

4. Мистрюков Э.А., Аронова Н.И., Кучеров В.Ф. Стереохимия гетероциклических соединений. Сообщение II. Влияние замещения у азота на конфигурацию декагидрохинолонов-4 и стереохимия некоторых нуклеофильных реакций по кетогруппе //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1962. - № 9. - С. 1599-1604.

5. Назаров И.Н., Мистрюков Э.А. Новый метод синтеза 4-пиперидонов действием аммиака и первичных аминов на алкенил-β-диалкиламинокетон. Производные ацетилена //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1958. - № 5. - С. 584-590.

6. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрокопия органических соединений. - М.: Химия, 1986. - 85 с.

7. Литвиненко Г.С., Исакова Т. К. Стереохимия азотистых гетероциклов. 63. Синтез и конфигурация стереоизомерных 2-метил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолинов //Изв. АН КазССР, сер.хим. - 1985. - № 6 - С. 62-69.

### 1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫН АЛУ ЖӘНЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

М.Ж. Турмуханова, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова, А.Ш. Муханбеткалиев

*1-Карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолин туындыларын алу және масс-спектрометриялық зерттеу нәтижелері көрсетілген.*

### SYNTHESIS AND MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF DERIVATIVES OF 1-CARBETOXYMETHYL-TRANS-DECAHYDROQUINOLINE

M.Zh. Turmukhanova, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova, A.Sh. Mukhanbetkaliev

*Represent data on synthesis and mass spectrometric studies of derivatives of 1-carbetoxymethyl-trans-decahydroquinoline.*

УДК 622.276

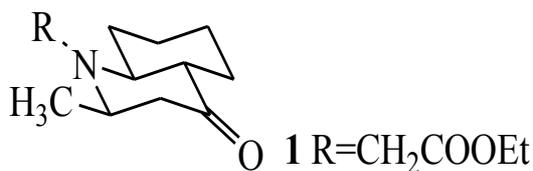
### ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНА

М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова,

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, город Алматы  
[t\\_mirgul@mail.ru](mailto:t_mirgul@mail.ru)

*Представлены данные по стереохимии производных 1-карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолина.*

Конфигурация и конформация N-карбэтоксиметил-2e-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-он (1) изучены методом ЯМР-спектроскопии. В конформационном анализе шестичленных гетероциклических соединений обычно пользуются карплусовской зависимостью констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов от двухгранного угла между ними [1]. В соответствии с этой зависимостью вицинальные константы строго характеристичны. Экспериментально найдено, что для протонов в жестких циклогексановых системах вицинальные константы имеют следующие значения:  $^3J_{aa}=8-13$ ,  $^3J_{ae}=2-6$ ,  $^3J_{ee}=1-4$  Гц. Таким образом, задача установления конформации циклов и расположения заместителей в соединении (1) сводится к идентификации сигналов в их спектрах ПМР и нахождению вицинальных констант.



Параметры спектров ПМР соединений (1) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения (1)

Соединение	Химические сдвиги протонов, $\delta$ , м.д., мультиплетность, КССВ, Гц								
	2a	3e	3a	5e	5a	6e	6a	7e	
COSY	1,10	1,95	1,23	2,59	2,09	1,08		4,07	1,17
	2a	3e	3a	5e	5a	6e	6a	7e	
1	3,09 д12,0 к6,5 д3,2	2,15 д13,6 д3,2	2,30 д13,6 д12	1,82 д10,5 м	1,06 $\pm 0,02$	1,63 м	1,10 $\pm 0,02$	1,72 м	
COSY	3,09	2,15	2,30	1,81	1,06	1,62	1,10	1,72	
	7a	8e	8a	9a	10a	11	12	3	15
	1,95 д11 м	1,22 д11 д3	2,59 т10,8 д3,8	2,09 т $\approx 11$ м	1,08 д6,5	а3,62 д18,1 б3,57 д18,1	4,07 к7	1,18 т7	1,10 $\pm 0,02$
COSY	1,95	1,23	2,59	2,09	1,08		4,07	1,17	1,10

