

oxyl (PINO) radical, the effective species in the reaction of H-atom abstraction from the molecule of substrate.

Key reaction in furanics oxidation is H-abstraction from the molecules of HMF, 2,5-difurfuryl alcohol (DHF) and DFF.

PINO radical has been generated in situ from parent hydroxyimide, NHPI, by oxidation with iodobenzenediacetate. The rate constant of H-abstraction (k_H) from disubstituted furans by PINO has been determined spectroscopically in acetonitrile.

Obtained data shows that the bimolecular rate constant of hydrogen abstraction from the aldehyde group of DFF is lower than the rate constant for hydroxymethyl group of 2,5-difurfuryl alcohol. It means that in the oxidation process hydroxymethyl group oxidized primarily in the presence of a PINO.

A feature of oxidative transformations HMF is that the direction of the reaction and oxidation products, respectively, depend on the reaction conditions. The process can proceed by simultaneous or sequential oxidation of the hydroxymethyl group and aldehyde groups, but it is also possible the selective oxidation of one functional group. Wherein the hydroxymethyl group can be oxidized to an aldehyde group as well as to a carboxyl group without affecting the second functional group and the furan ring. Using a mild oxidant such as molecular oxygen and catalysts based on NHPI allows directionally oxidizing alcohol groups, including 2-hydroxymethyl group to a formyl group, and the highly reactive aldehyde group is not oxidized.

Keywords: oxidation, N-hydroxyphthalimide, phthalimide-N-oxyl radical, furan derivatives.

Литвинов Юрий Евгеньевич – мл.науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: nhpi@rambler.ru.

Куш Ольга Васильевна – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: ov.kusch@gmail.com

Компанец Михаил Александрович – канд.хим.наук, науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: elensav@mail.ru.

Новохатько Анастасия Александровна – аспирант, Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк; e-mail: n.novohatko2010@yandex.ru.

УДК 547.57

Р.А. Макарова, канд. хим. наук, **Н.С. Илькевич**, канд. хим. наук, **А.М. Дикун**, **К.Ю. Чотий**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **В.И. Рыбаченко**, д-р хим. наук, проф. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

Проведен квантово-химический расчёт структуры и колебательных спектров диенаминных и дииминных таутомерных форм трёх имино-производных госсипола (4-метокси- и 2,5-диметоксидианилиногоссиполов, а также дифенилгидразона госсипола) полуэмпирическим методом РМЗ. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров изученных соединений позволило установить таутомерные формы, преобладающие в твёрдом состоянии: производные анилиногоссипола существуют в диенаминной форме, а гидразон – в дииминной.

Введение масштабирующих коэффициентов для корректировки рассчитанных частот дало достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических частот.

Ключевые слова: имино-производные госсипола, ИК-спектры, таутомерия, квантово-химический расчёт.

В предыдущих работах, посвящённых изучению производных госсипола [1-3], нами отмечено, что интерес к изучению свойств как самого госсипола, так

и его производных связан с биологической активностью этих соединений, а также возможностью их использования для синтеза других субстратов. Тот факт, что госсипол, обладающий противоопухолевой способностью и рядом других полезных свойств, не может быть использован в качестве лекарственного средства из-за токсичности и многочисленных побочных эффектов, является стимулом для синтеза и изучения свойств его производных. Установлено, что замещение двух альдегидных групп в молекуле госсипола (а именно их присутствием объясняют его токсичность [4]) - путь к получению более эффективных, но менее токсичных, препаратов. Таким свойствами обладают имино-производные госсипола [5-8]. Синтез новых производных госсипола, изучение их структуры, физико-химических характеристик, реакционной способности важны как в научном, так и в прикладном аспектах.

Ранее неоднократно высказывалось предположение о связи между таутомерной формой производного госсипола и его антиоксидантными свойствами [1]. Поэтому были продолжены работы по изучению таутомерии производных госсипола сочетанием методов ИК-спектроскопии и квантово-химического расчёта.

В данной работе приведены результаты квантово-химического расчёта строения и колебательных спектров производных 4-метокси- (GMTA) и 2,5-диметокси- (GDMTA) дианилиногоссиполов, а также дифенилгидразона госсипола (GDPG), которые, как и другие производные госсипола, могут существовать в двух таутомерных формах: дииминной (и-и) и диенаминной (е-е), являющихся аналогами альдегидной и кетольной форм госсипола, соответственно. На рисунке 1 приведены таутомерные формы изученных соединений.

