

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**

2 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

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 **Мангашян 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. Бешов**; 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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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. Burkhitbayev**, 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, 2016

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 2, Number 416 (2016), 98 – 106

**NMR-SPECTROSCOPIC RESEARCH OF LASALOCID
CINNAMYL ESTER AND ITS COMPLEXES
WITH METAL CATIONS**

**A. S. Tukibayeva¹, B. N. Kabylbekova¹, Natali Musial²,
Radoslaw Pankiewicz², Bogusława Łęska², A. Bayeshov³, A. M. Medeuova⁴**

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

²Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland,

³D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

⁴Academic Innovation University, Shymkent, Kazakhstan

Keywords: lasalocidacid derivatives, ionophore, biological activity, monovalent metal cations, NMR-spectroscopy.

Abstract. In this article the results of spectroscopic and semi empirical research of lasalocidcinnamyl ester and its complexes with metal cations by using NMR measurements. ¹H NMR spectra of LasCin showed the individual signals, related to the various OH groups. These positions of proton signals indicate that they are involved in relatively weak intramolecular hydrogen bonds.

УДК547.9

**ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛАСАЛОЦИДНОГО ЭФИРА ЦИННАМИЛОВОГО СПИРТА
И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

**А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Н. Мусиал²,
Р. Панкевич², Б. Леска², А. Баешов³, А. М. Медеуова⁴**

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,

²Университет им. Адама Мицкевича в Познани, Польша,

³ИТКЭ им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

⁴Академический инновационный университет, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: производные ласалоцидной кислоты, ионофор, биологическая активность, катионы одновалентных металлов, ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. В статье рассматриваются результаты спектроскопического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта и его комплексов с катионами металлов с помощью ЯМР измерения. Спектры ¹H ЯМР LasCin показали отдельные сигналы, связанные с различными ОН-группами. Эти позиции сигналов протонов показывают, что они участвуют в относительно слабых внутримолекулярных водородных связях.

Введение. В литературе имеется информация о новом классе антибиотиков, способных доставлять катионы металлов через биологические мембраны и, более конкретно, через митохондриальные мембраны. Биологическая активность этих соединений связана с их естественной способностью образовывать комплексы с ионами металлов и их транспортировку через липидный барьер, который является мембраной, отсюда и название ионофоры или ионные носители [1, 2].

Способность связывающих молекул ионофоров основана на их сродстве, которое соответствует структуре полости хозяина. Чем больше сродство, тем прочнее возникает соединение [3]. Схема переноса ионов через ионофоров показана на рисунке. Размер полости и ионного пучка определяет избирательность ионофоров. Большое значение в процессе селективного молекулярного распознавания также имеет рН среды, ионная сила и вид растворителя [4, 5].

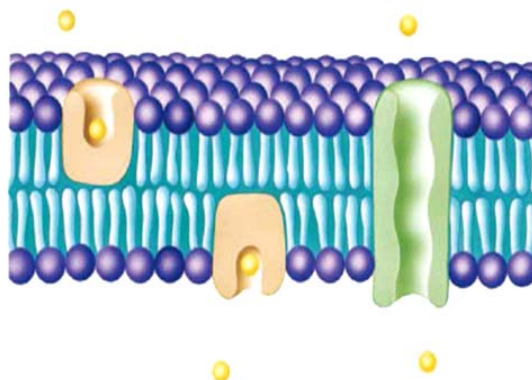


Схема ионного переноса по ионофорам [6]

Многие исследователи занимались проблемой поиска новых антибиотических препаратов. Следует отметить работы С. Ваксмана, которые привели к обнаружению и выделению стрептомицина. К 1940 году были известны пять антибиотиков: микофеноловая кислота (1896 год, Б. Гоziо), пиоционаза (1899 год, Р. Эммерих и О. Лоу), актиномицетин (1937 год, М. Вельш), мицетин (1939 год, А. Красильников) и тиротрицин (1939 год, Р. Дюбо). Этот этап развития учения об антибиотиках получил название периода *антибиотикотерапии*.

