

Литература

1. Байтенов М.С. Флора Казахстана. - Алматы, 2001. - Т. 2. - 96 с.
2. Никитин В.В. Сорные растения флоры СССР. - Ленинград: Наука, 1983. - 454 с.
3. Берсон Г.З. Дикорастущие съедобные растения. - Ленинград: Гидрометеиздат, 1991. - 117 с.
4. Erik Gottfredsen. Liber Herbarum II. 2003. - P. 342-344
5. Государственная фармакопея СССР XI издания. Вып. 2. М., 1990.
6. Цитович И.К. Хроматография. Практическое приложение метода. М., 1986. - Т. 2. - 422с.
7. Абу Закер Кхалед, Журавлев Н.С. /Количественное определение флавоноидов в листьях некоторых видов рода Rumex L// Фармация. 2001. - С. 51-53
8. Кемертелидзе Э.П., Явич П.А., Сарабунович А.Г. /Количественное определение танина // Фармация. 1984. - №4. - С. 34-37.
9. Плотников М.Б., Колтунов А.А., Алиев О.И., Калинкина Г.И., Березовская Т.П., Андреева В.Ю. /Определение суммы углеводов Alchemilla vulgaris L.s.l// Раст. ресурсы. 1998. - №1. - С. 87-90.

КӘДІМГІ ҚЫШАБАСТЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КОМПОНЕНТТЕРІ

М.Ю. Маренич, С.Б. Рахмадиева, Е.Қ. Айбұльдинов

Мақала кәдімгі қышабастың химиялық қасиетін (*Barbarea vulgaris* R. Br.) зерттеуге арналған. Тауар тану талдауының мәліметтері, зарарсыздық көрсеткіштері, экстракцияның оңтайлы параметрлері, микроэлементтік құрамы, амин қышқылдық құрамы, ББЗ мен шикізаттың ұшқыш компоненттерінің мөлшері келтірілген.

CHEMICALS OF COMMON BITERCRESS

M.Yu. Marenich, S.B. Rakhmadiyeva., Ye.K. Aibuldinov

Article is devoted to the study of the chemical composition of common bitter cress (*Barbarea vulgaris* R. Br.). Shows indicators of good quality, optimal parameters extraction, trace element composition, amino acid composition, content of biologically active substances and volatile of raw material.

УДК 541.515

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ

А.С. Масалимов, А.Ф. Курманова, А.А. Тур, Р.Р. Рахимов¹

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда, Республика Казахстан, masalimov-as@mail.ru

¹Норфолкский государственный университет, г. Норфолк, Вирджиния, США

Методами ЭПР-спектроскопии и квантовой химии исследованы кинетика и механизм быстрых реакций протонного обмена в толуольном растворе фенилтиомочевина.

Как известно, большинство амидов плохо растворяются в органических средах и, в частности, в таком индифферентном растворителе как толуол. В месте с тем, даже насыщение последнего фенилтиомочевинной (ФТМ) позволяет ЭПР-спектроскопическим зондированием установить в таком растворе наличие быстрого межмолекулярного протонного обмена между ФТМ и 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом (I), выполняющем роль кислого парамагнитного зонда в исследуемой системе /1/.