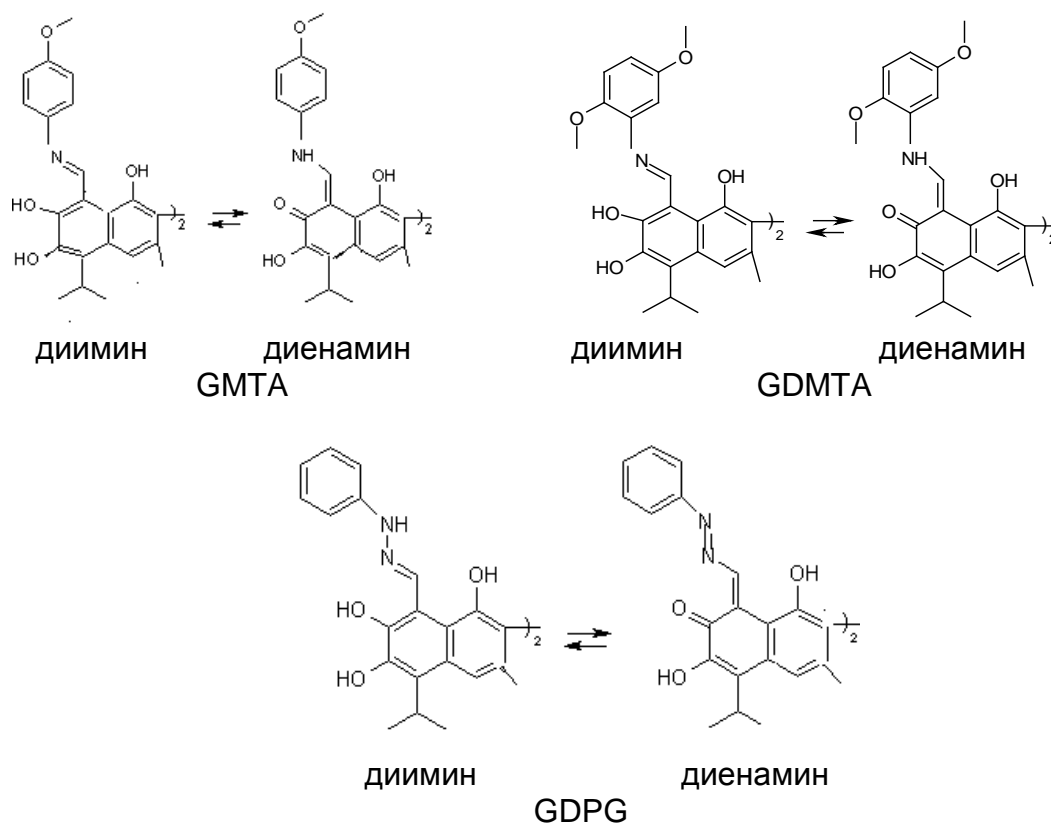


Рис.1. Таутомерные формы производных госсипола

С целью выяснения таутомерной формы существования изученных соединений в твёрдом виде проведено сравнение их экспериментальных и теоретических ИК-спектров.

ИК-спектры были записаны в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрометра Perkin-Elmer Spectrum BX в таблетках KBr. Точность определения частоты полосы поглощения - $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$, интенсивности - $\pm 5\%$.

Колебательные спектры были рассчитаны методом PM3 из программного пакета MORAC [9] для предварительно оптимизированных с помощью алгоритма Давидона-Флетчера-Пауэлла (DFP) [10] геометрий изученных соединений в газовой фазе. Был использован формализм ограниченного метода Хартри-Фока (RHF) [10].