Ионы металлов часто встречаются в сольватированных формах, но при контакте с ионофором, молекулы воды постепенно замещаются атомами кислорода, способные координировать катион. Ион металла передается через мембрану и освобождается на другой стороне, и молекула ионофора возвращается в липидную мембрану [7]. Примером такого типа ионофор антибиотика является валиномицин, выделенный из *Streptomyces fulvissimus*.

Открытие природных макроциклических антибиотиков, поддающихся комплексации ионов и нейтральных молекул и позволяющих транспортировать ионы щелочного металла через полупроницаемые мембраны, предоставляет огромный интерес в исследовании линейных и циклических систем, содержащих гетероатомы с изолированной электронной парой. Образование и активность супер-молекулярных видов определяются межмолекулярными взаимодействиями в системах с согласованными размерами, формой и стереоэлектронными свойствами. Определение характера взаимодействия биологически активных агентов со средой требует всестороннего комплексного исследования различными методами [8-10].

Изменения в структуре молекулы, причинённые внесением заменителей, существенно влияют на химическую активность соединений. Характер изменений, причинённый внесением заменителей, очень часто связан с индукционным, мезомерными стерическим эффектом. Новый эффективный метод модификации химической активности соединений включает в себя внесение заменителей, поддающихся комплексной формации. Определение методов синтеза молекул с макроциклическими заменителями, поддающихся формированию устойчивых комплексов с металлическими катионами открыло новые возможности для модификации химической активности большинства биологически активных соединений. Образование комплексов металлических ионов с ионофорами, являющихся молекулами-хозяевами, изменяет активность и селективность металлических ионов и молекул лиганд. Кроме того, этот процесс очень часто включает в себя конформационные изменения в молекулах-хозяевах из-за электронных взаимодействий или переноса заряда в молекулу-хозяина [11-14].

Одной из важнейших проблем современной сельскохозяйственной химия является поиск новых типов соединений, демонстрирующих биологическую активность и определение взаимо-

действий этих соединений с металлическими ионами, для того, чтобы установить связь между комплексными структурами и их биологической активностью.

Трудно оценить количество известных в настоящее время веществ с антимикробной активностью, отметим лишь, что ежегодно на цели их изыскания выделяются огромные средства. Рассмотрим причины столь пристального внимания к ним:

1. Многие антибиотические вещества или продукты их модификации – незаменимые лечебные препараты, широко применялись при лечении инфекционных заболеваний, которые считались ранее либо неизлечимыми, либо характеризовались высокой летальностью.

2. Антибиотики необходимы в сельском хозяйстве как лечебные препараты, а также как стимуляторы роста животных. Кроме того, некоторые антибиотики применяются в пищевой промышленности в качестве консервантов скоропортящейся продукции.

3. Проблема возникновения и широкого распространения резистентных к антибиотикам форм микроорганизмов ставит задачу замены одних антибиотиков другими, более эффективными.

4. Антибиотики широко применяются в научных исследованиях, при изучении отдельных сторон метаболизма организмов, расшифровке тонких молекулярных механизмов биосинтеза белка, функционирования клеточных структур и т.п.

5. Изучение химической структуры и путей образования антибиотиков представляет интерес для специалистов в области химии природных соединений, способствует исследованию механизмов биосинтетической деятельности штаммов-продуцентов, раскрытию основных этапов их физиологии и др. [15].

В связи с этим, изучение методов получения нового класса ионофоров одной из важнейших проблем современной сельскохозяйственной химии является поиск новых типов соединений, демонстрирующих биологическую активность и определение взаимодействий этих соединений с металлическими ионами для того, чтобы установить связь между комплексными структурами и их биологической активностью.

В предыдущей работе мы изучали синтез нового ласалоцидного эфира с 2-аллилоксиэтанолом и чистота полученного продукта были исследованы с помощью ВЭЖХ [16].

В продолжение этих ранних исследований мы описываем в работе результаты спектроскопического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта его способности образовывать комплексы с некоторыми одновалентными катионами с использованием ЯМР-спектроскопия.

