

both in scientific as in applied aspects. Has repeatedly been suggested link between the tautomeric form in which gossypol derivatives exist and their antioxidant properties. That is why the researches of tautomerism of gossypol derivatives by combination of IR spectroscopy and quantum chemical calculations were continued.

PM3 semi-empirical method has been applied for quantum-chemical calculations of the structure and vibrational spectra of dienamine and diimine tautomers of three gossypol imine-derivatives: 4-methoxy- and 2,5- dimethoxydianiline of gossypol and diphenylhydrazone of gossypol. Comparison of experimental and theoretical spectra of the compounds studied allowed to establish the tautomeric forms prevailing in the solid state. The introduction of a scaling factor to adjust the calculated frequencies gave good agreement between experimental and theoretical frequencies.

Analysis of the experimental IR spectra of derivatives of the dianiline of gossypol show that are realized dienamine forms, whereas spectrum of diphenylhydrazone of gossypol indicates the presence of diimine form in a solid state.

Keywords: imine-derivatives of gossypol, IR spectrum, tautomerism, quantum-chemical calculation.

Макарова Раиса Александровна - канд.хим.наук, старший научный сотрудник отдела спектродимических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: makarova.ra@Yandex.ru

Рыбаченко Владимир Иванович - д-р хим.наук, профессор, зав. отделом спектродимических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Илькевич Наталья Сергеевна – канд.хим.наук, младший научный сотрудник отдела спектродимических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Чотий Константин Юрьевич - канд.хим.наук, старший научный сотрудник отдела спектродимических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Дикун Алексей Михайлович - младший научный сотрудник отдела спектродимических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

С. Л. Хилько, канд. хим. наук, **Р. Г. Семенова**, канд. хим. наук, **И. В. Ефимова**, канд. хим. наук, **О. В. Смирнова**, **В. С. Бережной**, **В. И. Рыбаченко** д-р хим.наук, профессор (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИЗМЕНЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ИХ МОДИФИКАЦИИ ХЛОРИСТЫМ БЕНЗОИЛОМ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Проведено химическое модифицирование низкотемпературной фракции гуминовых кислот ($t_{\text{экст}}=20^{\circ}\text{C}$) хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа. Газоволюмометрическим методом определена антиоксидантная активность исходных гуминовых кислот и продуктов химического модифицирования в процессах радикально-цепного окисления в органической среде. Показано, что гуминовые кислоты обладают более выраженными антиоксидантными свойствами по сравнению с модифицированной фракцией.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, реакция ацилирования, радикально-цепное окисление, окислительно-восстановительные свойства, антиоксидантная активность.

Введение

Гуминовые кислоты (ГК) являются самым распространенным в природе классом органических соединений, входящих в состав почв, торфа, бурого угля

и сапропелей. Высокая реакционная способность гуминовых кислот обусловлена наличием в составе их макромолекул большого количества функциональных групп: карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, азот- и серосодержащих. В силу этого, ГК вступают в реакции окисления-восстановления, комплексообразования и др. Известно, что гуминовые вещества способны как окислять элементы в низких степенях окисления (Cu (I), Sn(II) [1]), так и восстанавливать элементы в высоких степенях окисления (Fe (III), Mn (IV), V(V), Pu (V, VI), U (VI) и др. [2-8]). Окислительно-восстановительные реакции гуминовых кислот могут быть обусловлены переходами гидрохинон \leftrightarrow хинон. Можно предположить изменение окислительно-восстановительных свойств ГК по мере обогащения их макромолекул хиноидными фрагментами.

Для повышения эффективности природных гуминовых кислот особенно перспективным является их направленная химическая модификация с целью введения новых функциональных групп или изменения количества имеющихся в составе макромолекулы групп для получения требуемых функций. В настоящее время предпринимаются попытки регулирования процессов свободнорадикального окисления в нормальном и патологическом клеточном метаболизме с помощью антиоксидантов и прооксидантов на основе природных полифенолов гуминовых веществ, наряду с флавоноидами, катехинами, хинонами и др. [9, 10]. В этой связи, разработка новых методов направленного химического регулирования окислительно-восстановительных свойств гуминовых кислот является актуальной проблемой.

