

обмена, как это имеет место в среде чистого вазелинового масла (см. табл.1). Следует также добавить, что быстрая реакция МПО представляет собой синхронизированную кислотно-основную реакцию, в которой два быстрых процесса протонного переноса идут согласованно в двух противоположных направлениях внутри вышеуказанного межмолекулярного интермедиата. Нужно отметить, что замена относительно индифферентного растворителя толуола на более агрессивные среды, склонные к сильной специфической сольватации, могут привести к разрушению ЦКВС и вызвать тем самым либо существенное замедление быстрой реакции МПО или к полному препятствованию ее протекания.

Литература

1. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Applications. J.Wiley, 2007

2. Методы исследования быстрых реакций. Под. ред. Г. Хеммиса. – М.: Мир. – 1977

ТҮТҚЫР ОРТАДАҒЫ ПРОТОН КӨШІРУ ЖӘНЕ АЙЫРБАСТАУДЫҢ ДИНАМИКАЛЫҚ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

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

Әртүрлі органикалық қышқылдар мен негіздер ерітінділеріндегі молекула аралық тез протон алмасу реакцияларының жылдамдығы динамикалық ЭПР-спектроскопия әдісімен зерттелінді.

DYNAMIC EPR-SPECTROSCOPY OF THE PROTON TRANSFER AND EXCHANGE IN VISCOUS MEDIUM

A.S. Masalimov, S.N. Nikolski, I.A. Pustolaikina, A.A. Tur

The rates of the fast intermolecular proton exchange reactions in solutions of several organic acids and bases were by dynamic EPR spectroscopy investigated.

УДК 547.314.332.315.2

СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ-ЦИКЛИЗАЦИЯ (+) – ХАНФИЛЛИНА

Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмагамбетова, С.Б. Абеуова, А.Т. Омарова,
Л.Н. Токтарова, С.М. Адекенов

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
г. Караганда, Казахстан, e-mail: Merhatuly@ya.ru

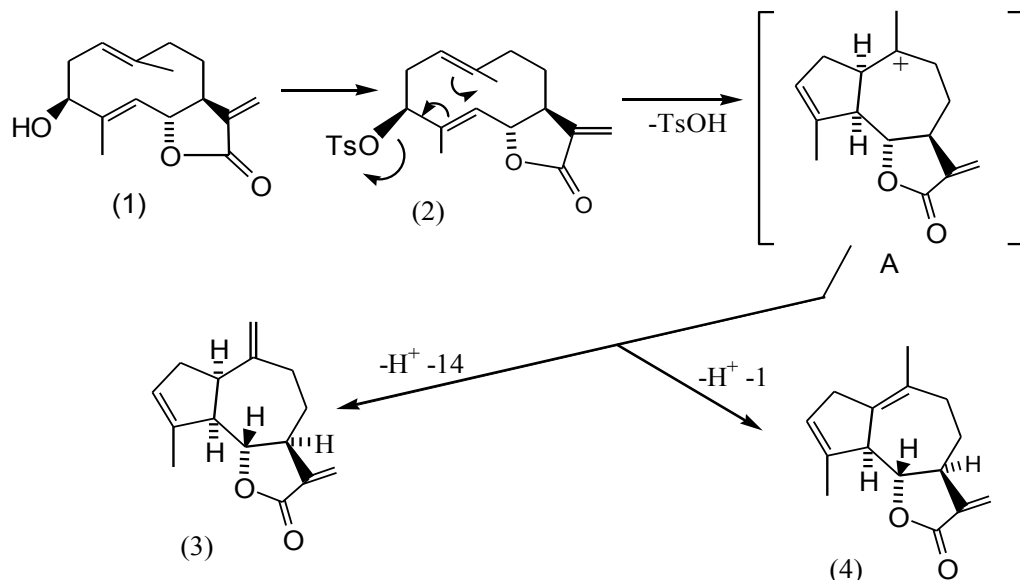
*Изучены реакции стереоконтролируемой 1,5-циклизации E,E-гермакранолида (+) – ханфиллина. В результате были синтезированы цис-гваянолиды. Рассмотрен механизм 1,5-карбоциклизации и предложена схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L.*

Одним из направлений химии природных гермакрановых сесквитерпеноидов является исследование биомиметических трансформаций, основу которого согласно теории Ружичка /1,2/ составляет изучение внутримолекулярной карбоциклизации. В связи с этим, несомненный интерес представляет изучение реакции циклизации хирального E,E-гермакранолида (+) – ханфиллина (1) с широким кругом циклизующих реагентов.