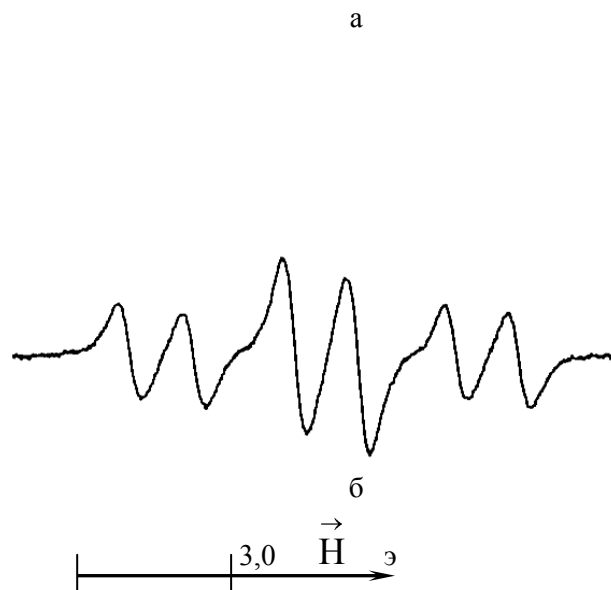
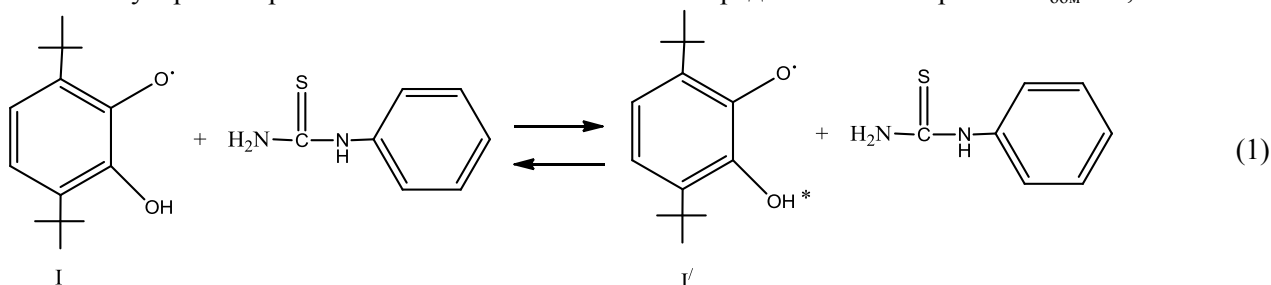


Рисунок 1. Спектры ЭПР I в насыщенном толуольном растворе фенилтиомочевины при температурах: а – $T = 353$ К, б – $T = 313$ К

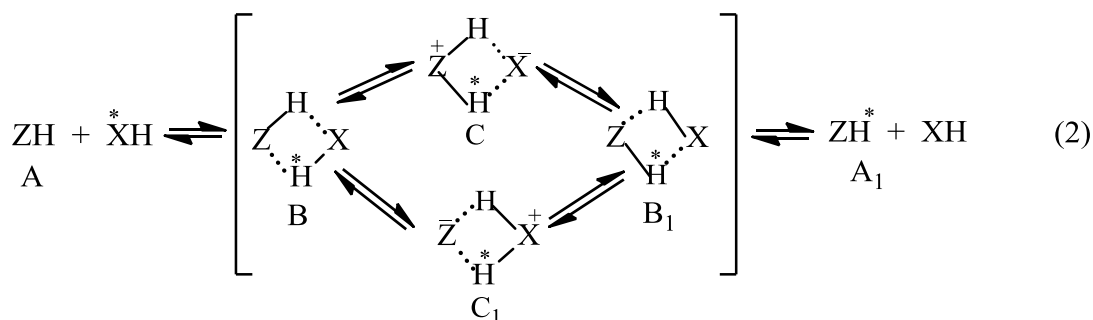
Из динамических спектров ЭПР, представленных на рисунке 1, по характерным уширениям линий СТС спектра ЭПР спиновое зонда I видно, что фенилтиомочевина вступает в реакцию межмолекулярного протонного обмена с семихинонным радикалом со скоростью $v_{\text{обм}} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$:



Здесь символом I' обозначен семихинонный спиновый зонд в котором в результате быстрого межмолекулярного протонного обмена (МПО) изменилась ориентация ядерного спина гидроксильного протона радикала.

К сожалению, не представлялось возможной оценка удельной скорости данной реакции из-за неопределенности концентрации тиомочевины в насыщенном толуольном ее растворе.

