

между сульфидами в комплексообразующих реагентах, заключающаяся в том, что возникновение и интенсивность эффекта гальванического действия закономерно меняются в зависимости от общей массовой доли железа, содержащегося в составе сульфидов, и одновременно от таких факторов, как pH раствора, природа комплексообразующего реагента, особенности структуры и тип химических связей в сульфидах.

Литература

- 1 Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов: уч. Пособие; издание 2-е, перераб. и доп.; под ред. академика Харитонов Ю.Я. Алматы: Комплекс, 2006. –328 с.
- 2 Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. - 125 с.
- 3 Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. - London: Flint River, 2004. – 175 p.
- 4 Ospanov. Kh. K. A general principle of controlling the effect of galvanic action between sulphides under the conditions of a hydrochemical process. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 5 Ospanov. Kh. K. Average atomic Gibbs energy of formation of minerals and its perspective in different fields of science. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 6 Оспанов. Х.К. О новых свойствах химического сродства. Вестник КазГУ им. аль-Фараби, сер. хим.№ (59), 2010. С. 138-145.

ҚАТТЫ ЗАТ ПЕН СҰЙЫҚ ЗАТТЫҢ ШЕКАРАСЫНДАҒЫ ЖҮРЕТІН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ ЖӘНЕ КЕЛЕКШЕКТЕГІ НӘТИЖЕСІ ҰСЫНАДЫ

Х.К. Оспанов

Қатты заттардың реакцияға түсу қабілетінің теориясы ұсынылды. Қатты зат пен сұйық заттың шекарасындағы жүретін реакцияларының химиялық ұқсастықтың жаңа қасиетінің мәліметтері арқылы тиімді әсер етуші реагенттердің және қатты дене-сұйық фазааралық шекарасындағы бәсекелес реакциялардың жүруінің болжауы табылды. Сульфидтердің арасындағы гольваникалық эффектіннің әсерінің заңдылығы табылды.

THEORY OF CONTROLLING. A PHYSICO-CHEMICAL PROCESS-TAKING PLACE AT THE INTERFACE SOLID-LIQUID.

Kh.K. Ospanov

The general principle of predicting the difference in reactivity's of minerals. New properties of chemical affinity permitting to realize the predict of efficiently working reagents, the predict of sequential passing of competing reactions proceeds on solid – liquid interface were discovered, and limitation of chemical affinity was explained. The regularity of change in the intensity of the effect of galvanic action between sulphides in hydro chemical processes.

УДК 514.124.

1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

М.А. Оспанов, Р.И. Басқұмбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Тұрмұханова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, meiro_89@mail.ru

N-CH₃-орынбасқан транс-декагидрохинолиндердің фенилацетиленді жаңа туындыларының жеке этимерлерінің құрылысы анықталды.

Қазіргі таңда медицина ғылымының және денсаулық сақтаудың негізгі мақсаттары ауруларға қарсы жаңа препараттар шығару болып табылады. Осыны шешу кезінде органикалық химияның және фармакологияның маңызы өте зор. Барлық елдерде органикалық қосылыстардың әр түрлі класстарын қарқынды зерттеу жүргізілуде. Зерттеудің мақсаты жансыздандыратын препараттар анальгетиктер мен анестетиктер табу және синтездеп алу. Бұл қазіргі қолданылып жүрген жансыздандыратын

препараттар қазіргі медицина талаптарына өздеріндегі кейбір қосалқы эффектерге байланысты сәйкес келмеуімен түсіндіріледі [1].

Осы уақытқа дейінгі көптеген мәліметтерге сүйене отырып, стереоизомерлік заттардың биологиялық белсенділігі олардың конформациясы және конфигурациясымен тығыз байланысы бар екендігіне көз жеткізуге болады. Алайда әлі күнге дейін синтетикалық дәрілік препараттар стереоизомерлердің қоспасы түрінде қолданылып жүр, бұндай күйде пайдалану кері әсерге алып келуі мүмкін. Осыған байланысты дәрілік препарат алуға қоладанылатын органикалық қосылыстардың барлық стереоизомерлерінің «құрылыс – белсенділік» байланысын зерттеу қажеттілігі туындайды. Бұл мәселені шешу үшін молекулалық құрылыс, конфигурация және конформацияларымен қоса белгілі бір кеңістіктік бағытталған заттар алуға мүмкіндік беретін ыңғайлы және эффективті синтездеу жолдары қамтамасыз етілген синтетикалық база қажет [2].

