

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ СУБСТАНЦИЙ ФЭТ И Ц-ФЭТ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Е. Новожилова¹, Н.Н. Кутина^{1*}, канд. хим. наук,
О.А. Петухова¹, Ю.Я. Харитонов², докт. хим. наук, профессор

¹НПК «Медбиофарм», 249030; г. Обнинск, Киевское шоссе, д.3

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
119991, Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр.2

*E-mail: nkoutina@rambler.ru

Охарактеризована молекулярная структура дегидратированной циклической формы 2-фенэтилдитиокарбамоилуксусной кислоты (Ц-ФЭТ), полученной при нагревании ФЭТ до 150° С. На основании изучения ИК-спектров субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ предложен тест на определение их подлинности.

Ключевые слова: 2-фенэтилдитиокарбамоилуксусная кислота (ФЭТ), дегидратированная циклическая форма ФЭТ (Ц-ФЭТ), ИК-спектры, подлинность.

Изоотиоцианаты – большая группа природных соединений, содержащихся в растениях семейства крестоцветных, среди представителей последнего – брокколи, цветная капуста и т.д. Некоторые изоотиоцианаты, например фенэтилизотиоцианат, могут ингибировать канцерогенез и образование опухолей [1]. Ранее была изучена растворимость субстанции ФЭТ в различных растворителях, в результате чего получена кинетиче-

ская кривая ее растворения в 0,1М растворе хлористоводородной кислоты [2].

При нагревании ФЭТ теряет воду и переходит в дегидратированную циклическую форму (Ц-ФЭТ) [3]. Практически полное превращение наблюдается при температуре 150°C (рис. 1, 2). Пространственное строение субстанции Ц-ФЭТ подтверждено прямым рентгеноструктурным исследованием молекулярной и кристаллической структуры, которое проведено в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (рис. 3). Оба соединения, и ФЭТ, и Ц-ФЭТ, являются фармакологически активными веществами, в организме животного и человека метаболизируют в фенэтилизотиоцианат.

Цель настоящего исследования – изучение ИК-спектров поглощения в области 400–4000 см⁻¹ субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ для разработки теста на подлинность.

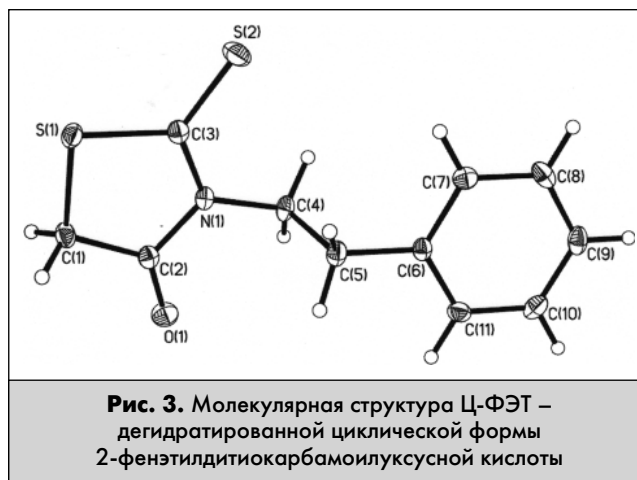
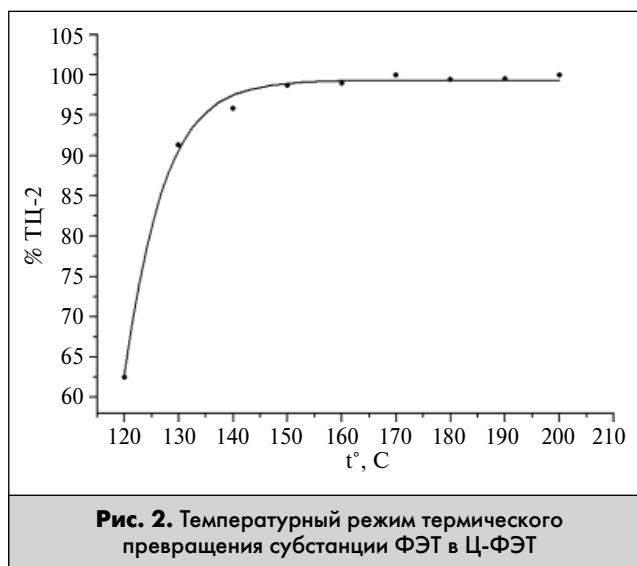
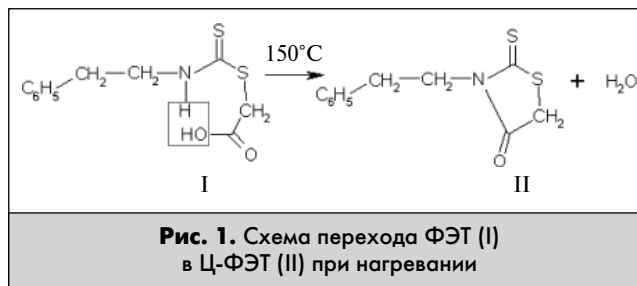
Экспериментальная часть

В работе использованы образцы кристаллических субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ с содержанием основного вещества 98,5 и 99,0% соответственно. Получали субстанцию ФЭТ известным методом при взаимодействии первичного амина с сероуглеродом в присутствии основания, субстанцию Ц-ФЭТ – при нагревании ФЭТ до 150°С.

