производстве при полимеризации хлоропрена образуется ряд побочных продуктов, в том числе циклические димеры хлоропрена, имеющие высокую токсичность [1—3].

Нами установлено, что токсичность хлоропрена обусловлена образованием агрессивных перекисей при его соприкосновении с воздухом. Мы допускаем, что циклические димеры хлоропрена также способны пероксидироваться и таким образом оказывать токсическое действие на организм.

Показано [4], что одна из фракций циклических димеров хлоропрена, состоящая из двух шестичленных изомеров, 4-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1 и 3-(1'-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-6, оказывает прооксидантное действие на процесс окисления жиров, вследствие чего сокращается индукционный период самоокисления жиров и быстро нарастает содержание перекисей.

Целью настоящей работы является получение новых данных, подтверждающих способность циклических димеров пероксидироваться. Причем не исключается, что эти результаты могли бы иметь косвенное значение для представления возможных механизмов депиляции, наблюдаемой под влиянием димеров хлоропрена.

Мы нашли возможным решить поставленную задачу посредством реакции окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} .

Экспериментальная часть

В опытах пользовались перекристаллизованным серноокислым закисным железом, свободным от следов Fe^{3+} .

Смесь циклических димеров хлоропрена была получена в центральной лаборатории комбината им. Кирова и подвергнута перегонке. Для опыта брали фракцию с т. кип. $74,5\text{--}75,5/2$ мм, n_D^{20} 1,5185, состоящую из двух вышеназванных шестичленных изомеров. В одних опытах смесь димеров после отгонки выдерживали в холодильнике в течение 24, 48 час. и 7 суток, затем добавляли к раствору FeSO_4 , в других же опытах смесь димеров после отгонки облучали УФ светом и брали в опыт после выдержки при тех же сроках. Опыты ставили следующим образом: в три пробирки с притертой пробкой на 20 мл отмеривали по 15 мл 0,01 М раствора FeSO_4 . Одна пробирка без димера служила контролем, во вторую пробирку добавляли 0,5 ммоль, в третью—1 ммоль димера. Ввиду плохой растворимости в воде все пробы встряхивали 30 и 60 мин. при комнатной температуре, после чего определяли количество образовавшегося Fe^{3+} . Для этого отмеряли из каждой пробирки по 3,5 мл смеси, добавляли по 0,5 мл 4% раствора соляной кислоты и по 1 мл 3 н раствора роданистого калия и фотометрировали на ФЭК-М при зеленом светофильтре. Результаты опытов показали, что под влиянием димеров хлоропрена усиливается процесс окисления Fe^{2+} , причем удлинение сроков выдержки после отгонки приводит к значительному повышению прооксидантных свойств. Так, димер, добавленный к раствору FeSO_4 , спустя 24 часа после отгонки в количестве 0,5 ммоль при 30 мин. взбалтывании повышает содержание Fe^{3+} на 42% по сравнению с контролем. При тех же условиях 1 ммоль димера повышает содержание Fe^{3+} на 100- и 107%, соответственно. Та же фракция через 48 час. после отгонки в количестве 0,5 ммоль при 30 и 60 мин. взбалтывании повышает содержание Fe^{3+} на 75 и 94%, а в количестве 1 ммоль—на 186 и 377%, соответственно.

Интересно, что удлинение сроков выдержки смеси димеров после отгонки до 7 суток приводит к резкому повышению прооксидантных свойств. Так, в количестве 0,5 ммоль при 30 и 60 мин. встряхивании содержание Fe^{3+} повышается в 4,7 и 5,7 раза, а в количестве 1 ммоль—в 6,3 и 8,6 раз, соответственно.

Так как УФ облучение хлоропрена [5] вызывает значительное повышение его прооксидантных свойств, мы поставили также несколько опытов и с облученным димером.

Облучение димеров хлоропрена производили в кварцевой колбе при помощи ртутно-кварцевой лампы типа ПРК-4 на расстоянии 20 см в течение 20 мин. Постановка опытов та же. Результаты этой серии опытов показали, что при облучении димеров значительно повышается их окислительная способность, причем разница в окислительных свойствах облученного и необлученного димеров особенно заметна в первые двое суток после облучения. Так, если смесь димеров, спустя сутки после отгонки и облучения, в количестве 0,5 ммоль повышает содержание Fe^{3+} в 3,4 раза,

а в количестве 1 ммоль в 4,5 раза, то необлученный димер в этот же срок повышает содержание Fe^{3+} всего лишь на 45 и 107%, соответственно. Интересно, что окислительная способность димеров на второй день после отгонки и облучения повышается еще больше, причем содержание Fe^{3+} по отношению к контролю составляет 672 и 877%, соответственно. в то время как в опытах с необлученным димером содержание Fe^{3+} составляет 194 и 477%, соответственно.

На 7 день после отгонки и облучения прооксидантное действие димеров повышается намного меньше, чем в первые двое суток. Сравнительно слабее выражена также разница в содержании Fe^{3+} под влиянием облученного и необлученного димеров. Так, прирост Fe^{3+} под влиянием необлученного димера составляет 864%, в то время как при использовании облученного димера содержание по отношению к контролю составляет 945%, что больше всего лишь на 81%.

В ряде опытов было изучено влияние димеров хлоропрена на процесс окисления Fe^{2+} в присутствии некоторых тиоловых соединений. Результаты этих исследований показали, что тиомолочная кислота, цистеин и унитиол (2,3-димеркаптопропан сульфонат натрия) в количестве $6 \cdot 10^{-2}$ М угнетают процесс окисления Fe^{2+} , причем наибольшее подавление наблюдается в опытах в присутствии унитиола.

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԴԻՄԵՐՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Fe^{2+} ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Վ. Դ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Մ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է քլորապրենի ցիկլիկ դիմերներից երկու վեցանդամանի իզոմերների խառնուրդի ազդեցությունը երկարժեք երկաթի օքսիդացման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ դիմերների այդ խառնուրդը ցուցաբերում է համաօքսիդանտային ազդեցություն Fe^{2+} օքսիդացման պրոցեսի վրա, որը էլ ավելի է ուժեղանում, երբ դիմերը նախօրոք ենթարկվում է ՈՒՄ լույսի ազդեցության: Թիոկաթնաթթուն, ցիստեինը և մասնավորապես ունիթիոլը զգալի չափով ճնշում են քլորապրենի դիմերների համաօքսիդանտային ազդեցությունը Fe^{2+} օքսիդացման պրոցեսի վրա:

THE INFLUENCE OF THE DIMERS OF CHLOROPRENE ON THE OXYDATION OF IRON

V. G. MCHITARIAN and M. A. NIKOGHOSIAN

It has been shown that a mixture of chloroprene dimers: 4-(1'-chlorovinyl)-1-chlorocyclohexene-1 and 3-(1'-chlorovinyl)-1-chlorocyclohexene-6 enhance the oxydation of Fe^{++} ions. Storage of the mixture at $4^{\circ}C$ and the influence of ultraviolet radiation both increase the ability to enhance oxydation. Thiolactic acid, cysteine and unitirole deprese the oxydative power of the dimeric mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. И. Левина, Исследования в области промышлен. токсикологии, 5, 123 (1948).
2. W. Ritter, A. Carter, J. Ind. Hyg. a. toxicol., 36, 192 (1948).
3. P. Flesch, S. B. Goldstone, Science, 113, 126 (1951).
4. В. Г. Мхитарян, М. А. Никогосян, Арм. хим. ж., 19, 214 (1966).
5. В. Г. Мхитарян, С. А. Аствацатрян, Биол. ж. Армении, 20, 37 (1967).