

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (411)

МАМЫР – МАУСЫМ 2015 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2015 г.

MAY – JUNE 2015

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 165 – 168

**QUANTUM AND CHEMICAL
ASSESSMENT OF REACTIVITY OF REDOXONS
WITH NITROGEN COMPOUND ORGANIC COMPOUNDS**

B. D. Sarybaeva¹, F. V. Pishchugin²

¹Talas State University, Talas, Kyrgyzstan,

²Institute of Chemistry and Chemical Technologies of National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan.

E-mail: baktygul_1@mail.ru

Key words: L-ascorbic acid, dehydro-L-ascorbic acid, a quantum-chemical evaluation, geometric parameters, reactive centers, reactive molecules.

Abstract. The work is devoted a quantum and chemical assessment of reactivity of redoxons with azotso-derzhashchy organic compounds. Power, geometrical parameters, charges on the reactionary centers of the reacting molecules and optimum conditions of their carrying out are determined.

L-Ascorbic acid (vitamin c) plays a vital role in many biochemical processes in humans and animals. This acid is a vitamin for humans, apes and some other representatives of warm-blooded animals. It comes in the body with food. Some animals have the ability to its biosynthesis. With a lack of L-Ascorbic acid is scurvy, gum disease, characterized by a loss of teeth, bones and cartilage structural changes eventually leading to death. L-Ascorbic acid contributes to the formation of connective tissue.

Thus, for the purpose of targeted new compounds interact with L-Ascorbic acid and dehydro-L-Ascorbic acid (c) nitrogen-containing reagents, to reduce the cost, time, increase the purity and yield of products should take into account all the parameters of the reactions.

УДК 547.965+577.16

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИТАМИНОВ С
С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Б. Д. Сарыбаева¹, Ф. В. Пищугин²

¹Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан,

²Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан

Ключевые слова: L-аскорбиновая кислота, дегидро-L-аскорбиновая кислота, квантово-химическая оценка, геометрические параметры, реакционные центры, реагирующие молекулы.

Аннотация. Работа посвящена квантово-химической оценке реакционной способности витаминов С с азотсодержащими органическими соединениями. Определены энергетические, геометрические параметры, заряды на реакционных центрах реагирующих молекул и оптимальные условия их проведения.

L-аскорбиновая кислота (витамин С) играет исключительно важную роль во многих биохимических процессах в организме человека и животных. Эта кислота является витамином для человека, обезьян и некоторых других представителей теплокровных животных. Она поступает в их организм с пищей. Ряд животных обладают способностью к ее биосинтезу. При недостатке L-аскорбиновой кислоты возникает цинга, характеризующаяся заболеванием десен, выпадением зубов, структурными изменениями хрящей и костей в итоге приводящая к летальному исходу. L-аскорбиновая кислота способствует образованию соединительной ткани.

L-аскорбиновая кислота в организме может находиться в свободном состоянии или окисленной форме (дегидро-L-аскорбиновая кислота); например, в печени, мышцах, молоке, крови. Основной биологической функцией, известной сейчас, витамин С является переносчиком водорода во многих окислительно-восстановительных, ферментативных реакциях, протекающих в живых клетках. Способность к окислительно-восстановительным реакциям связана с наличием в ее структуре ен-диольной группировки, которая стабилизирована находящейся в цикле соседней карбонильной группой и способствующей перенесением атомов водорода к акцепторам.

В настоящее время известно большое количество работ [1-3] посвященных изучением химической и биохимической роли витамина С. Подавляющая часть работ посвящена окислительно-восстановительным превращениям его с различными химическими веществами и биохимическими объектами. Имеется небольшое количество работ по изучению взаимодействия L аскорбиновой и дегидро- L-аскорбиновой кислот с аммиаком и его производными, диазометаном, аминокислотами, йодом и другими реагентами для установления и доказательства истинной структуры витамина С.

Анализ литературных данных показал, что L-аскорбиновая и дегидро-L-аскорбиновая кислоты, обладая несколькими реакционными центрами, могут взаимодействовать с большим числом азот-, серо-, кислородсодержащими соединениями. Скорости и направления путей взаимодействия этих реакций зависит от многих факторов.

1. Структуры витаминов L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот.
2. Энергетических и геометрических параметров реагирующих молекул.
3. Величин зарядов на реакционных центрах витаминов С и атакующих реагентов.
4. Пространственных факторов субстратов и реагентов.
5. Внешних условий (температура, растворитель, рН-среды).

Для целенаправленного синтеза продуктов взаимодействия витаминов С с различными веществами, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо методами кинетики изучение влияния каждого из этих факторов на скорости и направлении протекания реакций.

