

# ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ, АЛЬДЕГИДОВ И КИСЛОТ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. С. Шейгеревич, С. Н. Самович, О. И. Шадыро

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что возникновение и развитие многих заболеваний связано с гиперпродукцией активных форм кислорода (АФК) и интенсификацией свободнорадикальных реакций повреждения биомолекул в организме [1]. Было показано, что помимо процессов окисления большой вклад в повреждение биомолекул вносят реакции их свободнорадикальной фрагментации, реализующиеся через стадию образования и последующего распада  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углерод-центрированных радикалов ( $\alpha$ -ГУР) исходных соединений, в результате чего происходит деструкция и модификация полисахаридов, фосфолипидов, цереброзидов [2, 3]. В этой связи огромную важность приобретает изучение способности природных соединений регулировать процессы с участием  $\alpha$ -ГУР. В настоящей работе методом стационарного радиолиза изучено влияние ароматических спиртов, альдегидов и кислот, которые обладают разного рода фармакологической активностью и относительно низкой токсичностью, на радиационно-индуцированные превращения деаэрированных водных растворов этанола, этиленгликоля, 2-метоксиэтанола и  $\beta$ -метил-D-ксилопиранозида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы исследованных в работе ароматических спиртов, альдегидов и кислот представлены на рис. 1. Данные соединения, а также ацетальдегид (АА), (+/-)-мезо-2,3-бутандиол (2,3-БД), гликолевый альдегид (ГА), метанол и  $\beta$ -метил-D-ксилопиранозид с чистотой не менее 97 % были фирмы Sigma-Aldrich. Для приготовления водных растворов этанола, этиленгликоля, 2-метоксиэтанола и  $\beta$ -метил-D-ксилопиранозида с рН  $7 \pm 0,05$  навески исследуемых соединений растворяли в приготовленном на бидистиллированной воде фосфатном буфере. Приготовленные образцы облучали на  $\gamma$ -установке с источником излучения  $^{60}\text{Co}$ , мощность дозы была  $0,32 \pm 0,01 \text{ Гр} \times \text{с}^{-1}$ . Интервал поглощенных доз составил 0,19 – 1,15 кГр.

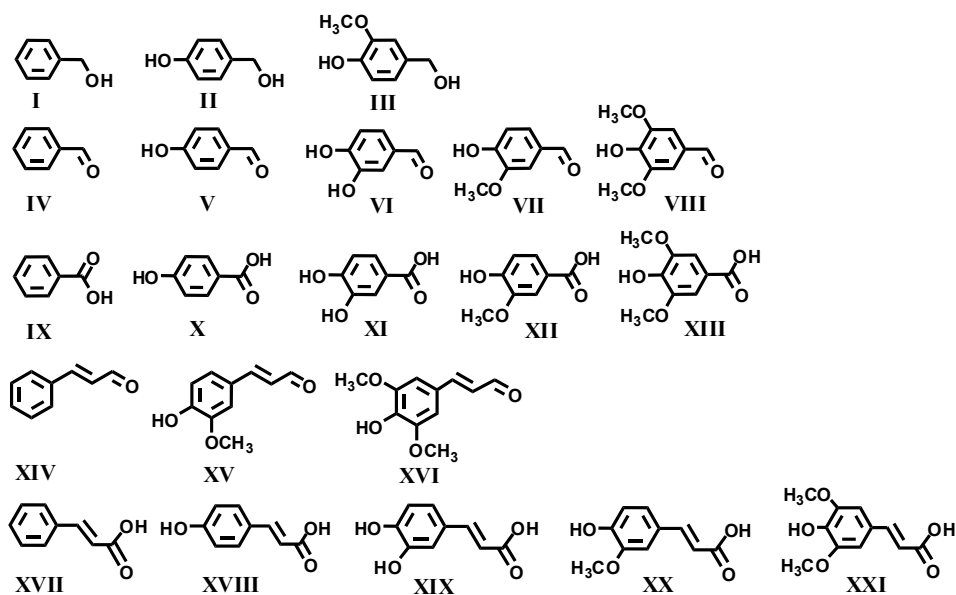
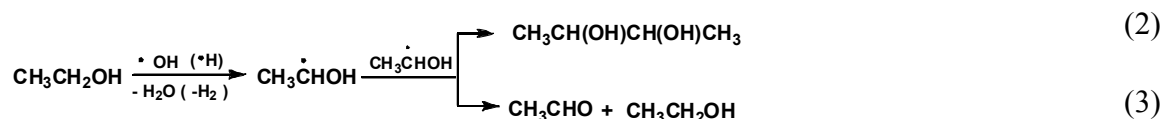


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Качественный и количественный анализ исследуемых веществ осуществляли хроматографическим и спектрофотометрическим методами. Выходы образования продуктов или расходования исходных веществ рассчитывали на линейных участках зависимостей их концентраций от поглощенной дозы с использованием метода наименьших квадратов.

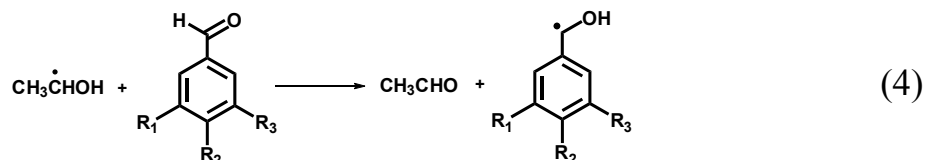
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении деаэрированных водных растворов этанола радиационно-химические превращения инициируются радикальными продуктами радиолитической воды [4]. АА и 2,3-БД являются основными молекулярными продуктами радиолитической деаэрированных водных растворов этанола, которые образуются в бимолекулярных реакциях рекомбинации (2) и диспропорционирования (3)  $\alpha$ -гидроксиэтильных радикалов ( $\alpha$ -ГЭР).

