

9. Гриневиц Т.В. Катионная полимеризация эпихлоргидрина в присутствии этилового эфира / Т.В. Гриневиц, Г.В. Коровина, А.А. Соловьянов // Высокомолекул. соед. — 2003. — Т.45, №10. — С. 1779–1781.
10. Гриневиц Т.В. Полимеризация оксиранов под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  в присутствии гидроксилсодержащих соединений / Т.В. Гриневиц, С.В. Мешков, А.А. Соловьянов // Высокомолекулярные соединения. — 1995. — Т. 37, № 11. — С. 1838–1843.
11. Леонова Н.Г. Устойчивость к термоокислительной деструкции эпокси-кремнеземных гибридных материалов, полученных катионной полимеризацией в присутствии замещенных арилсульфокислот / Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Л.А. Савенкова, В.А. Белошенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 1. — С. 48–53.
12. Жильцова С.В. Получение эпокси-кремнеземных композитов, отвержденных изометилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. — Вып. 3. — С. 479–483.
13. Савенкова Л.А. Получение эпокси-кремнеземных композитов катионной полимеризацией в присутствии сульфокислот / Л.А. Савенкова, В.М. Михальчук, В.И. Рыбаченко и др. // Вопросы химии и хим. технологии. — 2007. — № 1. — С. 117–121.
14. Волнянская Р.И. Полимер-неорганические материалы на основе этоксисиланов и эпоксидных смол / Р.И. Волнянская, Л.А. Манешина, В.М. Михальчук // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 5. — С. 125–129.
15. Жильцова С.В. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпоксидно-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кириладш // Журнал прикладной химии. — 2009. — Т. 82, вып. 4. — С. 676–682.
16. Михальчук В.М. Низкотемпературная термическая деструкция эпоксидных полимеров катионной полимеризации / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский, Т.А. Филиппенко // Украинский химический журнал. — 1996. — Т. 62, вып. 9. — С. 61–65.
17. Михальчук В.М. Торможение термической и термоокислительной деструкции оксидами и солями металлов эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский // Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69, вып. 6. — С. 1008–1013.
18. Крюк Т.В. Повышение термостабильности эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / Т.В. Крюк, В.М. Михальчук, А.Н. Николаевский // Сб. тр. по технич. химии. — К.: Украинское химическое общество. — 1997. — С. 49–52.

*© Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А., 2011*

*Надійшла до редколегії 20.12.2010 г.*

УДК 547.752.

**А. А. Афонин\***, **А. В. Кибальный\***, **Н. С. Семенов**, **В. И. Дуленко\*** (ДонНТУ, \*ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

### **СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ КАНТИНОНА ЧЕРЕЗ ИНДОЛОПИРИЛИЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ**

*Кислотно-катализируемым ацилированием 2-(индолил-3)-циклогексанона и 2-(индолил-3)-димедона  $\gamma$ -хлорбутирилхлоридом получены тетрациклические перхлораты 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия и 6-(3-хлорпропил)-1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия, рециклизация которых аммиаком приводит к пентациклическим перхлоратам – производным индоло[3,2-*g*]индолизиния. Рециклизацией перхлоратов 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия и 6-(3-хлорпропил)-1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия первичными аминами*

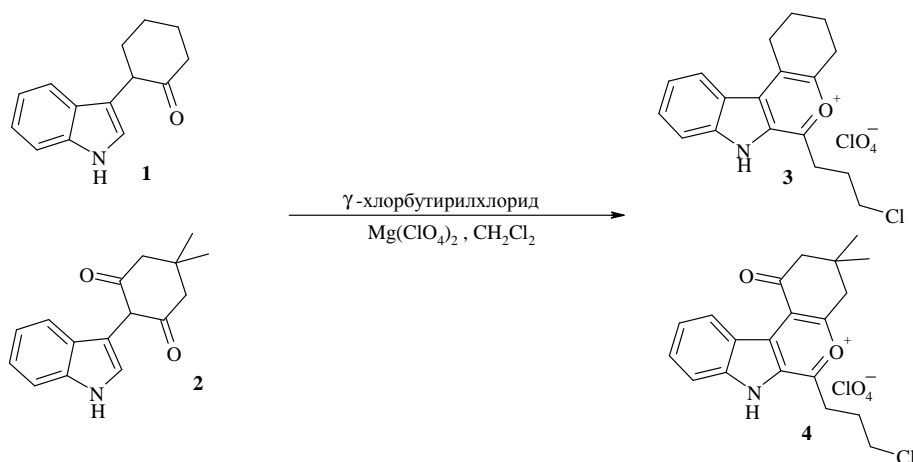
получены производные 5-алкил(арил)-6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидроиндоло[2,3-с]хинолиния, внутримолекулярная циклизация которых приводит к пентациклическим перхлоратам – производным индоло[3,2,1-d,e]бензо[b]-1,5-нафтиридиния.

