

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ α -ТОКОФЕРОЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

О. В. Чечета, Е. Ф. Сафонова, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.10.2010 г.

Аннотация. В результате работы в ИК-спектре α -токоферола выявлены специфические частоты поглощения, которые можно считать характеристическими и использовать их в качестве маркеров присутствия витамина Е в различных сложных биологических объектах при исследовании их методом ИКС. Предложена возможная модель взаимодействия двух молекул α -токоферола при образовании межмолекулярной водородной связи, рассчитаны термодинамические характеристики связи — энергия и длина.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, α -токоферол, межмолекулярная водородная связь.

Abstract. In current paper α -tocopherol infrared spectra were studied and its specific absorbency frequencies were discovered which may be considered as markers of E vitamin existence at multiple complicated biological objects studied by IRS. Model of H-bond generating interference of 2 α -tocopherol molecules is performed and thermodynamic properties of the bond (energy and length) were calculated.

Keywords: IR-spectroscopy, α -tocopherol, intermolecular H-bond.

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная спектроскопия (ИКС), впервые введенная в ГФ Х для идентификации фторотана и натриевых солей полусинтетических пенициллинов, в последнее время все чаще применяется в анализе различных классов лекарственных веществ. Почти все современные фармакопеи рекомендуют проводить испытание на подлинность лекарственных средств методом ИКС, предписывая при этом использование стандартного образца данного лекарственного вещества. Спектральные методы позволяют устанавливать структуру органических соединений с гораздо меньшими затратами времени по сравнению с традиционными химическими методами [1].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности образования водородных связей и их характера между молекулами α -токоферола методом ИК-спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения возможности образования водородных связей и их характера между молекулами α -токоферола применяли метод ИКС. Анализ проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием «Vertex 70» и последующей обработкой программой OMNIC или GRAMS 4/32. ИК-спектр стандартного образца α -токоферола (Sigma, Герма-

ния, степень чистоты 97 %) регистрировали по методике раздавленной капли между двумя монокристаллическими пластинками кремния. Для компенсации поглощения в канал сравнения помещали две такие же пластины без пробы. Вид полученного спектра представлен на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Симметрические деформационные колебания групп $C-CH_3$ и $C-CH_2$ расположены в области частот $1380-1300\text{ см}^{-1}$. При этом интенсивность поглощения при 1379 см^{-1} зависит от полноты метилирования бензольного кольца. Полоса поглощения в диапазоне частот около $1460-1450\text{ см}^{-1}$ обусловлена ассиметрическими деформационными колебаниями групп $C-CH_3$ и $C-CH_2$. Симметрические и ассиметрические колебания валентных связей $C-O-C$ группы представлены полосами поглощения в области частот $1280-1010\text{ см}^{-1}$ [1—8]. Отнесение характеристических частот поглощения в ИК-спектре стандартного образца α -токоферола приведено в табл. 1.

Полоса поглощения при 1169 см^{-1} характерна для деформационных колебаний свободной ОН-группы фенола. Валентные колебания свободного фенольного гидроксила, по литературным данным [1, 4, 5, 8], находятся в диапазоне частот $3750-3700\text{ см}^{-1}$.

По данным авторов [2, 3, 8], полосы поглощения в интервале $3650-3200\text{ см}^{-1}$ характеризуют наличие группы $-OH$ в межмолекулярных водо-

Отнесение характеристических частот поглощения в полученном ИК-спектре стандартного образца α -токоферола

Функциональная группа	Тип колебаний и соответствующий структурный фрагмент	Диапазон частот соответствующей функциональной группы [1—8]	ν , см^{-1} (в спектре РСО)	Интенсивность [1—8]
Свободная –ОН	валентные колебания свободной О–Н	3750—3700	—	—
Фенольный гидроксил в межмолекулярных водородных связях	валентные колебания О–Н в межмолекулярных водородных связях	3650—3450 (димеры); 3400—3200 (полиассоциаты)	3634 3482	Сильная
С–СН ₃ С–СН ₂	валентные колебания связей	2960—2850	2949 2891 2735	Сильная или очень сильная
	асимметрические деформационные колебания групп	1460—1450	1464	
	симметрические деформационные колебания групп	1380—1300	1379 1342 1314	
–НС=СН–	валентные колебания связи С=С ароматического ядра	группа полос 2000—1600	1682	Слабая
С–ОН	симметрические и асимметрические колебания валентных связей С–О	1280—1010	1263 1215 1011	Сильная
Структура токола	—	1162	1169	Сильная
Структура пирана	—	1097 813	1090 816	Очень сильная

родных связях. Это обусловлено тем, что при образовании водородной связи силовая постоянная связи О–Н уменьшается, а полоса может сдвигаться до 3500—2500 см^{-1} [1, 4, 5]. Чем прочнее возникающее взаимодействие, тем ниже частота колебаний. Полосы поглощения при 3634 и 3482 см^{-1} в ИК-спектре α -токоферола (рис. 1) обусловлены валентными колебаниями фенольного гидроксила в межмолекулярных водородных связях. На основании полученных данных нами были рассчитаны термодинамические характеристики [2, 3, 9] выявленных связей, таких как энергия (E_{H}) и длина (R), которые представлены в табл. 2.