Продукты химического модифицирования гуминовых кислот могут быть использованы в качестве редокс-полимеров в технических (например, при рекультивации почв, загрязненных тяжелыми и радиоактивными металлами, как ингибиторы коррозии и др.) и биологических (антиоксиданты, прооксиданты) направлениях.

Целью работы было получение продуктов ацилирования низкотемпературной фракции гуминовых кислот из бурого угля и определение их антиоксидантной активности для выявления изменений окислительно-восстановительных свойств.

Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрійського месторождения (Україна) однократної екстракцією розчином NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0,1$ н.) при співвідношенні твердої і рідкої фаз 1:8 і температурі 20 °С. Далі з «сырого» екстракту отримували нерозчинимі в воді гуминові кислоти осадженням 5 % розчином HCl, який додавали при постійному перемішуванні до рН 1 - 2. Випавший осадок ГК відділяли від надосадочної рідини центрифугуванням. Осадок промивали дистилірованою водою до нейтральної реакції середовища (рН 6 - 7). Промиті ГК сушили при $t = 80$ °С до постійної маси. Середня молекулярна маса отриманих таким способом зразків ГК становить приблизно 20 000 [11]. Розраховане з даних титрування кількість функціональних груп в ГК, мг-екв/г: для COOH-груп становить 2,35, для OH-груп – 1,23.

Хімічну модифікацію нативних гуминових кислот здійснювали при взаємодії їх з бензоїлхлоридом в умовах трансфазного каталізу. Реакцію ацилювання проводили наступним чином: в трьохгорлу круглодонну колбу, снабжену мешалкою, поміщали 0,3 г висушеної до постійної маси гуминової кислоти, додавали 30 мл 0,1 н. розчину NaOH і перемішували до повного розчинення. К отриманому розчину гумату натрію додавали 0,5 мл 0,029 М розчину 4-диметиламінопіридин-N-оксида,

используемого в качестве катализатора. Затем, в реакционную смесь добавляли раствор бензоилхлорида в количестве, эквивалентном количеству ОН-групп в структуре макромолекулы гуминовой кислоты (0,088 г бензоилхлорида в 30 мл дихлорметана). Реакционную смесь энергично перемешивали в течение 5 мин. После окончания перемешивания, органическую и водную фазы разделяли при помощи делительной воронки. Модифицированные препараты гуминовых кислот $ГК_{\text{мод}}$ выделяли из водной фазы по методике, приведенной выше.

Окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ были изучены в процессах радикально-цепного окисления в органической среде как препараты антиоксидантного действия. Изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола (Ку) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии гуминовых кислот (ГК) и модифицированных гуминовых кислот ($ГК_{\text{мод}}$) в широком диапазоне концентраций 0 – 5,0 г/л. За кинетикой процесса окисления следили газовойолунометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [12]. Изучение процесса проводилось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. Скорость поглощения кислорода окисляемой смесью рассчитывали, исходя из значения тангенса угла наклона кинетической кривой, полученной построением зависимости количества поглощенного кислорода (V, мл) от времени (t, мин). В работе использовались АИБН, ДМСО, Ку, очищенные по методикам, описанным в [13]. Концентрация Ку в исследуемой системе составляла 3,59 моль/л, АИБН – $2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

Результаты и их обсуждение

Предполагаемая схема реакции ацилирования гуматов включает в себя взаимодействие бензоилхлорида с катализатором (4-диметиламинопиридин-N-оксид) в органической фазе, перенос образовавшегося хлорида N-бензоилокси-пиридиния в водную фазу и, наконец, реакцию между хлоридом N-бензоилокси-пиридиния и ионами гумата в воде (рис. 1).

