

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 углекислоты 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.

Синтезовано основи Шиффа госсиполу з 2,5-диметоксианіліном і *p*-анізидином. За допомогою методів ЯМР(^1H , ^{13}C)- та ІК-спектроскопії вивчено їх будову та таутомерні рівноваги. Антирадикальну активність імінів госсиполу досліджено в реакції з 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилом.

Ключові слова: іміни, госсипол, таутомерія, ЯМР(^1H), ЯМР(^{13}C), ІК-спектроскопія, антирадикальна активність, ДФПГ.

Продолжая изучение полифункциональных по своим свойствам веществ на основе госсипола [1–3], мы осуществили синтез дииминов этого соединения с 2,5-диметоксианилином (GDMTA) и *p*-анизидином (GMTA) (рис.

1, 2). В данной работе изучена структура и таутомерные равновесия в растворах полученных иминопроизводных, а так же исследована их антирадикальная активность. GDMTA является новым соединением.

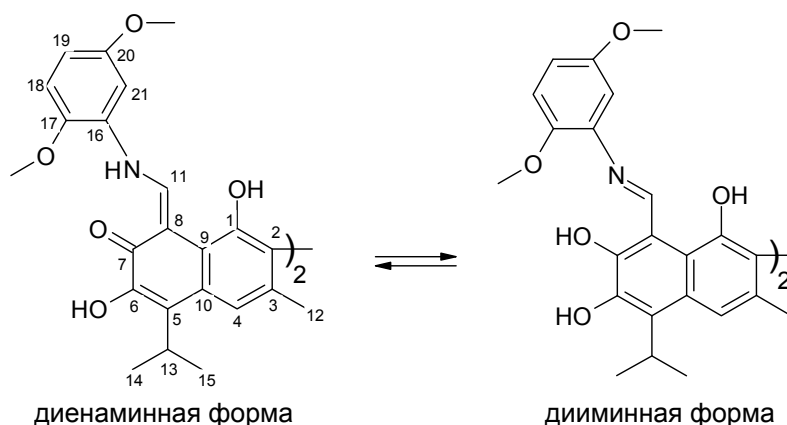


Рис. 1. Таутомерные формы и нумерация атомов углерода молекулы GDMTA

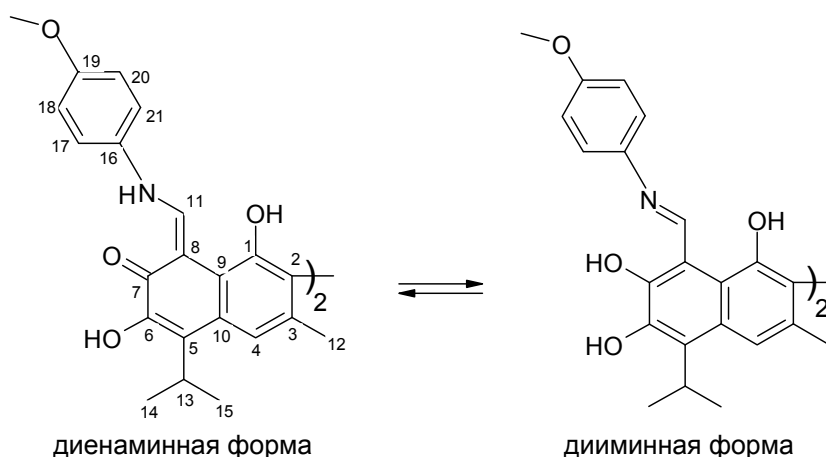


Рис. 2. Таутомерные формы и нумерация атомов углерода молекулы GMTA.

Имино-производные госсипола существуют в растворах в двух таутомерных формах: диенаминной и дииминной, являющихся аналогами кетольной и альдегидной форм госсипола, соответственно [4–6]. Таутомерные равновесия указанных соединений исследованы в растворе диме-

тилсульфоксида методом ЯМР(^1H , ^{13}C)-спектроскопии (табл. 1 и 2).

