

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 544.54:547.568:547.571:547.576:547.581.9:547.586.5:547.752

С. Н. САМОВИЧ¹, Р. Л. СВЕРДЛОВ²,
С. Д. БРИНКЕВИЧ², И. П. ЕДИМЕЧЕВА¹, О. И. ШАДЫРО^{1,2}**АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА
ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Методом стационарного радиолиза изучено взаимодействие ароматических спиртов, альдегидов, кислот и производных триптофана с кислородцентрированными и α -гидроксиэтильными радикалами (α -ГЭР), которые образуются при радиолизе оксигенированного и деаэрированного этанола и его водных растворов. Установлено, что исследуемые соединения в зависимости от строения с разной эффективностью окисляют α -ГЭР, восстанавливают либо присоединяют их по двойной связи, ингибируя реакции рекомбинации и диспропорционирования указанных радикалов. Триптофан, 5-гидрокситриптофан, серотонин и гидроксильированные производные исследуемых природных фенолов проявляют антиоксидантные свойства, ингибируя радиационно-индуцированное окисление этанола.

The interaction of aromatic alcohols, aldehydes, acids and tryptophan derivatives with oxygen-centered and α -hydroxyethyl radicals (α -HER), which are formed in radiolysis of oxygenated and deaerated ethanol and its aqueous solutions, was studied by steady-state radiolysis. It has been determined that depending on the structure the compounds under study with different efficiency are able to oxidize α -HER, reduce them to the parent substances or add them to the double bond inhibiting the processes of recombination and disproportionation of these radicals. Tryptophan, 5-hydroxytryptophan, serotonin and hydroxylated derivatives of natural phenols under study showed antioxidant properties, inhibiting radiation-induced oxidation of ethanol.

Ключевые слова: стационарный радиолиз, α -гидроксиэтильные радикалы, производные триптофана, природные фенолы.

Keywords: steady state radiolysis, α -hydroxyethyl radicals, tryptophan derivatives, natural phenols.

При действии радиации и в результате биохимических реакций в биосистемах может происходить гиперпродукция активных радикальных частиц. Взаимодействуя с биомолекулами, эти частицы индуцируют свободнорадикальные превращения, приводящие к модификации и деградации молекулярных клеточных структур [1, 2]. Из большого числа свободнорадикальных процес-

сов, в которые могут вовлекаться биологически важные соединения, наиболее изученными являются окислительная модификация нуклеиновых кислот и пероксидное окисление липидов [3–5].

В работах кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий и лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ было установлено, что радиационно-индуцированное повреждение гидроксилсодержащих органических соединений в водных растворах может происходить не только за счет процессов окисления, но и в результате свободнорадикальных реакций фрагментации (СРФ), в которых ключевой стадией является распад α -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов (α -ГУР) исходных веществ [6, 7]. Реализация СРФ является причиной деградации и модификации углеводов [8], липидов [9, 10], пептидов [11, 12] и нуклеиновых кислот [13]. Было доказано, что гидроксилсодержащие глицерофосфолипиды [9] и цереброзиды [14] подвергаются фрагментации с образованием сигнальных молекул [14, 15], участвующих в процессах апоптоза или пролиферации клеток.

Накопление свободнорадикальных повреждений биомолекул может приводить к возникновению лучевой болезни, онкологических, нейродегенеративных заболеваний и ряда других патологий. Поэтому вещества, способные регулировать свободнорадикальный гомеостаз, как правило, проявляют фармакологическую активность [16, 17].

В связи с этим последние десятилетия во всем мире интенсивно ведутся работы по поиску природных и синтетических антиоксидантов, предназначенных для лечения заболеваний, в формировании и развитии которых важную роль играют свободнорадикальные процессы [18, 19]. Значительный вклад в разработку эффективных радиопротекторов и лекарственных средств на основе биоантиоксидантов вносят исследования, которые уже более 25 лет выполняются на кафедре радиационной химии и химико-фармацевтических технологий и лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ. Совместно с РНПЦ эпидемиологии и микробиологии Минздрава Республики Беларусь и РУП «Белмедпрепараты» были созданы и внедрены в промышленное производство инновационные отечественные противовирусные препараты на основе регуляторов свободнорадикальных процессов [20–22].

На протяжении последних 5 лет сотрудниками кафедры и лаборатории ведутся исследования по установлению радикалрегуляторной активности растительных фенолов и азотсодержащих гетероциклических соединений, которые считаются перспективными группами веществ для изыскания новых радиозащитных и лекарственных средств.

Растительные фенолы и азотсодержащие гетероциклические соединения являются биоактивными веществами [17, 23, 24]. Они обладают также антиоксидантными свойствами, которые связывают с их высокой реакционной способностью по отношению к активным формам кислорода (АФК) [25–27]. Известно, что биоантиоксиданты используются в низких концентрациях, по-

этому они не могут конкурировать с составляющими клеток за такие АФК, как $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ радикалы и синглетный кислород. Следовательно, радикал-регуляторные свойства низкомолекулярных антиоксидантов должны быть в основном обусловлены их высокой реакционной способностью по отношению к кислород- и углеродцентрированным радикалам биомолекул, входящих в состав клеток.

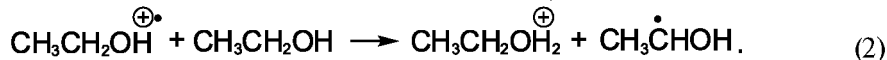
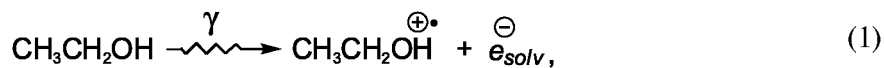
Стационарный радиоллиз является наиболее удобным методом исследования антирадикальных свойств соединений, поскольку позволяет генерировать основные типы кислород- и углеродцентрированных радикалов, образующихся в организме. Его использование для рационального дизайна химико-фармацевтических средств позволило нам выявить серию веществ, обладающих антиоксидантными, противовирусными и ноотропными свойствами [28, 29].