Проведенные нами ранее систематические ЭПР-исследования кинетики быстрого МПО в растворах органических кислот и оснований показали, что для осуществления МПО необходимо обязательное образование между реакционными партнерами интермедиата с двумя водородными связями циклического типа (ЦКВС):



Скорость МПО будет определяться строением ЦКВС и синхронизацией соответствующих протонных переносов по двум водородным связям в противоположных направлениях. Другими

словами при реакции МПО в бинарной жидкофазной системе одновременно реализуются два кислотно-основных процесса в виде реакций межмолекулярного протонного переноса, направленных в противоположные стороны.

В зависимости от относительной величины основности ХН, по сравнению с таковой для спинового зонда, в реакционной смеси будут регистрироваться различные ионные интермедиаты, например в смеси I с NH-кислотами ионная пара семихинонного анион-радикала (C_1), а с OH-кислотами ионная пара катион-радикала (C) (см. схему 2). Необходимо также подчеркнуть тот факт, что поскольку стадия образования циклического интермедиата в реакции МПО будет лимитирующей, то скорость всего процесса (2), в отличие от реакции протонного переноса, будет слабо зависеть от pK_a реагирующих партнеров протолитического взаимодействия /2/.

На основании вышеизложенного, можно резюмировать, что необходимым условием для прохождения быстрого МПО в толуольной смеси I с ФТМ является возможность существования пирамидальной структуры у одного из азотных основных центров замещенной тиомочевины. Плоские структуры для большинства амидов и карбамидов, обусловленные электронным п-π-сопряжением в них, определяют индифферентность этих соединений к наличию Н-кислот в их растворах, в частности, к присутствию кислого спинового зонда I. Например, аналогичные добавки незамещенных мочевины и тиомочевины в толуольный раствор I не дают динамических спектров ЭПР свидетельствующих о протекании быстрого МПО, как это представлено на рисунке 1. Другими словами, факт ЭПР-спектроскопического проявления быстрой реакции МПО в толуольной смеси I с ФТМ может свидетельствовать в пользу частичного освобождения неподеленной пары электронов азотного основного центра, в данной тиомочевине, за счет специфического выключения п-π-электронного сопряжения в последней ароматической системой фенильного заместителя.

Для теоретической интерпретации вышеуказанного ЭПР-спектроскопически установленного явления высокой протолитической реакционной способности карбамида нами были проведены квантово-химические исследования электронного строения ФТМ и ее модельных аналогов с целью установления влияния электронных факторов на структурные особенности формирования и выключения п-π-электронного сопряжения в этих соединениях, в частности под действием π-электронной системы соседствующего бензольного кольца. Физико-химическая трактовка постановки такой квантово-химической задачи заключается в том, что скорость быстрой реакции МПО лимитируется первичной стадией протонирования ТФМ или другого органического основания парамагнитной Н-кислотой I, вслед за которым следует синхронный обратный перенос протона, в том числе чужого с противоположной ориентацией ядерного спина, от сопряженной кислоты, т.е. катиона ТФМ к анион-радикалу 3,6-дитрет.бутилортосемихинону (см. схему 2). Квантово-химические расчеты проводились с использованием лицензионного программного пакета «Gaussian-2009», включающего в себе как различные методы ab-initio, так и известные полуэмпирические приближения /3/.

На рисунке 2 представлена оптимизированная геометрия рассматриваемой нами фенилтиомочевины, которая была получена неэмпирическими квантово-химическими расчетами с использованием базиса 3-21G.

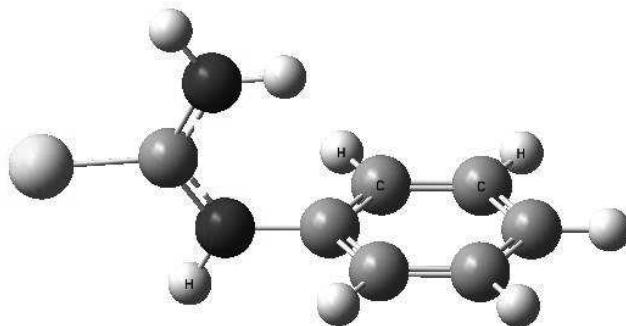


Рисунок 2. Геометрия ТФМ оптимизированная методом ab-initio в базисе 3-21G

Артефактом данного неэмпирического метода расчета, как видно из рисунка 1, является то, что наибольший термодинамической стабильностью обладает данная оптимизированная структура, в

