

10. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
11. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70, вып. 2. — С. 286.
12. Ефимова И.В., Помещенко А.И., Опейда И.О. // ЖОХ. — 2004. — Т.74. — Вып.7. — С. 1100.
13. Ефімова І., Помещенко О. // Донецький вісник наук. тов. ім. Шевченка, Цикл природничих наук: Хімія. — 2002. — Т. 2. — С. 155.
14. Афанасьев И.Б. // Успіхи хімії. — 1986. — Т. 48, № 6. — С. 977.
15. Афанасьев И.Б., Куприянова Н.С., Грабовецкий В.В. // ЖОХ. — 1986. — Т. 56, № 6. — С. 1326.

© Ефимова И.В., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010 г.

УДК 547.57

**В. И. Рыбаченко, Н. С. Илькевич, Р. А. Макарова, К. Ю. Чотий, Л. В. Гребенюк** (ИнФОРУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

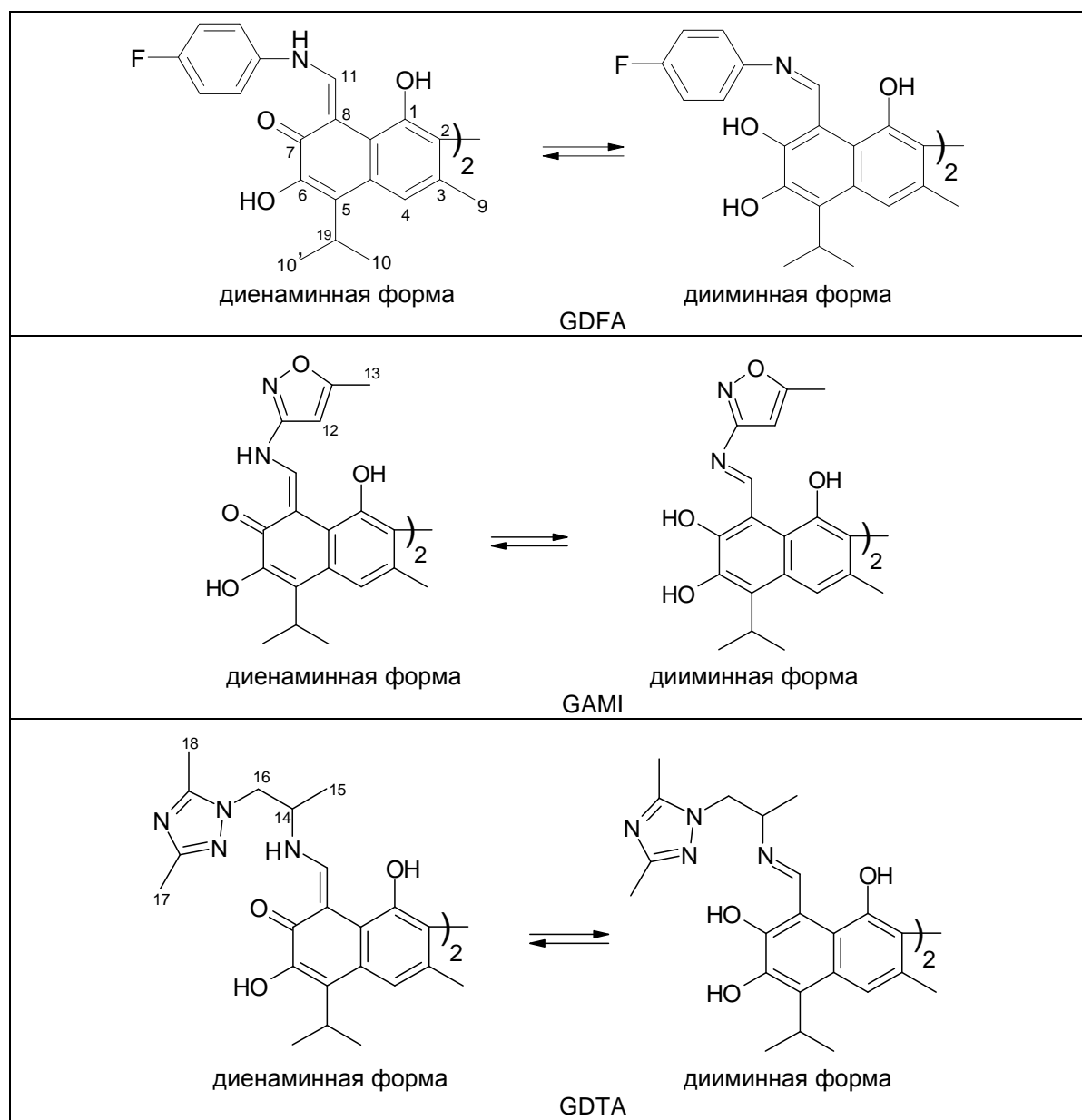
### СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРАХ АЛЬДИМИНОВ ГОССИПОЛА