Методика исследования

Спектры ЯМР были записаны в CD_3CN с использованием спектрометра VarianGemini 300 МГц. Все спектры были фиксированы к дейтериевому резонансу CD_3CN . Ошибка в значениях ppm составила 0.01. Все измерения 1H ЯМР были проведены на рабочей частоте 300,075 МГц; флип угол, $PW = 450$; спектральная ширина, $SW = 4500$ Гц; время обнаружения, $v = 2,0$ сек.; задержка релаксации, $d1 = 1,0$ с; $T = 293,0$ К и ТМС в качестве внутреннего стандарта. Цифровое разрешение = 0,2 Гц / точка. Спектры ^{13}C ЯМР были записаны на рабочей частоте 75,454 МГц; $PW = 600$; $SW = 19000$ Гц; $v = 1,8$ с; $d1 = 1,0$ с; $T = 293,0$ К и ТМС в качестве внутреннего стандарта. Уширение линии параметров составило 0,5 или 1 Гц. Были установлены 1H и ^{13}C ЯМР сигналы для каждого вида, используя одно или двумерные (COPY, HETCOR) спектры.

Результаты и обсуждение

1H и ^{13}C ЯМР данные LasCin в ацетонитриле и его 1: 1 комплексы с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ в ацетонитриле собраны в таблицах 1–4 соответственно.

К сожалению, комплексы LasCin с катионами Rb^+ и Cs^+ нерастворимы в нужной концентрации в ацетонитриле. Спектры 1H ЯМР LasCin показывают отдельные сигналы, связанные к различным ОН-группам. Наиболее сдвинутый сигнал обнаружен около 10,87 ppm, установленный $O_{37}H$ протону фенольной группы, участвующий в средне сильной внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) ласалоцидной кислоты и его циннамилового сложного эфира [17]

Атом №	LasH		Las-Суп		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химический сдвиг (ppm)		Химический сдвиг (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	173,20	–	170,73	–	2,47
2	–	111,00	–	110,22	–	0,78
3	–	161,61	–	159,79	–	1,81
4	–	124,20	–	123,09	–	1,11
5	7,17	134,52	7,13	134,08	0,04	0,42
6	6,63	121,40	6,66	121,44	–0,03	–0,04
7	–	144,10	–	142,57	–	1,53
8	3,06	33,45	1,58	33,26	1,48	0,19
9	2,00	36,90	2,19	34,16	–0,19	2,74
10	1,90	34,66	2,93	33,55	–1,03	1,11
11	4,08	73,00	3,91	70,65	0,17	2,35
12	2,84	48,80	2,82	48,31	0,02	0,49
13	–	214,40	–	214,12	–	0,28
14	2,62	55,00	2,77	53,79	–0,15	1,21
15	3,88	83,80	3,82	84,08	0,06	–0,28
16	2,20	36,97	2,23	14,87	–0,03	22,1
17	1,80	40,20	1,52, 1,81	35,56	0,01	4,64
18	–	86,20	–	84,75	–	1,45
19	3,50	70,70	3,41	69,42	0,09	1,28
20	~1,5, 2,0	21,67	1,41, 1,69	20,05	0,09, 0,31	1,62
21	1,70	30,43	1,24	29,60	0,46	0,83
22	–	72,60	–	84,75	–	–12,15
23	3,93	76,00	3,76	72,79	0,17	3,21
24	1,23	14,64	1,17	13,08	0,06	1,56
25	1,37	31,80	1,53	29,00	–0,16	2,8
26	1,01	6,99	0,796	7,42	0,214	–0,43
27	1,60	29,31	1,63	28,35	–0,03	0,96
28	0,96	8,44	0,867	5,42	0,093	3,02
29	1,06	16,41	1,00	15,95	0,06	0,46
30	2,20	18,94	1,86	17,32	0,34	1,62
31	1,01	12,55	0,85	11,72	0,16	0,83
32	1,10	14,00	0,77	12,32	0,33	1,68
33	1,19	12,44	0,87	11,41	0,32	1,03
34	2,28	16,10	2,21	15,02	0,07	1,08
ОН I	6,14	–	–	–	–	–
ОН III	11,84	–	11,04	–	0,80	–
ОН IV	6,14	–	3,62	–	2,52	–
ОН VIII	6,14	–	2,45	–	3,69	–
1'	–	–	5,02	65,22	–	–
2'	–	–	6,44	122,41	–	–
3'	–	–	6,74	134,53	–	–
4'	–	–	7,12	134,99	–	–
5'	–	–	7,43	125,77	–	–
6'	–	–	7,32	127,58	–	–
7'	–	–	7,25	127,2	–	–
8'	–	–	7,32	127,58	–	–
9'	–	–	7,43	125,77	–	–

