

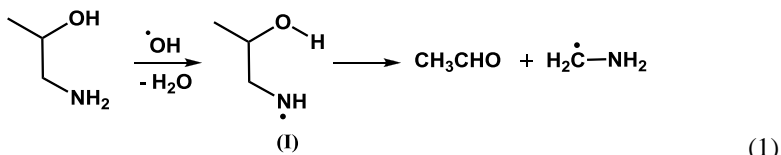
4. Hawkins, C.L. Reaction of HOCl with amino acids and peptides: EPR evidence for rapid rearrangement and fragmentation reactions of nitrogen-centred radicals / C.L. Hawkins, M. J. Davies // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1998. – Vol. 998. – P. 1937–1945.

**ВЛИЯНИЕ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА,
БЕНЗОЙНОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТ
НА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ
1-АМИНО-2-ПРОПАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Сладкова А.А., Лойко В.О., Трушко В.А., Шадыро О.И.

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
sladkova-an@yandex.ru*

Различные свободнорадикальные процессы играют важную роль при функционировании биосистем. В связи с этим представляет интерес установление механизмов гомолитических превращений биологически важных молекул, которые могут протекать в норме и при патологии, и способов регулирования таких превращений. Аминогруппа входит в состав многих биомолекул. Ранее нами было установлено, что α,β -аминоспиртовый фрагмент таких биологически важных соединений, как гидроксилсодержащие аминокислоты, пептиды, сфинголипиды, аминоксахара предопределяет их способность подвергаться свободнорадикальной деструкции с разрывом углеродного скелета при действии различных инициаторов (γ -радиации, УФ-света, активных форм хлора) на исходные вещества. Ключевой стадией данного процесса является образование и последующий распад с разрушением углеродного скелета азот-центрированных радикалов аминокислотсодержащих биомолекул [1–3]. Удобной моделью для изучения гомолитических процессов C–C-деструкции биомолекул, содержащих α,β -аминоспиртовый фрагмент, являются водные растворы аминокислот. В частности, при γ -облучении растворов 1-амино-2-пропанола – аналога треонина и содержащих остаток этой аминокислоты пептидов – генерируются OH-радикалы, способные индуцировать протекание реакций в соответствии со следующей схемой:



Процесс (1) деструкции углеродного скелета аминок спирта преимущественно реализуется в щелочных растворах, в которых аминогруппа 1-амино-2-пропанола не протонирована и свободна для атаки электрофильного ОН-радикала. Присутствие кислорода в растворах слабо влияет на вероятность данного процесса, поскольку азотцентрированные радикалы сами являются окислителями. В то же время наличие веществ, обладающих восстановительными свойствами, может приводить к уменьшению количества радикалов (I) в системе.

В настоящей работе исследованы закономерности образования конечных продуктов радиолитического деаэрированных щелочных и нейтральных водных растворов 1-амино-2-пропанола в отсутствие и в присутствии ряда природных фенольных соединений – кумаринов, производных бензойной и коричной кислот (рис. 1).

Гидроксibenзойные и гидроксикоричные кислоты широко представлены в растениях, поэтому являются важным компонентом питания животных и человека. Они обладают выраженным антиоксидантным действием и во многих окислительных системах по своей активности превосходят токоферолы и убихиноны [4]. Эскулетин и фраксетин можно отнести к производным гидроксикоричных кислот. К настоящему времени известно, что они могут обладать различной биологической активностью, в том числе гепато- и нейропротекторной [5].

Основным молекулярным продуктом деструкции азотцентрированных радикалов 1-амино-2-пропанола по схеме (1) является ацетальдегид, по величине радиационно-химического выхода которого можно судить о реализации данного процесса в различных условиях. В настоящей работе установлено влияние исследуемых соединений (рис. 1) ($c=10^{-3}$ моль/л) на радиационно-химические выходы данного альдегида.