По компьютерной программе Нурер Chem методом ММДОЗ нами определены энергетические и геометрические параметры, заряды на узловых реакционных центрах витаминов С, и реагентов, а также продуктов возможных их химических превращений.

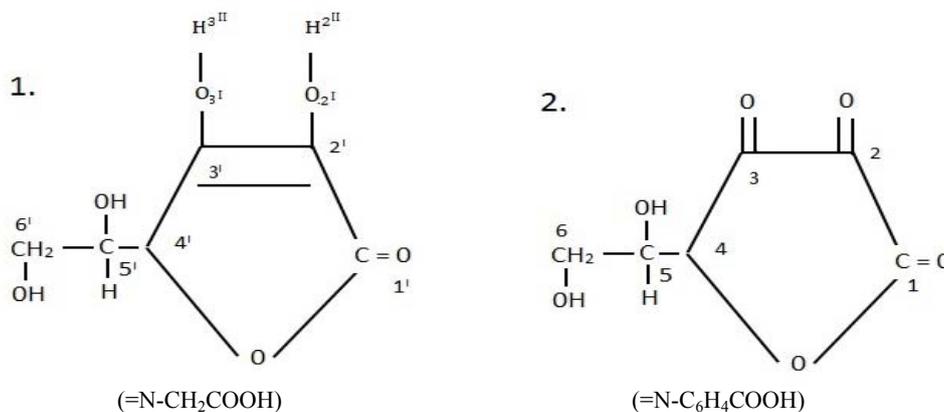


Рисунок 1 – Структуры L-аскорбиновой кислоты и L-аскорбен-глицина (1) и дегидро-L-аскорбиновой кислоты и дегидро-L-аскорбен-ПАБК (2) и нумерация их узловых атомов

Критический анализ литературных, наших экспериментальных и расчетных данных свидетельствуют о возможном участие витаминов С не только в окислительно-восстановительных процессах, но и взаимодействии с азот-, серо-, и кислородсодержащими реагентами с образованием новых биологически активных соединений.

Подавляющее количество литературных данных посвящено изучению взаимодействия дегидро-L-аскорбиновой кислоты с аммиаком, амином, аминокислотами. Взаимодействие L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с этими реагентами протекает путем взаимодействия OH- или C=O –групп с азотсодержащими реагентами с образованием в качестве конечных продуктов соответственно их солей или оснований Шиффа [2]. Структуры полученных соединений

Таблица 1 – Энергии и величины зарядов на узловых атомах L-аскорбиновой(1) и дегидро-L-аскорбиновых кислот (2) и продуктов их взаимодействия с глицином(1) и ПАБК (2)

L-аскорбиновая кислота	L-дегидроаскорбиновая кислота
$C_1(-0,788)$ $O_1(-0,517)$ $C_2(-0,026)$ $O_2(-0,394)$ $C_3(-0,264)$ $O_3(-0,405)$ $H''_2(-0,247)$ $H''_3(-0,265)$	$C'_1-0,723$ $C_2-0,312$ $O'_2(-0,347)$ $C_3-0,403$ $O_3(-0,399)$
$E = -63400,32$ ккал/моль $RMS = 0,08518$	$E = -62692,02$ ккал/моль $RMS = 0,09188$
Аскорбен- глицина	Аскорбен-п-аминобензойная кислота
$C_1(-0,473)$ $N_1(-0,276)$ $C_2(-0,061)$ $H''_2(-0,240)$ $O_2(-0,405)$ $C_3(-0,230)$ $H''_3(-0,259)$ $O_3(-0,415)$ $E = -81909,71$ ккал/моль $RMS = 0,09612$	$C_1(-0,467)$ $C_2(-0,051)$ $O'_2(-0,403)$ $C_3(-0,242)$ $O'_3(-0,406)$ $E = -97198,125$ ккал/моль $RMS = 0,09844$

доказаны методами элементного анализа. Однако эти работы были проведены без учета современных представлений и возможностей, использования современных физико-химических и компьютерных методов. Нами была произведена критическая оценка взаимодействия обеих форм витамина С с нуклеофильными реагентами. Рассмотрим влияние каждого из условий на вероятность и пути протекания реакций нуклеофильного присоединения и замещения, с учетом определения энергетических, геометрических параметров, величин зарядов на узловых реакционных центрах:

1. По энергетике и геометрическим параметрам, представленных в таблице оба витамина близки друг другу.