Согласно данным авторов [2, 3], выявленные межмолекулярные водородные связи относятся к типу слабых связей, так как энергия их не превышает 5 ккал/моль, а длина более 2,7 Å. В случае фенолов, данные связи могут приводить к образованию цепей, димеров, колец или пространствен-

ных сеток [2, 3, 8]. В структуре α -токоферола, по данным ИКС, образуются димеры с характерными частотами поглощения при 3650—3450 см^{-1} , тогда как формирование полиассоциатов с участием фенольных гидроксильных групп α -токоферола приводит к появлению широкой полосы в диапазоне 3400—3200 см^{-1} [1, 4, 5, 8]. Одним из возможных вариантов ассоциации молекул α -токоферола является образование водородной связи между кислородом –ОН группы одной молекулы и водородом фенольного гидроксила другой. Предполагаемая модель взаимодействия двух молекул α -токоферола при образовании межмолекулярной водородной связи представлена на рис. 2.

Характеристические частоты в интервале 1340—1320 см^{-1} обусловлены симметрическими деформационными колебаниями групп С–СН₃ и С–СН₂. Валентные колебания связей С–СН₃ и С–СН₂ в спектре α -токоферола находятся при 2920

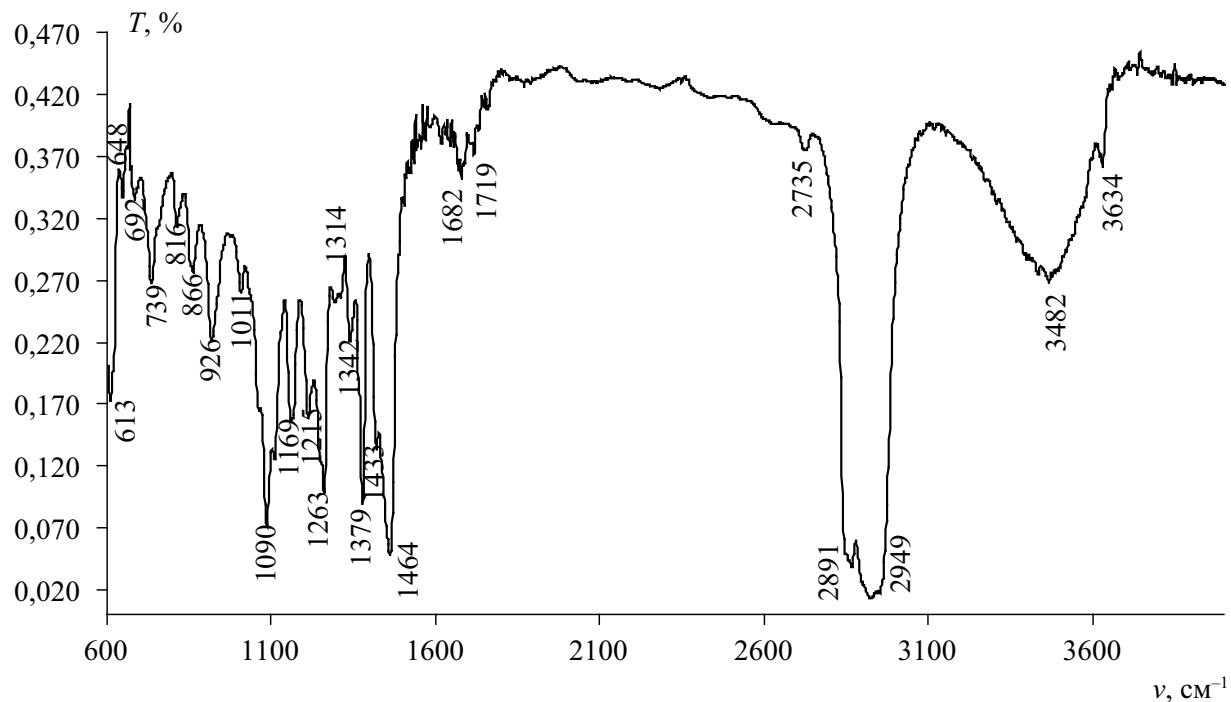


Рис. 1. ИК-спектр стандартного образца α -токоферола

Таблица 2

Термодинамические характеристики межмолекулярных водородных связей в структуре α -токоферола по данным ИКС

№ п/п	Частота, cm^{-1}	$\Delta \nu,^* \text{cm}^{-1}$	E_{H}		$R, \text{\AA}$
			кДж/моль	ккал/моль	
1	3634	66	4.67	1.12	2.825
2	3482	218	15.42	3.68	2.790

$\Delta \nu^*$ — смещение частоты поглощения [9].