В данной статье обсуждаются результаты исследований реакционной способности ароматических спиртов, альдегидов и кислот, а также триптофана и его производных по отношению к кислород- и углеродцентрированным органическим радикалам, образующимся при γ -радиоллизе этанола и его водных растворов. Рассматривается взаимосвязь между структурой и радикалрегуляторной активностью исследуемых соединений.

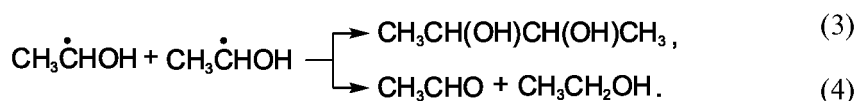
СТАЦИОНАРНЫЙ РАДИОЛИЗ ЭТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАК МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Радиоллиз этанола и его водных растворов является хорошо изученной, удобной и часто используемой моделью для установления реакционной способности соединений по отношению к углерод- и кислородцентрированным органическим радикалам [30–33].

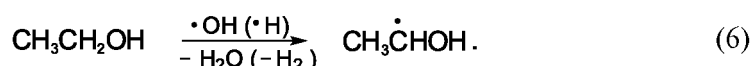
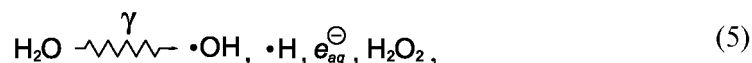
При радиоллизе деаэрированного этанола с радиационно-химическим выходом 5,5 частиц на 100 эВ поглощенной дозы происходит образование α -гидроксиэтильных радикалов (α -ГЭР) – простейших представителей α -ГУР:



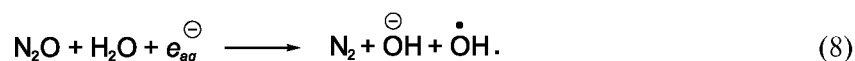
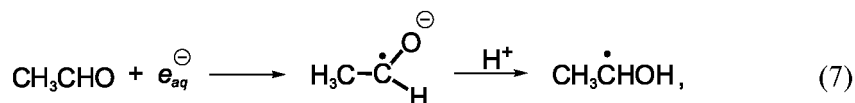
В отсутствие добавок α -ГЭР с примерно равной вероятностью расходуются в реакциях диспропорционирования и рекомбинации с образованием ацетальдегида (АА) и бутандиола-2,3 (БД):



При радиолитическом разбавлении водных растворов этанола α -ГЭР образуются при взаимодействии с радикальными продуктами радиолитического разложения воды (реакции 5 и 6). Их расходование в отсутствие добавок происходит в бирадикальных реакциях (3) и (4).

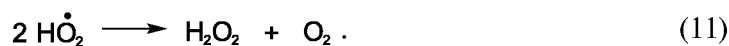
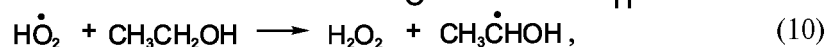
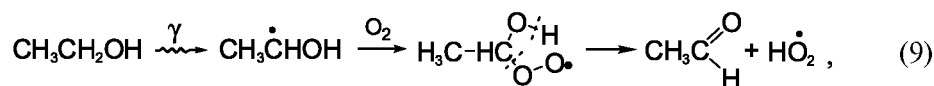


Наблюдаемый радиационно-химический выход АА снижается за счет взаимодействия АА с гидратированными электронами (реакция 7) [34]. Этот эффект может быть нивелирован насыщением исследуемого раствора закисью азота, которая является эффективным акцептором e_{aq}^{\ominus} (реакция 8) [35].



Показано, что добавки могут взаимодействовать с α -ГЭР по трем механизмам: восстановление, присоединение и окисление. При этом происходит характерное изменение величин радиационно-химических выходов АА и БД по сравнению с системой без добавок. Это позволяет установить реакционную способность и механизмы реакций тестируемых соединений с α -ГЭР. Полученные результаты с достаточно высокой вероятностью могут быть использованы для предсказания механизмов взаимодействия органических веществ с α -ГЭР биомолекул.

Для изучения реакционной способности исследуемых веществ по отношению к кислородцентрированным радикалам используется радиолитическое разложение насыщенного кислородом этанола и его водных растворов. В окислительных условиях α -ГЭР с диффузионно-лимитируемой скоростью присоединяют кислород с образованием гидроксиэтилпероксидных радикалов, которые распадаются с образованием АА и $\text{HO}_2\cdot$ (реакция 9) [30]. Последние могут участвовать в развитии короткоцепного процесса окисления этанола (реакция 10) либо диспропорционировать (реакция 11). Основными продуктами радиолитического разложения этанола в присутствии кислорода являются пероксид водорода и АА.

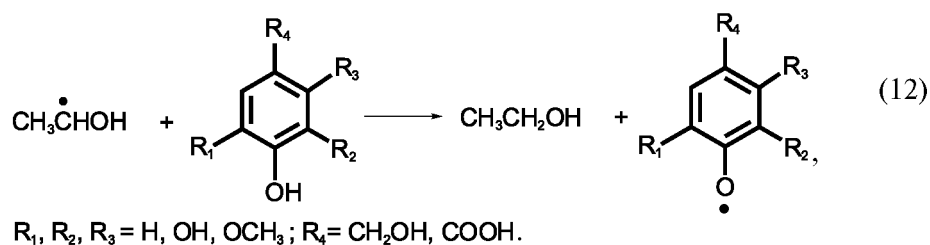


В присутствии кислорода наблюдаемые эффекты тестируемых соединений обусловлены их способностью восстанавливать либо присоединять кислород-центрированные радикалы. В случае более высоких в сравнении с кислородом констант скоростей взаимодействия α -ГЭР с тестируемыми веществами последние могут непосредственно взаимодействовать с углеродцентрированными радикалами.