Ранее нами было показано, что в условиях электрофильной циклизации ханфиллина (1) реакция протекает исключительно через $\Delta^{1,10}$ -двойную связь, с образованием только *транс*-эвдесманолоидов /3, 4/. Поэтому изучение циклизации путем активирования второй $\Delta^{4,5}$ -двойной связи молекулы ханфиллина (1) представляло для нас определенный научный интерес, прежде всего тем, что в этих условиях могли образовываться другие скелетные типы сесквитерпеноидов. Стало очевидным, что для этого необходимо в молекуле ханфиллина, а именно на углеродах C₃-C₄-C₅, индуцировать аллильный катион путем отщепления гидроксильной группы при C₃.

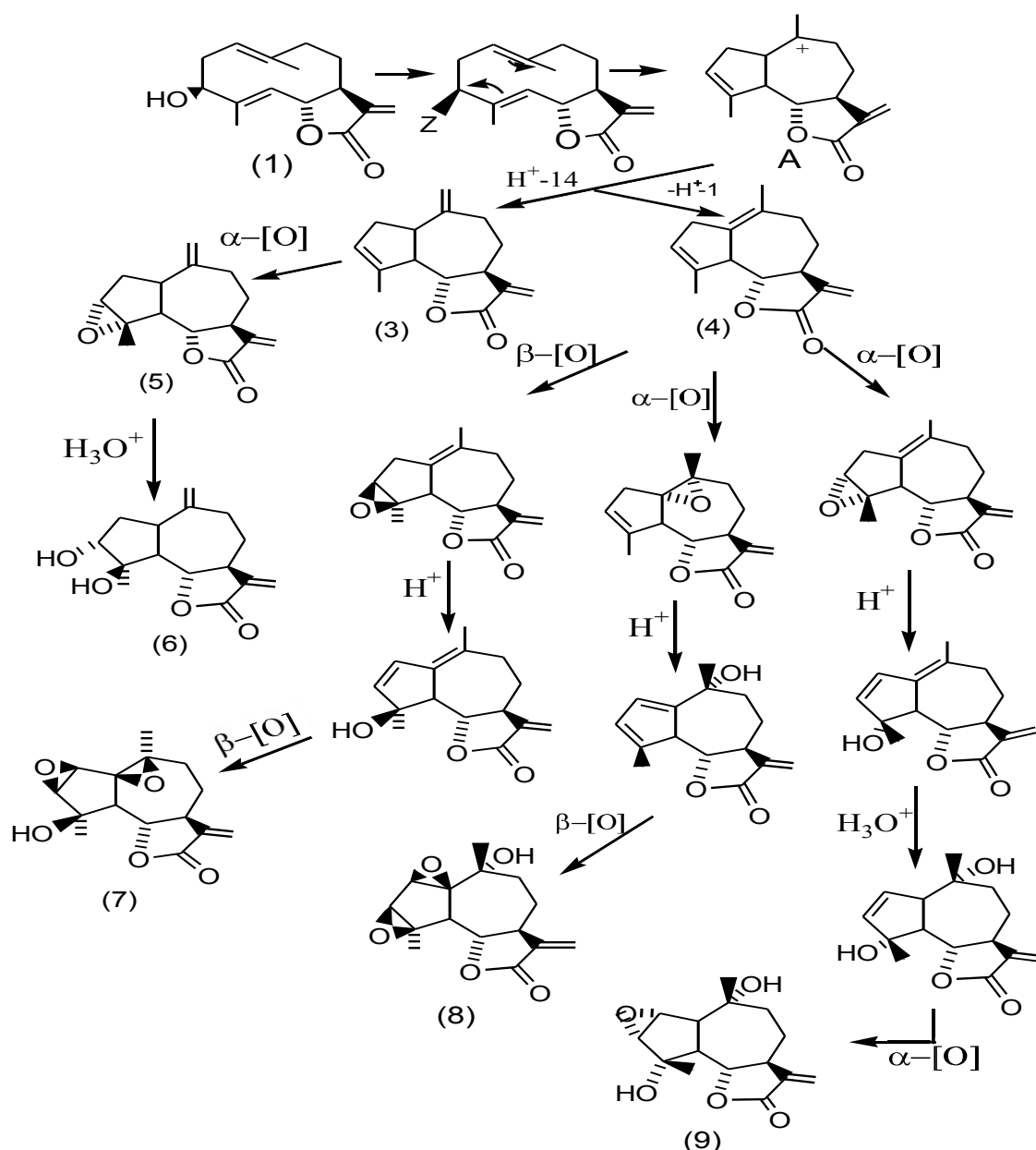
В связи с этим, нами были исследованы реакции ханфиллина (1) с дегидратирующими реагентами. В качестве дегидратирующих агентов были использованы селективные и широко применяемые в химии природных соединений - *n*-толуолсульфохлорид (TsCl) и метилсульфохлорид