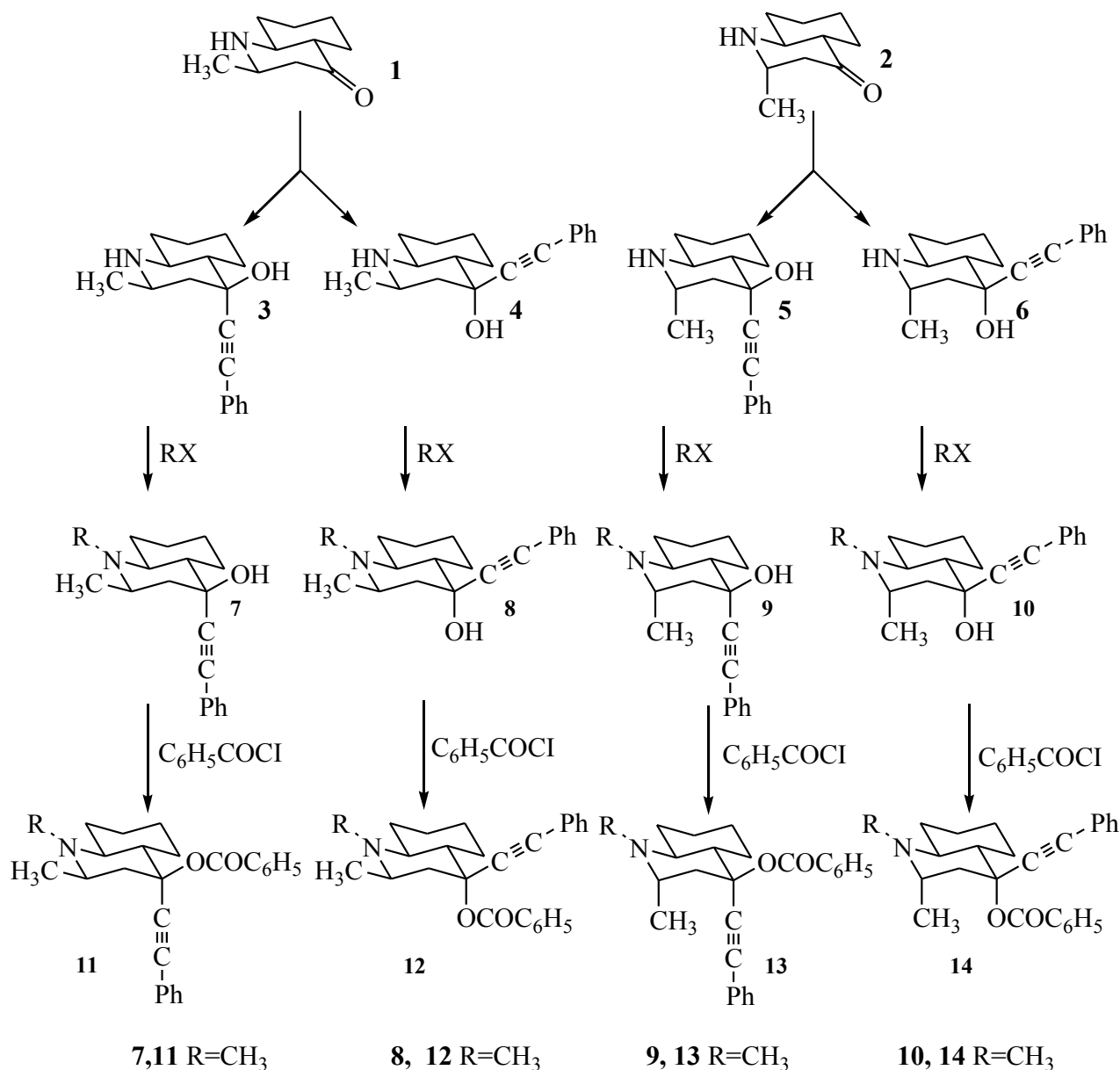
Органикалық заттардың көптеген кластарының арасындағы жансыздандыратын және басқа фармакологиялық белсенділікке ие қаныққан азотты гетероциклдар, атап айтқанда пиперидин және декагидрохиолин туындылары болып табылады. Осыған байланысты пиперидин-4-он және декагидрохиолин-4-онның С-және N- туындылары биологиялық активті заттар және жаңа дәрілік препараттарды синтездеуде қолданылады. Сондай-ақ осы заттардың өздері де анестетиктер болып табылады.