Таким образом, изучение влияния природных фенолов и азотсодержащих гетероциклических соединений на радиационно-химические превращения этанола и его водных растворов позволяет оценить их способность взаимодействовать с углерод- и кислородцентрированными радикалами.

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследованные нами производные бензойной кислоты (БК) и бензилового спирта (БС) содержат в своей структуре гидроксильные группы фенольного типа и, следовательно, способны выступать донорами атома водорода в реакциях с α -ГЭР, восстанавливая их по следующей реакции:

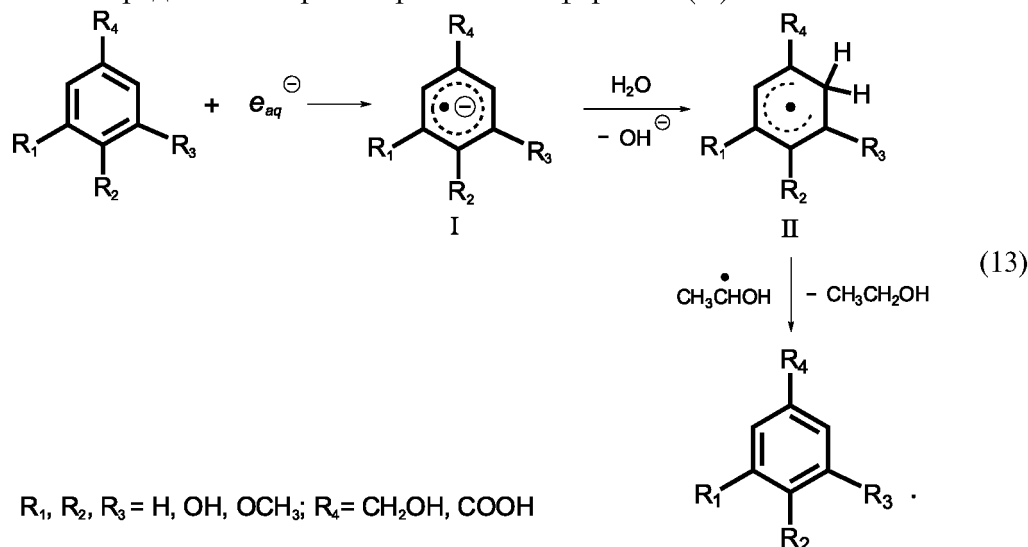


Тем не менее полученные нами данные указывают, что наличие гидроксильных групп фенольного типа не делает производные БК и БС реакционно-способными по отношению к α -ГЭР при радиолитическом деаэрированном этаноле [36, 37]. Наблюдается незначительное уменьшение радиационно-химических выходов АА и БД, кроме того, практически не происходит расходование добавок.

При облучении деаэрированного 0,1 М раствора этанола в присутствии БС, БК и их гидроксильных и метоксилированных производных имеет место приблизительно двукратное снижение радиационно-химических выходов БД. При этом не наблюдается существенных различий в эффектах БС и БК, с одной стороны, и их гидроксильных производных – с другой. Отсутствие зависимости радикалингибиторной активности от наличия гидроксильных групп в структуре тестируемых веществ указывает на существование особых механизмов их взаимодействия с α -ГЭР в водных растворах этанола, универсальных для всех ароматических спиртов и кислот бензойного ряда.

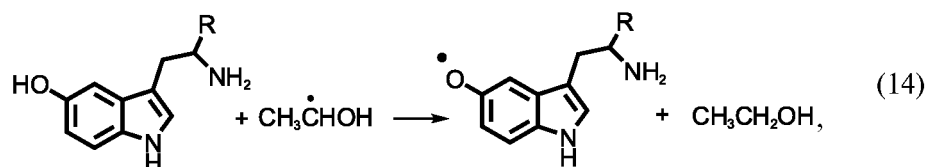
Насыщение водно-этанольных растворов ароматических спиртов и кислот бензойного ряда оксидом азота (N_2O) приводит к нивелированию их радикалингибиторного действия. Полученные данные позволяют нам предполагать, что бензиловый спирт, бензойная кислота и их гидроксильные и меток-

силированные производные при облучении в деаэрированном 0,1 М растворе этанола способны присоединять e_{aq}^- по бензольному кольцу с образованием радикал-анионов [38]. В этом случае снижение выходов БД обусловлено восстановлением α -ГЭР радикал-анионами (I) тестируемых спиртов и кислот бензойного ряда или их протонированными формами (II):



$R_1, R_2, R_3 = H, OH, OCH_3; R_4 = CH_2OH, COOH$

В отличие от ароматических кислот и спиртов бензойного ряда гидроксильные производные триптофана — 5-гидрокситриптофан и серотонин — при радиолитическом деаэрировании этанольных растворов оказывают ингибирующее действие на образование АА и БД. Для триптофана и мелатонина, в структуре молекул которых отсутствует гидроксильная группа, радикалингибиторные эффекты значительно ниже. Такие же закономерности наблюдаются в отсутствие сольватированных электронов при вещественном генерировании α -ГЭР в деаэрированном этаноле. Полученные нами данные позволяют предполагать, что наблюдаемые в присутствии 5-гидрокситриптофана и серотонина эффекты в первую очередь обусловлены способностью этих соединений восстанавливать α -ГЭР за счет атома водорода гидроксильной группы [39, 40]:

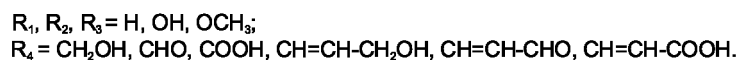
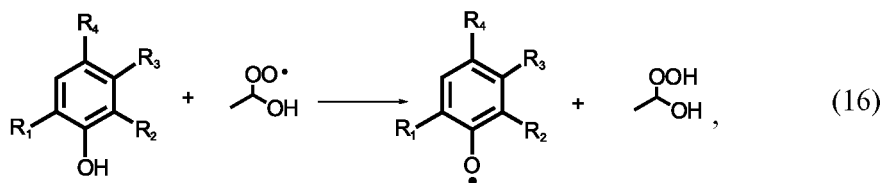
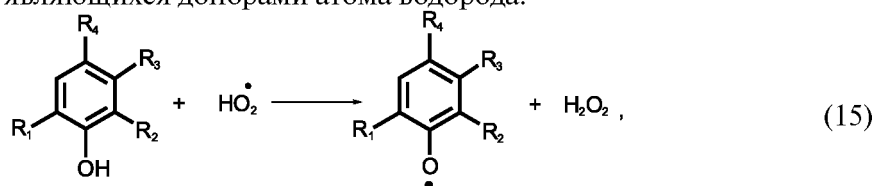


$R = H$ – серотонин; $R = COOH$ – 5-гидрокситриптофан.

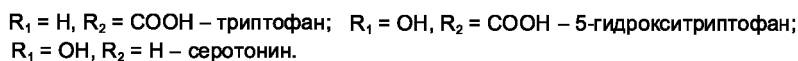
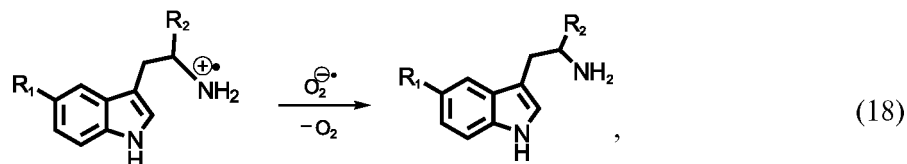
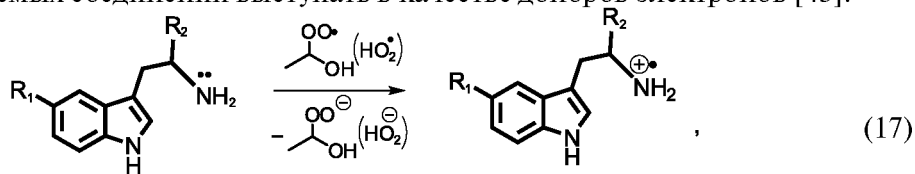
Таким образом, ароматические спирты и кислоты бензойного ряда способны акцептировать гидратированный электрон в водно-органических растворах с образованием частиц, эффективно восстанавливающих α -ГЭР, что определя-

ет радикалрегуляторные свойства добавок, в то время как гидроксильные производные триптофана способны восстанавливать α -ГЭР за счет атома водорода гидроксильной группы.

При радиолитическом насыщении этанола в присутствии гидроксильных ароматических спиртов, альдегидов и кислот бензойного и коричного рядов наблюдается одновременное снижение радиационно-химических выходов АА и пероксида водорода [37, 41]. Аналогичный результат ранее получен при радиационно-индуцированном окислении этанола в присутствии *трет*-бутильных фенолов [42]. Нами показано, что антиоксидантный эффект тестируемых ароматических соединений по отношению к кислород-центрированным радикалам связан в основном с наличием в их структуре ОН-групп, являющихся донорами атома водорода:



Так же как и ароматические спирты, альдегиды и кислоты, производные триптофана, способны эффективно предотвращать окисление этанола в присутствии кислорода. Однако снижение выходов АА и пероксида водорода наблюдается как у гидроксильных, так и негидроксильных производных. Мы связываем установленные эффекты со способностью аминогруппы исследуемых соединений выступать в качестве доноров электронов [43]:

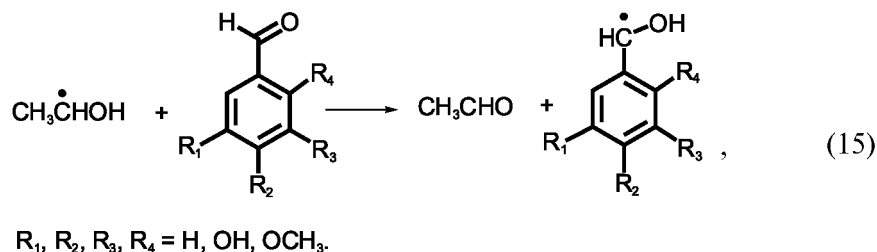


Таким образом, наличие гидроксильной группы в структуре ароматических спиртов, альдегидов и кислот обуславливает их способность регулировать процессы пероксидного окисления органических субстратов, в то время как антиоксидантные свойства производных триптофана в реакциях с кислородцентрированными радикалами связаны с наличием в структуре исследуемых соединений неподеленной электронной пары у атома азота.

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При радиоллизе деаэрированного этанола и его водных растворов в присутствии бензальдегида (БА), его гидроксильрованных и метоксилированных производных имеет место заметное увеличение радиационно-химических выходов продукта окисления α -ГЭР – АА – и значительное снижение выходов БД (в среднем на 78 %) [36–38, 41, 44]. Существенных различий в эффектах БА и его производных при радиоллизе деаэрированных водных растворов этанола, с одной стороны, и при их насыщении N_2O , которая акцептирует e_{aq}^- (см. реакцию (8)), с другой, не наблюдаются [38]. Необходимо отметить, что характер радиолитических превращений практически не зависит от количества гидроксильных и метоксильных групп в структуре тестируемых ароматических альдегидов, а следовательно, радикалрегуляторные свойства БА и его производных обусловлены наличием именно альдегидной группы. В ранних работах кафедры и лаборатории подобного рода эффекты наблюдали для алифатических альдегидов [45], хинонов [46–48] и флавоноидов [49].