Таблица 2 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом Na^+ [17]

Атом №	LasCinNa ⁺		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,3	–	170,7	–	1,6
2	–	112,9	–	110,2	–	2,7
3	–	160,9	–	159,8	–	1,1
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,25	135,9	7,13	134,1	0,12	1,8
6	6,73	122,7	6,66	121,4	0,07	1,3
7	–	144,2	–	142,6	–	1,6
8	1,58	35,1	1,58	33,3	0,00	1,8
9	2,08	37,4	2,19	34,2	–0,11	3,2
10	2,98	35,2	2,93	33,6	0,05	1,6
11	3,90	72,2	3,91	70,7	–0,01	1,5
12	2,79	49,5	2,82	48,3	–0,03	1,2
13	–	218,7	–	214,1	–	4,6
14	2,88	55,2	2,77	53,8	0,11	1,4
15	3,88	84,5	3,82	84,1	0,06	0,4
16	2,23	15,4	2,23	14,9	0,00	0,5
17	1,54, 1,85	38,4	1,52, 1,81	35,6	0,01	2,8
18	–	87,6	–	84,8	–	2,8
19	3,59	70,2	3,41	69,4	0,18	0,8
20	1,43, 1,63	30,0	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	10,0
21	1,31	34,8	1,24	29,6	0,07	5,2
22	–	77,0	–	84,8	–	–7,8
23	3,69	75,3	3,76	72,8	–0,07	2,5
24	1,15	14,2	1,17	13,1	–0,02	1,1
25	1,52	31,8	1,53	29,0	–0,01	2,8
26	0,80	9,4	0,80	7,4	0,00	2,0
27	1,62	30,3	1,63	28,4	–0,01	2,0
28	0,85	6,5	0,87	5,4	–0,02	1,1
29	1,00	17,0	1,00	16,0	0,00	1,1
30	1,95	20,7	1,86	17,3	0,09	3,4
31	0,84	12,7	0,85	11,7	–0,01	0,9
32	0,77	13,1	0,77	12,3	0,00	0,8
33	0,86	12,3	0,87	11,4	–0,01	0,9
34	2,11	15,9	2,21	15,0	–0,10	0,9
ОН III	11,05	–	11,04	–	0,01	–
ОН IV	3,61	–	3,62	–	–0,01	–
ОН VIII	2,70	–	2,45	–	0,25	–
1'	5,06	67,3	5,02	65,2	0,04	2,0
2'	6,51	123,7	6,44	122,4	0,07	1,3
3'	6,82	136,0	6,74	134,5	0,08	1,4
4'	7,23	137,1	7,12	135,0	0,11	2,1
5'	7,48	127,6	7,43	125,8	0,05	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
7'	7,30	129,2	7,25	127,2	0,05	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
9'	7,48	127,6	7,43	125,8	0,05	1,9

Таблица 3 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом K^+ [17]

