

Таблица 1. Спектральные характеристики гликолурилов 1–6

№	Химсдвиги ЯМР спектров ¹ H, м.д.				Химсдвиги ЯМР спектров ¹³ C, м.д.			
	CH ₃ –	CH–	CH–	NH	CH ₃ –	CH–	CH–	C=O
1		5,24 (с, 2H)		7,16 (с, 4H)		64,60		160,30
5	2,78 (с, 6H)	5,15 (д, 1H)	5,18 (д, 1H)	7,39 (с, 2H)	29,68	60,63	75,63	160,19
3	2,60 (с, 6H)	5,10 (с, 2H)		7,57 (с, 2H)	27,42	67,39		159,66
4	2,64 (с, 6H)	5,12 (с, 2H)		7,54 (с, 2H)	28,21	76,67		158,22
2	2,60 (с, 3H)	5,14 (д, 1H)	5,19 (д, 1H)	7,20 (с, 1H) 7,30 (с, 2H)	27,56	62,54	69,89	159,75 161,79
6	2,81 (с, 12H)	5,06 (с, 2H)			30,44	71,92		159,05

тонов и аннелированных углеродов (табл. 1), а в несимметричных MeГУ 2 и 5, вследствие их неэквивалентности, протоны и углероды парно резонируют.

Изменения химсдвигов 2–6 (табл. 1) вызвано стерическим влиянием метильных групп на конформацию гликолурильного каркаса и на анизатропный эффект одинарной связи.

Нами установлено, что N-метилирование 1 приводит к некоторому экранированию C=O группы (>2 м.д.) и дезэкранированию CH–Me (>12 м.д.) в MeГУ 2–6 (табл. 1). Ранее замечено, что в N метилированных ациклических мо-

чевинах наблюдаются обратные электронные эффекты [6]. Этот аспект может объясняться тем, что стерическое и электронодонорное влияние CH₃-групп в MeГУ 2–6, действуя в одном направлении, в сочетании со стерической компрессией диэдрального угла α (схема 1), вызывают усиление степени амидного спряжения в звене N–C=O, и это вызывает сильнополюсный сдвиг карбонильных групп и слабополюсный сдвиг метиновых атомов углерода, примыкающих к N–Me группе. Высказанное предположение подтверждается квантово-химическими расчетами геометрических и электронных состояний.

Список литературы

1. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. – М.: Новая волна, 2005. – 86с.
2. Прокопов А.А., Костебелов Н.В., Берланд А.С. // *Хим.фарм. журнал*, 2002. – №3. – С.13.
3. Bock J.L. *Clinical Chemistry*, 1994. – V.40. – №7. – P.1215–1217.
4. Карташов В.С. // *Хим.фарм. журнал*, 1996. – Т.30. – №5. – С.59–62.
5. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яговкин А.Ю. *Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины*. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 164с.
6. O'Connor C.I., McLennon D.I., Calvert D.I., Mitha A.S. // *Austr. J. Chem.*, 1985. – V.40. – P.677–686.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ L-ЦИСТЕИН, N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИН И НИТРИТА СЕРЕБРА

Т.В. Перезовова, С.Д. Хижняк
 Научный руководитель – д.х.н. П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
 Россия, г. Тверь, пер. Садовый 35, tanya.perevozova05@yandex.ru

Супрамолекулярные гидрогели состоят из так называемых макромолекул, связи между которыми образованы за счет слабого связывания посредством водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса и других межмолекулярных взаимодействий. Суть этого явления заключается в том, что беспорядочно движущиеся супрамолекулы растворенных веществ (концентрация

равна в среднем 1 миллимоль) способны самопроизвольно организовываться и выстраиваться в трехмерную сеть, называемую гелем. Супрамолекулярные гидрогели привлекают внимание исследователей, как объект для изучения самоорганизации молекул, и как перспективные вещества для биомедицинских применений.

Для эффективного использования уникаль-

ных свойств различных гидрогелей на основе супрамолекулярных соединений необходимо детальное понимание общих закономерностей, приводящих к формированию особенностей их пространственной структуры. При изучении гелеобразных состояний супрамолекулярных систем можно выделить два взаимосвязанных вопроса: 1) как и при каких условиях происходит возникновение пространственной сетки геля; 2) каков механизм этого процесса?

Чтобы разобраться в сформулированных вопросах в качестве объекта изучения выбраны низкоконцентрированные ($<0,01\%$) водные растворы серосодержащие аминокислоты L-цистеин и N-ацетил-L-цистеин, а также нитрит серебра.

В рамках данной работы был привлечен комплекс различных физико-химических методов исследования – вискозиметрия, динамическое светорассеяние (ДСР), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), УФ и ИК спектроскопия, измерение ζ -потенциала и рН-метрии.

Установлено, что при смешивании водных растворов исходных L-цистеина и нитрита серебра (AgNO_2) изначально образуется немного мутноватый раствор, который при стоянии приобретает желтое окрашивание и желируется. Скорость формирования гелей зависит от молярного соотношения исходных компонентов, их изначальной концентрации, температуры и времени стояния. Полученные образцы гидрогелей отличались устойчивостью во времени, а также были способны к проявлению тиксотропных свойств, а именно многократно восстанавливались после механических воздействий.

На основании экспериментальных данных предложен механизм формирования гелей L-цистеин – нитрита серебра, заключающийся в образовании супрамолекулярных цепей и фрактальных кластеров из молекул меркаптида серебра и построении пространственной геле-сетки.

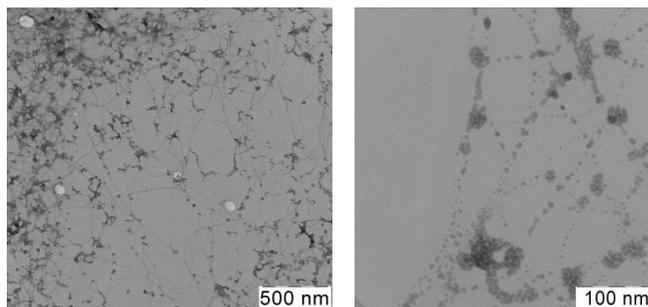


Рис. 1. Изображения образца полученного гидрогеля на основе Cys-AgNO_2 (1 : 1) полученные с помощью ПЭМ при различном увеличении, $\text{CCys} = 0,75 \text{ мМ}$

Следующими были рассмотрены системы на основе водных растворов производного L-цистеина – N-ацетил-L-цистеина и нитрита серебра. Структурная формула N-ацетил-L-цистеина отличается от L-цистеина тем, что в строении первого один водород аминогруппы заменен кислотным остатком CH_3COOH .

В системе N-ацетил-L-цистеин – нитрит серебра методом ДСР регистрируются достаточно устойчивые кластерные структуры. При увеличении содержания серебра в системе наблюдалось увеличение среднего гидродинамического диаметра кластеров.

Как выяснилось, системы N-ацетил-L-цистеин – нитрит серебра не обнаруживают явление гелеобразования, хотя, может быть, условия гелеобразования еще не найдены. Но способность к образованию кластерных цепочек и олигомеров в указанной системе представляется теоретически возможной. Поиск условий синтеза (температура, концентрация, соотношения компонентов) для формирования гидрогелей на основе этой системы будет продолжен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и гранта РФФИ (проект № 18-33-00146 мол_а).