Бәрімізге белгілі хиолин және декагидрохиолин туындылары әртүрлі биологиялық белсенділік көрсетеді. Бұл дегеніміз жоғары эффективті анестетиктер, спазмолитиктер, N-холиноблокаторлар, M-холиноблокаторлар, миотроптар, гистаминге қарсы препараттар, сондай-ақ бұларды атеросклероз және жүрек ауруларын емдеу кезінде қолдануға болады деген болжам бар. Заттардың биологиялық белсенділігі оның кеңістіктік құрылымымен тығыз байланысты, мысалы пиперидин және декагидрохиолиннің көптеген туындылары үшін жоғары анестезиялық белсенділікті қамтамасыз ететін факторлардың бірі этерификацияланған гидроксил тобы болып табылады [3]. 2-Метилдекагидрохиолин туындыларын және оған сәйкес спирттерді фармакологиялық белсенділікке зерттегенде, организмнің рецепторына физиологиялық әсер ету эффективтілігі фармакофор топтардың кеңістіктік құрылысына тәуелді екені анықталды [4]. Төртінші аксиальды орында этерификацияланған гидроксил тобы бар декагидрохиолин туындылары барлық анестезия түрлерінде жоғары белсенділікке ие екені көрсетілген. Анастезия эффективтілігінің декагидрохиолин туындыларындағы циклогексан және пиперидин сақиналарының байланысу түріне тәуелділігі қызығушылық тудыруда. Транс-декагидрохиолин туындылары терминальды және өткізгіштік анестезия кезінде производные цис-декагидрохиолин туындыларына қарағанда жоғары белсенділік көрсетеді. Алайда бұл тәуелділік инфилтарциальды анестезия кезінде керісінше бағытқа өзгереді, бұған қарамастан декагидрохиолин туындылары моноциклді пиперидин туындыларына қарағанда жоғары анестирлеуші қасиетке ие болып табылады.

Осы зерттеуді жалғастыру мақсатында біз транс-декагидрохиолин туындыларын синтезін және олардың биологиялық белсенділігін зерттедік.

N-орынбасарлы декагидрохиолин туындыларының синтезі 84-99% шығыммен екіншілік аминдерді абсолюттелген спирт ерітіндісінде натрий гидрокарбонаты қатысында галоидтуындылармен қыздыру арқылы жүзеге асырылды. Натрий гидрокарбонаты түзілетін галоидсутектің акцепторы болып табылады.

Барлық синтезделген заттардың құрамы, кеңістіктегі құрылысы, даралығы және конформациясы қазіргі заманғы ИҚ-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР ^{13}C және ^1H -спектроскопия, екі өлшемді корреляционды спектроскопия COSY, NOESY, HMBC, HMQC, HSQS сияқты физико-химиялық әдістер комплексімен дәлелденді.



1-сурет.

Декагидрохинолиннің N-алкилденген және N-алкенилденген туындыларының конформациялық ерекшеліктерін зерттеу үшін 1,2-Диметил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолиндер синтезdedік. 2-Метил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолиндердің жеке изомерлерімен формальдегидпен құмырсқа қышқылының қатысында әрекеттестіру нәтижесінде келесі қосылыстар алынды.

1. 1,2-е-диметил-4а-фенилэтинил-4е-окси-*транс*-декагидрохинолин (7) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 119-120⁰С (шығымы 96 %);
2. 1,2-е-диметил-4е-фенилэтинил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолин (9) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 169-170⁰С (шығымы 87 %);
3. 1,2-а-диметил-4а-фенилэтинил-4е-окси-*транс*-декагидрохинолин (11) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 113-114⁰ С (шығымы 94 %);
4. 1,2-а-диметил-4е-фенилэтинил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолин (13) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 143-144⁰ С (шығымы 90 %);

1,2-Диметил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолин изомерлерінің құрылысын, даралығын және кеңістіктік құрылысын дәлелдеу үшін ИК-, ЯМР¹H- және ЯМР¹³C-спектроскопия және хромато-масс-спектрометрия қолданылды.