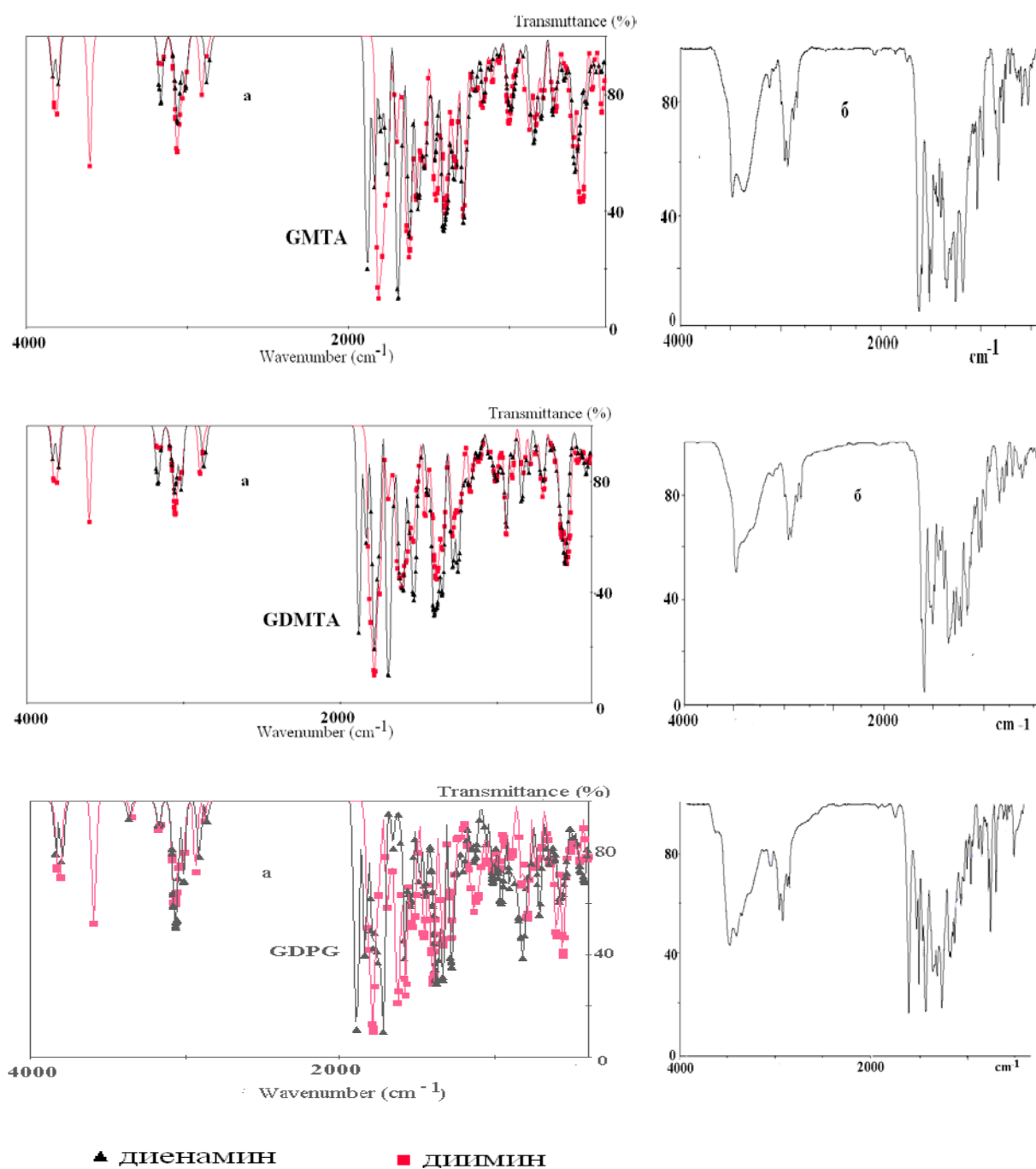


Рис. 2. Теоретические (а) и экспериментальные (б) ИК-спектры

На рисунке 2 представлены результаты изучения производных госсипола методом ИК-спектроскопии и моделирования колебательных спектров. Теоретические ИК-спектры были построены с использованием лоренцевой формы полосы с шириной 25 см^{-1} . Экспериментальные FT-IR и рассчитанные методом РМЗ спектры представлены в виде зависимости пропускания (T , %) от волновых чисел.

Сравнение теоретических и экспериментальных спектров свидетельствует о том, что для производных дианилиногоссипола GMTA и GDMTA реализуются диенаминные формы с характерными двумя полосами ОН колебаний и наличием поглощения СО-связи. В спектре GDPG наблюдаются полосы поглощения трёх ОН-групп и отсутствует полоса поглощения СО-группы при $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ (как в случае GMTA и GDMTA), что является признаком существования этого соединения в дииминной таутомерной форме.

Полученные в результате расчёта структуры диенаминных форм производных дианилиногоссипола и дииминной формы дифенилгидразона приведены на рисунке 3.