В спектре соединения (1) в дейтерированном диметилсульфоксиде- $d_6$  наблюдаются сигналы протонов  $3H$ , имеющих наибольший химический сдвиг среди  $3H$  протонов исследуемых соединений за счет сильного дезэкранирующего влияния соседней карбонильной группы. Дублеты дублетов и дублет квартетов дублетов в областях 2,15, 2,30 и 3,09 м.д. с  $^2J_{3H_a3H_e}=13,6$ ,  $^2J_{3H_e2H_a}=3,2$ ,  $^2J_{3H_a2H_a}=12,0$  и  $^4J=6,5$  отнесены к сигналам протонов  $3H_e$ ,  $3H_a$  и  $2H_a$ . Протоны  $3H_e$  и  $3H_a$  представлены соответственно дублетом дублетов  $\delta$  2,15 м.д.,  $J$  13,6 и 3,2 Гц и «вырождающимся» дублетом дублетов  $\delta$  2,30 м.д.,  $J$  13,6 и 12,0 Гц. (вследствие малой разности химических сдвигов протонов  $3H_a$  и  $3H_e$  (0,15 м.д.) интенсивность двух низкопольных компонентов дублета дублетов сигнала  $3H_a$  повышена, а два средних компонента вследствие близости констант взаимодействия слились в один несимметричный пик с плечом с низкопольной стороны; точное значение второй константы взаимодействия протона  $3H_a$  определено из анализа сигнала протона  $2H_a$ ). Константа 13,6 Гц соответствует геминальному взаимодействию 3-Н протонов, а вторая большая константа (12,0 Гц) – аксиально-аксиального взаимодействия протонов  $3H_a$  и  $2H_a$ .

Сигнал протона  $2H$  ( $\delta$  3,09 м.д.) представляет собой дублет (12,0 Гц) квартетов (6,5 Гц) дублетов (3,2 Гц), что соответствует аксиальной ориентации атома водорода  $2H_a$  (большая константа аксиально-аксиального взаимодействия протонов  $2H_a$  и  $3H_a$ ). В сильном поле у соединения (23) лежат сигналы протонов 2e-метильной групп ( $11CH_3$ ) с химическими сдвигами 1,08 м.д. – дублеты с константами взаимодействия 6,5 Гц, а сама метильная группа находится в экваториальном положении.

В слабом поле лежат сигналы соединенной с атомом кислорода метиленовой группы 14- $CH_2$  с химическим сдвигом 4,07 в виде квартета с константами спин-спинового взаимодействия 7,0 Гц. В сильном поле находятся сигналы взаимодействующей с нею соседней метильной группы 15- $CH_3$  с химическим сдвигом 1,18 м.д. в виде триплета с такими же константами спин-спинового взаимодействия.

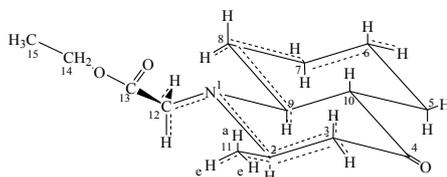
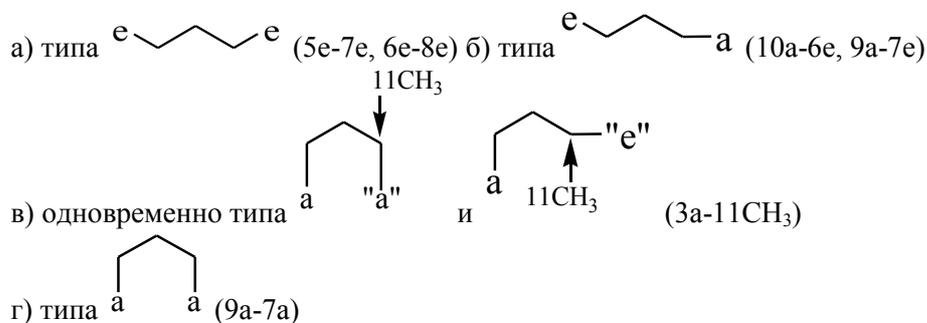
Отчетливо проявляются сигналы протона  $9H$  ( $\delta$  2,59 м.д.) в виде триплета ( $J$  10,8 Гц) дублетов ( $J$  3,8 Гц), что свидетельствует об аксиальной ориентации этого протона ( $9H_a$ ) относительного пиперидинового и циклогексанового колец и, следовательно, с *транс*-сочленением циклов.