Анализ литературных данных по строению и таутомерным равновесиям имино-производных госсипола [6–8] свидетельствует о том, что эти соединения в различных растворителях существуют практически в одной таутомерной форме — диенаминной.

В ЯМР(^1H)-спектрах GDMTA и GMTA реализация диенаминой таутомерной формы подтверждается наличием сигналов протонов C_{11}H , O_1H , O_6H групп, а также смещенного в слабое поле сигнала протона NH группы, образующего водородную

связь с атомом кислорода $\text{C}_7=\text{O}$ группы. В ЯМР(^{13}C)-спектрах реализацию диенаминой формы подтверждает наличие сигнала C_7 в районе 175 м.д., что характерно для карбонильного атома углерода.

Таблица 1. Химические сдвиги протонов ЯМР(^1H)-спектров GDMTA и GMTA в DMCO-d_6 (нумерация атомов кислорода соответствует номерам соседних атомов углерода)

№	Группа атомов	Химический сдвиг, мд	
		GDMTA	GMTA
1	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,46	1,45
2	CH_3	1,98	1,98
3	C_{13}H	3,69	3,74
4	O_1H	8,32	8,17
5	O_6H	8,68	8,51
6	C_4H	7,51	7,51
7	C_{11}H	10,39	10,29
8	NH	14,61	15,13
9	C_{17}H	-	6,99
10	C_{18}H	7,12	7,3
11	C_{19}H	6,76	-
12	C_{20}H	-	7,32
13	C_{21}H	6,91	7,01
14	о-метокси	3,9	-
15	м-метокси	3,69	-
16	п-метокси	-	3,74
17	O_7H	-	-

Таблица 2. Химические сдвиги атомов углерода ЯМР(^{13}C)-спектров GDMTA и GMTA в DMCO-d_6

№	Атом	Химический сдвиг, мд	
		GDMTA	GMTA
1	$\text{C}_{12,14,15}$	22,27	22,86
2	C_{13}	28,7	29,21
3	C_1	152,45	152,63
4	C_6	148,59	148,76
5	C_7	176,84	175,47
6	C_8	108,3	107,81
7	C_{11}	156,13	159,97
8	C_2	122,95	123,52
9	C_3	131,14	134,79
10	C_4	117,16	118,08
11	$\text{C}_5, \text{C}_{10}$	130,77; 130,09	130,91; 130,19
12	C_9	119,22	119,64
13	C_{16}	134,58	135,37
14	C_{17}	145,36	121,93
15	C_{18}	115,35	117,87
16	C_{19}	111,81	156,37
17	C_{20}	152,94	117,87
18	C_{21}	103,57	121,93
19	о-метокси	57,72	-
20	м-метокси	58,63	-
21	п-метокси	-	58,06

В ИК-спектрах GDMTA, и GMTA в таблетках KBr (рис. 3 и 4) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1620 см^{-1} , соответствующая $\nu(\text{C}=\text{O})$ колебаниям карбонильной группы. Для GDMTA полоса $\nu(\text{O}_1\text{-H})$ наблюдается при 3485 см^{-1} , а уширение полосы $\nu(\text{O}_6\text{-H})$ в области 3400 см^{-1} обусловлено перекрыванием с полосой $\nu(\text{N-H})$ колебаний. В ИК-спектре GMTA полоса

$\nu(\text{O}_1\text{-H})$ наблюдается при 3483 см^{-1} , а полоса $\nu(\text{O}_6\text{-H})$ при $3368,5\text{ см}^{-1}$. Отсутствует полоса поглощения в области 1570 см^{-1} , характерная для госсипола. Также на спектре GDMTA видна интенсивная полоса поглощения валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ в области $1537,5\text{ см}^{-1}$, характерная для оснований Шиффа (диенаминная форма).