*Изучено строение и состояние в растворах трех альдиминов госсипола, два из которых являются новыми соединениями. Показано, что на таутомерные равновесия основания Шиффа с 3-амино-5-метилизоксазолом, в отличие от других известных иминов госсипола, оказывает существенное влияние растворитель. Структуры изученных соединений рассчитаны с помощью квантово-химического метода РМЗ.*

*Ключевые слова: госсипол, альдимины,  $^1\text{H}$  ЯМР, таутомерия, квантово-химический расчет.*

Полифенолы растительного происхождения давно и интенсивно исследуются и как химически, и как биологически значимые объекты. Среди их огромного разнообразия (феноловые кислоты, катехины, флаванолы и др.) выделяется желтый пигмент хлопка госсипол (2,2'-бис(8-формил-1,6,7-тригидрокси-5-изопропил-3-метилнафтален)). Связано это не с особенностями молекулярной структуры, подвергающейся дальнейшей химической функционализации, а скорее с ее различными биологическими проявлениями, где достаточно отметить лишь уникальное влияние госсипола на репродуктивную функцию [1]. Вместе с тем использование самого госсипола в фармации ограничено из-за токсичности, носителем которой рассматривают альдегидные группы [2]. Поэтому сейчас значительные усилия направляются на синтез различных производных этого полифенола с тем, чтобы, уменьшив токсичность, не только сохранить полезные свойства базовой структуры, но и усилить их и разнообразить. Уже показано, что альдимины госсипола (имино-производные) более дружелюбны по отношению к культурам клеток. Среди них найдены соединения, которые *in vitro* угнетают размножение вирусов, раковых клеток, активны как инсектициды [3–5].

В данной работе изучена структура и таутомерные равновесия в растворах трех имино-производных госсипола, два из которых (GDТА и GAMI) синтезированы впервые. Они представлены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Таутомерные формы и нумерация атомов имино-производных госсипола: GDFA – диимин с п-фторанилином; GAMI – диимин с 3-амино-5-метилизоксазолом; GDTA – диимин с [2-(3,5-диметил-1H-1,2,4-триазол-1-ил)-1-метилэтил]амином

Имино-производные госсипола существуют в растворах в двух таутомерных формах: дииминной и диенаминной, являющихся аналогами альдегидной и кетольной форм госсипола, соответственно [6-8]. Таутомерные равновесия альдиминов госсипола изучены в растворах дейтерированных диметилсульфоксида ( $\text{DMSO-d}_6$ ) и хлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ) методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Данные ЯМР-спектров изученных соединений представлены в таблицах 1 и 2.

Анализ данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров GDFA свидетельствует о том, что, независимо от используемого растворителя, реализуется только диенаминная форма этого соединения: присутствие дублетов протонов NH и  $\text{C}_{11}\text{H}$ , а также отсутствие сигнала протона  $\text{O}_7\text{H}$  группы. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае GDTA.