В сильном поле расположены трудно дифференцируемые протоны карбоцикла. В связи с этим были записаны корреляционные спектры в эксперименте COSY, с помощью которых устанавливаются все возможные корреляции протонов и возможные дальние спин-спиновые взаимодействия. Для соединения (23) записан спектр корреляционной спектроскопии (COSY), позволивший идентифицировать сигналы всех экваториальных протонов и протона  $10H$  (приложение Г.2).

Самым низкопольным из них является сигнал протона  $10H_a$ , испытывающий, как и протоны  $3H$ , дезэкранирующее влияние соседней карбонильной группы. Его сигнал частично перекрывается сигналом протона  $3H_e$ , однако спектр COSY позволяет определить химический сдвиг и константу

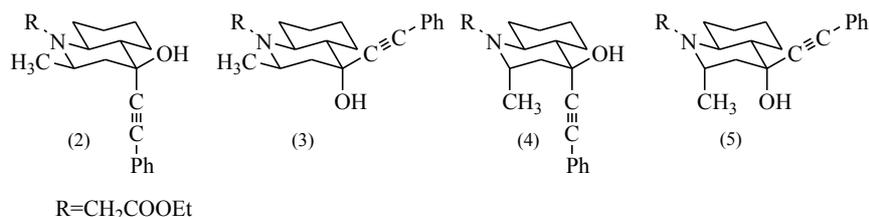
взаимодействия протона  $10H_a$  ( $\delta$  2,09 м.д.,  $t$ ,  $J \approx J$  11 Гц), что согласуется с КССВ протона  $9H_a$  (10,8 Гц) и подтверждает *транс*-сочленение колец. В более сильном поле лежат сигналы протонов  $8H_e$  ( $\delta$  1,95 м.д.) и  $5H_e$  ( $\delta$  1,81 м.д.) в виде дублетов ( $J$  10 Гц) неразрешенных мультиплетов. Еще в более сильном поле находятся сигналы протоны  $7H_e$  (1,72 м.д.) и  $6H_e$  (1,62 м.д.) в виде неразрешенных мультиплетов. Сигналы аксиальных протонов  $8H_a$ ,  $7H_a$ ,  $6H_a$  и  $5H_a$  почти полностью находятся под сигналами метильных групп  $11CH_3$  и  $15CH_3$  (приблизительно по спектрам COSY  $8a - 1,23$ ;  $7a - 1,10$ ;  $6a - 1,10$ ;  $5a - 1,05$  м.д.).

В спектре COSY выявляются также слабые, но отчетливые дальние взаимодействия:



Результаты анализа данных ПМР-спектров и спектров двумерной спектроскопии ЯМР исследуемого соединения (1) свидетельствуют о *транс*-сочленении пиперидинового и циклогексанового колец, имеющих кресловидную форму, с экваториальной или аксиальной метильной группой при  $C_2$ .

Реакцией алкилирования четырех индивидуальных эпимерных по  $C_2$  и  $C_4$  2-метил-4-фенилэтинил-4-гидрокси-*транс*-декагидрохинолинов этиловым эфиром бромуксусной кислоты получены четыре изомера (2-5). Строение синтезированных соединений подтверждено на основании данных ЯМР-спектроскопии (таблица 2,3).



ПМР-спектры соединений 2-5 сняты в дейтерированных метаноле, диметилсульфоксиде и хлороформе. Данные приведены в таблице 2 и 3.

В соединениях 2-5 сигналы протонов  $2H$  (химические сдвиги 3,12 и 3,14 м.д.) представляют дублеты (11,6 Гц) кватреты (6,2 Гц) дублетов (2,0 Гц), что соответствует аксиальной ориентации атома водорода  $2H_a$  (большая константа аксиально-аксиального взаимодействия протонов  $2H_a$  и  $3H_a$ ). В сильном поле у этих соединений лежат сигналы протонов  $2e$ -метильных групп ( $11 CH_3$ ) с химическими сдвигами 0,99 и 1,08 м.д. – дублеты с константами взаимодействия соответственно 6,1 и 6,5 Гц.