ИК-спектры поглощения субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ записывали в области 400–4000 см⁻¹ на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum VХ. Использовалась методика прессования образцов с бромидом калия. Отнесение характеристических частот проведено на основании сравнения спектров субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ с учетом известных обычных интервалов основных характеристических частот в спектрах органических соединений [4].

Сравнение полученных ИК-спектров поглощения (рис. 4, 5) показало, что спектры субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ специфичны для каждой субстанции и существенно различаются, что позволяет рассматривать их для доказательства подлинности ФЭТ и Ц-ФЭТ. В ИК-спектре Ц-ФЭТ отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи NH, присутствующая в ИК-спектре ФЭТ с максимумом при 3350 см⁻¹, поскольку Ц-ФЭТ уже не имеет этой связи. Полоса валентных колебаний карбонильной группы ν (C=O) сохраняется при переходе от спектра ФЭТ к спектру Ц-ФЭТ, хотя и несколько смещается в высокочастотную область (см. таблицу). Частоты валентных колебаний связей СН ароматического цикла и метиленовых групп в целом изменяются незначительно при переходе от спектра ФЭТ к спектру Ц-ФЭТ. Широкую полосу средней интенсивности области ~2800–3100 см⁻¹ в спектре ФЭТ, на которую налагаются полосы ν (СН) ва-

лентных колебаний связей СН, можно отнести к валентным колебаниям ν (ОН) связей ОН, вовлеченных в водородные связи с участием карбонильной группы. Полосы валентных колебаний ν (C=S) двойных связей C=S в спектрах органических соединений обычно лежат в области ~1050–1200 см⁻¹ [3]. В ИК-спектрах ФЭТ и Ц-ФЭТ к ν (C=S) предположительно отнесены интенсивные полосы около 1160–1200 см⁻¹ (см. таблицу). Многочисленные резкие полосы в области ~1600 – 400 см⁻¹ в спектрах ФЭТ и Ц-ФЭТ относятся к сложным



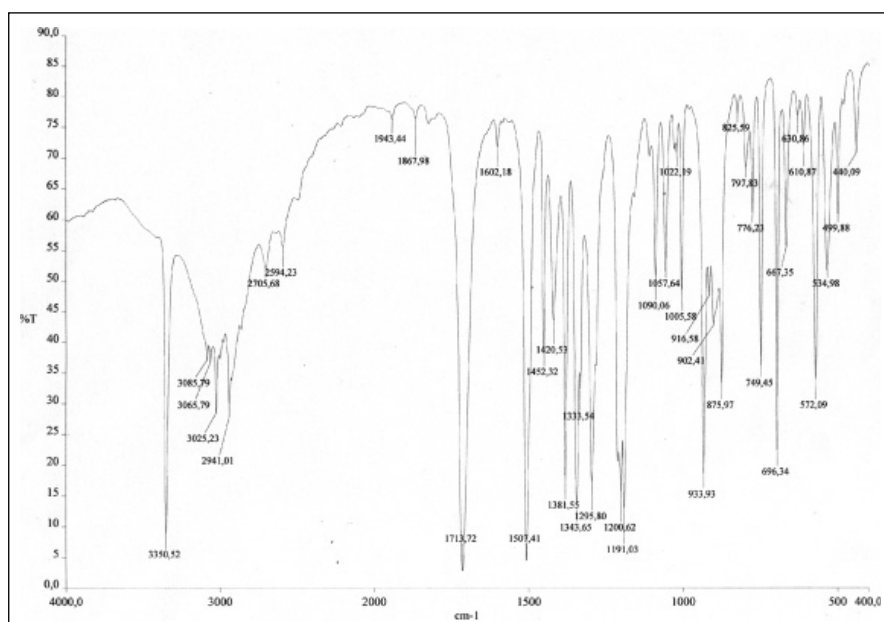


Рис. 4. ИК-спектр поглощения субстанции ФЭТ (прессовка с бромидом калия)

