CHIMIE ŞI TEHNOLOGIE CHIMICĂ

OBŢINEREA UNOR FORME STABILIZATE ALE ACIDULUI ASCORBIC PENTRU UTILIZARE ÎN PRODUCEREA COSMETICĂ

Elena RADU

CZU: 577.164.2:665.5

tpcm20radu.elena@gmail.com

The study carried out focused on the use of the Fischer reaction to obtain three stabilized forms of ascorbic acid: ascorbyl palmitate, ascorbyl stearate and ascorbyl oleate.

The objective of the work was to find the reaction parameters to obtain high yields in the production of esters, by testing different synthesis conditions.

Cercetarea are ca reper următoarele argumente. *Acidul ascorbic sau vitamina C* este una dintre cele mai utilizateingrediente,în formulele de produse cosmetice şi farmaceutice, deoarece: este cel mai abundent şi cel mai tipic *antioxidant neenzimatic solubil în apă* din ţesutul uman; previne modificările tenului asociate cu fotoîmbătrânirea; este cofactor pentru enzimele esenţiale *lizil* şi *prolilhidroxilaze* în *biosinteza colagenului*; previneprocesele de degradare chimică a produselor cosmetice şi farmaceutice [1].

Eficienţa în utilizare este limitată din cauza absenţei liposolubilităţii şi stabilităţii chimice reduse. Există dovezi că aceste dezavantaje ale acidului ascorbic pot fi depăşite prin stabilizarea sub formă de esteri cu acizii graşi carboxilici. Totodată, este de remarcat şi faptul că în literatura de specialitate, există un deficit de articole care să detalieze procesul chimic de obţinere a formelor stabilizate lipofile ale acidului ascorbic [2].

Astfel au fost realizate sinteze ale derivaţilor liposolubili ai vitaminei C ce conţin radicali ai acizilor palmitic, stearic şi oleic, acizi care se întâlnesc în compoziţia chimică a membranei celulare [3].

Acidul ascorbic este o substanţă cu comportare de acid, însă datorită faptului că conţine în structură două grupe hidroxil, ce pot elibera protonii, poate participa în reacţia Fischer de esterificare şi interacţiona cu acizii carboxilici. Această reacţie constă în interacţiunea unui acid cu un alcool în prezenţa acidului sulfuric concentrat în calitate de catalizator şi deshidratant.

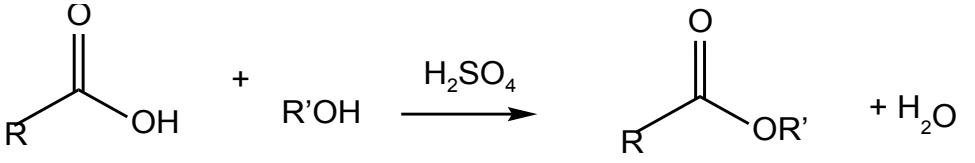


Figura 1. Reacţia de esterificare Fischer

Pentru a caracteriza compușii obținuți, s-au folosit tehnici spectroscopice precum spectroscopia infraroșie (IR) și spectroscopia UV-VIS, iarpentru a evalua eficacitatea esterilor în combaterea radicalilor liberi, s-a folosit metoda DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil), o tehnică comună în testarea activității antioxidante [4]. Prezența calitativă și cantitativă a acidului ascorbic în produsul de reacție ester, a fost stabilită cu utilizarea metodei iodometrice [5].Evaluarea cantitativă a sintezei a fost realizată cu ajutorul indicatorului randamentul procesului.

Cercetarea a implicat evaluarea și optimizarea următoarelor condiții de sinteză: raportul reactanților, temperatura, timpul de reacție, cantitatea de catalizator, acid sulfuric. Astfel au fost realizate mai multe sinteze în care raportul de moli al reactanților (acid ascorbic : acid gras) a fost de: 0.010 : 0.009; 0.010 : 0.010; 0.010 : 0.013. Toate sintezele au avut ca timp de reacție durata de 24 h; condițiile termice aplicate au fost de 5 ^{0}C, 23 ^{0}C și 30 ^{0}C; cantitățile de catalizator folosite au fost de 0.09 mol, 0.18 mol, 0.27 mol.

Sintezele realizate cu aplicarea condițiilor ca raportulmolar al reactanților 0.010 : 0.010, exces de circa un ordin de catalizator și deshidratant (0.18 mol $H_2SO_{4(conc)}$) și temperatură de sinteză apropiată de cea a camerei (~ 23^{0}C) nu au rezultat cu obținerea produselor de reacție dintre vitamina C și acizii grași palmitic, stearic și oleic.