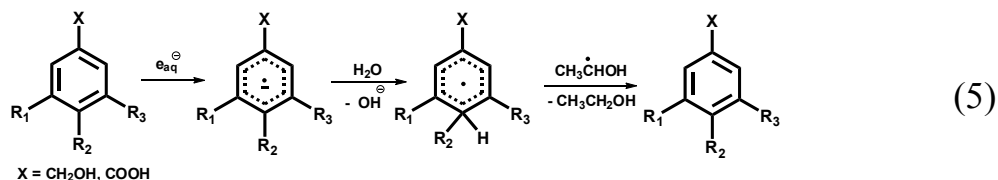


При радиолитической деаэрированного 0,1 М раствора этанола в присутствии бензальдегида (IV) и его гидроксильных и метоксилированных аналогов (V-VIII) наблюдается практически полное подавление образования 2,3-БД и увеличение радиационно-химических выходов АА – продукта окисления  $\alpha$ -ГЭР. Одновременно происходит значительное радиа-

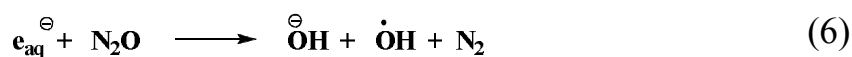
ционно-индуцированное разложение самих добавок. Это свидетельствует о способности указанных соединений окислять  $\alpha$ -ГЭР, вступая в реакцию (4) и блокируя тем самым процесс рекомбинации  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  радикалов.



Бензиловый спирт, бензойная кислота и их производные (I-III, IX-XIII) показали себя как реакционноспособные соединения по отношению к  $\alpha$ -ГЭР. В их присутствии наблюдается уменьшение выходов 2,3-БД в среднем в 2 раза. При добавлении бензойной кислоты и ее производных (IX-XIII) происходит уменьшение выходов АА. В случае же бензилового спирта и его производных (I-III) выходы АА практически не изменяются по сравнению с системой без добавок. Эти эффекты сопровождаются относительно невысокими выходами разложения тестируемых соединений (I-III, IX-XIII). Возможно, наблюдаемые эффекты обусловлены взаимодействием рассматриваемых соединений (I-III, IX-XIII) с весьма реакционноспособным акватированным электроном по предложенной схеме:



Доказательством тому служат результаты, полученные нами при радиолизе насыщенного  $\text{N}_2\text{O}$  0,1 М раствора этанола в присутствии рассматриваемых соединений (I-III, IX-XIII). В данных системах акватированный электрон количественно трансформируется в гидроксильные радикалы по реакции (6) и это делает невозможным реализацию процесса (5).

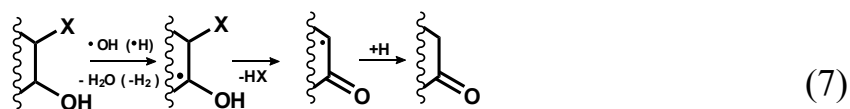


Бензиловый спирт, бензойная кислота и их производные (I, III, IX, XII) показали себя относительно нереакционноспособными по отношению к  $\alpha$ -ГЭР в данных условиях.

В настоящей работе установлено, что все изученные фенилпропаноиды (XV-XXI) обладают выраженной реакционной способностью по отношению к  $\alpha$ -ГЭР. При радиолизе деаэрированного 0,1 М раствора этанола в их присутствии наблюдается существенное уменьшение выходов

2,3-БД и заметное радиационно-индуцированное разложение добавок. При этом радиационно-химические выходы АА в случае альдегидов циннамового ряда изменяются незначительно по сравнению с системой без добавок, а для коричной кислоты (XVII) и ее производных (XVIII-XXI) наблюдается заметное уменьшение образования АА. По-видимому, соединения циннамового ряда (XV-XXI) способны присоединять спиртовые радикалы по кратным связям, а в случае коричневого альдегида (XIV) и его производных (XV, XVI) реализуется также процесс окисления  $\alpha$ -ГЭР по аналогии с реакцией (5).

Показано [5], что при радиоллизе водных растворов ди- и полифункциональных гидроксилсодержащих органических соединений возможно протекание реакции их фрагментации:



X = OH, OCH<sub>3</sub> и др.

Нами показано, что ароматические альдегиды и кислоты (IV, VII, VIII, XIV-XVI) подавляют гомолитические процессы дегидратации этиленгликоля и деэтерификации его эфиров, а также процессы разрыва O-гликозидной связи в метилгликозидах.

Таким образом показано, что ароматические спирты, альдегиды и кислоты ингибируют по различным механизмам радиационно-индуцированные реакции рекомбинации и фрагментации гидроксилсодержащих органических соединений в водных растворах за счет взаимодействия с образующимися  $\alpha$ -ГУР исходных веществ.

### Литература

1. Halliwell B. Free radicals in biology and medicine / Oxford: University press, 2007.
2. Yurkova I. L.; Kisel M. A.; Arnhold, J.; Shadyro O. I. Iron-mediated free-radical formation of signaling lipids in a model system // Chemistry and Physics of Lipids. 2005. Vol. 137. № 1-2. P. 29–37.
3. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A., Brede O., Arnhold J. Radiation-induced fragmentation of cardiolipin in a model membrane. // Int. J. Radiat. Biol. 2004. V. 80. № 3. P. 239.
4. Freeman G. R. Radiation chemistry of ethanol: A review of data on yields, reaction rate parameters, and spectral properties of transients. Washington: NBS. 1974.
5. Shadyro O. I. Radiation-induced free radical fragmentation of cell membrane components and the respective model compounds / Free Radicals in Biology and Environment. (ed. F.Minisci). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1997. P. 317–329.