Сигналы протонов  $3H$  лежат в области 1,44 – 1,95 м.д., при этом у них наблюдаются те же соотношения констант спин-спинового взаимодействия, что и у кетона (1). Данный факт также подтверждает аксиальную ориентацию водорода в положении 2 ( $2H_a$ ) и экваториальную ориентацию метильной группы ( $11CH_3$ ). Протоны соединения 30 при  $C_9$  и  $C_{10}$  имеют сигналы в области 2,75 и 1,37 м.д. соответственно в виде дублетов дублетов дублетов с расщеплением 10,8, 9,5 и 3,6 Гц, что свидетельствует о *транс*-сочленении пиперидинового и циклогексанового циклов.

*Транс*-сочленение циклов соединения 31 подтверждается также наличием сигналов протонов  $C_9$  в области 2,79 м.д. в виде дублета дублетов дублетов с расщеплением 11,0, 10,3 и 3,6 Гц и  $C_{10}$  в

области 1,49 м.д в виде дублета дублетов дублетов с расщеплением 12,4, 10,1 и 2,5 Гц соответственно.

Для соединений записаны так же и спектры НМҚС. Спектры НМҚС отражают спин-спиновые взаимодействия валентных атомов Н и С, что позволяет, с одной стороны, интерпретировать спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , и, с другой стороны, определять химические сдвиги атомов  $^{13}\text{C}$  (кроме четвертичных) при отсутствии самого спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры НМҚС отражают взаимодействие атомов водорода и углерода по цепи атомов углерода, что позволяет не только выявить химические сдвиги четвертичных атомов углерода, но и решать стереохимические аспекты пространственного строения молекулы. Так, например, в антиперипланарных (*транс*-) четырехатомных фрагментах Н-С-С-С вицинальные взаимодействия атомов Н и С сильнее, чем в синклиальных гош-фрагментах. Эта зависимость была использована Рожновым В.Б. и др. [2] для разработки метода определения конфигурации при четвертичном атоме углерода циклических соединений по монорезонансному спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Этот метод, наряду с другими, был применен Литвиненко Г.С. и Исаковой Т.К. [3] для надежного определения пространственного строения изомеров 2-метил-4-гидрокси-4-фенилэтинил-*транс*-декагидрохинолина, которые предполагалось использовать для доказательства взаимных превращений циклических этинилкарбинолов, эпимерных по карбинольному центру.

Такого же рода задачи, но в более широком плане позволяет решать и спектр НМВС. В общем случае спектры НМҚС и НМВС подтверждают структуру синтезированных соединений. В некоторых случаях они позволяют более точно определить химические сдвиги протонов соединений 2 и 3. Спектры двумерной спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC) позволяют определить дальние взаимодействия протонов в молекулах синтезированных соединений.

Заместитель при азоте в соединениях (2, 3) прокручивается по связи N-C<sub>12</sub> – это уравнивает взаимодействие атомов 12а и 12б с атомами 8Н<sub>е</sub> и 11СН<sub>3</sub>, т.к. при этом атомы 12а и 12б меняются местами, но один из них остается в положении «а», а другой – в положении «б» в предпочтительных конформациях, в которых радикал COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> находится в створе углов С<sub>8</sub>-N-п-пара или СН<sub>3</sub>-N-п-пара.

