

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий

БОБРОВ

Дмитрий Игоревич

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО Н-D ЭФФЕКТА НА
СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦЕРИДОВ

Магистерская диссертация
специальность 1-31 80 06 «Химия»

Научные руководители:

Зав. кафедры радиационной химии и
химико-фармацевтических технологий,
д. х. н., профессор О. И. Шадыро

Доцент кафедры радиационной химии и
химико-фармацевтических технологий,
к. х. н. Р. Л. Свердлов

Допущен к защите

«___» _____ 2021 г.

Зав. кафедрой радиационной химии и
химико-фармацевтических технологий,
доктор химических наук, профессор

Шадыро О. И. _____

Минск, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Магистерская диссертация 70 с., 42 рис., 18 табл., 40 источников.

Ключевые слова: γ -РАДИОЛИЗ, СТАЦИОНАРНЫЙ РАДИОЛИЗ, СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ, ГЛИЦЕРИН, ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИЦЕРИНА, ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДЫ, РАДИОЛИЗ РАСТВОРОВ ГЛИЦЕРИНА, ИЗОТОПНЫЙ Н-D ЭФФЕКТ, ТЯЖЕЛАЯ ВОДА.

Цель: изучить влияние тяжелой воды на радиационно-индуцированные превращения глицерина, сравнить различия радиационно-химических выходов продуктов радиолиза глицерина в легкой и тяжелой воде. Изучить влияние введение дейтерия в полярную часть гидроксилсодержащих глицерофосфолипидов на процессы их свободнорадикальной фрагментации.

Объект исследования: растворы глицерина в легкой и тяжелой воде, 0,010 М водные эмульсии ДМФГ и ДМФГ-d.

Методы исследования: ВЭЖХ-МС, ГХ-МС, стационарный радиолиз.

Было проведено сравнение радиационно-химических выходов гидроксиацетона, 3-гидроксипропаналя, глицеринового альдегида, дигидроксиацетона, гликолевого альдегида, формальдегида и ацетальдегида для γ -радиолиза деаэрированных 1,0 М и 0,10 М растворов глицерина в H_2O и D_2O . Установлено снижение радиационно-химических выходов продуктов на 30% – 70% в тяжелой воде, а также пониженная активность радикала $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ в процессах восстановления относительно других углерод-центрированных радикалов, связанная с легкостью образования внутримолекулярной водородной связи. Впервые показано на примере димиристоилфосфатидилглицерина (ДМФГ), что введение дейтерия в полярную часть глицерофосфолипида со свободной гидроксильной группой способно подавлять процессы свободнорадикальной фрагментации. Так, снижение выхода фосфатидной кислоты для 0,010 М эмульсий дейтерированного по положению С2 остатка глицерина аналога ДМФГ составляет 1-2 порядка, что свидетельствует о перспективности исследования дейтеролипидов в качестве устойчивых в условиях оксидативного стресса соединений.

АГУЛЬНАЯ ХАРАКТАРЫСТЫКА РАБОТЫ

Магістэрская дысертацыя 70 с., 42 мал., 18 табл., 40 крыніца.

Ключавыя словы: γ -РАДЫЁЛІЗ, СТАЦЫЯНАРНЫ РАДЫЁЛІЗ, СВАБОДНАРАДЫКАЛЬНАЯ ФРАГМЕНТАЦЫЯ, ГЛІЦЭРЫН, ВЫТВОРНЫЯ ГЛІЦЭРЫНА, ГЛІЦЭРАФОСФАЛІПІДЫ, РАДЫЁЛІЗ РАСТВОРАЎ ГЛІЦЭРЫНА, ІЗАТОПНЫ Н-D ЭФФЕКТ, ЦЯЖКАЯ ВАДА.

Мэта: даследваць уплыў цяжкай вады на радыяцыйна-індуцыраваныя пераўтварэнні гліцэрына, параўнаць адрозненні радыяцыйна-хімічных выхадаў прадуктаў радыёліза гліцэрына ў лёгкай і цяжкай вадзе. Даследваць уплыў увядзення дэйтэрыя ў палярнаю частку гідраксілуключаюшчых гліцэрафосфаліпідаў на працэсы іх свабоднарадыкальнай фрагментацыі.