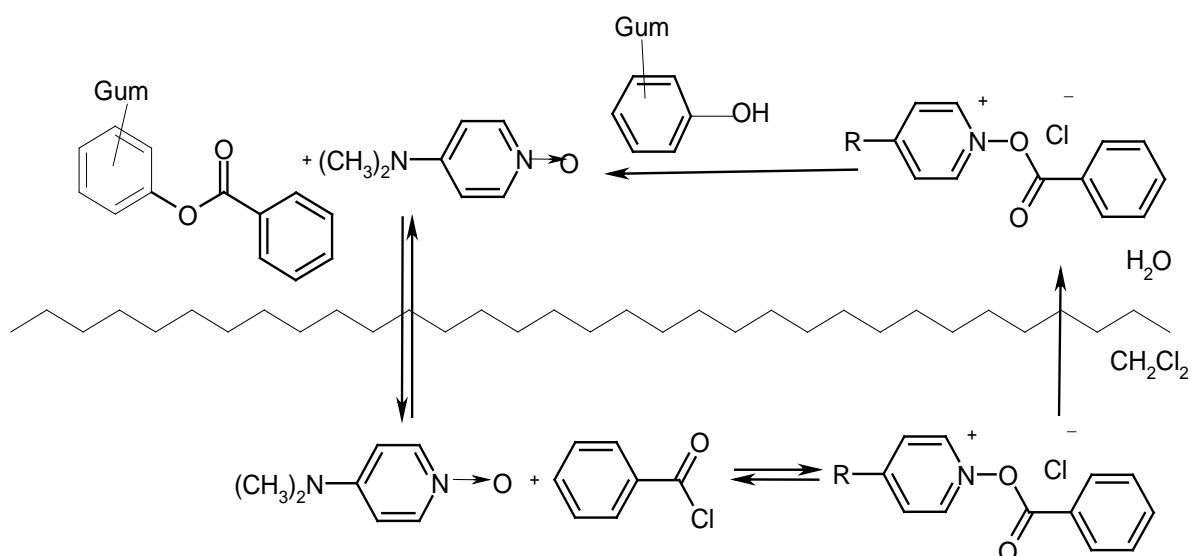


Рис. 1. Схема модификации гуминовых кислот хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа (в двухфазной системе вода-дихлорметан) в присутствии 4-диметиламинопиридин-N-оксида

За ходом реакции следили по убыванию концентрации бензоилхлорида в дихлорметане. После окончания реакции и расслоения смеси вода-дихлорметан, отбирали пробу органической фазы объемом 0,2 мл. В ИК спектре органической фазы полосы поглощения карбонильной группы бензоилхлорида ($\nu_{C=O}$) в области 1775 и 1735 cm^{-1} полностью исчезают.

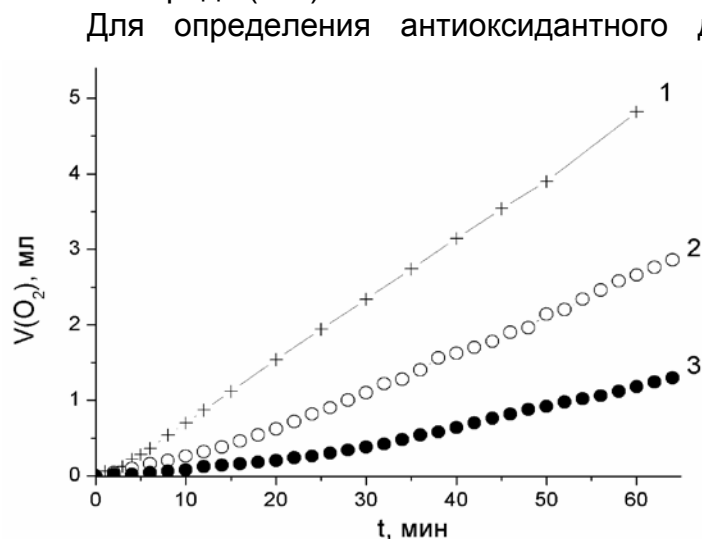


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода системой $\text{Cu} - \text{DMSO} - \text{AIBN}$ в присутствии ГВ (2,0 г/л): 1 – без ГВ; 2 – $\text{ГК}_{\text{мод}}$; 3 – ГК; $[\text{AIBN}] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Cu}] = 3,59$ моль/л, 75°C

изменения их антиоксидантных свойств по сравнению с исходными ГК был изучен процесс инициированного АИБН жидкофазного радикально-цепного окисления Cu в присутствии $\text{ГК}_{\text{мод}}$ и ГК. Добавление гуминовых веществ ($\text{ГК}_{\text{мод}}$ и ГК) к окисляемой смеси $\text{Cu} - \text{AIBN} - \text{DMSO}$ приводит к понижению количества кислорода, поглощенного исследуемой системой. Как следует из рис. 2, присутствие нативных ГК в окисляемой смеси вызывает более значительное уменьшение

объема кислорода, поглощенного системой, чем в случае присутствия модифицированной формы, $\text{ГК}_{\text{мод}}$.

