

ВЛИЯНИЕ КАМФОРЫ И РОДСТВЕННЫХ ЕЙ СОЕДИНЕНИЙ НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА

Т. И. Колесник, С. Н. Самович, О. И. Шадыро

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что возникновение и развитие многих заболеваний связано с активацией свободнорадикальных процессов в организме, которая вызвана действием радиации либо других негативных факторов. Гиперпродукция свободных радикалов и их токсичных продуктов способна вызывать необратимые повреждения функционально важных молекул [1]. Показано, что α -гидроксилсодержащие углеродцентрированные радикалы (α -ГУР) образуются в реакциях свободнорадикальной фрагментации, что в дальнейшем приводит к деструкции и модификации углеводов, липидов и пептидов [2, 3]. Таким образом, необходим поиск природных и синтетических веществ, способных регулировать реакции с участием α -ГУР различного строения.

Большинство терпеноидов проявляют выраженную биологическую активность. Многие производные камфоры, как и сама камфора, составляют важную группу природных веществ – антиоксидантов, антибиотиков, витаминов и т.д. [4]. Информация о влиянии камфоры и ее бензилиденовых производных на гомолитические процессы с участием углеродцентрированных радикалов в литературе отсутствует.

В работе методом стационарного радиолиза изучено взаимодействие камфоры и ее синтетических аналогов с α -гидроксиэтильными радикалами (α -ГЭР) – простейшими представителями монофункциональных α -ГУР, которые образуются при радиационно-индукционных превращениях этанола в деаэрированных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы камфора (I), бензилиденкамфора (II), 4-гидроксибензилиденкамфора (III), 4-метоксибензилиденкамфора (IV), 3-гидрокси-4-метоксибензилиденкамфора (V), 3,4-диметоксибензилиден-камфора (VI), предоставленные к.х.н. Коваленко В. Н. Чистота тестируемых соединений оставляла не меньше 96 % по данным ЯМР и масс-спектрометрии. Структурные формулы исследованных в работе соединений представлены на рисунке 1.

Ацетальдегид (АА) и (+/-)-мезо-2,3-бутандиол (2,3-БД) использовались фирмы «Sigma-Aldrich», чистота – 96 %. Этанол пищевой марки «Люкс» (96 об. %) был дважды очищен перегонкой на трёхметровой ректификационной колонне. Спиртовые растворы, содержащие исследуемые монотерпеноиды в концентрации 10^{-3} моль/л, насыщали Ar в течение 60 минут, разливали в предварительно продутые аргоном ампулы и их запаивали. Приготовленные образцы облучали на γ -установке с источником излучения ^{60}Co , мощность поглощенной дозы составляла $0,16 \pm 0,01 \text{ Гр} \times \text{с}^{-1}$, а интервал – $0,24 \div 1,20 \text{ кГр}$.

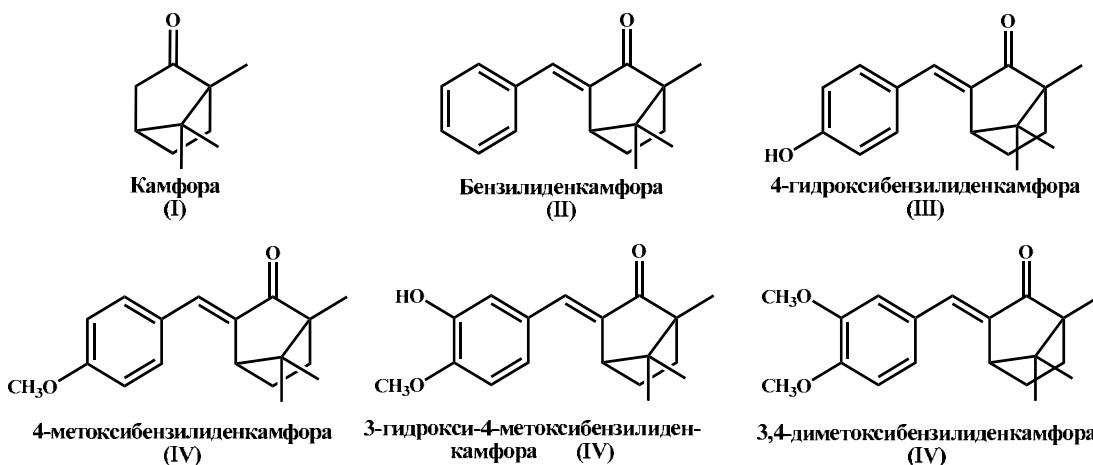


Рис. 1. Структурные формулы тестируемых соединений

Анализ продуктов радиолиза деаэрированного этанола проводился методом газо-жидкостной хроматографии на «Shimadzu GC – 17A». Концентрацию тестируемых веществ в облученных и исходных растворах определяли спектрофотометрически на Specord S600. Качественный анализ продуктов радиационно-химических превращений исследуемых соединений определяли методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на GSMS – QP 2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основными молекулярными продуктами радиолиза деаэрированного этанола в отсутствие добавок являются АА и 2,3-БД, образующиеся в реакциях рекомбинации и диспропорционирования α -ГЭР (рис. 2) [5]:

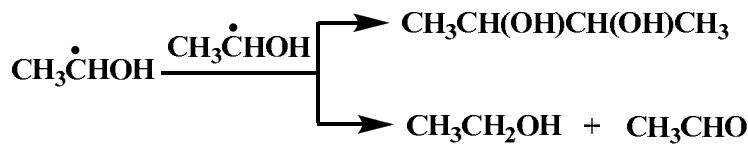


Рис. 2. Радиационно-индуцированные превращения деаэрированного этанола

Реакционную способность тестируемых терпеноидов по отношению к α -ГЭР можно оценить по их влиянию на радиационно-химические выходы АА и БД, а также по расходованию самих добавок.