Таблица 1. Химические сдвиги (м. д) протонов  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров GDFA и GDTA

№	Функциональная группа	GDFA		GDTA	
		DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>
1	CH <sub>3</sub> (15)	-	-	1,10	1,04
2	CH <sub>3</sub> (10, 10')	1,45	1,45	1,46 - 1,53	1,43
3	CH <sub>3</sub> (9)	2,05	2,15	2,08	2,08
4	CH <sub>3</sub> (17, 18)	-	-	2,19; 2,26	1,92; 2,21
5	C <sub>19</sub> H	3,75	3,75	3,70	3,79
6	C <sub>16</sub> H	-	-	4,03	3,98
7	C <sub>14</sub> H	-	-	4,15	4,29
8	O <sub>1</sub> H	8,25	5,15	5,16	8,34
9	C <sub>4</sub> H	7,30	7,25	7,56	7,42
10	Фенильное кольцо	7,4; 7,55	7,05; 7,60	-	-
11	O <sub>6</sub> H	8,55	7,70	7,84	8,34
12	C <sub>11</sub> H	10,30	10,05	9,22	9,48
13	NH	14,95	15,40	13,38	13,19

Таблица 2. Химические сдвиги протонов  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров GAMI

№	Функциональная группа	Химический сдвиг, м.д.		
		DMSO-d <sub>6</sub>		CDCl <sub>3</sub>
		диимин	диенамин	
1	CH <sub>3</sub> (9)	2,23	2,15	2,14
2	CH <sub>3</sub> (13)	2,19	2,12	2,31
3	CH <sub>3</sub> (10, 10')	1,42	1,42	1,25
4	C <sub>19</sub> H	3,72	3,72	3,74
5	O <sub>1</sub> H	5,70	6,44	5,55
6	C <sub>4</sub> H	7,60	7,60	7,59
7	C <sub>11</sub> H	8,48	10,18	10,04
8	O <sub>7</sub> H	9,89	-	-
9	O <sub>6</sub> H	7,26	8,55	6,01
10	C <sub>12</sub> H	7,16	7,16	7,69
11	NH	-	14,11	14,32

Анализ литературных данных по строению и таутомерным равновесиям имино-производных госсипола [6-9] свидетельствует о том, что эти соединения в различных растворителях существуют практически в одной таутомерной форме – диенаминной, что подтверждается также результатами квантово-химических расчетов [10]. Исключение составляет основание Шиффа с метиловым эфиром L-тирозина [11], которое в растворах хлороформа существует в дииминной форме (синглет иминного протона при 9,35 м.д. и сигнал протона O<sub>7</sub>H группы при 13,51 м.д.).

По отношению интенсивностей сигналов протонов C<sub>11</sub>H и NH групп установлено, что соотношение дииминной и диенаминной форм в DMSO составляет 9:1.

Рассчитанные методом РМЗ структуры изученных соединений показаны на рисунках 2–4, а в таблице 3 представлены энергии образования и характеристики водородных связей таутомеров изученных альдиминов госсипола.

Таблица 3. Энергии образования и характеристики водородных связей таутомеров альдиминов госсипола

№	Соединение	Водородная связь		-E, ккал/моль	
		длина, Å	угол, °		
1	GDFA (диенамин)	O <sub>7,7</sub> ...H-N	1,836	129,4	214,41
2	GDFA (диимин)	O <sub>7</sub> H...N	1,785	142,4	217,10
		O <sub>7</sub> H...N	1,784	142,3	
3	GAMI (диимин)	O <sub>7,7</sub> H...N	1,786	142,2	123,81
4	GAMI (диенамин)	O <sub>7</sub> ...HN	1,860	131,0	119,57
		O <sub>7</sub> ...HN	1,837	129,6	
5	GDTA (диенамин)	O <sub>7</sub> ...H-N	1,852	130,6	119,03
		O <sub>7</sub> ...H-N	1,836	130,2	
6	GDTA (диимин)	O <sub>7</sub> H...N	1,787	142,5	125,33
		O <sub>7</sub> H...N	1,789	142,5	