С увеличением концентрации гуминовых веществ ($\text{ГК}_{\text{мод}}$ и ГК) в окисляемой смеси наблюдается уменьшение скорости поглощения кислорода окисляемой системой. Введение ГК в окисляемую смесь приводит к более интенсивному уменьшению скорости поглощения кислорода системой, чем в случае $\text{ГК}_{\text{мод}}$.

В таблице 1 представлены значения скорости поглощения кислорода исследуемой системой в зависимости от концентрации ГК и $\text{ГК}_{\text{мод}}$. Как видно из таблицы 1, нативные ГК обладают более выраженными антиоксидантными свойствами по сравнению с $\text{ГК}_{\text{мод}}$.

Таблица 1. Значения скорости поглощения кислорода (W) системой $\text{Cu} - \text{DMSO} - \text{AIBN}$ в зависимости от концентрации (C) гуминовых веществ.

C, г/л	$W \cdot 10^6$, моль/(л·с)	
	ГК	$\text{ГК}_{\text{мод}}$
0	2,76	2,76
0,1	2,51	-
1,0	1,72	2,60
2,0	0,93	1,61
3,0	-	1,40
5,0	0,31	0,95

Примечание: $[\text{AIBN}] = 0,02$ моль/л, $[\text{Cu}] = 3,59$ моль/л, 75°C .

Полученные зависимости скорости поглощения кислорода от концентрации гуминовых веществ (ГК мод и ГК) хорошо спрямляются в обратных координатах (рис. 3). По тангенсу угла наклона полученных прямых найден коэффициент, характеризующий антиоксидантную активность исследуемых гуминовых веществ, который оставляет 0,25 для ГК и 0,09 для ГК_{мод}. Таким образом, ГК обладают более выраженной антиоксидантной активностью по сравнению с ГК_{мод}.

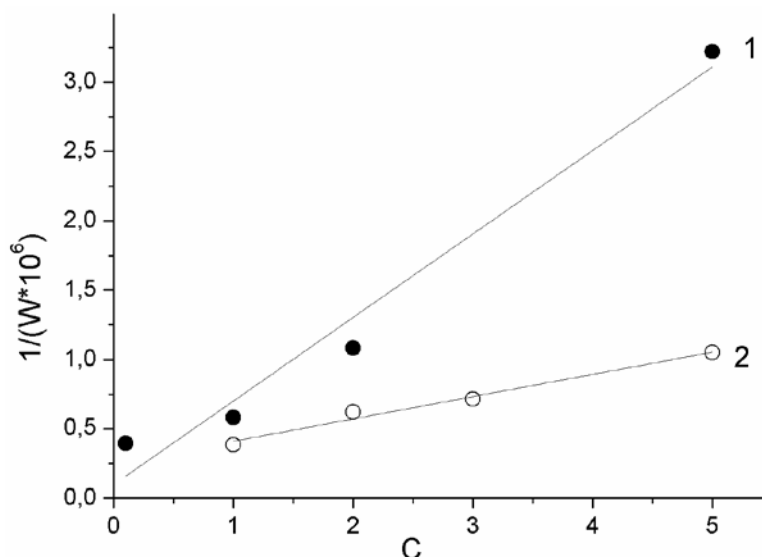


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода (W) системой Ку – ДМСО – АИБН от концентрации ГВ (C): 1 – ГК, 2 – ГК_{мод}; $[АИБН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[Ку] = 3,59$ моль/л, $75^\circ C$.

Поскольку макромолекулы ГК содержат большое количество функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и карбонильных), можно предположить, что в окислительно-восстановительных реакциях процесс переноса электронов может осуществляться фенольными и хиноидными фрагментами (рис. 4). Окислительно-восстановительные свойства гуминовых кислот обусловлены наличием в структуре фенольных групп, которые обратимо окисляются до феноксильных радикалов и затем до хиноидных фрагментов. Последние при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны).