Показано, что в присутствии большинства добавок выходы ацетальдегида снижались в 4 ÷ 5 раза. Исключение составляют кумарин (I), бензойная (VIII) и коричная кислоты (IV), которые не содержат в своем составе фенольной группы. Эти добавки почти не изменяли либо незначительно снижали выход ацетальдегида в сравнении с системой без добавок. Кроме ацетальдегида были определены другие карбонильные продукты радиационно-индуцированного превращения 1-амино-2-пропанола (2-гидроксипропионовый альдегид, формальдегид, пропионовый альде-

гид и ацетон), к образованию которых могут приводить нескольких многостадийных процессов с участием как азот-, так и углеродцентрированных радикалов аминспирта, поэтому корреляция выходов этих продуктов с присутствием добавки менее выражена. Также были рассчитаны выходы разложения исследуемых добавок.

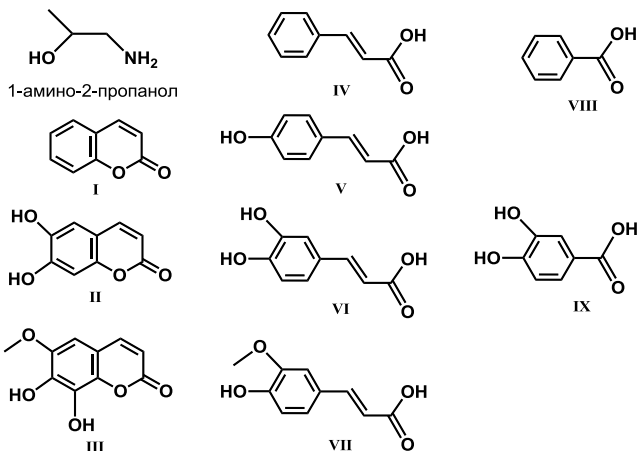


Рисунок 1 – Объекты исследования

(I – кумарин; II – эскулетин; III – фраксетин; IV – коричная кислота; V – кумаровая кислота; VI – кофейная кислота; VII – феруловая кислота; VIII – бензойная кислота; IX – протокатеховая кислота)

Полученные данные указывают на способность производных кумарина, бензойной и коричной кислот, содержащих одну или две гидроксильные группы в бензольном кольце, блокировать деструкцию азотцентрированных радикалов 1-амино-2-пропанола. Фраксетин и протокатеховая кислота в наибольшей степени ингибировали образование продукта C–C-деструкции аминспирта.

Совокупность экспериментальных данных позволяет рассматривать фенольные производные кумарина, бензойной и коричной кислот как перспективный класс соединений для поиска ингибиторов деструкции углеродного скелета биомолекул, содержащих α,β -аминоспиртовый фрагмент.

Литература

1. Radiation-induced destruction of hydroxyl-containing amino acids and dipeptides / Sladkova A.A. [et al.] // Radiat. Phys. Chem. – 2012. – Vol. 81, № 12. – P. 1896–1903.
2. A new mechanism for photo- and radiation-induced decomposition of sphingolipids / Lisovskaya A.G. [et al.] // Lipids. – 2011. – Vol. 46. – P. 271–276.
3. Free radical destruction of amine-containing biomolecules / Sladkova A.A. [et al.] // The FEBS Journal. – 2014. – V. 281 (Suppl. 1. – Abstracts: CSIV-04 – Modelling biological processes. – P. 624–625.
4. Antioxidant activity of polyphenolics in diets: Rate constants of reactions of chlorogenic acid and caffeic acid with reactive species of oxygen and nitrogen / Kono Y. [et al.] // Biochim. Biophys. Acta. – 1997. – Vol. 1335. – P. 335–342.
5. Radiation-chemical transformations of coumarins in ethanolic solutions / Samovich S.N. [et al.] // Rad. Phys. Chem. – 2014. – Vol. 100. – P. 13–22.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ БИОМОЛЕКУЛ

Толсторожев Г.Б.¹, Бельков М.В.¹, Шадыро О.И.²,
Майер Г.В.³, Артюхов В.Я.³, Базыль О.К.³

¹ *Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

² *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

³ *Томский государственный университет, Томск, Россия*

Системное исследование оптико-физических характеристик и квантово-химический анализ электронного строения биологически активных органических соединений относится в настоящее время к актуальным проблемам молекулярной биофизики и биофотоники.

К фармакологически активным гидроксилсодержащим органическим соединениям относятся аминифенолы (АФ), у которых к бензольному кольцу присоединены гидроксильные группы и аминогруппы с различными функциональными фрагментами [1].

Установление особенностей электронной структуры и спектроскопических свойств аминифенолов представляется важным и актуальным в