которой плоскость бензольного кольца фенильного заместителя ориентирована строго перпендикулярно к плоскости тиокарбамидного фрагмента. В такой структуре азотные основные центры ТФМ имеют плоские геометрии с полностью выключенными за счет π - π -электронного сопряжения неподеленными электронными парами, определяющими их протонно-акцепторные способности. Аналогичный эффект, по данным неэмпирических расчетов в базе 3-21G, имеет место и в фенилмочевине (ФМ). Естественно предположить, что освобождение n -пары в ТФМ и ФМ возможно в том случае, если в карбамидную систему π - π -электронного сопряжения последних будет примешиваться π -электронная система бензола, которая может способствовать, таким образом, реанимации протонно-акцепторных свойств концевых азотных атомов рассматриваемых молекул. Этот электронный эффект может сработать например при внутримолекулярном вращении фенильного заместителя относительно соответствующей CN-связи в ФМ и ТФМ.

На рисунке 3 представлены квантово-химические расчетные данные по вышеуказанной угловой зависимости полных энергий ТФМ и ФМ, полученные с использованием неэмпирического базиса 3-21G ограниченным Хартри-Фоковским методом.

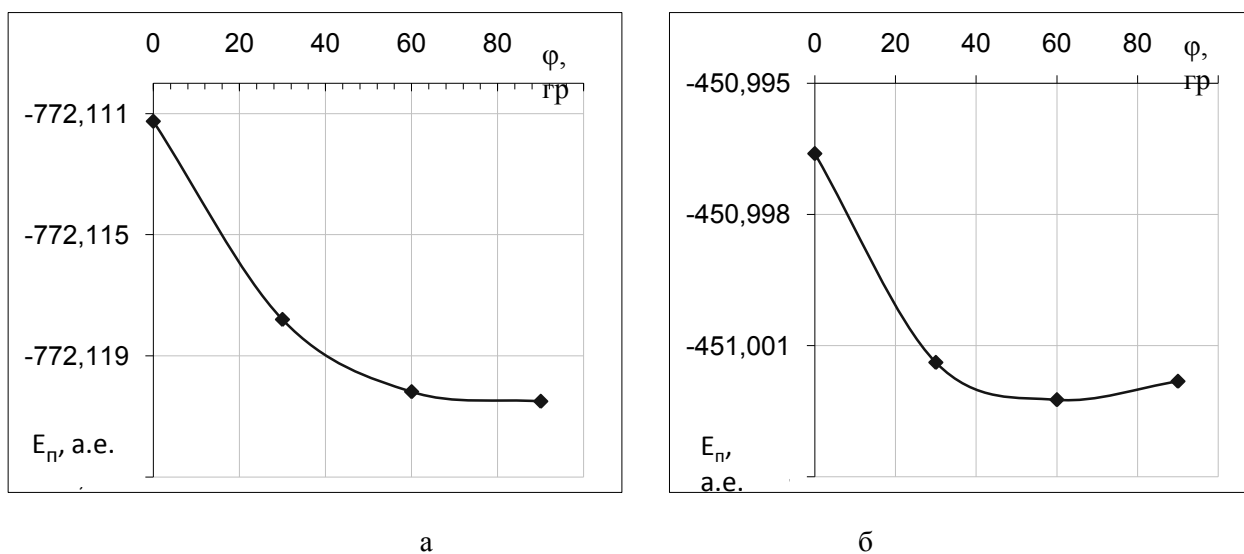


Рисунок 3. Зависимости полных энергий: а – ТФМ, б – ФМ от угла поворота плоскостей бензольных колец вокруг соответствующих CN-связей молекул