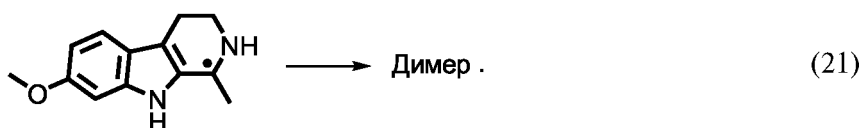
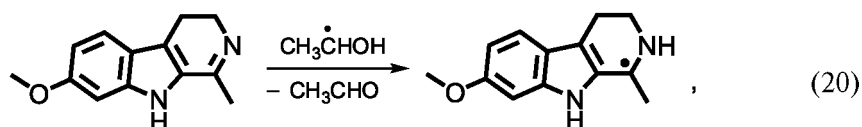
Экспериментальные и расчетно-теоретические данные по влиянию БА и его производных на радиолиз деаэрированного этанола и его водных растворов свидетельствуют о том, что эти соединения эффективно окисляют α -ГЭР, блокируя тем самым процесс их рекомбинации:



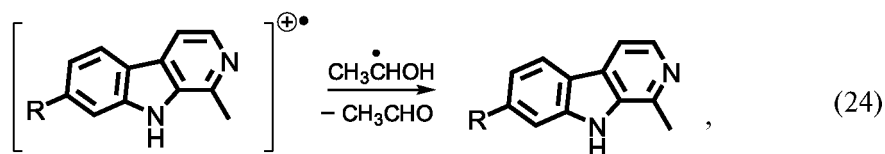
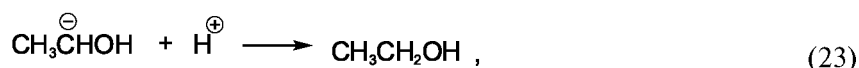
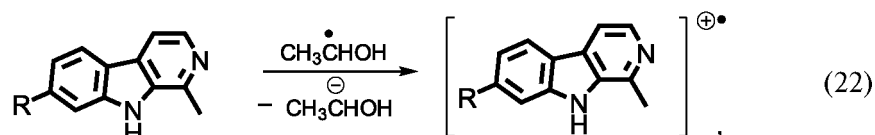
Для рассматриваемой группы веществ наблюдается хорошая корреляция между величинами энтальпий присоединения атома водорода по ($>\text{C}=\text{O}$)-группе исследуемых веществ и радиационно-химическими выходами АА [38].

Среди исследованных производных триптофана окислительные свойства по отношению к α -ГЭР проявили три соединения – гарман, гармин и гармалин. В присутствии исследуемых веществ наблюдается подавление образования БД, сопровождающееся увеличением радиационно-химического выхода АА.

Наиболее выраженные окислительные свойства проявляет гармалин. Для него также характерны высокие выходы расщедования, в то время как близкие по структуре гарман и гармин практически не расщедуются [39, 40]. С учетом результатов квантово-химических расчетов и масс-спектрометрических исследований нами было показано, что молекула гармалина окисляет α -ГЭР за счет присоединения атома водорода к ($>C=N<$)-связи дигидропиридинового кольца молекулы:



Для молекул гармана и гармина механизм окисления α -ГЭР представляется более сложным. Мы предполагаем, что в силу большой завершенной ароматической системы эти молекулы могут быть донорами электронов, в то время как их катион-радикалы могут окислять α -ГЭР:



R = H – гарман; OCH₃ – гармин.

Таким образом, БА и его производные эффективно окисляют α -ГЭР при радиолитическом деаэрированном этаноле и его водных растворах благодаря наличию в их структуре общего элемента – ($>C=O$)-группы. Присутствие в структуре производных триптофана ($>C=N<$)-связи, не входящей в ароматическую систему молекулы, обуславливает их окислительные свойства.

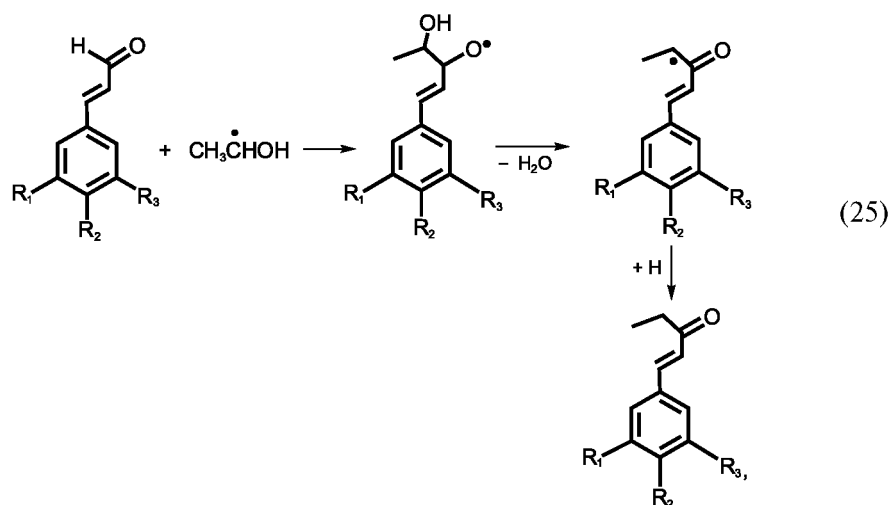
Наличие окислительных свойств у исследованных соединений делает их, как и соединения хиноидной структуры [47, 48], весьма перспективными регуляторами СРФ биологически важных соединений, которая протекает с участием α -ГУР.