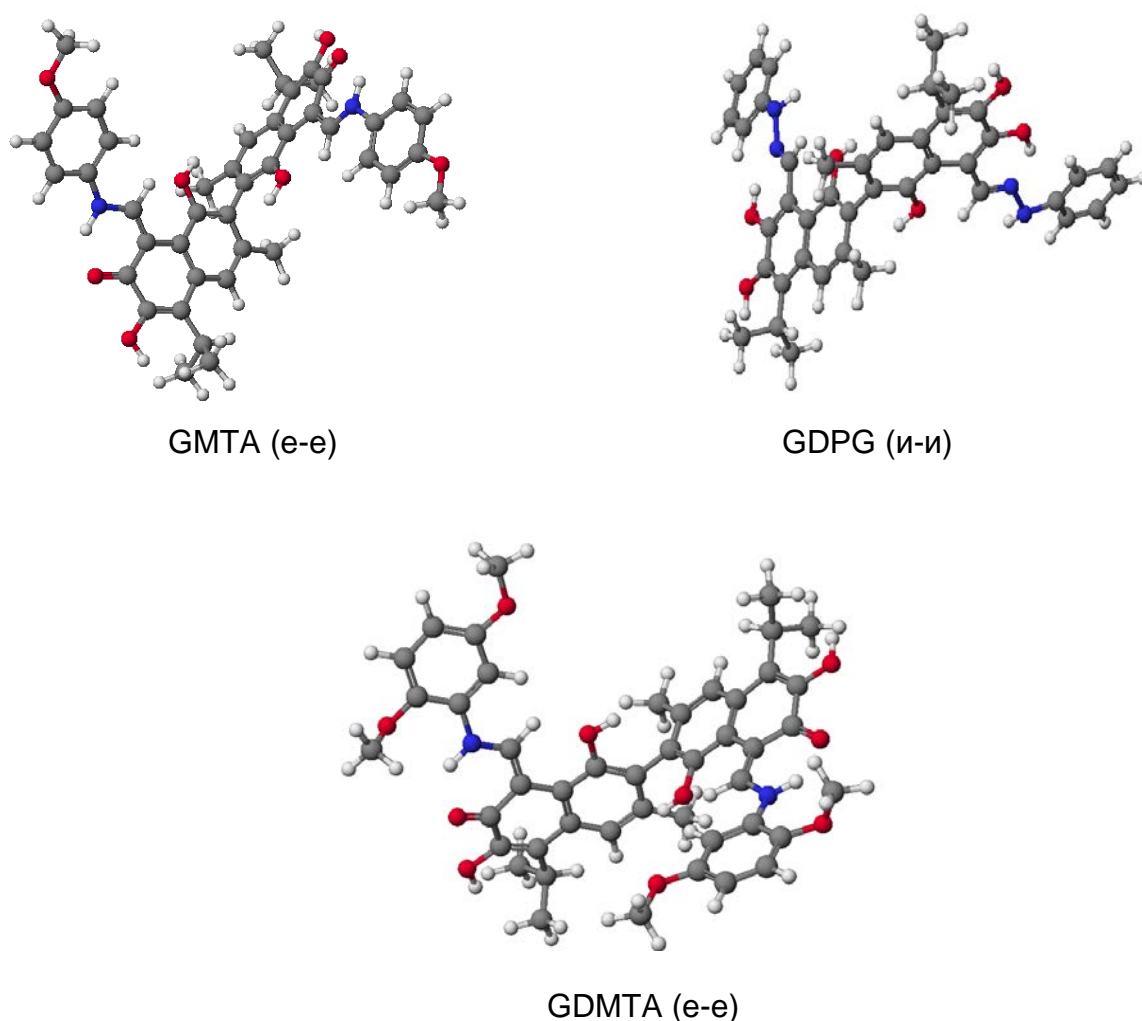


Рис. 3. Структуры диенаминных форм GMTA и GDMTA, дииминной формы GDPG

На рисунке 4 приведена нумерация атомов и фрагментов молекул, а в таблицах 1 и 2 представлены частоты ИК полос поглощения и соответствующие рассчитанные гармонические частоты, а также предполагаемые отнесения колебательных спектров 4-метоксидианилиногоссиопола и дифенилгидразона госсипола, существующих, как показали результаты проведенных исследований, в диенаминной и дииминной таутомерных формах, соответственно.