Атом №	LasCin K^+		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,4	–	170,7	–	1,6
2	–	112,8	–	110,2	–	2,6
3	–	161,0	–	159,8	–	1,2
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,22	135,9	7,13	134,1	0,09	1,8
6	6,72	122,7	6,66	121,4	0,06	1,2
7	–	144,3	–	142,6	–	1,7
8	1,56	35,2	1,58	33,3	–0,02	1,9
9	2,08	37,6	2,19	34,2	–0,11	3,4
10	2,89	35,5	2,93	33,6	–0,04	1,9
11	3,87	71,9	3,91	70,7	–0,04	1,3
12	2,86	49,1	2,82	48,3	0,04	0,7
13	–	217,5	–	214,1	–	3,3
14	2,70	55,2	2,77	53,8	–0,07	1,4
15	3,76	85,0	3,82	84,1	–0,06	0,9
16	2,17	15,5	2,23	14,9	–0,06	0,6
17	1,51, 1,81	38,8	1,52, 1,81	35,6	0,01	3,2
18	–	87,4	–	84,8	–	2,6
19	3,22	71,4	3,41	69,4	–0,19	1,9
20	1,43, 1,65	30,3	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	10,2
21	1,28	34,9	1,24	29,6	0,04	5,3
22	–	77,5	–	84,8	–	–7,2
23	3,71	74,9	3,76	72,8	–0,05	2,1
24	1,14	14,4	1,17	13,1	–0,03	1,4
25	1,53	32,0	1,53	29,0	0,00	3,0
26	0,80	9,3	0,80	7,4	0,00	1,9
27	1,63	30,4	1,63	28,4	0,00	2,1
28	0,85	6,7	0,87	5,4	–0,02	1,2
29	1,00	16,9	1,00	16,0	0,00	1,0
30	1,95	20,7	1,86	17,3	0,09	3,3
31	0,84	12,7	0,85	11,7	–0,01	1,0
32	0,78	13,4	0,77	12,3	0,01	1,1
33	0,84	12,3	0,87	11,4	–0,03	0,9
34	2,11	15,9	2,21	15,0	–0,10	0,9
ОН III	11,09	–	11,04	–	0,05	–
ОН IV	3,50	–	3,62	–	–0,12	–
ОН VIII	2,19	–	2,45	–	–0,26	–
1'	5,03	67,3	5,02	65,2	0,01	2,1
2'	6,49	123,7	6,44	122,4	0,05	1,2
3'	6,80	136,0	6,74	134,5	0,06	1,5
4'	7,21	137,1	7,12	135,0	0,09	2,1
5'	7,45	127,6	7,43	125,8	0,02	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,0
7'	7,29	129,2	7,25	127,2	0,04	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,0
9'	7,45	127,6	7,43	125,8	0,02	1,9

Таблица 4 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом Li^+ [17]

Атом №	LasCinLi ⁺		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,3	–	170,7	–	1,6
2	–	112,9	–	110,2	–	2,7
3	–	160,9	–	159,8	–	1,1
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,23	135,9	7,13	134,1	0,10	1,8
6	6,70	122,7	6,66	121,4	0,04	1,3
7	–	144,2	–	142,6	–	1,6
8	1,59	34,7	1,58	33,3	0,01	1,5
9	2,17	37,3	2,19	34,2	–0,02	3,1
10	3,01	35,5	2,93	33,6	0,08	1,9
11	3,82	73,6	3,91	70,7	–0,09	2,9
12	2,92	50,3	2,82	48,3	0,10	2,0
13	–	223,3	–	214,1	–	9,2
14	2,82	55,1	2,77	53,8	0,05	1,3
15	3,69	85,1	3,82	84,1	–0,13	1,0
16	3,07	13,8	2,23	14,9	0,84	–1,1
17	1,54, 1,85	37,7	1,52, 1,81	35,6	0,01	2,1
18	–	88,3	–	84,8	–	3,6
19	3,64	69,8	3,41	69,4	0,23	0,3
20	1,40, 1,68	21,2	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	1,1
21	1,38	31,3	1,24	29,6	0,14	1,7
22	–	77,5	–	84,8	–	–7,3
23	3,67	76,1	3,76	72,8	–0,09	3,3
24	1,18	13,5	1,17	13,1	0,01	0,4
25	1,54	30,5	1,53	29,0	0,01	1,5
26	0,81	9,5	0,80	7,4	0,01	2,1
27	1,64	28,7	1,63	28,4	0,01	0,3
28	0,87	6,5	0,87	5,4	0,00	1,1
29	0,95	15,9	1,00	16,0	–0,05	0,0
30	1,94	18,1	1,86	17,3	0,08	0,7
31	0,84	13,2	0,85	11,7	–0,01	1,5
32	0,77	13,2	0,77	12,3	0,00	0,9
33	0,88	12,3	0,87	11,4	0,01	0,9
34	2,08	14,8	2,21	15,0	–0,13	–0,2
ОН III	11,04	–	11,04	–	0,00	–
ОН IV	3,63	–	3,62	–	0,01	–
ОН VIII	2,32	–	2,45	–	–0,13	–
1'	5,04	67,2	5,02	65,2	0,02	2,0
2'	6,49	123,7	6,44	122,4	0,05	1,3
3'	6,81	136,0	6,74	134,5	0,07	1,4
4'	7,22	137,1	7,12	135,0	0,10	2,1
5'	7,47	127,6	7,43	125,8	0,04	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
7'	7,29	129,2	7,25	127,2	0,04	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
9'	7,47	127,6	7,43	125,8	0,04	1,9

