

Gilles, Woo Irene, Klein Peter, Bain Jenny, Boucher Jean-Luc, Kraus Jean-Louis // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. — 2005. — Vol. 15, №1. — P. 135–138.

4. Abe Hitoshi. Synthesis of graphisactones A-D through a palladium-mediated biaryl coupling reaction of phenyl benzoate derivatives / Abe Hitoshi, Takeda Shigemitsu, Arai Masatsugu, Takeuchi Yasuo, Harayama Takashi // Tetrahedron Letters. — 2005. — Vol. 46, № 18. — P. 3197–3200.

5. Kemperman Gerardus J. The synthesis of substituted benzo[c]chromen-6-ones by a Suzuki coupling and lactonization sequence using ionic liquids – From laboratory scale to multi-kilogram synthesis / Kemperman Gerardus J., Ter Horst B., Van De Goor D., Roeters T., Bergwerff J, Van Der Eem R, Basten J. // European Journal of Organic Chemistry. — 2006. — № 14. — P 3169–3174.

6. Белов В.И. Окисление карбонильных перекисью водорода и надкислотами // Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 10. / В.И. Белов, Л.А. Хейфиц, С.И. Вирезуб. — М: Медицина, 1961. — С. 10–83.

7. Mysyk D.D. Electron acceptors of the fluorene series. Part 6. Synthesis of 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole / Mysyk D.D., Perepichka I.F. and Sokolov N.I. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1997. — P. 537–535.

Надійшла до редколегії 20.02.2012

© Мисук Р. Д., Білоус В. В., Мисук Д. Д., 2012

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

О.В. Смирнова, В.С. Бережной, И.В. Ефимова, С.Л. Хилько (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

АНТИОКИСДАНТНАЯ И ПРООКИСДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Газоволюмометрическим методом исследовано действие гиматомелановых кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных субстратов. Показано, что гиматомелановые кислоты в зависимости от природы субстрата могут вести себя как прооксиданты или как ингибиторы радикально-цепного окисления.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, антиоксиданты, прооксиданты, гиматомелановые кислоты, аскорбиновая кислота.

Газоволюмометричним методом досліджено дію гіматомеланової кислоти в процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних субстратів. Показано, що гіматомеланова кислота в залежності від структури субстрату може поводитися як прооксидант чи інгібітор радикально-ланцюгового окиснення.

Ключові слова: радикально-ланцюгове окиснення, антиоксиданти, гіматомеланова кислота, аскорбінова кислота.

Образование гуминовых веществ представляет собой второй по масштабности после фотосинтеза процесс трансформации органического вещества в природе, при этом гуминовые вещества являются наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов [1]. В настоящее время гуминовые вещества признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии как доступный и дешевый источник сырья для получения химически важных продуктов [2].

Одной из составляющих гумусовых веществ являются гуминовые кислоты - фракция, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах. Гиматомелановые кислоты, в свою очередь, являются спирторастворимой фракцией гуминовых кислот.

Известно, что антиоксидантная активность является одним из фармакологических тестов для биологически-активных веществ. Наличие кислородсодержащих функциональных групп в макромолекулах гуминовых и гиматомелановых кислот (-ОН, -СООН) предполагает их способность

к антиоксидантному действию. Для гуминовых веществ из различных природных источников замечена способность к антиоксидантному действию [3], однако детальных исследований антиоксидантных свойств гуминовых веществ в литературе нет. Антиоксидантные свойства гиматомелановых кислот не изучены.

Целью данной работы было исследование антиоксидантной активности гиматомелановых кислот из бурого угля в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

Нами исследовано поведение гиматомелановых кислот в качестве ингибитора радикально-цепного процесса окисления в органической среде. Изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола (Ку) и аскорбиновой кислоты (АК) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии гиматомелановых кислот (ГМК) в широком диапазоне ее концентраций.

За кинетикой процесса окисления следили газовойolumетрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [4]. Изучение процесса проводилось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [5] и аскорбиновая кислота (АК) с удельным вращением $+20,9 \pm 0,4$. Гиматомелановые кислоты (ГМК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией из бурого угля этиловым спиртом при 20°C. Концентрация кумола в исследуемой системе

составляла 3,59 моль/л, АИБН – $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ГМК – 0 - 10,0 г/л.

Результаты и их обсуждение

Добавление гиматомелановой кислоты к окисляемой смеси кумол – АИБН – ДМСО приводит к понижению скорости поглощения кислорода системой, причем с увеличением концентрации ГМК в смеси скорость окисления системы уменьшается (рис. 1).