Ключевые слова: 2-(индолил-3)-циклогексанон, 2-(индолил-3)-димедон,  $\gamma$ -хлорбутирилхлорид, перхлораты 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия и 6-(3-хлорпропил)-1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия, рециклизация, производные индоло[3,2-g]индолизиния, 5-алкил(арил)-6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидроиндоло[2,3-с]хинолиния и индоло[3,2,1-d,e]бензо[b]-1,5-нафтиридиния.

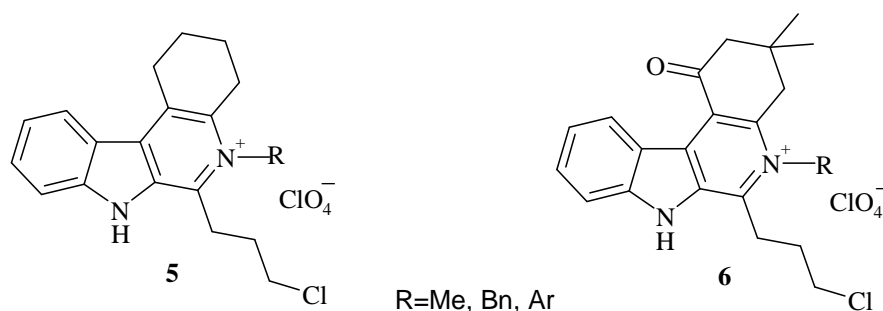
Кантинон и ряд подобных алкалоидов, имеющих в основе систему индоло[3,2,1-d,e]нафтиридина, исследовались в Национальном Институте рака (U.S. National Cancer Institute) как соединения, перспективные для создания на их основе противораковых лекарственных средств [1]. Однако широкому исследованию природных соединений препятствует ограниченность их ресурсов.

Полученные в нашей лаборатории и исследованные на кафедре фармакологии Донецкого национального медицинского университета тетрациклические производные алкалоида гармана оказались гораздо более активными и имеют большой набор практически важных свойств (ноотропные, анксиолитические, антидепрессантные, стресс-протективные, антигипоксические) [2, 3].

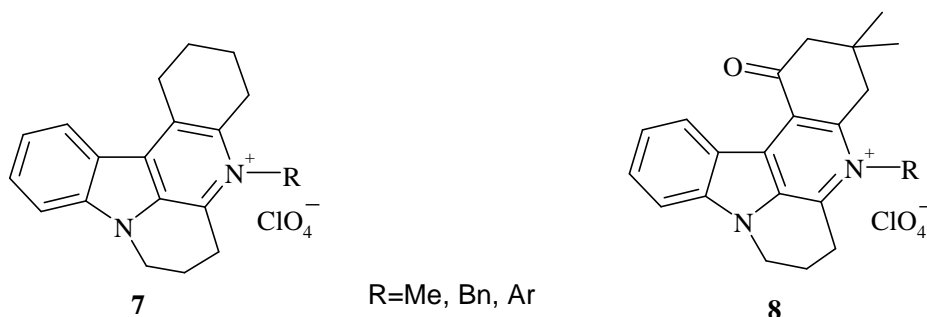
Ацилированием 2-(индолил-3)-циклогексанона (1) и 2-(индолил-3)-димедона (2)  $\gamma$ -хлорбутирилхлоридом в присутствии перхлората магния нами впервые получены тетрациклические перхлораты 6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия (3) и 1-оксо-6-(3-хлорпропил)-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидробензоиндоло[2,3-с]пирилия (4), которые при действии аммиака с высоким выходом рециклизуются, соответственно в перхлораты 1,2,3,4,6,7-гексагидробензо[e]индоло[3,2-g]индолизиния и 1-оксо-3,3-диметил-1,2,3,4,6,7-гексагидробензо[e]индоло[3,2-g]индолизиния.



При действии первичных аминов (метиламин, бензиламин, анилины) соли индолопирилия 3 и 4 рециклизуются в соответствующие перхлораты 5-алкил(арил)-6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидроиндоло[2,3-с]хинолиния (5) и 1-оксо-3,3-диметил-5-алкил(арил)-6-(3-хлорпропил)-1,2,3,4-тетрагидроиндоло[2,3-с]хинолиния (6).



Депротонирование перхлоратов индолохинолиния **5**, **6** избытком диизопропилэтиламина в кипящем MeCN приводит к внутримолекулярному алкилированию промежуточно образующихся ангидрооснований и выделению перхлоратов соответственно, 5-алкил-(арил)-1,2,3,4,7,8-гексагидроиндоло[3,2,1-*d,e*]бензо[*b*]-1,5-нафтиридиния (**7**) и 1-оксо-3,3-диметил-5-алкил(арил)-1,2,3,4,7,8-гексагидроиндоло[3,2,1-*d,e*]бензо[*b*]-1,5-нафтиридиния (**8**), состав и строение которых подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии.



Предложенный нами путь моделирования алкалоидов кантиновой группы, а именно их пентациклических аналогов, на наш взгляд является перспективным в плане поиска новых антинеопластиков.

