

5. Шамб У., Сеттерфилл Ч., Вентворт Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 572 с.
6. Баксендал Дж. Каталитическое разложение H_2O_2 в гомогенных растворах.— В кн.: Катализ: Исслед. гомог. процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 122, 142.
7. Johnson V. L., Robertson A. C. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric salts.— J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, N 11, p. 2493—2503.
8. Яцмирский К. Б. Кинетические методы анализа.— М.: Химия, 1967.— 199 с.

Киев. мед. ин-т,
Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 06.06.84

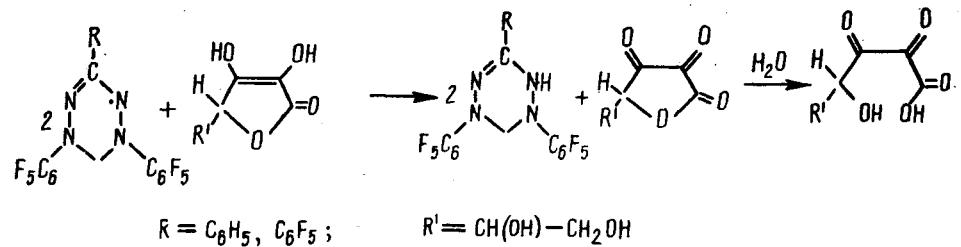
УДК 547.883+577.164.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕРДАЗИЛОВ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н. И. Буряк, О. М. Полумбик, А. А. Ясников

Важнейшей каталитической функцией L-аскорбиновой кислоты, как витамина С в биологических системах, является способность к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, сопровождаемым переносом атомов водорода к соответствующим акцепторам, в качестве которых могут выступать свободные радикалы. При этом аскорбиновая кислота (АК) превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. В связи с использованием стабильных радикалов в качестве спиновых меток интересны их реакции с соединениями, имеющими биологическое значение, в частности с АК. Отмечено, что 2,4,6-три-третбутилфеноксил, нитроксили и перхлортрифенилметил реагируют с АК, образуя соответствующие лейкоформы [1—3]. Трифенилвердазил является перспективным жирорастворимым зондом [4]. Известно [5], что зеленый раствор трифенилвердазила в бензоле обесцвечивается в присутствии АК. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал АК в воде составляет 0,4 В, поэтому можно ожидать, что она будет легко реагировать с вердазилами (для трифенилвердазила нормальный окислительно-восстановительный потенциал в ацетонитриле составляет около 0,38 В [6]).

В настоящей работе изучена реакция пентафторфенилсодержащих вердазильных радикалов [7] с АК в среде органических растворителей. В этаноле, метаноле, смеси тетрагидрофуран — вода (10 : 1) взаимодействие пентафторфенилвердазилов с АК протекает согласно схеме



В результате реакции количественно образуется пентафторфениллейковердазил и дегидроаскорбиновая кислота, которая вследствие раскрытия лактонового кольца в присутствии воды превращается в 2,3-дикетогуановую кислоту. Более глубокого окисления АК до трионовой, винной или щавелевой кислоты не происходит.

При использовании 2,4,6-три(пентафторфенил)вердазила или 2,4-ди(пентафторфенил)-6-фенил-вердазила (Y') стехиометрия реакции (I) в спирте строго равна $[Y']/[AK] = 2 : 1$, что позволяет фотометрически титровать АК*. Растворы АК вплоть до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л хорошо титруются указанными вердазильными радикалами. Для получения надежных результатов использовали свежеприготовленные растворы АК (чис-

* Для трифенилвердазильного радикала реакция с АК в спирте равновесна, и хотя равновесие сильно сдвинуто вправо, для титрования небольших количеств АК этот радикал непригоден.

тоту АК контролировали спектрофотометрически; $\lambda_{\text{макс}} = 245$ нм, $\lg \epsilon = 3,9$ [8]). Предложенный новый кинетический метод определения АК, основанный на реакции (1), является простым и довольно чувствительным. На воспроизводимость результатов не влияют углеводы типа сахара, а также оксалиловая кислота или глюкоза, но мешают восстановители типа гидрохинона.