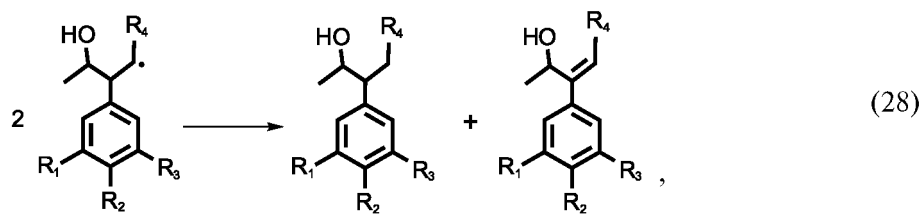
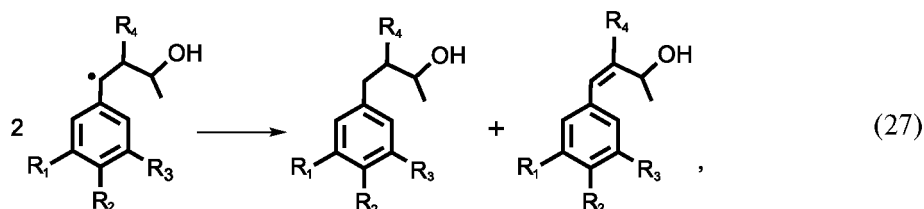
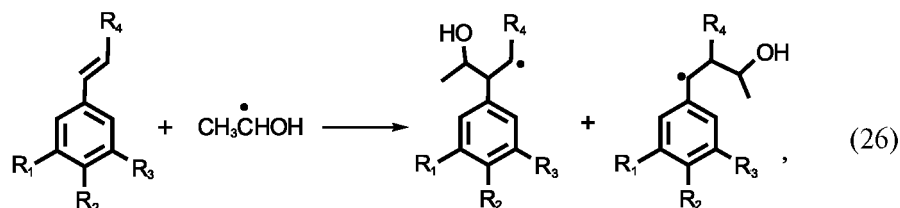
**РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ С УЧАСТИЕМ
ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Известно, что одним из возможных путей инактивации углеродцентрированных радикалов является их присоединение по кратным связям ингибиторов свободнорадикальных реакций [17]. Ранее в работах лаборатории и кафедры было показано, что биомолекулы, содержащие ($>C=C<$)-связи, могут акцептировать органические радикальные интермедиаты за счет присоединения по двойной связи [49].

Нами установлено, что при радиоллизе в деаэрированном этаноле и его водных растворах фенилпропаноиды эффективно взаимодействуют с α -ГЭР, о чем свидетельствует практически полное подавление образования БД (в среднем на 90 %) [37, 38, 41, 44]. При этом увеличение радиационно-химических выходов АА в присутствии коричневого альдегида (КА) и его производных не наблюдается, а в случае коричневого спирта (КС), коричневой кислоты (КК) и их производных отмечено снижение выходов АА. Получены высокие выходы расходования фенилпропаноидов, что свидетельствует об их эффективном вовлечении в радиационно-химические процессы.

Методом газо-жидкостной и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием нами идентифицированы продукты радиационно-индуцированных превращений фенилпропаноидов с большими, нежели исходные соединения, молекулярными массами: $M = M(\text{добавка}) + M(\text{этанол}) - M(\text{вода})$, $M = M(\text{добавка}) + M(\text{этанол})$ и $M = M(\text{добавка}) + M(\text{этанол}) - 2M(H)$. Совокупность экспериментальных данных показала, что КС, КА, КК и их производные способны присоединять α -ГЭР по ($>C=C$)-связи, сопряженной с ароматическим кольцом, а КА и его производные и по ($>C=O$)-группе:



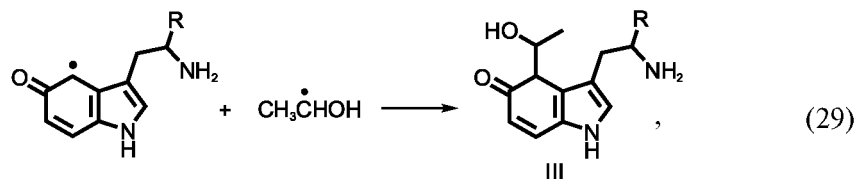


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3; \text{R}_4 = \text{CHO}, \text{COOH}.$

Нельзя также исключать возможности окисления α -ГЭР КА и его производных по реакции, аналогичной (19). Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что доминирующим процессом оказывается присоединение углеродцентрированных радикалов по кратным связям тестируемых соединений.

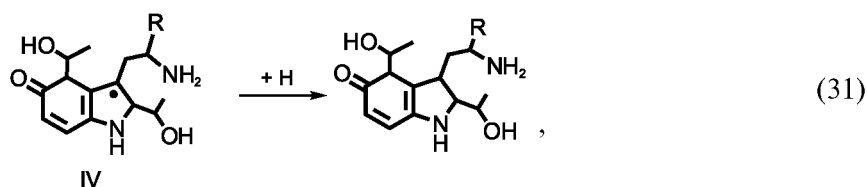
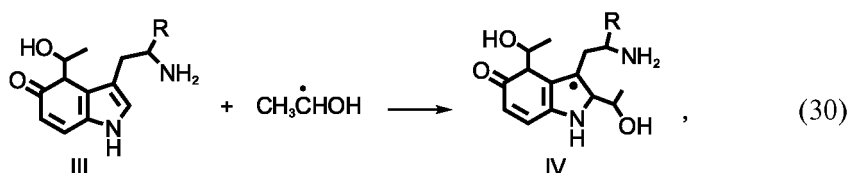
Ранее было отмечено, что БА, его метоксилированные и гидроксильированные производные эффективно окисляют α -ГЭР при радиоллизе деаэрированного этанола и его водных растворов. Кроме реакций окисления, для них характерны и реакции присоединения α -ГЭР по ($>\text{C}=\text{O}$)-группе [50, 51]. Для производных БА в качестве продуктов радиолиза методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием нами были идентифицированы аддукты с молекулярной массой $M = M(\text{добавка}) + M(\text{этанол}) - M(\text{вода})$.