2. а) Величины зарядов на возможных реакционных центрах (C_1, C_2 и C_3) резко отличаются друг от друга. Наибольшей вероятностью к нуклеофильной атаке имеют C_1 (0,788 в L-аскорбиновой кислоте и 0,723 в дегидро-L-аскорбиновой кислоте), т.е. по реакционной способности три атома углерода располагаются в ряд $C_1 > C_3 > C_2$. По кислотным свойствам гидроксилы при C_3 –ОН Н(0,265) более кислые их по сравнению с C_2 -ОН Н(0,247), поэтому вероятность солеобразования с азотсодержащими реагентами у атома водорода при C_3 будет несколько больше по сравнению с атомом водорода при C_2 . Это подтверждается и величинами положительных зарядов на C_3 (0,403) и C_2 (0,312) атомах углерода. Вероятность нуклеофильной атаки в дегидро-L-аскорбиновой кислоте по C_3 и C_2 -углеродном, атом, будет выше по сравнению с C_2 и C_3 L-аскорбиновой кислоты. б) Чем больше отрицательный заряд (рКа реагента), тем большая вероятность протекания реакций взаимодействия двух форм витамина С с азотсодержащими реагентами.

3. Влияние пространственных факторов играет большую роль на скорости и направление протекания химических процессов. Анализ рассмотрения структур двух форм L-аскорбиновой кислоты на компьютерных и модельных образцах показал, что реакционный центр при C_1 обладает более благоприятными пространственными возможностями для его нуклеофильной атаки по сравнению с C_3 и C_2 . У L-аскорбиновой кислоты ОН-группа при C_5 препятствует присоединению нуклеофила по C_3 , а в дегидро-L-аскорбиновой кислоте возникает препятствие со стороны кето-группы при C_2 и ОН-группы при C_5 .

4. Условия проведения реакций (рН-среды, температура, растворитель) нуклеофильного присоединения и замещения оказывают в ряде случаев огромное влияние на скорости, механизм и направление протекания реакций. Результаты проведенных нами кинетических измерений [3, 4] показали, что в слабокислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода воздуха и окислителей реакции взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с азотсодержащими нуклеофильными реагентами протекает по C_1 –реакционному центру с образованием оснований Шиффа. В присутствии кислорода воздуха или следов окислителя происходит окисления гидроксильных групп L-аскорбиновой кислоты с образованием системы сопряженных связей при этом растворы окрашиваются в красный цвет с λ_{\max} 350 и 510 нм. Щелочные среды и повышенные температуры способствуют разрушению витаминов С с образованием многих промежуточных и конечных продуктов.

Таким образом, для целенаправленного получения новых соединений взаимодействия L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с азотсодержащими реагентами, для снижения затрат, времени, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо учитывать все представленные в работе параметры проведения реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Березовский В.М. Химия витаминов. – М., 1973. – 632 с.
- [2] Метцлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. – В 3 томах. – М.: Мир, 1980.
- [3] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2006. – № 1. – С. 149-152.
- [4] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости гидролиза продукта конденсации L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – Бишкек, 2007. – Т. 1, сер. 5, вып. 1. – С. 284-287.

REFERENCES

- [1] Berezovskiy V.M. Vitamin chemistry. M., 1973. 632 p. (in Russ).
- [2] Metzler D. Biochemistry. The chemical reactions of living cells. In 3 volumes. M.: Mir, 1980. (in Russ).
- [3] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of interaction of L-ascorbic acid with amino acids. Science and New Technologies. 2006. №1. P. 149-152. (in Russ).
- [4] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of hydrolysis of the condensation product of L-ascorbic acid with amino acids // Bulletin of the KNU n/a Zh. Balasagyn. 2007. Vol. 1, series 5, issue 1. P. 284-287. (in Russ).

АЗОТТЫ ОРГАНИКАЛЫҚ АРАЛАСТЫРМАЛАР МЕН С ВИТАМИНДЕРІНІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ЖӨНІНДЕ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ БАҒА БЕРУ

Б. Д. Сарыбаева¹, Ф. В. Пищугин²

¹Талас мемлекеттік университеті, Талас, Кыргызстан,

²Қырғыз Республикасының ғылыми ұлттық академиясының химия және
химиялық технологиясының институты, Бишкек, Қырғызстан

Аннотация. С витаминдерінің азотты органикалық қосылыстар мен реакциялық ынта кванттық-химиялық баға беруге арналады. Энергетикалық, геометриялық параметрлер реакцияға кіруші молекулалардың реакциялық айналардың заряды және оны жүргізудің оптималды шарттары анықталады.

Поступила 03.06.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 15.06.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,75 п.л. Тираж 300. Заказ 3.