(MsCl). Так, при взаимодействии ханфиллина с тозилхлоридом в пиридине при 80⁰С образуются хиральные *цис*-конденсированные 5(α),10(α)-гваянолиды - (3) и (4) с выходами 55 и 30%. При анализе сигнала β-ориентированного протона при С₆ в спектрах ЯМР-¹Н гваянолидов, установлено, что он расщепляется в триплет за счет взаимодействия с двумя α-ориентированными виц-протонами при С₅ и С₇ с большой КССВ равной 10,5 Гц. Это подтверждает образование *цис*-конденсированных гваянолидов с *транс*-сочлененным γ-лактонным циклом. Кроме того, в спектрах ЯМР-¹Н этих молекул отсутствуют сигналы ангулярных метильных групп при С₁₀, характерных для эвдесмановых структур.



Как видно из схемы реакции, в результате отщепления С₃-ОН группы от промежуточного сульфозфира (2), по-видимому, инициируется (вполне вероятно, что может образоваться и резонансно-стабилизированный аллильный катион) стереоконтролируемая электрофильная перегруппировка, которая приводит к 1,5-циклизации по правилу Марковникова и образованию наиболее устойчивого гваянового карбокатиона (А). Дальнейшая его стабилизация путем региоселективного депротонирования (в основном по правилу Гофмана) приводит к конечным гваянолидам (3) и (4). Аналогичный результат был получен при взаимодействии (1) с мезилхлоридом в пиридине при кипячении, который также приводит к стереоконтролируемому образованию изомерных *цис*-гваянолидов (3) и (4) с выходами 54 и 31%.

Именно этот результат, т.е. стереоконтролируемый синтез *цис*-гваянолидов (3) и (4) позволил нам разработать схему биогенетической взаимосвязи гваяновых сесквитерпеновых γ-лактонов в тысячелистнике благородном (*Achillea nobilis* L.) (рисунок 1). Как видно из рисунка 1, в основу схемы, в качестве ключевой стадии положена реакция 1,5-карбоциклизации ханфиллина (1), приводящая через бициклический катион (А) к гваянолидам (3) и (4). В дальнейшем последовательные регио- и стереоселективные реакции эпексидирования, изомеризации и гидролиза приводят к гваянолидам: эстафиатину (5), анолиду (6), анобину (7), канину (8) и хризартемину А (9). Реакция эпексидирования является важной стадией для введения атома кислорода в структуру молекул. Предложенный путь биогенетической взаимосвязи подтверждается тем фактом, что гваянолиды (5), (6), (7), (8) и (9) были выделены из надземной части тысячелистника благородного /5/. Кроме того, становится очевидным и тот факт, что ханфиллин в растительном организме является биогенетическим предшественником этих гваянолидов, поскольку он также выделен из тысячелистника благородного методом водной экстракции /5/.

Рисунок 1 – Схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L.

Таким образом, нами осуществлены стереоконтролируемые одностадийные синтезы *цис*-гваянолидов, на основе гермакранолида ханфиллина. Ключевой стадией синтеза является реакция «элиминирование-циклизация». Кроме того, нами разработана схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в тысячелистнике благородном, которая позволяет глубже понять весьма сложные процессы биосинтеза сесквитерпеновых лактонов в растительном организме.