Для триптофана и его производных нами были зарегистрированы продукты присоединения одного и двух α -ГЭР [39, 40]. При этом в случае триптофана, 5-гидрокситриптофана и серотонина присоединение является основным механизмом взаимодействия с α -ГЭР. В случае 5-гидрокситриптофана и серотонина присоединению α -ГЭР предшествует реакция восстановления (14). Образующийся радикал добавки рекомбинирует с α -ГЭР:



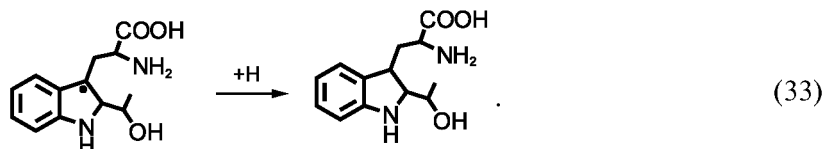
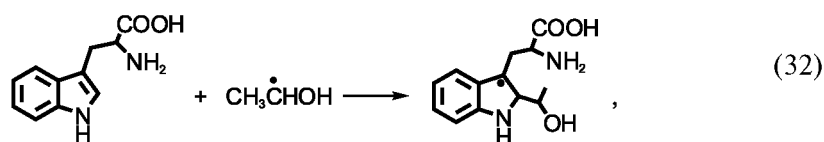
R = H – серотонин; COOH – 5-гидрокситриптофан.

По аналогии с большинством карбонильных соединений, содержащих систему сопряженных двойных углерод-углеродных связей, соединение (III) и изомерные ему продукты присоединяют α -ГЭР, например, по реакции (30). Последующее восстановление радикал-аддукта (IV) по реакции (31) или аналогичной ей приводит к образованию изомерных продуктов присоединения двух α -ГЭР к молекулам серотонина и 5-гидрокситриптофана, обнаруженных нами методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием:



R = H – серотонин; COOH – 5-гидрокситриптофан.

Взаимодействие α -ГЭР с триптофаном происходит по механизму присоединения радикала по кратным углерод-углеродным связям молекулы:



Таким образом, определяющим в реакциях присоединения углеродцентрированных радикалов к молекулам природных фенолов и азотсодержащих гете-

роциклических соединений является наличие в структуре последних кратных ($>C=C<$)- и ($>C=O<$)-связей либо образование молекулами исследуемых веществ на промежуточной стадии радиационно-химических превращений относительно стабильных радикальных интермедиатов, которые расходуются в реакциях рекомбинации с радикалами субстрата.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при радиоллизе деаэрированного этанола ароматические спирты и кислоты бензойного ряда проявляют низкую реакционную способность по отношению к α -ГЭР. При γ -облучении деаэрированных водных растворов этанола происходит восстановление α -ГЭР бензиловым спиртом, бензойной кислотой и их производными за счет вовлечения в реакции аддуктов последних с гидратированным электроном. Серотонин и 5-гидрокситриптофан являются донорами атома водорода в реакциях восстановления α -ГЭР.

2. Гидроксильированные производные ароматических спиртов, альдегидов и кислот ингибируют радиационно-индуцированное окисление этанола, проявляя антиоксидантную активность. За счет аминогруппы триптофана, 5-гидрокситриптофана и серотонина происходит восстановление кислородцентрированных радикалов, образующихся при радиоллизе насыщенного кислородом этанола.

3. Установлено, что бензальдегид и его производные, а также гарман, гармин и гармалин эффективно окисляют α -ГЭР, образующиеся при γ -облучении деаэрированного этанола и его водных растворов.

4. Фенилпропаноиды и триптофан преимущественно присоединяют α -ГЭР по карбонильной группе либо по ($>C=C<$)-связи, сопряженной с ароматическим кольцом. Интермедиаты радиационно-химических превращений серотонина и 5-гидрокситриптофана способны рекомбинировать с α -ГЭР, подавляя образование АА и БД.

5. Совокупность приведенных выше данных свидетельствует о разнообразии механизмов взаимодействия тестируемых природных фенолов и азотсодержащих гетероциклических соединений с α -ГЭР и кислородцентрированными радикалами и наличии у них антирадикальных и антиоксидантных свойств соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Коггл Дж.* Биологические эффекты радиации. М. : Мир, 1986.
2. *Riley P. A.* // *Int. J. Radiat. Biol.* 1994. Vol. 65, № 1. P. 27–33.
3. *Von Sonntag C.* Free-radical-induced DNA damage and its repair. Berlin : Springer-Verlag, 2006.
4. *Catalá A.* // *Chem. Phys. Lipids.* 2009. Vol. 157, № 1. P. 1–11.
5. *Niki E.* // *Free Radiat. Biol. Med.* 2009. Vol. 47, № 5. P. 469–484.