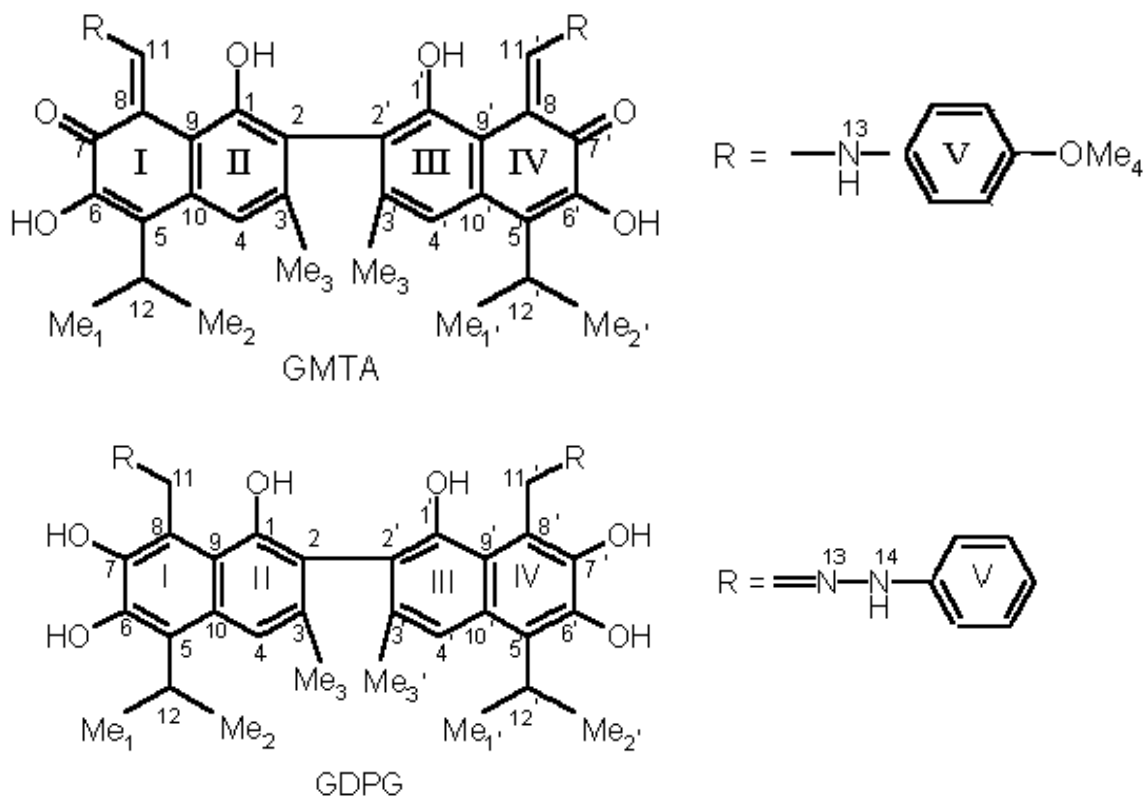


Рис.4. Нумерация атомов и фрагментов молекул

Известно, что рассчитанные гармонические частоты, как правило, выше, чем соответствующие экспериментальные величины.

Для корректировки рассчитанных частот колебаний используются масштабирующие коэффициенты [11]. В данной работе их значения были: для GDPG 0,90 для области спектра 3850–3800 см⁻¹ ($\nu(\text{O-H})$); 0,963–0,983 для области 3365–2888 см⁻¹ ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$); 0,900 для области спектра 1790–1100 см⁻¹, 0,940 для области спектра 1050–660 см⁻¹ и 0,900 для 650–550 см⁻¹. Для GMTA – 0,900 для области спектра 3835–3800 см⁻¹ ($\nu(\text{O-H})$); 0,982 для области 3165–2859 см⁻¹ ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$); 0,919 для области спектра 1883–1160 см⁻¹, 0,972 для области спектра 1000–450 см⁻¹.

Таким образом, в работе продолжено изучение таутомерии иминопроизводных госсипола. Установлено, что 4-метокси- и 2,5-диметоксидианилиногоссиополы существуют в диенаминной форме, а иминопроизводное госсипола с фенилгидразином – в дииминной.

Таблица 1. Экспериментальные ИК полосы поглощения и рассчитанные гармонические частоты GMTA(e-e)