Обращает внимание на себя тот факт, как это следует из расчетных графиков рисунка 3, минимальной полной энергией или наибольшей термодинамической стабильностью у молекулы фенилмочевины обладает ротомер в котором угол между карбамидной и бензольной плоскостями составляет около 60°. Ниже на рисунке 4 представлена пространственная структура данного вращательного изомера молекулы ФМ. Структурной особенностью данной наиболее термодинамически устойчивой геометрической конфигурации молекулы ФМ является тот факт, что концевой азотный основной центр фенилмочевины имеет уже не плоское строение а заметно пирамидальное. Этот пространственный эффект может быть объяснен только влиянием π -электронной системой бензольного кольца ФМ, которое может частично переключать на себя электронное π - π -сопряжение, освобождая тем самым от конъюгации n -пару концевых атома азота карбамида.

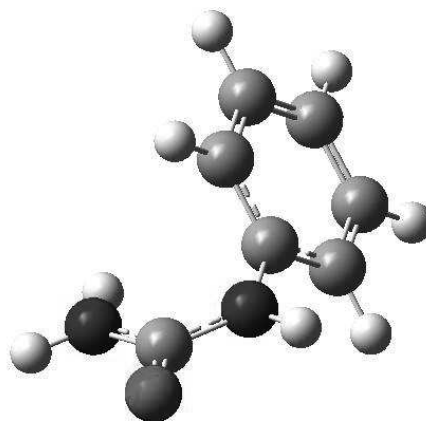


Рисунок 4. Структура ротамера ФМ с двугранным углом $\varphi = 60^\circ$.

Восстановление основных или протоноакцепторных свойств указанного карбамидного атома азота будет способствовать также регенерации NH-кислотности ФМ, которая во многих амидах и карбамидах выключена за счет известного мощного n - π -электронного сопряжения.

Расчетные поиски аналогичного энергетического минимума изображенного на рисунке 3б для молекулы ТФМ требует, по-видимому, продолжения квантово-химических исследований с применением более расширенных базисов метода *ab-initio*. Однако, и в случае молекулы ТФМ, аналогичными расчетными методами было обнаружено, что вращение фенильной группы в молекуле соответствующей тиомочевины также сопровождается подобным переключением электронного сопряжения и высвобождением из него концевой атома азота молекулы. На рисунке 5 приведена геометрия ротамера ТФМ с нулевым значением указанного торсионного угла.

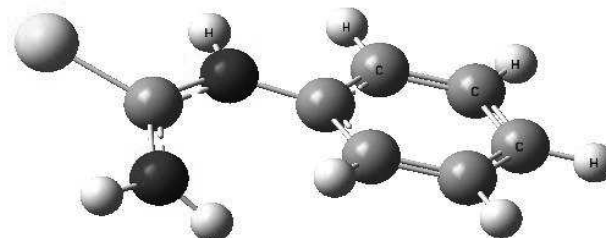


Рисунок 5. Строение ротамера молекулы ТФМ с величиной торсионного угла $\varphi = 0^\circ$

Из рисунка 5 видно, что как и в случае молекулы ФМ внутримолекулярное вращение фенильной группы ТФМ способствует восстановлению протоноакцепторной способности тиокарбамида, а также соответствующей NH-кислотности молекулы. Другими словами, приведенные в данной работе неэмпирические квантово-химические исследования объясняют возможную склонность некоторых специфически замещенных карбамидов и тиокарбамидов к быстрым реакциям МПО в растворах, которая зарегистрирована нами методом динамической ЭПР-спектроскопии (см. рисунок 1). К этому следует добавить, что предположения о протонировании карбамидов по атомам кислорода или серы, или о вкладе прототропной таутомерии в них в спектрально наблюдаемую реакцию МПО в данном экспериментальном случае не работают, так как скорости подобных обменных реакций не отражались бы на динамическом спектре ЭПР спинового зонда I в силу их относительно небольших величин по сравнению с синхронной межмолекулярной реакцией протонного обмена изображенного схемой 2.