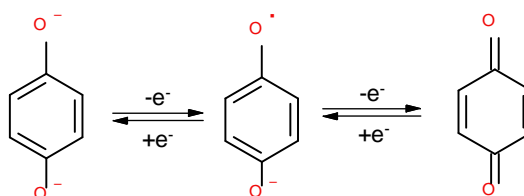


Рис. 4. Схема фенольно-хиноидного переноса электронов

Химическое модифицирование ГК, направленное на изменение в структуре природных макромолекул количества фенольных фрагментов, должно способствовать смещению окислительно-восстановительного равновесия и, тем самым, изменению антиоксидантных свойств ГК. Описанное в данной работе уменьшение антиоксидантной активности ГК_{мод} указывает на связывание части ОН-групп в макромолекуле за счет их взаимодействия с бензоилхлоридом.

Выводы

Разработан способ химической модификации гуминовых веществ с помощью реакции ацилирования хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа.

Газоволюмометрическим методом изучено действие ГК_{мод} и ГК в процессе радикально-цепного окисления кумола и показано, что антиоксидантная активность модифицированных форм ГК_{мод} ниже, чем у нативных гуминовых кислот.

Уменьшение антиоксидантной активности ацилированных форм гуминовых кислот (ГК_{мод}) может быть связано с уменьшением количества имеющихся в составе макромолекулы функциональных ОН-групп при их взаимодействии с бензоилхлоридом.

Таким образом, одним из способов регулирования физико-химических свойств нативных гуминовых кислот является их направленная химическая модификация, которая позволяет путем изменения количества имеющихся функциональных групп в составе макромолекулы за счет протекания реакции ацилирования, управлять окислительно-восстановительными свойствами природных субстратов.

Список использованной литературы

1. Szilagy M. Valence changes of metal ions in the interaction with humic acids [Text] / M. Szilagy // Fuel. — 1974. — Vol. 53. — P. 26.
2. Szilagy M. Reduction of Fe³⁺ ion by humic acid preparations [Text] / M. Szilagy // Soil Sci. — 1971. — Vol. 111. — P. 233.
3. Alberts J.J. Elemental mercury evolution mediated by humic acid [Text] / J.J. Alberts, J.E. Schindler, R.W. Miller // Science. — 1974. — Vol. 184. — P. 895.
4. Skogerboe R.K. Reduction of ionic species by fulvic acid [Text] / R.K. Skogerboe, S.A. Wilson // Anal. Chem. — 1981. — Vol. 53. — P. 228.
5. Sunda W.G. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates [Text] / W.G. Sunda, D.J. Kieber // Nature. — 1994. — Vol. 367. — P. 62.
6. Lu X. Reaction of vanadate with aquatic humic substances [Text] / X. Lu, W.D. Johnson, J. Hook // Environ. Sci. Technol. — 1998. — Vol. 32. — P. 2257.
7. Struyk Z. Redox properties of standard humic acids [Text] / Z. Struyk, G. Sposito // Geoderma. — 2001. — Vol. 102. — P. 329.
8. Gu B. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fraction [Text] / B. Gu, J. Chen // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2003. — Vol. 67. — P. 3575.
9. Федько И.В. К вопросу об использовании биологически-активных гуминовых веществ в медицине [Текст] / И.В. Федько, И.П. Гостищева, Р.Р. Исмадова. // Химия растит. сырья. — 2005. — № 1. — С. 49–52.
10. Юдина Н.В. Параметры оценки биологической активности органического вещества сапропелей [Текст] / Н.В. Юдина, С.И. Писарева, В.И. Пынченков, Ю.В. Лоскутова. // Химия растит. сырья. — 1998. — № 4. — С. 33–38.
11. Ребачук М.Н. О молекулярных весах гуминовых кислот [Текст] / М.Н. Ребачук, Л.С. Степаненко, О.Б. Максимов // Химия тверд. топлива. — 1972. — № 2. — С. 10–15.
12. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений [Текст] / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1973. — 379 с.
13. Armarego W.L.F. Purification Of Laboratory Chemicals [Text] / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. — Elsevier Science, 2003. — 608 p.

Надійшла до редколегії 20.02.2014.