Частоты, см ⁻¹		Приблизительное отнесение
Теоретические	Экспериментальные	
3441	3483	$\nu^*(O_{1,1'}-H)$
3409	3368	$\nu(O_{6,6'}-H)$
3093	3111	$\nu(N-H)$
3073	3073	$\nu(C-H)_{OMe^*}$
3013	3047	$\nu(C-H)_{R^*} \nu, \nu'$
2992	2957	$\nu(C-H)_{Me_{1,1'}} + \nu(C-H)_{Me_{2,2'}} + \nu(C-H)_{Me_{3,3'}}$
2943	2929	$\nu(C_{4,4'}-H) + \nu(C-H)_{R_{V,V'}}$
2878	2871	$\nu(C_{11,11'}-H)$
2859	2834	$\nu(C_{12,12'}-H)$
1622	1617	$\nu(C=O)$
1583	1589	$\nu(C_{5,5'}=C_{6,6'}) + \delta^*(O_{6,6'}-H) + \delta(C_{6,6'}-C_{7,7'}) + \delta(C_{5,5'}-C_{12,12'}) +$ $+ \nu(R_{II}) + \nu(R_{III}) + \nu(C_{2,2'}-C_{3,3'}) + \nu(C_{9,9'}=C_{10,10'})$
1554	1514	$\nu(C_{8,8'}=C_{11,11'}) + \nu(C_{2,2'}-C_{2'}) + \delta(C_{2,2'}-C_{3,3'}) +$ $+ \delta(C_{2,2'}=C_{1,1'})$
1486	1495	$\nu(C_{9,9'}-C_{1,1'}) + \delta(C_{8,8'}-C_{9,9'}) + \nu(C_{R_{V,V'}}-N) + \delta(R_{V,V'}) +$ $+ \delta(C_{9,9'}=C_{10,10'}) + \nu(C_{5,5'}-C_{10,10'}) + \nu(C_{3,3'}=C_{4,4'})$
1438	1425	$\delta(R_{V,V'}) + \nu(C_{1,1'}-O) + \nu(C_{2,2'}=C_{1,1'}) +$ $+ \delta(C_{11,11'}-H) + \nu(C-C)_{R_{V,V'}}$
1407	1397	$\delta(C_{12,12'}-H) + \delta(C_{11,11'}-H) + \delta(C_{4,4'}-H) +$ $+ \delta(O_{6,6'}-H) + \delta(C_{6,6'}-C_{7,7'}) + \delta(N-H)$
1339	1346	$\delta(N-H) + \nu(C=C)_{R_{V,V'}} + \nu(C-O)_{R_{V,V'}} +$ $+ \nu(C_{R_{V,V'}}-N) + \delta(C-H)_{Me_{1,1'}} + \delta(C-H)_{Me_{2,2'}} + \nu(C_2-C_2) +$ $+ \delta(C_{8,8'}-C_{9,9'}) + \delta(C_{1,1'}-O)$
1275	1298	$\delta(C-H)_{Me_{1,1'}} + \delta(C-H)_{Me_{2,2'}} + \delta(C-H)_{Me_{3,3'}} +$ $+ \nu(C_{11,11'}-N) + \nu(C_{6,6'}-O) + \delta(O_{6,6'}-H) +$ $+ \nu(C-O)_{R_{V,V'}} + \delta(C-H)_{OMe}$
1231	1249	$\delta(C_{5,5'}-C_{12,12'}) + \delta(C_{12,12'}-H) + \delta(C_{6,6'}-C_{7,7'}) + \delta(C_2-C_2) +$ $+ \delta(C_{3,3'}-Me_{3,3'}) + \delta(C_{4,4'}-C_{10,10'}) + \nu(R_{V,V'})$
1186	1177	$\delta(R_{V,V'}) + \delta(C_{R_{V,V'}}-N) + \nu(C_{9,9'}-C_{1,1'}) +$ $+ \delta(O_{1,1'}-H) + \delta(C_{9,9'}=C_{10,10'}) + \delta(C_{2,2'}-C_{3,3'}) +$ $+ \nu(C_{6,6'}-C_{7,7'}) + \delta(C_{7,7'}-C_{8,8'}) + \delta(C_{7,7'}-O)$
1112	1112	$\delta(C-H)_{R_{V,V'}} + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) + \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'})$
1067	1034	$\delta(C_{3,3'}-Me_{3,3'}) + \delta(C_2-C_2) + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) +$ $+ \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'}) + \delta(C_{1,1'}-Me_{2,2'}) + \delta(C_{12,12'}-H)$
972	978	$\delta(C-H)_{Me_{1,1'}} + \delta(C-H)_{Me_{2,2'}} + \delta(C-H)_{Me_{3,3'}} + \delta(C_{5,5'}-C_{12,12'}) +$ $\delta(C_{5,5'}-C_{10,10'}) + \delta(C-C)_{R_{V,V'}} + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) +$ $+ \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'})$
827	824	$\delta(C-H)_{R_{V,V'}} + \delta(C-C)_{R_{I,II,III,IV}} + \delta(C=C)_{R_{I,II,III,IV}}$
798	799	$\delta(C_{9,9'}=C_{10,10'}) + \delta(C_{9,9'}-C_{1,1'})$
705		$\delta(C-C)_{R_{I,II,III,IV}} + \delta(C=C)_{R_{I,II,III,IV}} + (C_{5,5'}-C_{12,12'}) +$ $+ \delta(C_{3,3'}=C_{4,4'})$
639	638	$\delta(C_{2,2'}-C_{3,3'}) + \delta(C_2-C_2) + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) +$ $+ \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'}) + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) + \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'})$
584	588	$\delta(N-H) + \delta(O_{6,6'}-H) + \delta(C_{1,1'}=C_{2,2'}) + \delta(O_{1,1'}-H) +$ $+ \delta(C_{R_{V,V'}}-O) + \delta(C-C)_{Me_{4,4'}}$
544	523	$\delta(C_{3,3'}=C_{4,4'}) + \delta(C_{R_{V,V'}}-O) + \delta(C_{12,12'}-Me_{1,1'}) +$ $+ \delta(C_{12,12'}-Me_{2,2'}) + \delta(C_{12,12'}-Me_{3,3'}) + \delta(C_{5,5'}-C_{11,11'})$
510	488	$\delta(C_{R_{V,V'}}-N) + \delta(C_{8,8'}=C_{11,11'}) + \delta(C_{11,11'}-N) + \delta(C_{11,11'}-H)$
438	420	$\delta(C_{8,8'}=C_{11,11'}) + \delta(C_{R_{V,V'}}-N) + \delta(C_{7,7'}-C_{8,8'}) + \delta(C_{6,6'}-C_{7,7'})$

*)R - кольцо; Me – метил; ν – валентное, δ – деформационное, γ – внеплоскостное колебания

Таблица 2. Экспериментальные ИК полосы поглощения и рассчитанные гармонические частоты GDPG (и-и)