Литература

1. Ружичка Л. Перспективы развития органической химии. Москва: Мир. 1959. 222 с.
2. Doskotch R.W., Fairchild E.H., Huang C.T., Wilton J.H., Beno M., Chistorph G.G. // J.Org.Chem. 1980. V.45. P.1441-1454.
3. Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Балмагамбетова Л.Т., Адеkenов С.М. Трансаннулярная карбоциклизация ханфиллина N-бромсукцинимидом // Журнал общей химии РАН.- 2006.- Т.76 (138).- Вып.8. - С.1403-1404.
4. Мерхатулы Н. Реакции внутримолекулярной карбоциклизации ханфиллина // Вестник Карагандинского университета. Серия химия.- 2008.- №2 (50).-С. 46-51.
5. Адеkenов С.М., Мухаметжанов М.Н., Кагарлицкий А.Д., Турмухамбетов А.Ж. Химическое исследование *Achillea nobilis* // Химия природ. соедин. - 1984. - № 5. - С. 603-607.

(+) – ХАНФИЛЛИННІҢ СТЕРЕОБАҚЫЛАНҒАН ЭЛИМИНДЕНУ-ЦИКЛИЗАЦИЯСЫ**Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмағамбетова, С.Б. Әбеуова, А.Т. Омарова, Л.Н. Токтарова, С.М. Әдікенов**

E, E-Гермакранолид (+)–ханфиллиннің стереобақыланған 1,5-циклдену реакциясы зерттелінді. Нәтижесінде цис-гваянолидтер синтезделінді. 1,5-Карбоциклденудің механизмі қарастырылды және Achillea nobilis L. өсімдігінде гваянолидтердің биогенетикалық арабайланысының схемасы ұсынылды.

STEREOCONTROLLED ELIMINACION-CYCLIZATION OF (+)-HANPHYLLINE**N. Merhatuly, L.T. Balmagambetova, S. B. Abeuova, A.T. Omarova, L.N. Toktarova, S.M. Adekenov**

The reactions of stereocontrolled 1,5-cyclization of E, E-hermacrane hanphylline are studied. Cis-guaianolides is as a result synthesized. The mechanism of 1,5- carbocyclization is considered and the chart of biogenetic intercommunication of guaianolides is offered in Achillea nobilis L.

УДК 544.7+549.25**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})****Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут**

**Восточно-Казахстанский государственный технический университет им Д. Серикбаева
г. Усть-Каменогорск, РК, E-mail: ShMusdybaeva@ektu.kz**

Углубленное изучение природных сорбентов, обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов тяжелых металлов является актуальной задачей современной химической науки. Считаем, что применение научно - обоснованных сочетаний различных способов, основанных на успехах современной химической науки, в очистке шахтной воды горнорудной промышленности, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

Восточному региону Казахстана принадлежат богатые сырьевые рудные запасы, которые используются в производстве промышленных предприятий. Согласно оценкам инвестиционного климата ООН по промышленному развитию, добыча и переработка минерального сырья являться постоянно действующим фактором на экологию области, так как, уровень антропогенного воздействия промышленных предприятий на окружающую среду значительно превышает предельно-допустимые концентрации (ПДК) нормированных рыбо-хозяйственных целей.

Разработка новых химических методов предназначенных для высокоэффективной очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ) до уровня ПДК является актуальной задачей химической науки и охраны окружающей среды. В этой связи использования природных сорбентов (немаловажным фактором является их сравнительно низкая стоимость и доступность (иногда как местный материал)), обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов ТМ является актуальной задачей.

Используемые в физико-химических методах различные реагенты/очистители, обладающие определенной эффективности, не всегда обеспечивают полноту очистки в производственных стоках. Традиционный метод очистки основан на осаждении (ТМ) и взвешенных частиц гидрооксидом железа, образующегося в момент нейтрализации (известкования) сточных вод или хлорной известью (активным хлором) не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижения ПДК по содержанию вредных примесей, особенно для водоёмов.

Минерал монтмориллонит всегда привлекал внимание необычной по своему строению кристаллической структурой и возможностью изменять первоначальное состояние в различных средах. Способность этого минерала изменять толщину зазоров от долей, до десятков нанометров, когда «она становится жидкой» и процессы обмена с внешним раствором протекают с большой скоростью, является не редкой, если не уникальной в неорганическом мире. Поверхность частиц глинистого минерала могла служить тем естественным катализатором, на котором происходило