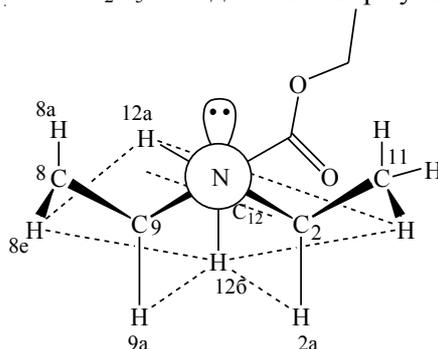


Таблица 2 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения 30

Соединение	Р, Т, ν	Химические сдвиги протонов, δ, м.д. Мультиплетность и КССВ, Гц									
		2а	3е	3а	4е	4а	5е	5а	6е	6а	7е
2	MeOD-D <sub>4</sub> 304,9К 500,33	3,26 д (11,6) к(6,2) д (2,2)	2,02 д (12,3) д (2,3)	1,61 т (12,1)	-	-	2,14 д (≈10) м	1,37 м	1,75 д (11,8)	1,23 ±0,02	1,80 д (12,3) М
	MeOD-D <sub>4</sub> 500,33 300,0 К	3,26	2,02	1,61			2,15	1,37	1,75	1,23	1,80
	DMSO-D <sub>4</sub> 500,13 299 К	3,12 д (11,6) к (6,1) д (2,1)	1,95 д (11,7) д (2,1)	1,44 т (11,6)	5,39	-	2,09 д (10) м	1,20 ±0,02	1,67 д (11) м	1,15 ±0,02	1,72 д (11) м
		<b>7а</b>	<b>8е</b>	<b>8а</b>	<b>9а</b>	<b>10а</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>15</b>	<b>Ph</b>

MeOD-D <sub>4</sub> 304,9К 500,33	1,28 к (12,8) т (≈3)	2,10 д (12) к (≈3)	1,14 к12 д3,4	2,75 д 10,8) д (9,5) д (3,6)	1,37 м	1,15 д (6,3)	а)3,59 д 17,7) б)3,52 д 17,7)	4,12 к (7,1)	1,2 т (7,1)	о-7,43 м м-, р- 7,32м
MeOD-D <sub>4</sub> 500,33 300,0 К	1,28	2,10	1,14	2,75	1,37					
DMSO-D <sub>4</sub> 500,13 299 К	1,15 ±0,02	2,01 д (12) м	1,01 к (11) д (3)	2,61 т (10) д(≈3,4)	1,20 ±0,02	1,05 д (6,1)	а)3,53 д(17,2) б)3,46 д 17,2)	4,04 к (7,1)	1,13 т (7,1)	о-7,41 м м-, р- 7,39м

Таблица 3 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения 31

Соединение	Р, Т, ν	Химические сдвиги протонов, δ, м.д. Мультиплетность и КССВ, Гц									
		2а	3е	3а	4е-ОН	4а-ОН	5е	5а	6е	6а	7е
3	MeOD-D <sub>4</sub> 304,9К 500,33	3,22 д (11,6) к (6,3) д (2,3)	2,01 д (13,6) д (2,4)	1,81 д (13,5) д (12)	-	-	2,14 д (12,6) м	1,42 к (12,5) д (3,3)	1,77 ±0,02	1,26 ±0,02 м	1,77 ±0,02 м
	MeOD-D <sub>4</sub> 500,33 300,0 К	3,22	2,01	1,81			2,14	1,42	1,77	1,26	1,77
	DMSO-D <sub>4</sub> 500,13 299 К	3,14 д 11,9) к (6,2) д (2,0)	1,95 д (11,9) д (≈2)	1,61 т (11,9)	-	5,20 с	1,98 ±0,02 м	1,37 к 11,6 д(≈4)	1,69 ±0,02 м	1,16 ±0,02 м	1,69 ±0,02 м
		<b>7а</b>	<b>8е</b>	<b>8а</b>	<b>9а</b>	<b>10а</b>	<b>11 CH<sub>3</sub></b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>15 CH<sub>3</sub></b>	<b>Ph</b>
	MeOD-D <sub>4</sub> 304,9К 500,33	1,26 ±0,02	2,06 д (12) м	1,11 к12 д3,4	2,79 д(11) д(10,3) д(3,6)	1,49 д12,4 д(10) д(2,5)	1,09 д (6,3)	а)3,56 д17,8 б)3,50 д17,8	4,15 к 7,1	1,26 т 7,1	о- 7,37 м-,р- 7,30
	MeOD-D <sub>4</sub> 500,33 300,0 К	1,26 ±0,02	2,06	1,11	2,79	1,49					
DMSO-D <sub>4</sub> 500,13 299 К	1,16 ±0,02	1,98 ±0,02	0,97 м	2,70 т (12) Д (3)	1,29 т (≈11) м	0,99 д (6,2)	а)3,50 д(17,8) б)3,43 д(17,8)	4,07 к (7,2)	1,19 т (7,2)	о- 7,37 м м-,р- 7,30	