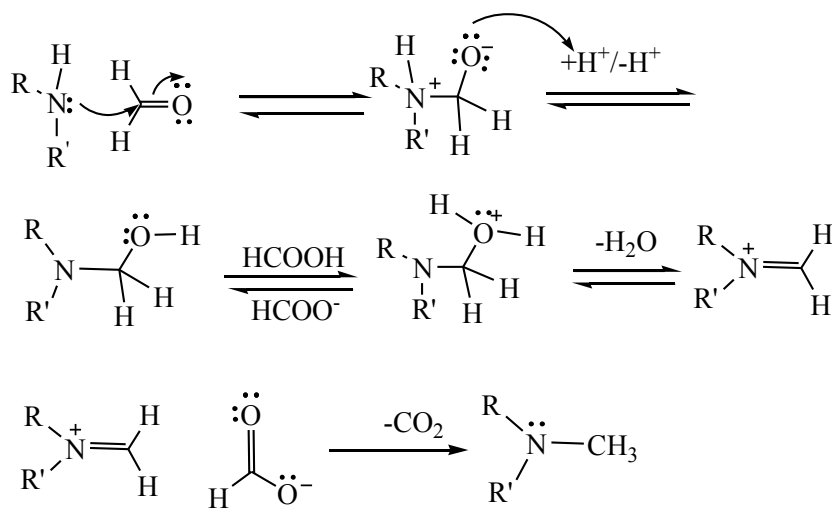
Синтезделген қосылыстар масс-спектрде m/z 283 тең молекулалық иондар түрінде кедеседі.

1-кесте. Қосылыстардың масс спектрдегі сипаттамалары.

Қосылыстар	Сынық иондар (m/z : қарқындылық, %)					
	M	$M - 43$	$M - 17$	$M - 15$	$M - R$	Фенилпроп-2-инилидин оксоний
7	283 (19,86)	240 (68,75)	266 (100)	268 (61,60)	-	129 (56,68)
9	283 (41,04)	240 (78,68)	266 (92,00)	268 (100)	-	129 (32,00)
11	283 (10,00)	240 (57,64)	266 (68,62)	268 (100)	-	129 (51,01)
13	283 (15,53)	240 (48,25)	266 (65,45)	268 (100)	-	129 (29,82)

Молекулалық ионнан метил немесе гидроксил ионының ыдырауы кезінде сәйкесінше m/z 268 және m/z 266 тең сынық иондар түзіледі (1-кесте). Түзілген сынық иондардың интенсивтілігіне қарап, екі бәсекелестік ыдыраудың гидроксил тобының ыдырауы энергетикалық жағынан изомерлерге (7, 9, 11, 13) тиімсіз болып табылады. Алайда изомер (7) жағдайында гидроксил тобының ыдырауы энергетикалық жағынан тиімдірек максимальды қарқындылықпен (100 %) m/z 266 тең сынық ион түзіледі.

Реакция механизмі ионды механизммен жүреді. Бұл реакция Эшвайлер-Кларк (Eschweiler-Clarke) деп аталады. Осы реакция көмігімен екіншілік аминдерден үшіншілік аминдерді алу үшін қолданылады. Бұл жерде формиат ион гидрид донор ретінде пайдаланылады.



Қорыта келгенде декагидрохинолин туындылары медицинада анестетиктер ретінде кеңінен қолданылып жүр. Олар бұл қасиетті құрамындағы пиперидин сақина арқылы көрсетеді. Ал біздің алған бастапқы заттың құрамында көлемді топтар, яғни фенилэтинил және метил топтары көп болған сайын оның анестетикалық қасиеттері жақсарады.

Эшвайлер-Кларк реакциясы арқылы фенилацетиленді спирттердің C2 и C4 бойынша эпимерлерін формалин және құмырсқа қышқылы қоспасымен метилдеу реакциясы жүргізілген.