Два других сигнала ОН-протонов обнаружены в диапазоне 3.40-2.40 ppm. Эти позиции сигналов протонов показывают, что они участвуют в относительно слабых внутримолекулярных водородных связях. В таблице 3 данные ^1H и ^{13}C ЯМР для 1: 1 комплексов LasCin с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ сравнены с теми LasCin, когда все в растворе ацетонитрила. Взаимодействие атомов кислорода в молекуле LasCin с катионом Li^+ четко указывает сдвиг C_{13} углерода кетонной группы из 214.77 ppm (незакомплексованный LasCin) к 222.87 ppm (LasCin Li^+ -комплекс).

То же самое справедливо и по отношению к химическим сдвигам сигналов всех атомов углерода соседних к атому кислорода, координирующих катион Li^+ в 1: 1 комплексе. Этот вывод согласуется с полуэмпирическими расчетами PM5. Все выше- рассмотренные изменения значительно ниже в ^{13}C ЯМР спектрах комплексов LasCin Na^+ и LasCin K^+ и показывают, что взаимодействие LasCin с катионами Na^+ или K^+ слабее, чем с Li^+ .

Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-10 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Moore C., Pressman B.C. Mechanism of action of valinomycin on mitochondria // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1964. – № 15. – P. 562-566.
- [2] Pressman B.C., Harris E.J., Jagger W.S., Johnson J.H. Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1967. – № 58. – P. 1949-1956.
- [3] Schroeder G., Gierczyk B. Syntetyczne receptory jonowe – jonofory, Syntetyczne receptory jonowe. – BETAGRAF” P.U.H.: Poznań, 2005.
- [4] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R. Complex formation of monovalent cations with biofunctional ligands // Topics in Current Chemistry. – 1977. – № 69. – P. 91-196.
- [5] Hilgenfeld R., Saenger W. Structural chemistry of natural and synthetic inoophores and their complexes with cations // Host Guest Complex Chemistry II, Topics in Current Chemistry. – 1982. – № 101. – P. 1-82.
- [6] Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – № 89. – P. 7017-7036.
- [7] Roux B., Karplus M. Ion transport in a model gramicidin channel. Structure and thermodynamics // Biophys. J. – 1991. – № 59. – P. 961-981.
- [8] Westley J.W., Evans R.H., Williams J.T., Stempel A. Structure of antibiotic X-537A // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1970. – № 2. – P. 71-72.
- [9] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2004. – № 694. – 155 p.
- [10] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. // Biopolymers: Biospectroscopy, 2002. – № 65. – 95 p.
- [11] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2004. – № 688. – 171 p.
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B. // Mol J. Struct. – 2004. – № 694. – 55 p.
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2005. – № 749. – 128 p.
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G. Application of molecular receptors” Charter 6, „Amphotericin B as a member of natural antibiotics family // Schidnyjwydawnuczyj dim Donetsk, 2009. – P. 89-101.
- [15] Желдакова Р.А. Механизмы биосинтеза антибиотиков и их действие на клетки микроорганизмов. – Мн.: БГУ, 2004. – 111 с.
- [16] Kabyzbekova B., Tukibayeva A., Musiał N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Synthesis of new lasalocid cinnamylester. Ж. // Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015». – Шымкент, 2015. – С. 57-59.
- [17] Отчет о НИР № 68-10 от 12.02.2015 по теме «Технология получения биологических и химических активных функциональных ионофоров». – Шымкент, 2015. – 48 с.