Перхлораты **7** и **8**. К раствору 0,5 ммоль перхлората **5** или **6** в 2 мл MeCN при перемешивании прибавляют 1,25 ммоль диизопропилэтиламина, кипятят при перемешивании 25 мин и выливают в 50 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают 1 мл изопропанола, 1,5 мл охлажденного ацетонитрила, затем 15 мл эфира и высушивают. Перхлорат 5-п-метоксифенил-1,2,3,4,7,8-гексагидроиндоло[3,2,1-*d,e*]бензо[*b*]-1,5-нафтиридиния **7** (R= *p*-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): выход 42 %, т. пл. 202-203 °С. Найдено, %: С 63,8; Н 5,3; Cl 7,7; N 6,1. C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: 64,0, Н 5,4; Cl 7,6; N 6,0. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H в MeCN-D<sub>3</sub> (δ, м.д., J, Гц): 1,85–2,05 (4H, м, 2- и 7-CH<sub>2</sub>); 2,33–2,4 (2H, м, 3-CH<sub>2</sub>); 2,6–2,65 (2H, м, 1-CH<sub>2</sub>); 2,9–3,0 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>); 3,47–3,55 (2H, м, 6-CH<sub>2</sub>); 3,9 (3H, с, OMe); 4,35–4,48 (2H, м, 8-CH<sub>2</sub>); 7,25 (2H, д, J ≈ 8; 3'- и 5'-H); 7,46–7,53 (3H, м, 2'-, 6'-, 9-H); 7,8–7,95 (2H, м, 10-, 11-H); 8,43 (1H, д, J ≈ 8; 12-H).

Перхлорат 1-оксо-3,3-диметил-5-фенил-1,2,3,4,7,8-гексагидроиндоло[3,2,1-*d,e*]бензо[*b*]-1,5-нафтиридиния **8** (R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): выход 60 %, т. пл. 194-195 °С. Найдено, %: С 64,8; Н 5,3; Cl 7,5; N 6,1. C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: 64,9, Н 5,2; Cl 7,4; N 5,8. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (MeCN-D<sub>3</sub>): 1,01 (6H, с, 3-Me<sub>2</sub>); 2,1–2,15 (2H, м, 7-CH<sub>2</sub>); 2,35–2,5 (2H, м, 2-CH<sub>2</sub>); 2,52–2,65 (4H, м, 4- и 6-CH<sub>2</sub>); 4,0–4,3 (2H, м, 8-CH<sub>2</sub>); 7,1–7,7 (8H, м, 9–11, 2'-6'-H); 8,97 (1H, д, J ≈ 8; 12-H).

### Литература

1. Pettit G.R., Singh S.B., Goswami A., Nieman R.A. // Tetrahedron. — 1988. — Vol. 44, № 11. — P. 3349–3354.

2. Дуленко В.І., Комісаров І.В., Ніколюкін Ю.А., Кібальний О.В., Тітєвський О.В., Лещинська О.Я., Пат. України 24393А, МПК<sup>6</sup> А61 К 31, Б.И., № 5 (1998).

3. Комісаров І.В., Абрамець І.І., Дуленко В.І., Кібальний О.В., Т.А. Грошовий, Пат. України 44740, МКИ<sup>6</sup> А61 К 31/44, Б.И., № 3 (2002).

© Афонин А.А., Кибальний А.В., Семенов Н.С., Дуленко В.И., 2011

Надійшла до редколегії 10.01.2011 г.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

**О. В. Смирнова, И. В. Ефимова, С. Л. Хилько, И. А. Опейда, В. И. Рыбаченко** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### **АНТИОКСИДАНТНАЯ И ПРООКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

*Газоволюмометрическим методом исследовано совместное действие гуминовой и аскорбиновой кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных углеводородов. Показано, что смеси гуминовой и аскорбиновой кислот могут вести себя как прооксиданты и как ингибиторы радикально-цепного окисления. Это может быть перспективным в плане разработки новых антиоксидантов и прооксидантов для биомедицинских целей и для технических приложений.*

*Ключевые слова: радикально-цепное окисление, антиоксиданты, прооксиданты, гуминовая кислота, аскорбиновая кислота.*

Поиск новых сырьевых ресурсов для получения веществ с антиоксидантной активностью является актуальной задачей. Большое внимание для биомедицинских целей уделяется природным источникам биологически-активных веществ и разработке на их основе новых лекарственных препаратов с антиоксидантными или прооксидантными свойствами [1]. Кроме того, это актуально и для технических целей в плане разработки антиоксидантов для жидких топлив, технических масел и смазок, а также для пищевых продуктов.

Для гуминовых кислот из различных природных источников замечена способность к антиоксидантному действию [2]. Однако детальные исследования антиоксидантных свойств гуминовых кислот, а также их совместное действие с другими компонентами в литературе не описаны.

#### **Экспериментальная часть**

В качестве модельных систем были выбраны инициированные азодиизобутиронитрилом жидкофазное окисление кумола [3]. В качестве реакционной среды использовали диметилсульфоксид, в котором хорошо растворяются все компоненты изучаемой системы и тем самым обеспечивается возможность изучения процесса в гомофазных условиях.

В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [4] и аскорбиновая кислота (АК) с удельным вращением  $+20,9 \pm 0,4$ . Гуминовые