При радиолизе в деаэрированном этаноле тестируемые соединения (I – VI) изменяют соотношение выходов АА и 2,3-БД по сравнению с системой без добавок (таблица). Бензилиденовые аналоги камфоры практически полностью подавляют образование продукта рекомбинации α -ГЭР (в среднем в 19 раз), а сама камфора (I) – на 55 %. Это свидетельствует о выраженной реакционной способности монотерпеноидов (I – VI), в особенности (II – VI), по отношению к углеродцентрированным радикалам и о реализации различных механизмов их взаимодействия с α -ГЭР.

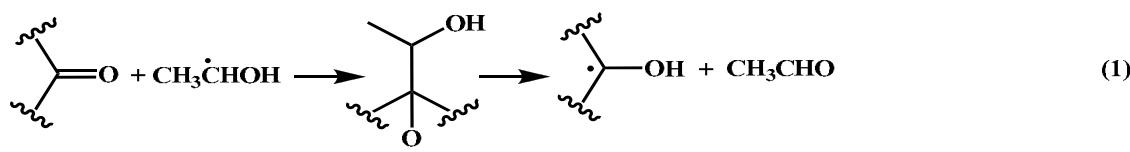
Таблица

Влияние камфоры и ее бензилиденовых производных на радиационно-индуцированные превращения этанола в деаэрированных условиях

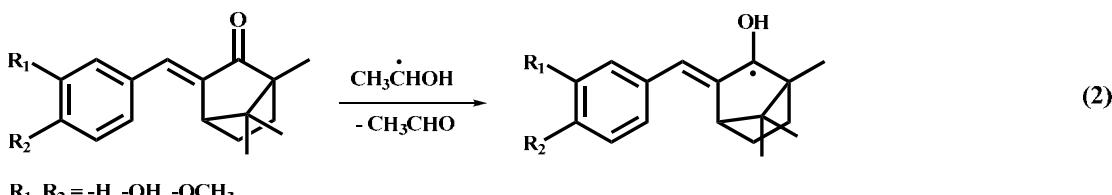
Тестируемые соединения	Радиационно-химический выход, молекула/100 эВ		
	Ацетальдегид	2,3-Бутандиол	Расходование добавки
Без добавок	1,99±0,13	1,52±0,08	–
(I)	2,38±0,22	0,84±0,11	-0,74±0,12*
(II)	2,77±0,16	0,07±0,00	-1,74±0,11
(III)	3,02±0,28	0,08±0,01	-1,53±0,13
(IV)	2,89±0,22	0,09±0,02	-1,49±0,11
(V)	3,25±0,17	0,07±0,01	-2,12±0,09
(VI)	3,37±0,27	0,11±0,02	-1,99±0,11

* концентрация соединения (I) определялась хромато-масс-спектрометрически

Известно, что карбонилсодержащие соединения эффективно окисляют гидроксиалкильные радикалы через стадию присоединения радикального интермедиата по карбонильной группе с образованием промежуточного радикал-аддукта [5].



Камфора и ее бензилиденовые производные (I – VI), подобно большинству карбонилсодержащих органических соединений, увеличивают радиационно-химические выходы АА. Выходы продукта окисления α -ГЭР для терпеноидов (II – VI) увеличиваются в среднем в 1,5 раза, а для камфоры (I) – в 1,2 раза по сравнению с системой без добавок. Наблюдаемый эффект обусловлен окислением α -ГЭР тестируемыми соединениями (I – VI).



Кроме того, в эксперименте наблюдаются высокие выходы расходования синтетических производных камфоры, свидетельствующие об эффективном вовлечении добавок в радиационно-химические превращения деаэрированного этанола. Методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для веществ (II – VI) были обнаружены аддукты с большими, нежели исходные соединения, молекулярными массами. Данные продукты с m/z материнских ионов $M+2$, где M – молекулярная масса соединения.

Таким образом, при оценке радикалрегуляторных свойств камфоры и родственных ей соединений установлено, что они эффективно ингибируют радиационно-индукционные превращения деаэрированного этанола, взаимодействуя с α -ГЭР по различным механизмам.

Литература

1. Riley, P. A. // Int. J. Radiat. Biol. 1994. Vol. 65, № 1. P. 27–33.
2. Halliwell, B. Free radicals in biology and medicine / New York, 2007.
3. Garrison, W. M. Reaction mechanisms in the radiolysis of peptides, polypeptides and proteins // Chemical Reviews. 1987. Vol. 87, № 2. C. 381–398.
4. Jutea, F. Antibacterial and antioxidant activities of Artemisia annua essential oil // Fitoterapia. 2002. Vol. 73. P. 532–535.
5. Freeman, G.R. The radiolysis of alcohols / New York, 1987. P. 73–101.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ NI–SN НА КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ ПОД ПАЙКУ

А. А. Кудако

Покрытия из сплава Ni–Sn применяются не только как защитно-декоративные благодаря высокой коррозионной устойчивости, но и вос требованы в технологии полупроводниковых приборов, поскольку отличаются способностью к пайке даже после длительного хранения [1].

Для электрохимического осаждения сплава Ni–Sn широко используются хлоридно-фторидные электролиты. Они относительно стабильны, хотя и в них соединения олова(II) постепенно гидролизуются. Их достоинство – возможность регулировать долю никеля в сплаве (вплоть до 35–40 ат. %), получать блестящие равномерные покрытия без трещин с постоянным составом и заданными свойствами в широкой области изменения состава электролита и условий электроосаждения. В хлоридно-