Este cunoscut faptul că atunci când produsul de reacție este ușor hidrolizabil, pentru a preveni descompunerea lui în produsele inițiale, se folosește ca mediu de reacție un solvent organic. Astfel s-a decis de a realiza sintezele cu utilizarea solventului metanol. Analiza comparativă a spectrelor de absorbție în domeniul IR pentru substanțele de sinteză (acizii ascorbic și palmitic/stearic) și produsele de reacție (palmitat de ascorbil/stearat de ascorbil) a demonstrat despre realizarea procesului de esterificare. Deși rezultatele obținute denotă despre obținerea produselor, totuși, necesarul de solvent pentru reacții-a dovedit a fi destul mare, cantitatea de solvent o depășește pe cea a reactanților cu cca 2 ordine,astfel s-a decis de a continua modelările sintezei esterilor fără implicarea suplimentară a solventului.

Ca rezultat a variației condițiilor de sinteză au fost obținute randamente bune (74-82 %) pentru palmitatul de ascorbil pentruurmătoarele condiții: n(AAs) : n(AP) = 0.01 : (0.01-0.13); n(H_2SO_4) = (0.09-0.18) mol; t = 5 ^{0}C; t = 24 h.În cazul, stearatului de ascorbil, doar în 2 situații de sinteză din totalul de 18 (similare și pentru palmitatul de ascorbil), a fost obținut esterul. Rezultatele sugerează că pe lângă factorii temperatură, concentrația catalizatorului și a reactanților trebuie luată în vedere și durarta sintezei, deoarece, din punct de vedere cinetic esterificarea este un proces lent, influențat de deplasările electronice în moleculă. Creșterea cu 2 atomi de carbon a lanțului hidrocarburic în cazul acidului stearic față de palmitic modifică valoarea densității electronice la atomul de carbon din grupa carboxil.

Formarea sau lipsa produselor de reacție a fost dovedită cu aplicarea metodelor UV-VIS și IR. Astfel, dovezile în favoarea obținerii esterilorau servit următoarele modificări spectrale: deplasarea benzii de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență ale grupei eterice C=O, care în spectrul produsului de esterificare se identifică la

1740 cm^{-1} (în comparație cu 1700 și 1650 cm^{-1} în spectrele acizilor inițiali), dispariția benzilor de absorbție ν(OH) și δ(OH) comparativ cu spectrul de absorbție al acidului palmitic și deplasarea benzii de absorbție ν(C-O) la 1150 cm^{-1}.

Produsele sintetizate au fost supuse testului cu DPPH•, pentru a determina activitatea antioxidantă compușilor de interes. Rezultatele testului pot fi exprimate în % Inhibiție atunci când acestea sunt folosite pentru a compara rezultatele în interiorul testului și în echivalenți Trolox (TEAC, *trolox equivalent antioxidant activity*) pentru compararea cu antioxidanții de altă natură. Dat fiind faptul că scopul a fost de a stabili dacă esterii sintetizați dețin proprietăți antioxidante, valoarea folosită pentru exprimarea activității antioxidante a fost % Inhibiție.Testul a demonstrat că esterul palmitat de ascorbil sintetizat deține proprietăți de inhibiție a radicalilor, media valorii procentului de inhibiție fiind de ordinul (79 ± 7)%.

Referințe:

1. Manela-Azulay, M., Mandarim-de-Lacerda, C. A., Perez, M. de A., Filgueira, A. L., Cuzzi. T. Vitamina C. In: *Anais Brasileiros de Dermatologia*, nr. 78(3), 2003, pp. 265-272. Disponibil: https://doi:10.1590/s0365-05962003000300002
2. Yadav, R. A., Rani, P., Kumar, M., Singh, R., Singh, P., Singh, N., P. Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of l-ascorbic acid and its anion and cation. Spectrochimica Acta Part. In: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011, nr 84(1), pp 6- 21. Disponibil: 10.1016/j.saa.2011.07.043
3. MACAN, A., GAZIVODA KRALJEVICK, T., RAIC-MALIK, S., Therapeutic perspective of vitamin C and its derivatives. Antioxidants 2019, 8, pp. 247. Disponibil: https://doi:10.3390/antiox8080247
4. IONITA, P. The chemistry of DPPH· free radical and congeners. In: International Journal of Molecular Sciences. 2021, nr. 22(4), pp. 1545. Disponibil: https://doi.org/10.3390/ijms22041545
5. HWANG, M. Y., Iodimetric Determination of Ascorbic Acid, China, 2007.

Recomandat
***Elena BUNDUCHI**, dr., conf. univ.*