Аб'ект даследавання: растворы гліцэрына ў лёгкай і цяжкай вадзе, 0,010 М водныя эмульсіі ДМФГ і ДМФГ-d.

Метады даследавання: ВЭЖХ-МС, ГХ-МС, стацыянарны радыёліз.

Была праведзена параўнанне радыяцыйна-хімічных выхадаў гідроксиацэтона, гліцэрынавага альдэгіда, 3-гідроксипропаналя, дзигидроксиацэтона, гліколевага альдэгіду, фармальдэгіду і ацэталдэгіду для γ -радыёліза деаэрыраваных 1,0 М и 0,10 М водных раствораў гліцэрына ў H_2O і D_2O . Устаноўлена зніжэнне радыяцыйна-хімічных выхадаў прадуктаў на 30% – 70% у цяжкай вадзе, а таксама паніжаная актыўнасць радыкала $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ ў працэсах аднаўлення адносна іншых вуглярод-цэнтраваных радыкалаў, звязаная з лёгкасцю ўтварэння унутрымалекулярнай вадароднай сувязі. Упершыню паказана на прыкладзе дзімірыстаілфосфацідгліцэрына (ДМФГ), што ўвядзенне дэйтэрыя ў палярную частку гліцэрафосфаліпіда са свабоднай гідраксільнай групай здольна душыць працэсы свабоднарадыкальнай фрагментацыі. Так, зніжэнне выхаду фосфаціднай кіслаты для 0,010 М эмульсій дэйтэрыраванага па становішчу С2 астатка гліцэрына аналага ДМФГ складае 1-2 парадку, што сведчыць аб перспектывнасці даследвання дейтераліпідаў у якасці ўстойлівых ва ўмовах аксідацыйнага стрэсу злучэнняў.

SUMMARY

Master's thesis 70 p., 42 fig., 18 tabl., 40 sources.

Key words: γ -RADIOLYSIS, STATIONARY RADIOLYSIS, FREE-RADICAL FRAGMENTATION, GLYCEROL, GLYCEROL DERIVATIVES, GLYCEROPHOSPHOLIPIDS, RADIOLYSIS OF AQUEOUS GLYCEROL SOLUTIONS, ISOTOPE H-D EFFECT, HEAVY WATER.

Objective: to study the effect of heavy water on the radiation-induced transformations of glycerol, to compare the difference in the radical-chemical yields of the products of glycerol radiolysis in heavy and light water. To study the effect of the presence of deuterium in the polar part of glycerophospholipids containing hydroxyl moiety on the processes of their free-radical fragmentation.

Object of study: glycerol solutions in light and heavy water, 0.010 M aqueous emulsions of DMPG and DMPG-d.

Research methods: LCMS, GCMS, stationary radiolysis.

Radiation-chemical yields of hydroxyacetone, 3-hydroxypropanal, glyceraldehyde, dihydroxyacetone, glycolaldehyde, acetaldehyde and formaldehyde formed during the γ -radiolysis of deaerated 1,0 M and 0,10 M aqueous solutions of glycerol in H₂O and D₂O have been determined and compared. The decrease in radiation-chemical yields of almost all products by 30% to 70% was observed in heavy water. Radical $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ was found to exhibit a diminished activity towards reduction compared to other carbon-centered radicals, which is most likely due to the ease of formation of an intramolecular hydrogen bond. The suppression of free-radical fragmentation due to the presence of deuterium in the polar part of a glycerophospholipid with a free hydroxyl group was shown for dimyristoyl phosphatidylglycerol (DMPG). The decrease in the yield of phosphatidic acid is 1-2 orders of magnitude for 0,010 M emulsions of the DMPG derivative deuterated at the C2 position of the glycerol residue. These results suggest fruitful further researches on deuterated lipids as compounds with enhanced stability under oxidative stress.