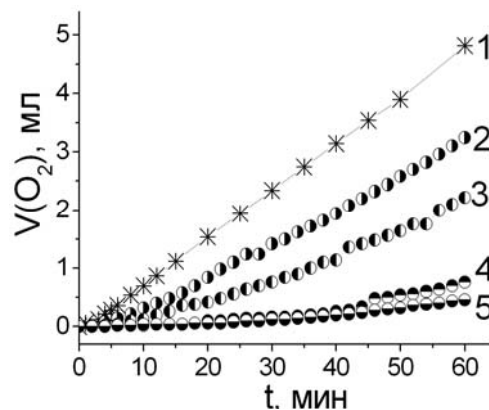


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – без ГМК, 2 – [ГМК] = 2 г/л, 3 – [ГМК] = 3 г/л, 4 – [ГМК] = 5 г/л, 5 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°C

На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления кумола в присутствии аскорбиновой и гиматомелановой кислот. Как видно на рис. 2, скорость поглощения кислорода системой с ГМК и АК выше той, когда в качестве ингибитора использовали одну гиматомелановую кислоту (рис. 2, кривая 2) или аскорбиновую кислоту (рис. 2, кривая 3). С увеличением концентрации ГМК в системе с постоянной концентрацией АК наблюдается рост скорости поглощения кислорода системой (рис. 2, кривые 4-6).

Для определения характера влияния гиматомелановой кислоты на процесс окисления системы кумол – ДМСО – АИБН, содержащей большие концентрации АК, нами исследована система, в которой кумол, заменен на инертный к окислению хлорбензол, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя.

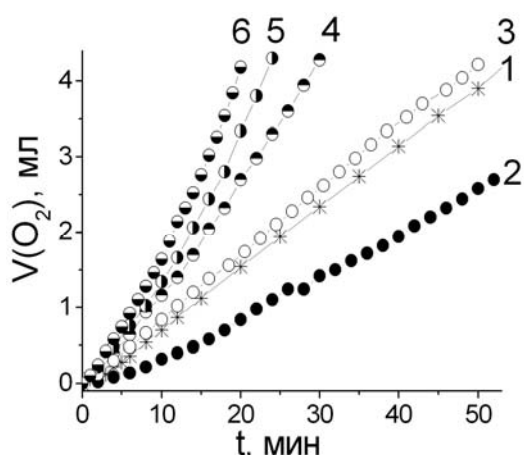


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) и аскорбиновой (АК) кислот: 1 – без ГМК и АК, 2 – без АК, 3 – без ГМК, 4 – [ГМК] = 2 г/л, 5 – [ГМК] = 5 г/л, 6 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

Ранее [6, 7] нами было показано, что при инициированном окислении кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в количествах больших 0.1 моль/л в продуктах окисления гидропероксид кумола отсутствует, а поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. На рис 3 показаны кинетические кривые поглощения кислорода системами АК – ГМК – хлорбензол –

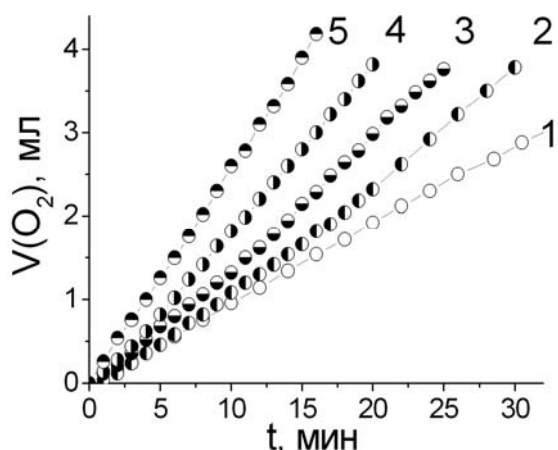


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода системой АК – хлорбензол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – без ГМК, 2 – [ГМК] = 2 г/л, 3 – [ГМК] = 3 г/л, 4 – [ГМК] = 5 г/л, 5 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

ДМСО – АИБН, где окисляемым субстратом становится сама АК. Добавление ГМК к исследуемой смеси показало, что скорость поглощения кислорода системой с ГМК и АК увеличивается по сравнению с системой, которая содержит только АК. В данном случае поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. Таким образом, гиматомелановая кислота ускоряет процесс окисления витамина С.