## Литература

- 1 Bohlmann F. Lupinen-Alkaloide, XIII. Stereochemie der 3-[Piperidyl-(2)]-chinolizidine; zugleich ein Beitrag zur Dehydrierung des Sparteins //Chem. Ber. - 1959. - № 92. - S. 1798.
- 2 Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов. ЯМР спектроскопия в органической химии. - М.: Наука, 1983. - 167 с.
- 3 Исакова Т. К. Исследование реакции ацетиленового синтеза и стереохимические превращения ацетиленовых спиртов: автореф. канд. хим. наук.: 02.00.03. - Алматы: ИХН, 1996. - 23 с.

### 1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ КЕҢІСТІКТЕГІ ҚҰРЫЛЫСЫ

**М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова,**

*1-Карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолин туындыларының стереохимиялық зерттеу нәтижелері көрсетілген.*

### THE SPATIAL STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1-CARBETOXYMETHYL-TRANS- DECAHYDROQUINOLINE

**M.Zh. Turmukhanova, Zh.A. Abilov, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova**

Represent data on stereochemical studies of derivatives of 1-carbetoxymethyl-trans-decahydroquinoline.

УДК 541.64

### ДИФИЛЬДІ СОПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ӨЗАРА ЕНЕТІН ТОРЛАРДЫҢ РАДИАЦИЯ-ХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІ

**П.И. Үркімбаева, А. Ақбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Қоңырбаева**

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан**

Бірқатар артықшылықтарына байланысты полимерлерді радиация-химиялық синтездеу жеңіл және тиімді әдіс болып табылады. Мұндай әдіспен алынған полимерлердің тазалық дәрежесі жоғары, онда химиялық иницирлеу жолымен алынған полимерлердің құрамындағыдай инициатор, жанама қосылыстар болмайды. Соңғы жылдары ортаның қасиеттеріне адекватты жауап беретін стимулсезімтал сополимерлер аса зор қызығушылық танытып келеді. Құрамдарына күміс нанобөлшектерін енгізу арқылы олардың физика-химиялық қасиеттеріне оңтайлы әсер етіп, болашақта сенсорлар, квазибиологиялық негіздегі үш өлшемді экран жасауда пайдалануға болатын, медициналық диагностикада қолданатын жаңа нанокұрамды сополимерлер алуға болады. Ұсынылған жұмыста 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), метакрилат (МА) және поливинилпирролидон (ПВП) дифильді сополимерлері негізінде, тігуші агент ретінде N,N'- метилен-бисс-акриламид (БисА) қолдана отырып жаңа өзара енетін торлар радиация-химиялық әдіспен алынған және олардың термосезімтал қасиеттері жүйеге күміс нанобөлшектерін ендіру арқылы түрлендірілген.

#### Әдістемелік бөлім

Қажетті қатынаста ГЭА, МА және ПВП, тігуші агент ретінде БисА, ал еріткіш ретінде 50:50 көл.% қатынаста су-этил спирті қолданылып, берілген мөлшерде бастапқы қоспа дайындалып, полиэтиленнен жасалған қаптамаға құйылып, герметикалық жабылып ЭСВ-4 электрондар үдеткішінде радиациялық иницирлеу арқылы дифильді сополимерлер синтезі жүргізілген. Полимерленуден кейін алынған гель үлгілері әрекеттеспей қалған мономерден және еритін полимерден дистильденген суда 6-7 күн бойы жуылған. Тазартудан кейін, бірқалыпты ісінген үлгілер дистильденген суда сақталынған.

Жұмыстың келесі бөлімінде күміс нанобөлшектері бар сополимерлер алу үшін гелге әр түрлі 0,05, 0,1 және 0,3 моль/л концентрацияларында күміс нанобөлшектерін қосылған. Синтез жоғарыда келтірілген әдіспен жасалған.