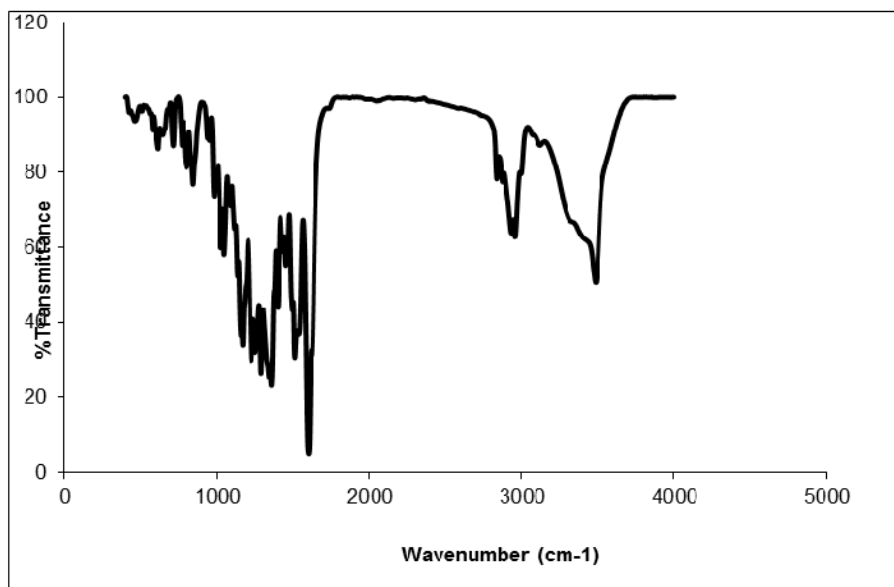


Рис. 3. ИК-спектр GDMTA в KBr

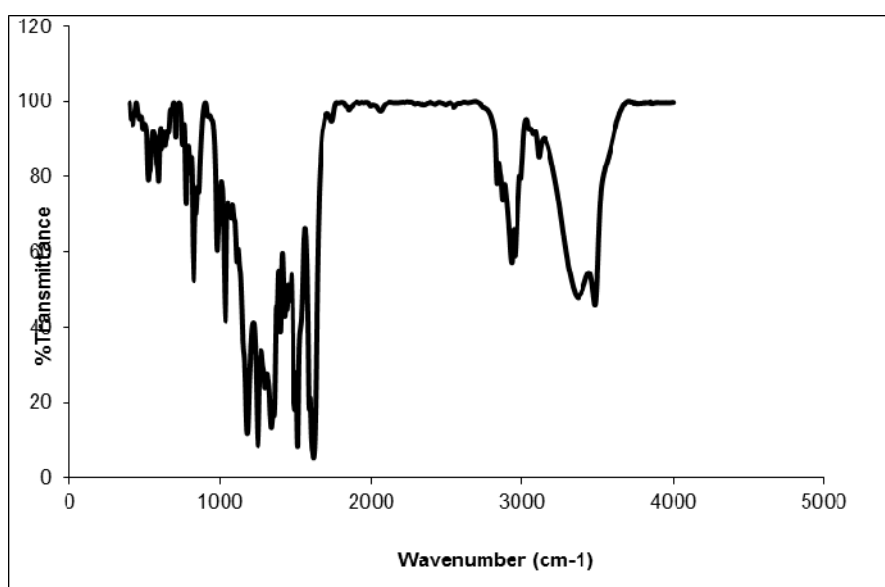


Рис. 4. ИК-спектр GMTA в KBr

Известно, что госсипол является одним из наиболее эффективных природных антиоксидантов [9, 10]. Имеются сведения о том, что антиок-

сидантная, а также во многом и биологическая активность этого полифенола обусловлена его способностью к захвату свободных радикалов (анти-

радикальная активність). Сам госсипол способен взаимодействовать с ДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом) [5, 9, 10,], однако о его иминопроизводных подобные данные практически отсутствуют.

В данной работе исследовано взаимодействие двух оснований

Шиффа госсипола со стабильным свободным радикалом - ДФПГ в этаноле. На рис. 5 приведены кинетические кривые изученных реакций, а в таблице 3 вычисленные характеристики антирадикальной активности исследуемых соединений.

