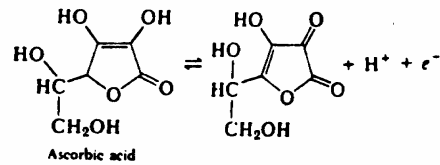


انتقال یک الکترون از یک اتم به اتم دیگر، یا انتقال یک یا چند الکترون از یک مولکول شیمیایی به یک مولکول شیمیایی دیگر می باشد. طی این فرآیند اتم یا مولکول انتقال دهنده الکترون اکسید شده و اتم یا مولکول گیرنده الکترون احیا می شود. پدیده اکسیداسیون و احیا توأم بوده و نمی تواند جدا از هم باشد. در زیر چند مثال آورده شده که نوع واکنش اکسیداسیون و احیا را

برخی از ترکیبات دارویی به صورت قابل ملاحظه ای تحت تاثیر اکسیداسیون و احیا قرار می گیرند. از این دسته ترکیبات دارویی می توان به اسید اسکوربیک، ریبوفلاوین، ویتامین K، ویتامین E، اپی نفرین، مرفین و کلرپرومازین اشاره کرد. به علاوه چربیها و اسانس ها نیز نسبت به واکنش های احیا حساس هستند. آخرین تعریف در مورد اکسیداسیون و احیا عبارت از

در ترکیبات دارویی نشان می‌دهد.

اسید اسکوربیک موجود در یک محلول آبی در صورتی که در معرض تماس با هوا قرار گیرد به کندی اکسیده می‌شود. این واکنش اکسیداسیون برگشت پذیر است:



فرمول شماره ۱

مشابه به اسید اسکوربیک می‌باشد، یک سیستم برگشت پذیر، از نظر ترمودینامیک، ایجاد می‌گردد. با به کارگیری یک عامل اکسیدکننده مناسب، یک واسطه شیمیایی و تامپونه کردن سیستم در محدوده اسیدی، می‌توان مقدار E° را از روی ارزش E_D در نقطه‌ای که ۵۰ درصد ترکیب بر طبق معادله زیر اکسیده می‌شود، محاسبه نمود. در $pH = 4/58$ و حرارت ۳۰ درجه سانتی‌گراد ارزش E° برای سیستم اسیداسکوربیک برابر با $+0/1362$ ولت می‌باشد.

$$E_D = -E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]}$$

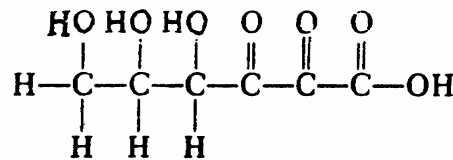
R: ثابت گازهای کامل
T: درجه حرارت مطلق
[Ox]: غلظت مولکولی شکل اکسیده شده
[Rd]: غلظت مولکولی شکل احیا شده

ریبوفلاوین (ویتامین B₂) نیز طبق واکنش برگشت پذیر زیر تحت تاثیر مکانیسم‌های احیا قرار می‌گیرد.

فعالیت این ویتامین به مقدار نسبی محصول دی‌هیدرو در فرمولاسیون بستگی دارد. فرآورده‌های خشک ریبوفلاوین کاملاً پایدار هستند، با وجود این هنگامی که ویتامین در محلول آبی (به خصوص محلول‌های قلیایی که در معرض نور خورشید قرار دارند) حل می‌شود واکنش احیا اهمیت قابل ملاحظه‌ای می‌یابد.

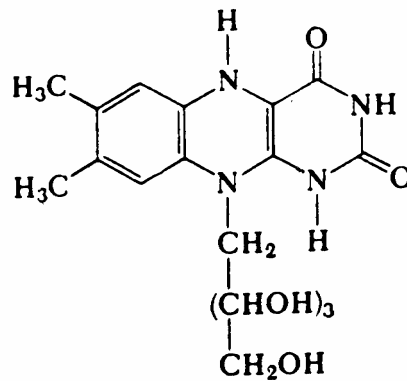
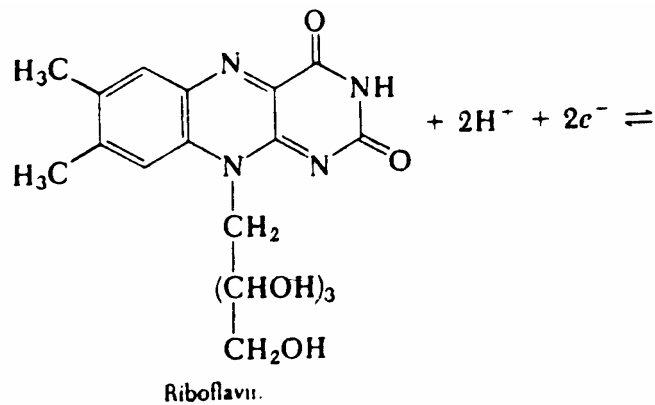
هر دو داروی ریبوفلاوین و اسید اسکوربیک هنگامی که به ترتیب در pHهای اسیدی ۵ و ۶ تامپونه شوند، دارای بیشترین پایداری می‌باشند. منظور از بیشترین پایداری کمترین