6. *Shadyro O. I.* Free radicals in biology and environment. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1997.
7. *Hawkins C. L., Davies M. J.* // Free Radic. Biol. Med. 1998. Vol. 24, № 7. P. 1396–1410.
8. *Edimecheva I. P., Kisel R. M., Shadyro O. I.* [et al.] // J. Radiat. Res. 2005. Vol. 46, № 3. P. 319–324.
9. *Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A.* // Int. J. Rad. Biol. 2002. Vol. 78, № 3. P. 211–217.
10. *Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A.* // Int. J. Rad. Biol. 2004. Vol. 80, № 3. P. 239–245.
11. *Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Vrublevskaya O. N.* // Int. J. Radiat. Biol. 2003. Vol. 79, № 4, P. 269–279.
12. *Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Vrublevskaya O. N.* // High Energ. Chem. 2000. Vol. 34, № 5. P. 290–294.
13. *Петряев Е. П., Мощинская С. В., Тимоуцук В. А.* [и др.] // Журн. орг. хим. 1988. Vol. 24, № 5. P. 982–985.
14. *Yurkova I., Kisel M., Arnhold J.* [et al.] // Chem. Phys. Lipids. 2005. Vol. 134, № 1. P. 41–49.
15. *Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A.* // Free Radic. Biol. Med. 2004. Vol. 36, № 12. P. 1612–1624.
16. *Sibel S.* // Topics in Heterocyclic Chem. 2007. Vol. 11. P. 145–178.
17. *Halliwell B., Gutteridge J. M. C.* Free radicals in biology and medicine, 4th. ed., New York : Oxford Univ. Press, 2007.
18. *Maxwell S. R. J., Lip G. Y. H.* // Br. J. Clin. Pharmacol. 1997. Vol. 44. P. 307–317.
19. *Valko M., Leibfritz D., Moncol J.* [et al.] // Int. J. Biochem. Cell Biol. 2007. Vol. 39, № 1. P. 44–84.
20. *Andreeva O. T., Dunets L. N., Petrov P. T.* [et al.] // Antiviral agent for treating infections caused by Herpes simplex virus. RB Pat. № 6503, 2004.
21. *Andreeva O. T., Dunets L. N., Petrov P. T.* [et al.] // Agent against Herpes virus. RB Pat. № 6594, 2004.
22. *Gasich E. L., Eremin V. F., Ksendzova G. A.* [et al.] // Agent for suppressing HIV in cell culture. RB Pat. № 11933, 2009.
23. *Cao R., Peng W., Wang Z.* [et al.] // Cur. Med. Chem. 2007. Vol. 14, № 4. P. 479–500.
24. *Makni M., Chtourou Y., Fetouia H.* [et al.] // Europ. J. Pharmacol. 2011. Vol. 668. P. 133–139.
25. *Bountagkidou O. G., Ordoudi S. A., Tsimidou M. Z.* // Food Res. Int. 2010. Vol. 43, № 8. P. 2014–2019.
26. *Soobrattee M. A., Neergheen V. S., Luximon-Ramma A.* [et al.] // Mutation Res. 2005. Vol. 579. P. 200–213.
27. *Jaqueline Moura D., Francois Richter M., Marlei Boeira J.* [et al.] // Mutagenesis. 2007. Vol. 22, № 4. P. 293–302.
28. *Shadyro O., Ksendzova G., Polozov G.* [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. Vol. 18, № 7. P. 2420–2423.
29. *Brinkevich S. D., Boreko E. I., Savinova O. V.* [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 22. P. 2424–2427.
30. *Freeman G. R.* The radiolysis of alcohols / Kinetics of nonhomogeneous processes: a practical introduction for chemists, biologists, physicists, and material scientists. New York : Wiley-Interscience, 1987.

31. *Freeman G. R.* Labile species and fast processes in liquid alcohol radiolysis / The study of fast processes and transient species by pulse electron radiolysis. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1982.
32. *Jore D., Champion B., Kaouadji N.* [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* 1988. Vol. 32, № 3. P. 443–448.
33. *Haofang J., Jilan W., Xingwang F.* [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* 1996. Vol. 48, № 3. P. 305–308.
34. *Freeman G. R.* Radiation chemistry of ethanol: A review of data on yields, reaction rate parameters, and spectral properties of transients. Washington : NBS, 1974.
35. *Пицаев А. К.* Современная радиационная химия. Радиолит газом и жидкостей. Москва : Наука, 1986.
36. *Бринкевич С. Д., Самович С. Н., Шадыро О. И.* // *Химия высоких энергий.* 2011. Т. 45, № 6. С. 570–573.
37. *Самович С. Н., Бринкевич С. Д., Едимечева И. П.* [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 8. Минск : БГУ. 2012. С. 216–224.
38. *Samovich S. N., Brinkevich S. D., Shadyro O. I.* // *Rad. Phys. Chem.* 2013. Vol. 82, № 1. P. 35–43.
39. *Бринкевич С. Д., Свердлов Р. Л., Шадыро О. И.* // *Химия высоких энергий.* 2013. Т. 47, № 1. С. 19–27.
40. *Свердлов Р. Л., Бринкевич С. Д., Шадыро О. И.* // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 9. 2013. С. 238–245.
41. *Brinkevich S. D., Ostrovskaya N. I., Parkhach M. E.* [et al.] // *Free Rad. Res.* 2012. Vol. 46, № 3. P. 295–302.
42. *Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P.* [et al.]. // *High Energ. Chem.* 2008. Vol. 42, № 2. P. 83–88.
43. *Свердлов Р. Л., Бринкевич С. Д., Шадыро О. И.* // Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы : материалы XI Междунар. конф. 2013. С. 226–229.
44. *Гапанькова С. Н., Бринкевич С. Д., Едимечева И. П.* [и др.] // *Химия высоких энергий.* 2011. Т. 45, № 3. С. 227–232.
45. *Петряев Е. П., Шадыро О. И.* Радиационная химия бифункциональных органических соединений. Минск : Университетское, 1986.
46. *Shadyro O. I., Glushonok G. K., Glushonok T. G.* [et al.] // *Free Radic. Res.* 2002. Vol. 36, № 8. P. 859–867.
47. *Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P.* [et al.] // *Free Radic. Res.* 2005. Vol. 39, № 7. P. 713–718.
48. *Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P.* [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. Vol. 17, № 22. P. 6383–6386.
49. *Hryntsevich I. B., Shadyro O. I.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. Vol. 15, № 19. P. 4252–4255.
50. *Гапанькова С. Н., Бринкевич С. Д., Шадыро О. И.* // Сахаровские чтения 2011 года: экологические проблемы XXI века : материалы 11-й Междунар. науч. конф. Минск, 2011. С. 62–63.
51. *Гапанькова С. Н., Шадыро О. И.* // Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы : материалы 8-й Междунар. науч. конф. Минск, 2010. Ч. 1. С. 101–102.

Поступила в редакцию 17.10.2013.