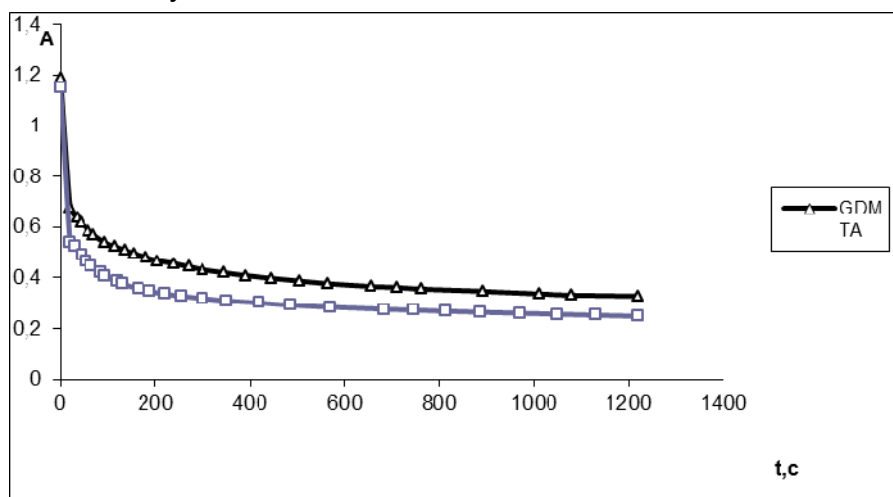


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора ДФПГ от времени в присутствии GDMTA и GMTA (C_0 ДФПГ $\approx 1 \times 10^{-4}$ моль/л; C_0 GDMTA $= 2,29 \times 10^{-5}$ моль/л; C_0 GMTA $= 2,27 \times 10^{-5}$ моль/л)

Таблица 3. Характеристики антирадикальной активности госсипола и его иминов

	Соединение					
	Госсипол ⁶	GDA ⁶	GAPP ⁶	GGCP ⁶	GDMTA	GMTA
$EC_{50}^1 (\times 10^5)$, моль/л	1,07	1,71	1,73	0,79	1,5	1,26
$T_{1/2}^2$, с	20	90	130	~5	50	<20
$AE^3 (\times 10^{-3})$, л/моль \times с	4,67	0,65	0,44	~25,3	1,33	>4
n_{300}^4	-	-	-	-	2,91	3,22
n_{tot}^5	4,8	3,1	3,0	6,1	3,6	4,1

¹ концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации свободных радикалов 1×10^{-4} М раствора ДФПГ в 2 раза;

² время полупревращения ДФПГ;

³ «антиоксидантная эффективность», $AE = 1/EC_{50} \times T_{1/2}$;

⁴ стехиометрический коэффициент на участке 0-300 с;

⁵ стехиометрический коэффициент по завершению реакции;

⁶ данные из [3] (GDA – дианилиногоссипол, GAPP основание Шиффа с 1-(2-аминопропил)-3,5-диметилпиразолом, GGCP - гидразон с 1-гидразинокарбонилметилпиридиний хлоридом).

Из полученных данных следует, что изученные соединения являются эффективными антиоксидантами. Основания Шиффа GDMTA и GMTA оказались, например, активнее кофеиновой, феруловой и аскорбиновой кислот ($EC_{50} = 1,92 \times 10^{-5}$; $3,92 \times 10^{-5}$ и $1,87 \times 10^{-5}$ моль/л, соответственно [10, 11]). Однако во всех слу-

чаях активность изученных иминов значительно ниже, чем госсипола, и, в особенности, его гидразонов [3]. Близость стехиометрических коэффициентов n_{tot} изученных соединений к общему количеству ОН групп свидетельствует о том, что их антиоксидантные свойства связаны с переносом Н только от фенольных ОН групп.

Таким образом, в данной работе методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждена реализация диенаминой таутомерной формы двух оснований Шиффа гос-

сипола. Показано, что изученные соединения проявляют антиоксидантную активность, однако, менее активны, чем госсипол и его гидразоны.