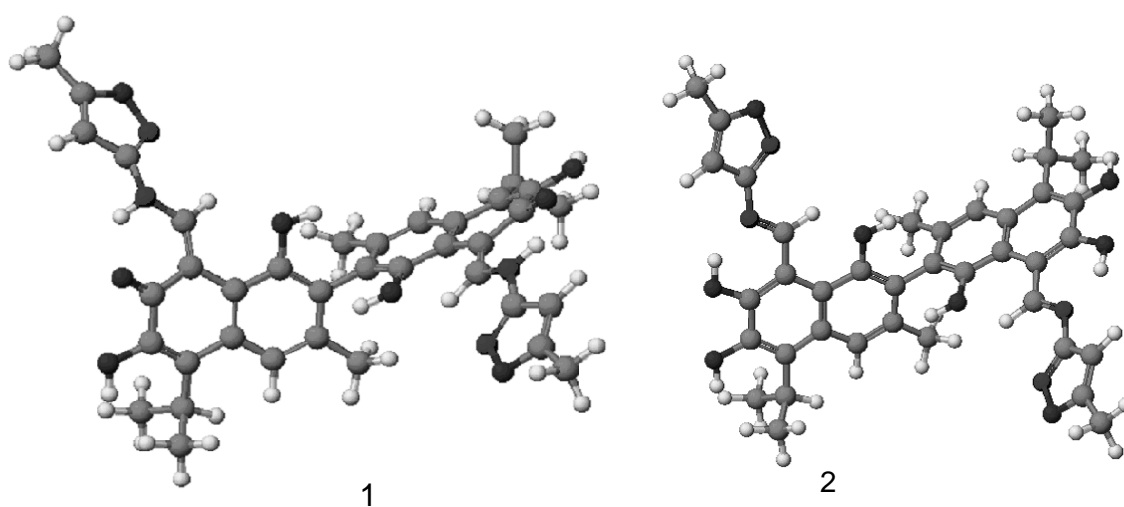


Рис. 2. Рассчитанные методом PM3 структуры таутомерных форм GAMI (1 – диенамин, 2 – диимин)

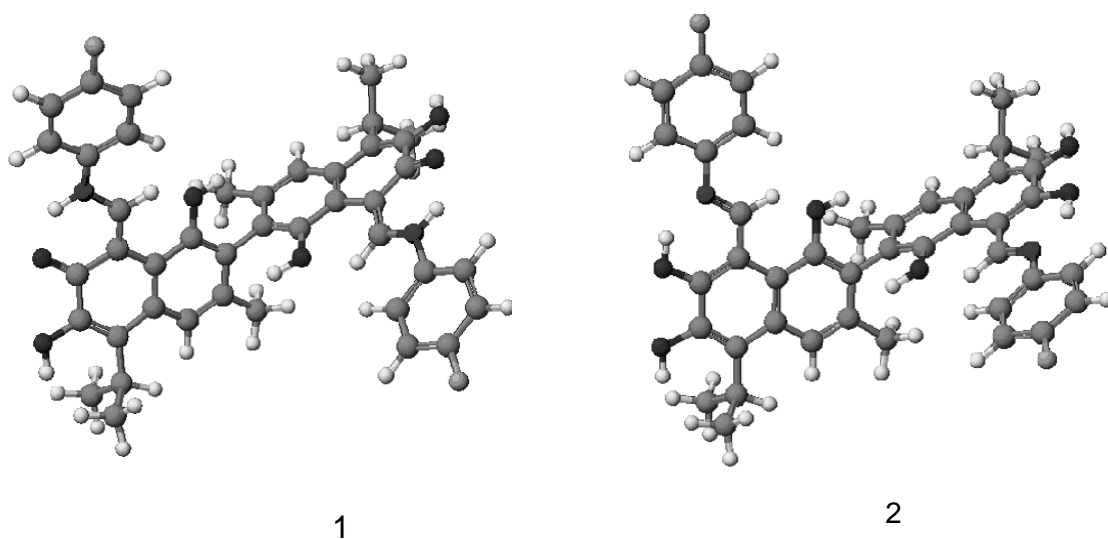


Рис. 3. Рассчитанные методом PM3 структуры таутомеров GDFA (1 – диенамин, 2 – диимин)