سرعت انجام این واکنش در محیط اسیدی به دلیل اثر کاتالیزوری یون هیدروژن افزایش می‌یابد. در محیط قلیایی محصول دهیدراته شده می‌تواند به صورت برگشت ناپذیر هیدرولیز گردیده و اسید دی‌کتوگلوکونیک و نهایتاً اسید اگزالیک [(COOH)₂] را همراه با سایر محصولات ایجاد نماید. با پیشرفت این واکنش تجزیه‌ای رنگ محلول اسید اسکوربیک از زرد کم‌رنگ به قرمز تیره تبدیل می‌شود.



فرمول شماره ۲ - اسید دی‌کتوگلوکونیک

Ball دریافت که با افزودن مقدار کمی از یک واسطه قوی مثل متیلن‌بلو، که دارای ارزش E°



فرمول شماره ۳

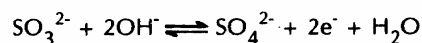
احیاکننده عمل می‌کنند تا در نتیجه اکسیژن موجود در ظرف سر بسته را به مصرف برسانند. در بسیاری از موارد برای افزایش کارایی از ترکیب چندین آنتی‌اکسیدان استفاده می‌شود. از آنتی‌اکسیدان‌های محلول در آب می‌توان بی‌سولفیت سدیم، اسیداسکوربیک، سولفیت سدیم، متابی‌سولفیت سدیم، سیستئین هیدروکلراید، اسید تیوگلیکولیک و دی‌اکسیدگوگرد را نام برد. آنتی‌اکسیدان‌های محلول در چربی شامل پالمیتات اسکوربیل، هیدروکسی آنیزول بوتیل (BHA)، هیدروکسی

میزان واکنش اکسیداسیون و احیا است. واکنش اکسیداسیون و احیا را علاوه بر تنظیم pH می‌توان با افزودن ترکیباتی که راحت‌تر از داروی اصلی اکسیده یا احیا می‌گردند کنترل کرد. در بسیاری از موارد برای جلوگیری از اکسیده شدن داروی مورد نظر، مواد آنتی‌اکسیدان به فرمولاسیون اضافه می‌گردد. آنتی‌اکسیدان‌ها باید راحت‌تر از ترکیبی که برای حفاظت از آن به کار برده شده‌اند تحت تاثیر اکسیداسیون قرار گیرند. در یک ظرف سر بسته مواد آنتی‌اکسیدان به عنوان عوامل

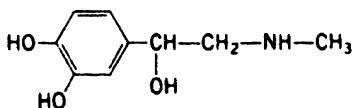
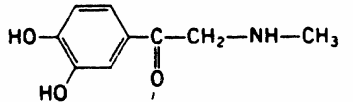
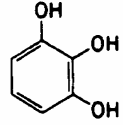
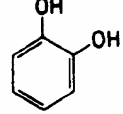
داشتن علامت مثبت یا منفی با پتانسیل‌های احیا متفاوت می‌باشند و مبنای اندازه‌گیری‌ها در محاسبات پتانسیل‌های احیا می‌باشد. سولفیت آنتی‌اکسیدان مناسبی برای داروهایی است که با پتانسیل اکسیداسیون مثبت پایین‌تری از آن تحت تاثیر واکنش‌های اکسیداسیون و احیا قرار می‌گیرند، یا به عبارت دیگر داروهایی که مشکل‌تر از یون سولفیت اکسیده می‌شوند.

همان‌گونه که برای برخی از ترکیبات هیدروکسی آروماتیک در (جدول ۱) نشان داده شده است. پتانسیل‌های اکسیداسیون و احیا به ساختمان شیمیایی مربوط می‌باشد. ترکیبی یک عامل احیاکننده بهتر است که شکل احیا شده‌اش

تولوئن بوتیله (BHT)، لسیتین، پروپیل‌گالات و α -توکوفرول می‌باشند. یون سولفیت در محلول آبی به طریق زیر متحمل اکسیداسیون می‌شود:

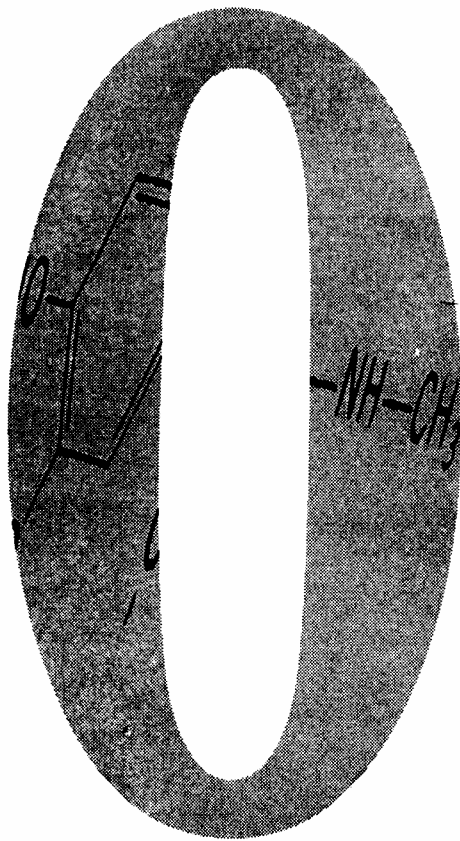


این واکنش دارای پتانسیل احیا (E°) -0.93 ولت است (معادل یک پتانسیل اکسیداسیون استاندارد) اما براساس روش نوشتن واکنش دارای پتانسیل اکسیداسیون $+0.93$ ولت می‌باشد. طبق معاهده «گیبس، استکهم» در هفدهمین کنفرانس بین‌المللی شیمی کاربردی در سال ۱۹۵۳، پتانسیل‌های اکسیداسیون تنها از نظر

	E° (reduction potential) (volt)	E° (Oxidation Potential) (volt)	Structure
Epinephrine	+0.808	-0.808	
Adrenalone	+0.909	-0.909	
Pyrogallol	+0.713	-0.713	
Catechol	+0.792	-0.792	

*From E. G. Ball and T. T. Chen, J. Biol. Chem. 102, 691, 1933.

جدول شماره ۱ - پتانسیل استاندارد برخی ترکیبات که براحتی متحمل اکسیداسیون و احیا می‌شوند.



راحتتر الکترونها را از دست داده و به شکل اکسیده شده تبدیل گردد. بنابراین، پیروگالول با پتانسیل اکسیداسیون $0/713$ - ولت راحت تر از کاتکول با پتانسیل احیا $0/792$ - ولت اکسیده می شود و لذا عامل احیاکننده بهتری محسوب می شود. دلیل این سهولت اکسیداسیون وجود گروه هیدروکسی اضافه در ملکول پیروگالول می باشد.

Moore یک سیستم فتواکسیداسیون را که قادر به تعیین کارآیی نسبی یک آنتی اکسیدان است توصیف کرد، این سیستم سرعت یک مدل واکنش اکسیداسیون را که به صورت فتوشیمیایی القا شده است (اکسیداسیون بنزالدئید) متعاقب افزودن مقادیر مشخصی از یک آنتی اکسیدان اندازه گیری می کند. از این روش برای تعیین کارآیی تعدادی از ترکیبات فنولی استفاده می گردد که نتایجی تا حدی متفاوت از نتایج (جدول ۱) به بار آورده است. برای مثال، گزارش شده که کاتکول آنتی اکسیدانی موثرتر از پیروگالول می باشد این بدان معنی است که کارآیی نسبی یک آنتی اکسیدان به مکانیسم اختصاصی اکسیداسیون بستگی دارد. مطالعه بیشتر با سایر سیستمها ممکن است به روشن نمودن وابستگی کارآیی یک آنتی اکسیدان به شرایط اکسیداسیون کمک نماید.

در حال حاضر چندین روش و دستگاه الکتروشیمیایی جدید برای آزمونهای آنالیز دارویی معرفی شده اند که برخی از آنها برای مطالعه سیستمهای اکسیداسیون - احیا مناسب می باشد. امروزه انتقال الکترون در واکنشهای احیا را می توان با ولتامتری (ترسیم جریان در

برابر ولتاژ)، کرونوآمپرمتری (ترسیم جریان در برابر زمان)، روشهای الکتروود چرخشی (Rotating Electrode) و چندین روش دیگر اندازه گیری کرد. مطالعات فعالیت ضد غده ای، سرطانزایی و فعالیتهای ضد ویروسی و علف کشی مثالهایی از برخی از کاربردهای اکسیداسیون و احیا و ولتامتری در شیمی تجزیه دارویی می باشند.

منبع:

Martin A.Swarbrick J. Physical pharmacy. 4th ed. Philadelphia: Lea & Febiger; 1993: 807 - 809, 205.