Список использованной литературы

1. Ilkevych N.S., Vibrational spectra, structure and antioxidant activity of gossypol imine derivatives [Text] / N. S. Ilkevych, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, K. Y. Chotiy, R. A. Makarova // Spectrochimica Acta Part A. — 2012. — P. 328–335.
2. Рыбаченко В. И., Структура и состояние в растворах альдиминов госсипола [Текст] / В. И. Рыбаченко, Н. С. Илькевич, Р. А. Макарова, К. Ю. Чотий, Л. В. Гребенюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. Вип. 17(187). — С. 81–86.
3. Илькевич Н. С., Изучение реакции госсипола и его имино-производных с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом [Текст] / Н.С. Илькевич, В.И. Рыбаченко, Г. Шредер, А.Ф. Дмитрук, К.Ю. Чотий // Ж. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 2. — С. 276–282.
4. Dodou K. Gossypol. Past and present development / K. Dodou // Expert Opin. Investig. Drugs. — 2005/ — 14(11)/— P. 1419–1434.
5. Dodou K. Synthesis of gossypol atropoisomers and derivatives and evaluation of their anti-proliferative and anti-oxidant activity / Dodou K., Anderson R.J., Lough W.J. // Bioorg. Med. Chem. — 2005/ — Vol. 13. — P. 4228–4237.
6. Abdullaev N. D., ¹H and ¹³C NMR Spectra of Transformation Products of Gossypol in Solutions [Text] / N. D. Abdullaev, A. A. Tyshchenko, I. P. Nazarova, N. T. Ul'chenko, M. R. Yagudaev, A. I. Glushenkov // Chem. Nat. Comp. — 1990. — Vol. 26, № 1. — P. 129–138.
7. Brzezinski B., Fourier Transform Infrared Study on the Identification of Gossypol Tautomers [Text] / B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc // J. Mol. Struct. — 1990. — № 239. — P. 23–31.
8. Brzezinski B., ¹H NMR Studies of Gossypol and Its Complexes with Some Organic Compounds [Text] / B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc, T. F. Aripov // J. Mol. Struct. — 1990. — № 220. — P. 261–268.
9. Jo C. Irradiation effects on embryotoxicity and oxidative properties of gossypol dissolved in methanol [Text] / C. Jo, H. S. Yook, M. S. Lee, J. H. Kim, M. W. Byun // Food Chem. Toxicol. — 2003. — Vol. 41. — P. 1329–1336.
10. Lebeau J., Antioxidant properties of di-*tert*-butylhydroxylated flavonoids [Text] / J. Lebeau, C. Furman, J.-L. Bernier, P. Duriez, E. Teissier, N. Cotelle // Free Radical Biol. Med. — 2000. — Vol. 29, № 9. — P. 900–912.
11. Villano D., Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical / D. Villano, M. S. Fernandez-Pachon, M. L. Moya, A. M. Troncoso, M. C. Garcia-Parrilla // Talanta — 2007/ — Vol. 71. — P. 230–235.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Рыбаченко В.И., Дикун А.М., Илькевич Н.С., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В., 2012

УДК 544.421:547.39 + 547.315

В.И. Рыбаченко^а, Г. Шредер^б, О.И. Невечеря^а, К.Ю.Чотий^а, Р.Г. Семёнова^а (^аИнститут физико-органической химии и углехимии НАН Украины, ^бChemical Department of Adam Mickiewicz University)

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТИ ПОЛИПОДАНДОВ НА ОСНОВЕ ТРИТОН X-100

Изучено взаимодействие ряда тритонсодержащих подандов с бромидом натрия. Показано, что в образующихся супрамолекулярных комплексах катион натрия взаимодействует со всеми атомами кислорода оксиалкильных групп и локализуется преимущественно в области первых $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ групп. Установлено, что супрамолекулярные комплексы тритоновых подандов с щелочными металлами являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила в растворах ацетонитрила. Определены кинетические характеристики этого процесса.

Ключевые слова: тритон X-100, триподанды, бромид натрия, ЯМР спектры, пероксид бензоила, кинетика.