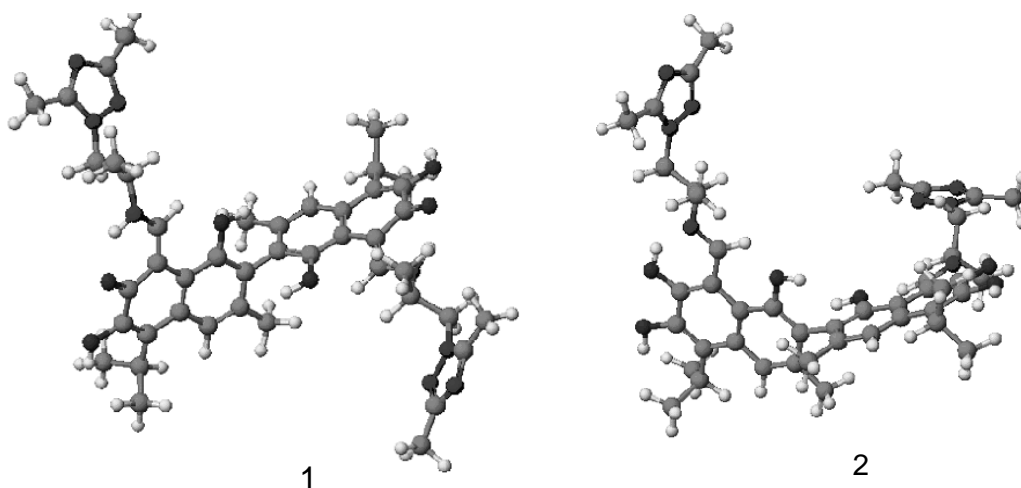


Рис. 4. Рассчитанные методом PM3 структуры таутомеров GDTA (1 – диенамин, 2 – диимин)

Таким образом, в настоящей работе получен ряд имино-производных госсипола, установлена их структура и состояние в растворах. Показано, что на таутомерные равновесия основания Шиффа с 3-амино-5-метилизоксазолом, в отличие от других известных иминов госсипола, оказывает существенное влияние растворитель. Как и в случае самого госсипола, это является каналом воздействия на реакционные и биологические свойства.

### Литература

1. Coutinho, E. M. Gossypol: A Contraceptive for Men [Text] / E. M. Coutinho // *Contraception*. — 2002. — Vol. 65. — P. 259–263.
2. Anderson P. A. Measurement of Lysine Damage in Proteins Heated with Gossypol [Text] / P. A. Anderson, S. M. Sneed, G. R. Skurray, K. J. Carpenter // *J. Agric. Food Chem.* — 1984. — Vol. 32, № 5. — P. 1048–1053.
3. Royer R. E. Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type I Replication by Derivatives of Gossypol [Text] / R. E. Royer, R. G. Mills, L. M. Deck, G. J. Mertz, D. L. Vander Jagt // *Pharmacol. Res.* — 1991. — Vol. 24, № 6. — P. 407–412.
4. Хаитбаев А.Х. Синтез и биологическая активность некоторых производных госсипола [Текст] / А. Х. Хаитбаев, З. Тиялябаев, Г. Ш. Ачилова, З. Тиялябаев, Х. Х. Хаитбаев, С. А. Ауелбеков // *Хим. прир. соед.* — 1995. — № 1. — С. 44–49.
5. Deck L. M. Gossypol and Derivatives: A New Class of Aldose Reductase Inhibitors [Text] / L. M. Deck, M. Lorraine, L. D. Vander Jagt, E. R. Robert // *J. Med. Chem.* — 1991. — Vol. 34, № 11. — P. 3301–3305.
6. Przybylski P. Spectroscopic study and PM5 semiempirical calculations of tautomeric forms of gossypol Schiff base with n-butylamine in the solid state and in the solution [Text] / P. Przybylski, G. Wojciechowski, W. Schilf, B. Brzezinski, F. Bartl // *J. Mol. Struct.* — 2003. — № 646. — P. 161–168.
7. Przybylski P. Spectroscopic Studies and PM5 Semiempirical Calculations of New Schiff Bases of Gossypol with Amino Derivatives of Crown Ethers [Text] / P. Przybylski, K. Jasinski, B. Brzezinski, F. Bartl // *J. Mol. Struct.* — 2002. — № 611. — P. 193–201.
8. Przybylski P. Schiff Base of Gossypol with 3,6,9-trioxadecylamine Complexes with Monovalent Cations Studied by MS,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, as well as PM5 Semiempirical Methods [Text] / P. Przybylski, N. Ilkevych, G. Schroeder, B. Brzezinski, F. Bartl // *Biopolymers (Biospectroscopy)*. — 2004. — Vol. 72. — P. 470–483.
9. Мухамеджанова Е. Н. Синтез, строение бис-диэтиланилинимингоссиполов, их антиокислительная и антихолинэстеразная активность [Текст] / Е. Н. Мухамеджанова, Д. Н. Далимов, З. Тиялябаев, В. Б. Шнейвайс, Ф. Г. Камаев, Л. Биктимиров, А. И. Исмаилов // *Хим. прир. соед.* — 1991. — № 1. — С. 184–188.
9. Quang, T. T. Schiff bases of gossypol: an NMR and DFT study [Text] / T. T. Quang, K. P. P. Nguyen, P. E. Hansen // *Magn. Reson. Chem.* — 2005. — Vol. 43, № 2. — P. 302–308.