При концентрациях АК и 2,4,6-три(пентафторфенил)вердазила или 2,4-ди(пентафторфенил)-6-фенил-вердазила в спирте $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л реакция (1) оканчивается за несколько секунд **. За течением реакции легко наблюдать по изменению оптической плотности раствора в области длинноволнового максимума поглощения радикалов (575 и 625 нм соответственно), где ни АК, ни продукты реакции практически не поглощают. В отличие от три-третбутилфеноксила [1] пентафторфенилвердазилы нечувствительны к кислороду воздуха, а скорость взаимодействия их с АК намного выше, чем нитроксилов [2] или перхлортрифенилметила [3]. Таким образом, пентафторфенилвердазилы являются более удобными аналитическими реагентами для титрования АК, чем перечисленные стабильные радикалы.

Проведенные исследования показали, что пентафторфенилсодержащие вердазилы следует осторожно использовать в качестве спинового зонда, поскольку они легко реагируют с сульфидрильными группами белка, восстанавливаясь до соответствующих лейковердазилов. Эти радикалы могут также реагировать с S—H-группами цистеина, цистенилцистеина, глютатиона и альбумина, отрывая атом водорода и превращаясь в лейкоформы соответствующих радикалов.

К раствору 0,583 г (1 ммоль) 2,4,6-три(пентафторфенил)вердазила в 150 мл этанола добавляли по каплям при энергичном перемешивании раствор 0,088 г (0,5 ммоль) аскорбиновой кислоты в 50 мл этанола. Окраска раствора изменялась от фиолетовой до бесцветной. Этanol упаривали в вакууме примерно до 30 мл, добавляли 70 мл воды и выпавший бесцветный осадок лейковердазила отфильтровывали. Выход 0,57 г (98 %); т. пл. 167°. После кристаллизации из смеси бензол — петролейный эфир (1:9) т. пл. 169—170°, что соответствует литературным данным [7]. ИК-спектр (КВг): 3180 см⁻¹ (N—H). УФ-спектр в этаноле, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 263 нм (4,54). Спектр ПМР в дейтерохлороформе: 4,48 м. д. (2 H, с, CH₂), 6,34 м. д. (1 H, с, N—H). Маточный раствор обрабатывали 2,4-динитрофенилгидразином. Выпавший озазон промывали спиртом, затем сушили; т. пл. 282°, что соответствует литературным данным [9]. Смешанная проба депрессии температуры плавления не дает.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, УФ-спектры — на приборе «Specord M-40», спектры ПМР — на спектрометре «Tesla BS-467» на частоте 60 МГц с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

1. *Paris J. P., Gorsuch J. D., Hercules D. M.* Titration of oxygen and antioxidants using 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy radicals.— *Analyst. Chem.*, 1964, **31**, N 7, p. 1332—1334.
2. *Paleos G. M., Dais P.* Ready reduction of some nitroxide free radicals with ascorbic acid.— *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, N 10, p. 345—346.
3. *The reduction of inert free radicals with ascorbic acid. The reaction with perchlorotriphenyl methyl radical* / M. Ballester, J. Riera, J. Castaner, M. Casulleras.— *Tetrahedron Lett.*, 1978, N 7, p. 643—644.
4. *Включение вердазилов в ткани животных* / Н. В. Лысенков, О. М. Полумбрин, И. Г. Рябоконь и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1984, № 4, с. 72—74.
5. *Kuhn R., Trischmann H.* Über verdazyle, eine neue klasse cyclischer N-haltiger radikale.— *Monatsh. Chem.*, 1964, **95**, N 2, p. 457—479.
6. *Полумбрин О. М., Васильев Н. Г., Кузнецов В. А.* Полярографическое изучение трифенилвердазильных радикалов и их солей в ацетонитриле.— *Реакц. способность орг. соединений*, 1973, **10**, № 4, с. 981—986.
7. *Полумбрин О. М., Рябоконь И. Г., Марковский Л. Н.* Перфторфенилсодержащие вердазили.— *Химия гетероциклических соединений*, 1980, № 8, с. 1130—1133.
8. *Kumler W. D., Sah P. P. T.* Antitubercular agent formed by condensing bis(4-amino-phenyl)sulfone with L-ascorbic acid.— *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, 1952, **41**, p. 445—450.
9. *Kenyon J., Munro N.* The isolation and some properties of dehydro-1-ascorbic acid.— *J. Chem. Soc.*, 1948, pt 1, p. 158—161.

Ин-т орган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 03.05.84

** при 20° $k_2 > 1000$ л/моль·с и надежно может быть измерена методом остановленной струи.