Литература

1. Weil J.A., Bolton J.R., Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications, J.Wiley, 2007, p.105.
2. Белл Р., Протон в химии, М., Мир, 1977, с.382.
3. Foresman J.B., Frisch A.E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1996, p.180.

ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАНЫҢ ПРОТОЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А.С. Мәсәлімов, А.Ф. Курманова, А.А.Тур, Р.Р. Рахимов

Фенилтиомочевинаның протолирикалық қасиеттері ЭПР-спектроскопиясы және кванттық химия әдістерімен зерттелінген.

THE PROTOLYTIC PROPERTIES OF PHENYLTIOUREA

A.S. Masalimov, A.F. Kurmanova, A.A. Tur, R.R. Rachimov

The kinetic and mechanism of the fast proton exchange reaction in toluene solution of phenyltiourea were by EPR spectroscopy and quantum chemical methods investigated

УДК: 541.515

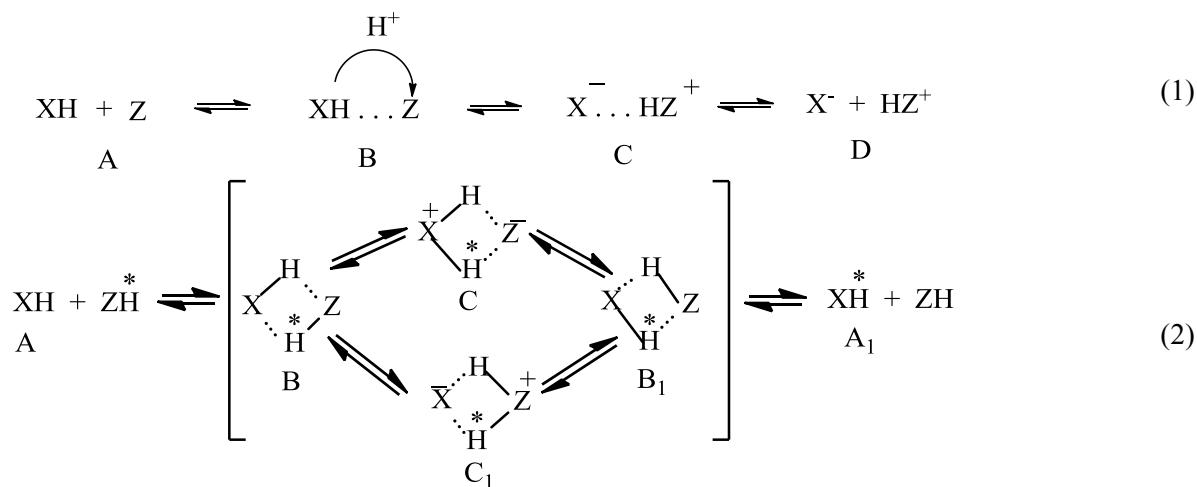
ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА И ОБМЕНА В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

А.С. Масалимов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан
e-mail: masalimov-as@mail.ru

Методом динамической ЭПР-спектроскопии исследованы скорости быстрых реакций межмолекулярного протонного обмена в растворах различных органических кислот и оснований.

Стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), который легко генерируется в смеси вакуумированных растворов соответствующих пространственно-затрудненных ортохинона и пирокатехина, может быть использован в качестве кислого спиновое зонда для ЭПР-спектроскопической оценки констант скоростей быстрых жидкофазных протолитических реакций различных кислот и оснований органической природы /1/. Механизмы указанных протолитических реакций протонных переноса и обмена можно отразить следующими общепринятыми схемами (1) и (2):



В схеме (2) звездочкой обозначен кислый протон с ориентацией ядерного спина, отличной от таковой в исходном спиновом зонде I. Если протонный перенос реализуется внутрикомплексно в межмолекулярных образованиях типа В, комплексах за счет водородной связи (КВС), линейного типа (ЛКВС), то быстрый межмолекулярный протонный обмен (МПО) происходит в интермедиатах типа В и В₁, т.е. в четырехцентровых КВС циклического типа (ЦКВС).