REFERENCES

- [1] Moore C., Pressman B.C., Biochem. Biophys. Res. Commun. **1964**, 15, 562-566 (in Eng.).
- [2] Pressman B.C., Harris E. J., Jagger W. S., Johnson J. H., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **1967**, 58, 1949-1956 (in Eng.).
- [3] Schroeder G., Gierczyk B. BETAGRAF” P.U.H., Poznań, 2005 (in Eng.).
- [4] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R., Topics in Current Chemistry, 1977, 69, 91-196 (in Eng.).
- [5] Hilgenfeld R., Saenger W., Host Guest Complex Chemistry II, Topics in Current Chemistry, **1982**, 101, 81-82 (in Eng.).

- [6] Pedersen C. J., J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 7017-7036 (in Eng.).
- [7] Roux B., Karplus M., Biophys. J., **1991**, 59, 961–981 (in Eng.).
- [8] Westley J. W., Evans R. H., Williams J. T., Stempel A., J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1970**, 2, 71-72 (in Eng.).
- [9] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 694, 155 (in Eng.).
- [10] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. Biopolymers: Biospectroscopy, **2002**, 65, 95 (in Eng.).
- [11] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 688, 171 (in Eng.).
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Mol J. Struct., **2004**, 694, 55 (in Eng.).
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2005**, 749, 128 (in Eng.).
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G. “Application of molecular receptors” Charter 6, „Amphotericin B as a member of natural antibiotics family”; Schidnyjwydawnyczyj dim Donetsk, **2009**, 89-101 (in Eng.).
- [15] Zheldakova R.A. Mechanisms biosynthesiza antibiotikov i ikh deistvie na kletki mikroorganizmov. –Minsk, BGU, 2004, 111 (in Eng.).
- [16] Kabyzbekova B., Tukibayeva A., Musial N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015», **2015**, 57-59 (in Eng.).
- [17] Otchet o NIR № 68-10 ot 12.02.2015 po theme “Tekhnologiya poluchenia biologicheskikh i himicheskikh aktivnykh funkcionalnykh ionoforov”, Shymkent, **2015**, 48 p. (in Russ.).

ЦИННАМИЛ СПИРТІНІҢ ЛАЗАЛОЦИДТІ ЭФИРИНІҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ МЕТАЛЛІ КАТИОНДАРЫМЕН КОМПЛЕКСТЕРІН ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹,
Н. Мусиал², Р. Панкевич², Б. Леска², А. Башов³, А. М. Медеуова⁴

¹М. Ауезоватындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Познаньдағы Адама Мицкевич университеті, Польша,

³Д. В.Сокольский атындағы ЖКЭИ, Алматы, Қазақстан,

⁴Академиялық инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан

Түйін сөздер: лазалоцид қышқылының туындылары, ионофор, биологиялық белсенділік, бірвалентті металдардың катиондары, ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Мақалада циннамил спиртінің лазалоцидті эфирінің және оның металл катиондарымен комплексірін ЯМР-спектроскопиялық өлшеулер көмегімен зерттеу нәтижелері келтірілген. ¹H ЯМР LasCin спектрлері әртүрлі ОН-топтарының болуымен байланысты жекелеген сигналдарды көрсетті. Сигналдардың бұл позициялары, оларды салыстырмалы түрде әлсіз молекулаішілік сутекті байланыстарға қатысатындығын көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.