Әдебиеттер

1. Пралиев К.Д. C- и N-замещенные моно и бициклические пиперидины: синтез, стереохимия, превращения и свойства. Новые синтетические анальгетики и анестетики // 1-ая Международная конф. «Азотсодержащие гетероциклы». – М.: 2001. Б. 130-138.
2. Литвиненко Г.С., Турмуханова М.Ж., Черных В.В., Шапорева Н.Ю., Горовая Е.В. Синтез, строение и биологическая активность производных декагидрохинолина – Алматы, 2010
3. Старосельский П.И., Соловьев Ю. И. «Николай Александрович Меншуткин». Изд-во «Наука», М.:, 1990.

4. Литвиненко Г.С., Хлуднева К.И., Яловенко Е.Г., Пралиев К.Д. и др. Местноанестезирующая активность и токсичность 10 новых производных декагидрохинолина и октагидропиридина //Вопросы фармации. Мин. здравоохранения КазССР. - 1988. - С. 83.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

М.А. Оспанов, Р.И. Баскумбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Турмуханова

Установлено строение индивидуальных эпимеров новых производных N-CH₃-замещенных фенилацетиленовых транс-декагидрохинолинов.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1,2-DIMETHYL-4-PHENYLYETHYNYL-4-OXY-TRANS-DECAHYDROQUINOLINE

M.A. Ospanov, R.I. Baskumbayev, N. Kelzhanova, Zh.A. Abilov, M.Zh. Turmukhanova

Establish the structure of the individual epimers of new derivatives of N-CH₃-substituted trans-phenylacetylene decahydroquinoline

УДК 541.64

ВИНИЛБУТИЛ ЭФИРІ МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРДІҢ КАТИОНДЫ ПОЛИМЕРМЕН ФАЗААРАЛЫҚ ШЕКАРАДАҒЫ КОМПЛЕКС ТҮЗУІ

С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, ҚР
saniyarn@mail.ru

Алғашқы рет ерітіндіде және екі араласпайтын сұйықтықтардың фазааралық шекарасында винилбутил эфирі мен малеин ангидридi (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полиэлектролит ретінде полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге интерполимерлік реакциялары зерттелген.

Сулы ерітінділердегі және фазалардың бөліну шекарасында түзілген полиэлектролитті комплекстердің құрамы анықталды. Полиэлектролитті комплекстің түзілуіне төменгі молекулалық тұздардың әсері ешқандай кедергі жасамайды, керісінше олар тұрақтанады деп дәлелденген. Сонымен қатар ВБЭ-МА сополимердің бутанол ерітіндісі және ПДАЭМА-тың сулы ерітіндісімен жанасқан кезде фазалардың бөліну шекарасында үлдір түзілетіні көрсетілген.

Полиэлектролиттер мен полиэлектролитті комплекстердің қатысуымен кооперативті ионды байланыстар негізінде алынған интерполимерлік реакция өнімдері бастапқы макромолекулалардың қасиеттеріне қарағанда аса бағалы, олар ерекше физика – химиялық, механикалық қасиеттерге ие болады. Қазіргі уақытта полиэлектролитті комплекстердің түзілуімен жүретін интерполимерлік реакциялардың ерекшеліктері, мәселелері, зерттеулері көптеген мақалаларда, әдебиеттерде жазылған. Өндірістік үрдістер, жаңа медициналық дәрілердің полимерлік түрлерін алу, күрделі биохимиялық процестерді моделдеу және тағы басқа салалар үшін осындай жүйелерді зерттеу, құру аса қажетті екенін дәлелдейді. Сондықтан интерполимерлік реакцияларды практикалық, теориялық жағынан зерттеу үшін жаңа полиэлектролитті комплекстерді ашу, пайдалану тиімді және өзекті болып табылады [1-3].

Мақалада бірінші рет ерітіндіде, винилбутил эфирі мен малеин ангидридi (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полимермен - полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге фазааралық бөліну шекарасындағы интерполимерлік реакциялары қарастырылған.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Винилбутил эфирі мен малеин ангидридiнің сополимерленуі (радикалды сополимерлену) арнайы молибденнен жасалған таза ампулаларда, 60°C температурасы жағдайында жүргізілді, этилацетат ерітіндісінде және инициатор ретінде азо-бис-изомай қышқылының динитрилы (ДАҚ) қолданылды. Ампуладағы реакциялық қоспаны 5-7 минут бойы аргонмен үрлеп және ампуланы бітеп, оны термостатқа орнаттық. Реакциялық қоспамыздың аққыштығы төмендеген кезде, яғни