

## Особенности окисления некоторых порфиринов и билирубина в водных растворах

*Соломонов А.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В., Антина Е.В.*

*студент, студент, доцент, ведущий научный сотрудник*

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*Институт химии растворов РАН*

*gel@isuct.ru*

Большое количество научной информации, накопленной к настоящему времени благодаря интенсивному развитию химии и биохимии порфиринов, свидетельствует о том, что метаболизм жизненно необходимых металлопорфиринов (гем крови, хлорофилл и др.) в живых организмах и препаративный синтез разнообразных порфириновых структур включают стадии, протекающие с участием линейных ди- и тетрапиррольных соединений. Значительную роль при этом играют окислительно-восстановительные процессы, протекающие с участием желчных пигментов. Антиоксидантная функция билирубина продемонстрирована при самых различных патологиях – ишемии-реперфузии, атеросклерозе, геморрагическом инсульте, анафилактических реакциях, химическом мутагенезе.

В рамках изучения влияния природы окислителей на восстановительную способность билирубина – природного желчного пигмента с высокой антиоксидантной активностью проведено сравнительное исследование реакций окисления билирубина, тетра(сульфофенил)порфина, его металлокомплексов и гемина. В качестве окислителей использованы водные растворы пероксида водорода и системы Фентона. Исследования проводились при  $pH = 7.4$  (фосфатный буфер).

При добавлении  $H_2O_2$  к растворам билирубина в электронных спектрах наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в видимой области, причем даже при небольших концентрациях  $H_2O_2$  в растворе в спектрах не наблюдается появления полос, соответствующих поглощению биливердина – пигмента, образующегося при окислении метиленового мостика в положении 10 ( $-CH_2-$ ) до метинового ( $-CH=$ ). При этом происходит значительное увеличение поглощения в дальней УФ-области (при 207 нм), что свидетельствует о разрушении тетрапиррольного хромофора до монопиррольных продуктов без стадии образования билатриена.

Спектральные изменения при добавлении  $H_2O_2$  к растворам порфиринов также свидетельствуют о разрушении хромофорной системы соединения с образованием монопиррольных продуктов.

Значительное понижение наблюдаемой константы скорости реакции окисления пероксидом водорода наблюдается при переходе от билирубина к его циклическому аналогу – тетра(сульфофенил)порфину, а далее – к его металлокомплексам с ионами  $d$ -металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) и гемину. Такие отличия связаны, в первую очередь, с более высокой устойчивостью ароматической макроциклической молекулы по сравнению с линейной.

Замена окислителя – пероксида водорода на систему Фентона (смесь солей двухвалентного железа с  $H_2O_2$ ) приводит к резкому увеличению наблюдаемой константы скорости реакций. Характер изменения электронных спектров поглощения растворов пигментов при окислении системой Фентона свидетельствует также о полном разрушении тетрапиррольных молекул до монопирролов. Высокая окислительная активность системы Фентона связана с более энергичным образованием в растворе (металлозависимое разрушение перекиси водорода) одного из наиболее активных радикалов –  $\cdot OH$ .

Анализ собственных и литературных данных приводит к заключению о возможности взаимодействия протонов NH-групп тетрапиррольных молекул с пероксильными ( $ROO\cdot$ ) и гидроксильными ( $\cdot OH$ ) радикалами, что может служить доказательством наиболее вероятного механизма антиоксидантного действия данных соединений.