Частоты, см ⁻¹		Приблизительное отнесение
Теоретические	Экспериментальные	
3448	3470	$\nu^{\delta}(\text{O}_{1,1'}-\text{H})$
3422	3401	$\nu(\text{O}_{6,6'}-\text{H})$
3350	3348	$\nu(\text{O}_{7,7'}-\text{H})$
3240	3265	$\nu(\text{N}_{14,14'}-\text{H})$
	3119	
	3093	
3062	3046	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}^{\delta}1,1'} + \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}2,2'} + \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}3,3'}$
2959	2955	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{R}^{\delta}\nu,\nu}$
2916	2918	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{R}\nu,\nu} + \nu(\text{C}_{4,4'}-\text{H})$
2878	2870	$\nu(\text{C}_{11,11'}-\text{H})$
2841	2850	$\nu(\text{C}_{12,12'}-\text{H})$
1608	1602	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{RI,II,III,IV}} + \nu_{\text{R}\nu,\nu} + \nu(\text{C}_{11,11'}-\text{N}) + \nu(\text{C}_{8,8'}-\text{C}_{11,11'})$
1522	1521	$\nu(\text{C}_{2,2'}-\text{C}_{3,3'}) + \delta(\text{C}_2-\text{C}_2) + \nu(\text{C}_{1,1'}=\text{C}_{2,2'})$
1466	1496	$\delta^4(\text{C}_{7,7'}=\text{C}_{8,8'}) + \nu(\text{C}_{6,6'}-\text{C}_{7,7'}) + \nu(\text{C}_{5,5'}=\text{C}_{6,6'}) + \nu(\text{C}_{5,5'}-\text{C}_{10,10'}) + \delta(\text{C}_{9,9'}=\text{C}_{10,10'})$
1417	1424	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{C}=\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \nu(\text{C}_{1,1'}=\text{C}_{2,2'}) + \nu(\text{C}_{3,3'}=\text{C}_{4,4'})$
1374	1352	$\delta(\text{C}_{11,11'}-\text{H}) + \delta(\text{O}_{7,7'}-\text{H})$
1358	1330	$\delta(\text{C}_{11,11'}-\text{H}) + \delta(\text{C}_{8,8'}-\text{C}_{9,9'})$
1306	1305	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}1,1'} + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}2,2'} + \delta(\text{O}_{1,1'}-\text{H}) + \nu(\text{C}_{7,7'}-\text{O}) + \nu(\text{C}_2-\text{C}_2) + \delta(\text{C}_{3,3'}-\text{Me}_{3,3'}) + \delta(\text{C}_{1,1'}=\text{C}_{2,2'})$
1256	1256	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}1,1'} + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}2,2'} + \delta(\text{N}_{14,14'}-\text{H}) + \delta(\text{N}_{14,14'}-\text{C}) + \delta(\text{C}_{3,3'}-\text{Me}_{3,3'})$
1213	1174	$\delta(\text{O}_{1,1'}-\text{H}) + \nu(\text{C}_{7,7'}-\text{O})$
1198	1162	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{C}_{5,5'}-\text{C}_{12,12'}) + \delta(\text{C}_{12,12'}-\text{H})$
1152	1123	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \nu(\text{C}_{9,9'}-\text{C}_{1,1'}) + \delta(\text{C}_{5,5'}-\text{C}_{10,10'}) + \delta(\text{C}_{6,6'}-\text{C}_{7,7'}) + \nu(\text{C}_{6,6'}-\text{O})$
1041	1065	$\delta(\text{C}_{4,4'}-\text{H}) + \delta(\text{C}_{11,11'}-\text{H})$
1020	1056	$\nu(\text{N}-\text{N}) + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{R}\nu,\nu}$
997	1026	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{R}\nu,\nu} + \nu(\text{N}-\text{N}) + \delta(\text{C}_{11,11'}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}1,1'}$
990	994	$\delta(\text{C}_2-\text{C}_2) + \delta(\text{C}_{8,8'}-\text{C}_{9,9'}) + \delta(\text{C}_{4,4'}-\text{C}_{10,10'}) + \delta(\text{C}=\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{C}-\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'}$
952	953	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{R}\nu,\nu} + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}3,3'}$
917	934	$\delta(\text{C}_{11,11'}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}1,1'}$
851	870	$\gamma^{\delta}(\text{C}_{10,10'}-\text{C}_{4,4'}-\text{H})$
837	837	$\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{C}-\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'}$
795	792	$\delta(\text{C}_{9,9'}=\text{C}_{10,10'}) + \delta(\text{C}_{4,4'}-\text{C}_{10,10'})$
784	767	$\delta(\text{C}_{4,4'}-\text{H}) + \delta(\text{C}_{9,9'}-\text{C}_{1,1'})$
743	747	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{R}\nu,\nu} + \delta(\text{N}_{14,14'}-\text{H}) + \delta(\text{C}_2-\text{C}_2) + \delta(\text{C}_{1,1'}=\text{C}_{2,2'})$
695	691	$\delta(\text{N}_{14,14'}-\text{H}) + \delta(\text{C}_2-\text{C}_2) + \delta(\text{C}_{9,9'}-\text{C}_{1,1'}) + \delta(\text{C}_{2,2'}-\text{C}_{3,3'})$
621	615	$\delta(\text{C}_{1,1'}=\text{C}_{2,2'}) + \delta(\text{C}_{2,2'}-\text{C}_{3,3'})$
576	575	$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{C}=\text{C})_{\text{R}\nu,\nu'} + \delta(\text{N}_{14,14'}-\text{C}_{\text{R}\nu,\nu'})$
502	503	$\delta(\text{N}_{14,14'}-\text{N}_{13,13'}) + \delta(\text{C}_{8,8'}-\text{C}_{11,11'}) + \delta(\text{O}_{6,6'}-\text{H})$