В данной работе нами установлена зависимость скорости поглощения кислорода системами с разными окисляемыми субстратами от концентрации ГМК. Как видно из рис. 4, ГМК проявляет антиоксидантные свойства в процессе радикально-цепного окисления кумола и прооксидантные свойства при окислении аскорбиновой кислоты. Наиболее эффективная концентрация ГМК в обоих случаях составляет ~ 5г/л.

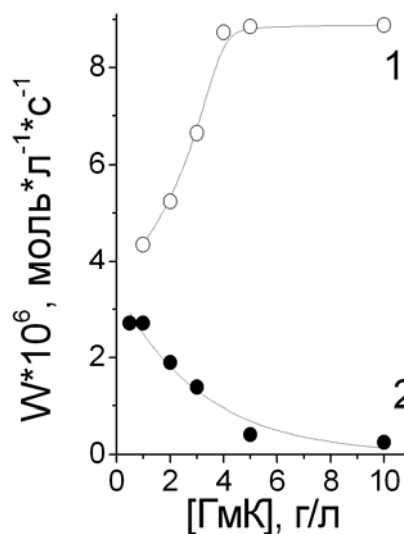


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения кислорода системами с разными окисляемыми субстратами от концентрации гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – аскорбиновая кислота, 2 – кумол, [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

Приведенные результаты указывают на то, что в данных условиях гиматомелановая кислота проявляет антиоксидантную природу в процессах радикального окисления углево-

дородов и прооксидантные свойства в процессах окисления витамина С. Таким образом, полученные данные являются экспериментальным доказательством того, что ГмК способны к реакциям переноса электронов при участии имеющих в структуре их макромолекул большого количества хиноидных фрагментов и фенольных гидроксильных, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) или феноксильные радикалы [8-10].

Способность гиматомелановой кислоты к антиоксидантной и прооксидантной активности, а также совместное действие витамина С с гиматомелановыми кислотами, может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемые окислительно-восстановительными свойствами.

Список использованной литературы

1. Валуев Л.И. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л.И. Валуев, Т.А. Валуева, Н.А. Платэ // Успехи биол. наук. — 2003. — Т. 43. — С. 307–342.
2. Перминова И.В. / И.В. Перминова, Д.М. Жилин // В сб. науч. статей. / Под ред. Лунина В.В., Тундо П., Локтевой Е.С. — М: МГУ, 2004. — С. 146–151.
3. Федько И.В. К вопросу об использовании гуминовых веществ в медицине / И.В. Федько, М.В. Гостищева, Р.Р. Исмадова // Химия растительного сырья. — 2005. — № 1. — С. 49–52.
4. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
5. Wilfred L.F. Purification Of Laboratory Chemicals / Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai // Elsevier Science. — 2003. — 608 p.
6. Смирнова О.В. Действие аскорбиновой кислоты в гетерофазных и гомофазных процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Журнал приклад. химии. — 2009. — Т. 82, Вып. 1. — С. 99–102.
7. Смирнова О.В. Изучение действия супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода и аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 12(144). — С. 98–101.
8. Steelink C. Stable free radicals in soil humic acids / C. Steelink, G. Tollin // Biochim. Biophys. Acta. — 1962. — V. 59. — P. 25–28.
9. Nurmi J.T. Design of Quinonoid-Enriched Humic Materials with Enhanced Redox Properties / J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek // Environ. Sci. Technol. — 2002. — V. 36. — P. 617–622.
10. Scott D.T. Kinetics of Microbial and Chemical Reduction of Humic Substances: Implications for Electron Shuttling / D.T. Scott, D.M. McKnight, E.L. Blunt-Harris et al // Environ. Sci. Technol. — 1998. — V. 32. — P. 2984–2992.

Надійшла до редколегії 26.01.2012

© Смирнова О.В., Бережной В.С., Ефимова И.В., Хилько С.Л., 2012

УДК 547.57

В.И. Рыбаченко^а, А.М. Дикун^б, Н.С. Илькевич^а, К.Ю. Чотий^а, Л.В. Гребенюк^а (^аИнститут физико-органической химии и углекислотной им. Л.М. Литвиненко, ^бДонецкий национальный университет)

ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

Синтезированы основания Шиффа госсипола с 2,5-диметоксианилином и п-анилидином. С помощью методов ЯМР(¹H, ¹³C)- и ИК-спектроскопии изучено их строение и таутомерные равновесия. Антирадикальная активность иминов госсипола исследована в реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

Ключевые слова: имины, госсипол, таутомерия, ЯМР(¹H), ЯМР(¹³C), ИК-спектроскопия, антирадикальная активность, ДФПГ.