

Антиоксидантные свойства каликсаренов

© Сторожок^{1*} Надежда Михайловна, Бурилов² Владимир Александрович,
Дарюхина¹ Надежда Юрьевна, Борисов¹ Алексей Игоревич,
Веселов¹ Герман Витальевич, Дарюхина¹ Елена Николаевна
и Гуреева¹ Наталья Владиславовна

¹ Кафедра общей и биоорганической химии. ГБОУ ВПО Тюменский государственный медицинский университет Минздрава РФ. Ул. Одесская, 54. г. Тюмень, 625023. Россия.

Тел./факс: (3452) 20-74-21. E-mail: nadinstor@mail.ru

² Кафедра органической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. ФГБОУ ВПО Казанский (Приволжский) Федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008.

Республика Татарстан. Россия. Тел: (843) 272-73-94. E-mail: ultrav@bk.ru

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: каликсарены, антиоксиданты, фенолы, хиноны, тиенильные, нитроксильные радикалы, водородные связи.

Аннотация

Исследовали антиоксидантное действие (АО) *n.трет*-бутил каликс[4]арена (каликсарен С) (I) и *n.трет*-бутил тиокаликс[4]арена (каликсарен S) (II) в сравнении с известными природными и синтетическими фенолами и хинонами. В присутствии I и II изучали кинетику инициированного окисления модельного субстрата (метилолеата) (МО) ($c = 0.67$ моль/л) в среде инертного растворителя хлорбензола в манометрических установках типа Варбурга, при температуре 60 ± 0.2 °С, при перемешивании 1000 об/мин. Процесс инициировали за счет термического разложения азобисизобутиронитрила ($c = 3 \times 10^{-3}$ моль/л). Было показано, что каликсарены, содержащие в своей структуре 4 фенольные группы, проявляют АО действие. Каликсарен С более эффективен, чем каликсарен S. Установлено, что зависимость действия от концентрации каликсаренов носит экстремальный характер, характерный для слабых ингибиторов (α -токоферол, β -каротин, витамин А, астаксантин и другие), образующих в ходе окисления достаточно активные радикалы. Установлено, что скорость окисления с ростом в системе количества I уменьшается на порядок, тогда как для II, напротив, прямо пропорционально возрастает. Характер зависимости объясняется присутствием в структуре II сульфидной группы, образующей по ходу окисления тиенильные радикалы, участвующие в продолжении цепей окисления. Сравнение с известными ингибиторами окисления показало, что каликсарены существенно уступают таким АО как α -токоферол, дибунол, тирозол С, убихинон (коэнзим Q₁₀). Относительно низкая эффективность связана, по всей вероятности, с возможностью образования внутримолекулярных водородных связей между фенольными группами, а также отсутствием их пространственного экранирования. Предложена и обоснована модификация структуры каликсаренов, позволяющая получить новый класс высокоэффективных АО, действующих в процессе окисления независимо по нескольким механизмам.