^δR - кольцо; Me – метил; ν – валентное, δ – деформационное, γ – внеплоскостное колебания

Список использованной литературы

1. The structure and physicochemical properties of gossypol and its imine derivatives / N.S. Ilkevych, B. Brzezinski, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, C.Ju. Chotiy, R.A. Makarova, A.F. Dmitruk // Functionalized molecules – synthesis, properties and application. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. — P. 9–45.
2. Структура и состояние в растворах альдиминов госсипола / 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. Квантово-химический расчёт колебательных спектров альдиминов госсипола // В.И. Рыбаченко, Р.А. Макарова, Н.С. Илькевич, К.Ю. Чотий, Л.В. Гребенюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2013. — Вип. 2(21). — С. 97–103.
4. Measurement of Lysine Damage in Proteins Heated with Gossypol / P.A. Anderson, S.M. Sneed, G.R. Skurray, K.J. Carpenter // J. Agric. Food Chem. — 1984. — Vol. 32, N 5. — P. 1048–1053.
5. Razakantoanina V. Antimalarial activity of new gossypol derivatives / V. Razakantoanina, N.K.P. Phung, G. Jaureguiberry // Parasit. Res. — 2000. — N 7. — P. 479–498.
6. Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type I Replication by Derivatives of Gossypol / R.E. Royer, R.G. Mills, L.M. Deck, G.J. Mertz, D.L. Vander Jagt // Pharmacol. Res. — 1991. — Vol. 24, N 6. — P. 407–412.
7. Biological activity of gossypol and its derivatives / N.I. Baram, A.I. Ismailov, Kh.L. Ziyaev, K.Zh. Rezhopov // Chem. Nat. Comp. — 2004. — Vol. 40, N 3. — P. 199–205.
8. Developing gossypol derivatives with enhanced antitumor activity / X.S. Liang, A.J. Rogers, C.L. Webber, T.J. Ormsby, M.E. Tiritan, S.A. Matlin // Investig. New Drugs. — 1995. — Vol. 13, N 3. — P. 181–186.
9. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical methods I. Method / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. — 1989. — Vol. 10, N 2. — P. 209–220.
10. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. — 1989. — Vol. 10, N 2. — P. 221–264.
11. Неэмпирический расчёт структуры и гармонических силовых полей динитрамина и метилдинитрамина. Колебательные спектры и их интерпретация с использованием процедуры масштабирования [Текст] / Л.С. Хайкин, О.Е. Грикина, В.А. Шляпочников, Л.В. Вилков, Ч.В. Бок // Известия Акад. наук. Сер. хим. — 1995. — № 11. — С. 2135–2147.

Надійшла до редколегії 12.02.2014.

P.O. Makarova, N.S. Ilkevych, O.M. Dykun, K.Yu. Chotiy, V.I. Rybachenko ВИВЧЕННЯ ТАУТОМЕРІЇ ІМІНО-ПОХІДНИХ ГОССИПОЛУ

Проведено квантово-хімічний розрахунок структури і коливальних спектрів діенамінних і діімінних таутомерних форм трьох іміно-похідних госсиполу (4-метокси- і 2,5-диметоксидіаніліногоссиполів, а також дифенілгідразону госсиполу) напівемпіричним методом РМЗ. Порівняння експериментальних і теоретичних спектрів вивчених сполук дозволило установити таутомерні форми, що переважають у твердому стані: похідні діаніліногоссиполу існують у діенамінній формі, а гідразон – у діімінній.

Введення масштабуючих коефіцієнтів для коректування розрахованих частот дало досить гарний збіг експериментальних і теоретичних частот.

Ключові слова: іміно-похідні госсиполу, ІЧ-спектри, таутомерія, квантово-хімічний розрахунок.

R. Makarova, N. Ilkevych, A Dykun, K. Chotiy, V. Rybachenko STUDYING OF THE TAUTOMERISM OF IMINE- DERIVATIVES OF GOSSYPOL

In previous works devoted to the study of gossypol derivatives, we noted that the interest in studying of properties of gossypol and its derivatives are associated with the biological activity of these compounds, as well as the possibility of their use for the synthesis of the another substrates. The fact, that gossypol that has antitumor capacity and a number of other useful features can not be used as a drug because of its toxicity and the many side effects, stimulates the synthesis and studying of properties of its derivatives. Found that the substitution of two aldehyde groups in molecule of gossypol (namely their presences are explained its toxicity) - way to obtain more effective but less toxic drugs. Imine-derivatives of gossypol have such properties. Synthesis of novel derivatives of gossypol, the study of their structure, physico-chemical characteristics, reactivity ability are important

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