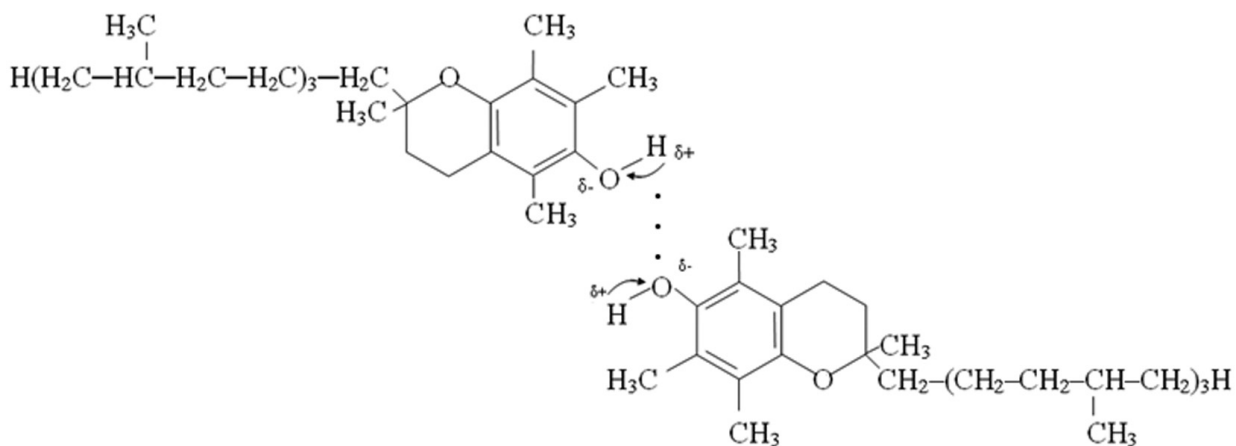


Рис. 2. Предполагаемая модель взаимодействия двух молекул α -токоферола при образовании межмолекулярной водородной связи

и 2860 см^{-1} . Валентные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического ядра в диапазоне $1610\text{—}1580\text{ см}^{-1}$ характерны для всех гомологов витамина Е [10]. Кроме того, вид ИК-спектра α -токоферола свидетельствует о присутствии в его структуре тетрагидропиранового цикла, обуславливающего характерные полосы поглощения при 1097 и 813 см^{-1} , а фрагмент токола, соответствует полосе поглощения при 1169 см^{-1} [1, 4, 5]. Данные структурные фрагменты молекулы α -токоферола отвечают за проявление специфической Е-витаминной фармакологической активности [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено образование водородных связей и их характер между молекулами α -токоферола. Выявленные в спектре специфические частоты можно считать характеристическими для α -токоферола и использовать их в качестве маркеров присутствия витамина Е в различных биологических объектах при исследовании их методом ИКС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Изд-во «Высшая школа», 1971. — 264 с.
 2. Водородная связь / Под ред. В. М. Чулановского. — М.: Мир, 1964. — 462 с.
 3. Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского. — М.: Наука, 1964. — 340 с.
 4. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Под ред. Лыгина В. И. - М.: Мир, 1969. — 514 с.
 5. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Под ред. Вайсбергера А. — М.: Химия, 1967. — 532 с.
 6. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
 7. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. — М.: Мир, 2003. — С. 151—290.
 8. *Сливкин А. И.* Функциональный анализ органических лекарственных веществ. — Воронеж: ВГУ, 2007. — 426 с.
 9. *Селеменов В. Ф., Орос Г. Ю., Железной С. А. и др.* Журн. Физической химии. — 2001. — Т. 75. — № 4. — С. 735—741.
 10. *Надиоров Н. К.* Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
 11. *Мелентьева Г. А.* Фармацевтическая химия некоторых природных веществ с сильным биологическим действием. — М.: Изд-во мед. института им. И. М. Сеченова, 1984. — С. 73—78.
-
- Чечета Ольга Валерьевна* — к.ф.н., ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета ВГУ; тел.: (4732) 731895, e-mail: lelik83@list.ru
- Сафонова Елена Федоровна* — к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета ВГУ
- Сливкин Алексей Иванович* — доктор фарм. наук, профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, декан фармацевтического факультета ВГУ
- Checheta Olga V.* — the candidate pharm. sciences, the assistant to faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty VSU; tel.: (4732) 731895, e-mail: lelik83@list.ru.
- Safonova Elena F.* — the candidate chem. sciences, the senior lecturer of faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty VSU
- Slivkin Alexey I.* — the doctor pharm. sciences, the professor, manager of faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, the dean of pharmaceutical faculty VSU