С.Л. Хілько, Р.Г. Семенова, І.В. Єфімова, О.В. Смирнова, В.С. Бережний, В.І. Рибаченко ЗМІНА АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ПРИ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ ХЛОРИСТИМ БЕНЗОИЛОМ В УМОВАХ ІНВЕРСІЙНОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ

Проведено хімічне модифікування низькотемпературної фракції гумінових кислот ($t_{\text{екст}} = 20^\circ\text{C}$) хлористим бензоилом в умовах інверсійного трансфазного каталізу. Газоволюмометрическим методом визначена антиоксидантна активність вихідних гумінових

кислот і продуктів хімічного модифікування в процесах радикально-ланцюгового окиснення в органічному середовищі Показано, що гумінові кислоти володіють більш вираженими антиоксидантними властивостями в порівнянні з модифікованої фракцією.

Ключові слова: гумінові кислоти; реакція ацилювання; радикально-ланцюгове окиснення; окислювально-відновні властивості; антиоксидантна активність.

S.L. Khil'ko, R.G. Semenova, I.V. Efimova, O.V. Smirnova, V.S. Berezhnoy, V.I. Rybachenko CHANGING THE HUMIC ACIDS ANTIOXIDANT PROPERTIES AT THEIR MODIFICATIONS BY BENZOYL CHLORIDE IN THE INVERSION PHASE TRANSFER CATALYSIS

Humic acid (HA) is the most common in nature class of organic compounds that make up the soil, peat, lignite and sapropel. The high humic acids reactivity due to the presence comprising a large number of macromolecules of functional groups: carboxyl, hydroxyl, carbonyl, nitrogen and sulfur. For this reason, HA capable of entering into a redox reaction, complexation, etc.

To improve the efficiency of natural humic acid is particularly promising them directed chemical modification to introduce new functional groups or changing the amount available as part of the macromolecule groups to obtain the desired functions. Products of humic acids chemical modification can be used as redox polymers in engineering (for example, remediation of soils contaminated with heavy metals and radioactive) and biological (antioxidants, pro-oxidants) directions.

The aim of this work was to obtain chemical modification products of low-temperature humic acids fraction from brown coal and determination of their antioxidant properties.

We obtain the modified humic acid (HA_{mod}) by acylation of the low-temperature humic acids (HA) fraction under phase-transfer catalysis conditions in the presence of 4-dimethylaminopyridine-N-oxide. Proposed reaction scheme involves reacting benzoyl chloride with a catalyst (4-dimethylaminopyridine-N-oxide) in the organic phase, the transfer of the formed N-benzoyloxy-pyridinium chloride in the aqueous phase, and finally reaction of the N-benzoyloxy-pyridinium chloride ion and humate water.

To determine the antioxidant activity obtained HA_{mod} and changes of antioxidant properties compared with the original HA, we studied the process initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN) radical-chain liquid-phase oxidation of cumene (Cm) in the presence of HA and HA_{mod} in dimethyl sulphoxide (DMSO). Adding humic substances (HA and HA_{mod}) to the oxidized mixture Cm - AIBN - DMSO lowers the amount of oxygen absorbed by the studied system. With increasing concentration of humic substances (HA and HA_{mod}) in the oxidized mixture observed decrease in the oxygen uptake rate of oxidized system. Introduction HA in an oxidizing mixture leads to a more intense reduction in the rate of oxygen absorption system than in the case of HA_{mod} .

Chemical modification of the HA, aimed at changing the structure of macromolecules of natural phenolic fragments, should help shift the redox balance, thereby changing the antioxidant properties of HA. Described in this paper, a decrease of antioxidant activity HA_{mod} indicates the binding of the OH groups in the macromolecule due to their interaction with benzoyl chloride.

Keywords: humic acid; the acylation reaction; radical-chain oxidation; redox properties; antioxidant activity.

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70; Тел.(062) 311-22-49 (сл.), 311-68-30 (сл., факс), E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Семенова Римма Григорьевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70.

Ефимова Ирина Владиславовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70; Тел.(062) 311-23-85 (сл.), 311-68-30 (сл., факс).

Смирнова Ольга Владимировна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70; Тел. (062) 311-23-85 (сл.), 311-68-30 (сл., факс).

Бережной Валентин Сергеевич – аспирант, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70.

Рыбаченко Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор; Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 83114, г. Донецк-114, ул. Р. Люксембург, 70; Тел. (062) 311-68-34 (сл.), 311-68-30 (сл., факс).