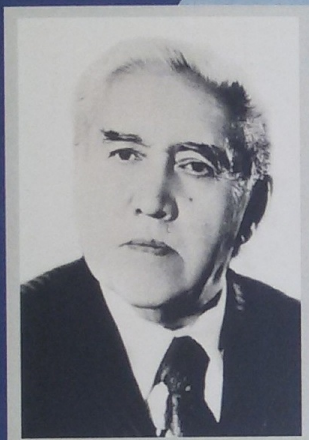


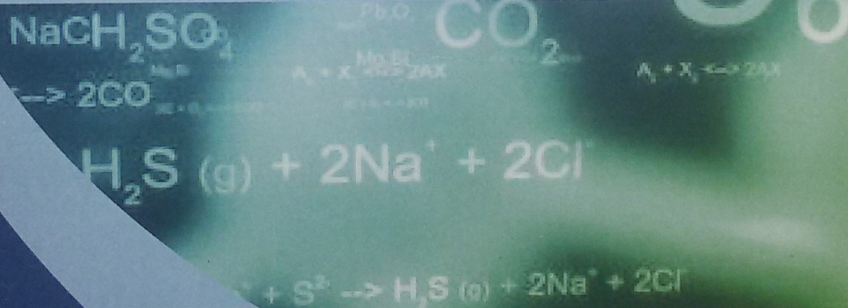


КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ



VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ ВЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сборник докладов международного съезда
ЧАСТЬ I



СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,5-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Дюсебаева М.А., Ахмедова Ш.С.
 Каз НУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Химия азотистых гетероциклов относится к одному из обширных разделов органической химии. Для азотистых гетероциклов – пиридина, пиразолина, оксазолина, триазола, их производных характерна высокая реакционная способность, биологическая активность при сравнительно низкой токсичности, а также возможность проведения функциональной трансформации с получением аналогов биологически активных природных соединений.

Среди разрабатываемых во всем мире направлений по изысканию новых лекарственных средств производным азотистых гетероциклов, и, прежде всего пиперидина, уделяется наибольшее внимание: синтезируются новые замещенные пиперидины, изучается реакционная способность, стереохимия, устанавливается взаимосвязь между тонкой химической структурой и фармакологической активностью.

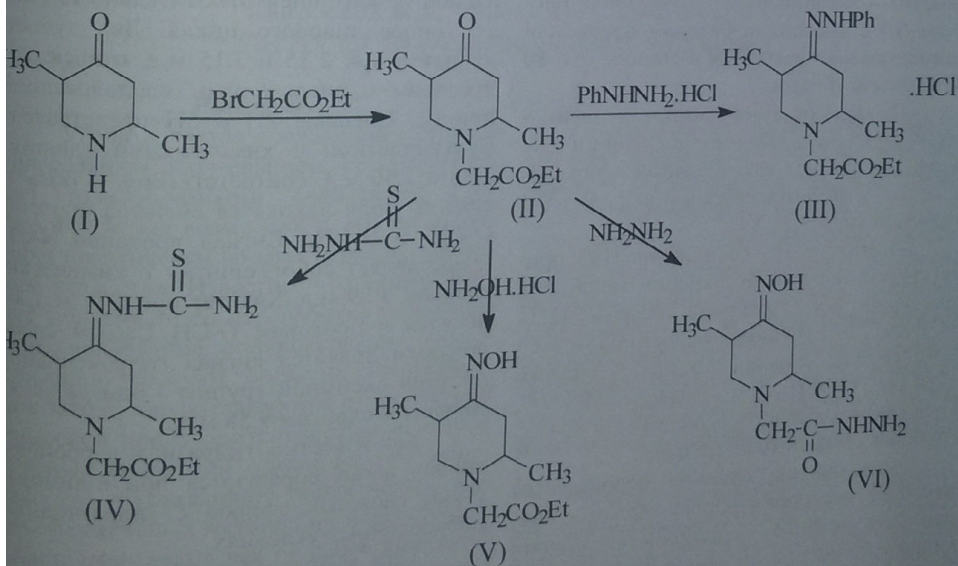
В качестве исходного синтона для синтеза потенциально биологически активных веществ был синтезирован этиловый эфир 2,5-диметил-4-оксопиперидил - 1-

уксусной кислоты (II) в результате взаимодействия этилового эфира бромуксусной кислоты с 2,5-диметилпиперидин - 4-оном (I) в среде безводного ацетона в присутствии поташа при температуре 55-60°C.