10. Dodou K. Synthesis of gossypol atropisomers and derivatives and evaluation of their antiproliferative and antioxidant activity [Text] / K. Dodou, R. J. Anderson, W. J. Lough, D. A. P. Small, M. D. Shelley, P. W. Groundwater // Bioorg. Med. Chem. — 2005. — Vol. 13, № 13. — P. 4228–4237.

© Рыбаченко В.И., Илькевич Н.С., Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В., 2011

Надійшла до редколегії 24.02.2012 г.

УДК 541.64:[543.573+678.046.3]

**Н. Г. Леонова<sup>1</sup>, В. М. Михальчук<sup>1</sup>, В. А. Белошенко<sup>2</sup>** (<sup>1</sup>ДонНУ, <sup>2</sup>ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН України)

### УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИ-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Исследована устойчивость немодифицированного эпоксидного полимера и эпокси-кремнеземных гибридов, полученных катионной полимеризацией в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином, к высокотемпературному окислению и термоокислительной деструкции. Показано, что в композитах проявляется эффект малых добавок, способствующий снижению максимальной скорости термической дегградации и высокотемпературного окисления.*

*Ключевые слова:* эпокси-кремнеземные гибриды, катионная полимеризация, дериватография, термоокислительная деструкция.

#### Введение

Механические и термические свойства полимерных материалов улучшают введением в их состав неорганического наполнителя [1–3]. В гибридах происходит комбинирование свойств неорганической и органической фаз, что позволяет получить материалы с высокой термической стабильностью, адгезионной прочностью, стойкостью к истиранию и царапанью, устойчивостью к действию агрессивных сред, из-за чего их часто используют в качестве защитных и антикоррозионных покрытий [4–6].

Распространенными органо-неорганическими композитами являются эпокси-кремнеземные гибриды. Для формирования эпоксидной матрицы композитов обычно используют катионную полимеризацию под действием комплексов трифторида бора [7, 8]. Наличие в гибридной системе спирта (продукта гидролиза алкоксисиланов) и воды приводит к обрыву кинетических цепей катионной полимеризации в присутствии трифторида бора [9, 10]. Избежать протекания побочных реакций возможно, используя высокотемпературное отверждение. Кроме того, в работе [11] показано, что наноразмерные частицы кремнезема в составе эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии замещенных арилсульфокислот, способствуют увеличению температуры начала термической деструкции на 40–75°C.

Целью данной работы было получение и исследование устойчивости к термоокислительной деструкции, высокотемпературному окислению и изотермическому старению эпокси-кремнеземных систем катионной