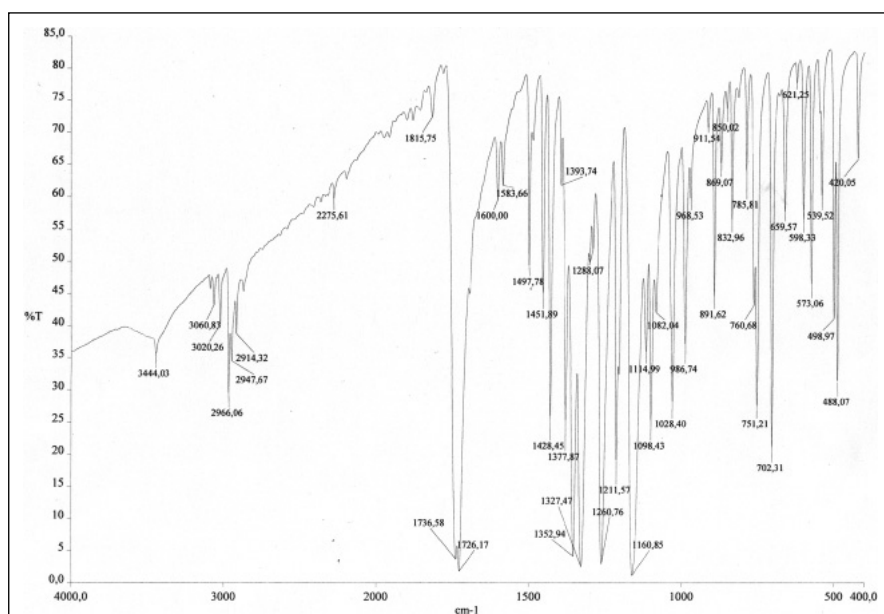


Рис. 5. ИК-спектр поглощения субстанции Ц-ФЭТ – дегидратированной циклической формы ФЭТ

**ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА НЕКОТОРЫХ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ
В ИК-СПЕКТРАХ СУБСТАНЦИЙ ФЭТ И Ц-ФЭТ**

Субстанция	Волновые числа, см ⁻¹				
	ν (NH)	ν (C=O)	ν (CH)	ν (OH)	ν (C=S)
ФЭТ	3350	1714	3066; 3025; 2941; 2706; 2594	~2800 – 3100 широкая сложная полоса	1201; 1191
Ц-ФЭТ	—	1737; 1726	3061; 3020; 2966; 2948; 2915	—	1161

валентно-деформационным колебаниям молекул. Их точное отнесение затруднительно, так как они образуют сложный спектральный профиль, характеризующий в целом специфику спектра каждой субстанции ФЭТ и Ц-ФЭТ.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предложить тест на идентификацию субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ (определение подлинности) в следующей формулировке: «ИК-спектры поглощения субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ, полученные с использованием методики прессования образцов препаратов ФЭТ и Ц-ФЭТ с бромидом калия, в области 400–4000 см⁻¹ по положению и относительной интенсивности полос поглощения должны совпадать со спектрами эталонных образцов субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ».

Выводы

1. Охарактеризована молекулярная структура дегидратированной циклической формы 2-фенэтилдитиокарбамоилуксусной кислоты (Ц-ФЭТ).
2. Разработан тест на идентификацию (определение подлинности) субстанций ФЭТ и Ц-ФЭТ с применением метода ИК-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. Yang-ming Yang, Fung-Lung Chung. Current Drug Metabolism., 2002; 3: 233–255.
2. Новожилова Н.Е., Кутина Н.Н., Харитонов Ю.Я. Растворимость и растворение субстанции ФЭТ. Фармация. 2013; 4: 37–39. (Novozhilova N.E., Koufina N.N., Kharitonov Yu.Ya. Substance FET solubility and dissolution. Farmatsiya, 2013. 4: 37–39 (in Russian)).
3. Redeman C. Ernst, Roland N. Icke, Gordon A. Alles. Organic Syntheses, 1955; 3: 763; 1947, 27: 73.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. М.: Высшая школа. 2010. (Kharitonov Yu.Ya. Analytical chemistry. Analytics. Moscow.: Vischaya shkola, 2010 (in Russian)).

Поступила 29 октября 2013 г.

INFRARED SPECTROPHOTOSCOPIC DETERMINATION OF THE IDENTITY PET AND C-PET SUBSTANCES

N.E. Novozhilova¹; N.N. Kutina, PhD^{1*}; O.A. Petukhova¹; Professor Yu.Ya. Kharitonov¹, PhD

¹Medbiofarm RPC, Obninsk

²I.M. Sechenov First Moscow State Medical University; 8, Trubetskaya St., Build.2, Moscow 119991

SUMMARY

The compounds 2-phenethyldithiocarbamoyl acetic acid (PET) and its dehydrated cyclic form (C-PET) belong to a group of isothiocyanates, natural compounds that can inhibit carcinogenesis or tumorigenesis.

Analysis of the infrared absorption spectra of PET and C-PET samples showed their specificity for each substance. The spatial structure of C-PET substance has been confirmed by a direct X-ray structural study of its molecular and crystal structure. The spectral characteristics obtained could characterize the molecular structure of C-PET. Relying on an investigation of the infrared spectra of PET and C-PET substances, the authors have proposed a test to determine their identity.

Key words: 2-phenethyldithiocarbamoyl acetic acid (PET), dehydrated cyclic form of PET (C-PET), infrared spectra, identity.