Этиловый эфир 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) жидкий продукт с т. кип. 139-140 °C/10 мм.рт.ст., n_D^{20} 1.4656. Выход продукта составляет 83.6%. Структура соединения (II) доказана по данным ИК- спектроскопии и элементного анализа.

В ИК-спектресоединения (II) отсутствует полоса поглощения NH-группы. Полосы поглощения валентных колебаний ассоциированной C=O связи эфирной группы при 1725 cm^{-1} , C=O гетерокальца при 1700 cm^{-1} и C-O-C группы при 1030-1100 cm^{-1} .

Один из наиболее распространенных методов синтеза производных оксимов и гидразонов является конденсация альдегидов и кетонов с гидросиламином или производными гидразина, соответственно.



Нами проведена конденсация этилового эфира 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) с солянокислым фенолгидразином при нагревании реагентов в этаноле в присутствии пиперидина в течение 2 часов.

Продукт реакции идентифицирован по данным ИК- спектроскопии и элементного анализа как гидрохлорид этилового эфира 2,5-диметил-4-фенилгидразон-пиперидил-1-уксусной кислоты (III).

В ИК-спектре гидрохлорида (III) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний NH группы в области 3310 см^{-1} , полосы соли в области $2350\text{-}2470 \text{ см}^{-1}$, C=O группы сложного эфира в области 1740 см^{-1} , C=N группы в области 1620 см^{-1} и C-O-C группы в области $1020\text{-}1110 \text{ см}^{-1}$. Группа характеристических полос в области $1440\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям ароматического кольца.

Важной группой химических соединений, являющихся перспективными в поиске новых противотуберкулезных препаратов, являются тиосемикарбазоны. К настоящему времени исследовано большое количество производных тиосемикарбазона, и ряд тиосемикарбазонов стал использоваться как эффективные туберкулостатики [1, с. 129; 2, с. 255].

Конденсацию этилового эфира 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) с тиосемикарбазидом проводили при нагревании реагентов в этаноле при 80°C в течение 4 часов.

Продукт реакции также идентифицирован по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа как этиловый эфир 2,5-диметил-4-тиосемикарбазон-пиперидил-1-уксусной кислоты (IV).

В ИК-спектре соединения (IV) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний NH_2 группы в области $3220\text{-}3430 \text{ см}^{-1}$, NH группы в области 3150 см^{-1} , C=O группы сложного эфира в области 1710 см^{-1} , C=N группы в области 1595 см^{-1} , C=S связи в области 1280 см^{-1} и C-O-C группы в области $1010\text{-}1090 \text{ см}^{-1}$.

Для синтеза оксимов используется наиболее распространенный метод - конденсация кетонов с различными солями гидроксиламина в водно-спиртовой, спиртовой среде, в присутствии карбоната

натрия и пиридина. Установлено, что наилучший выход продукта оксимирования наблюдается при действии солянокислого гидроксиламина и пиридина в спиртовой среде.

Нами, при конденсации этилового эфира 2,5 - диметил - 4-оксопиперидил - 1-уксусной кислоты (II) с солянокислым гидроксиламином в присутствии пиридина в этаноле образуется этиловый эфир 2,5 - диметил - 4 - оксимино - пиперидил - 1 - уксусной кислоты (V) с т.пл. $64\text{-}65^\circ\text{C}$.

Для установления строения соединения (V) были использованы методы ИК-, ПМР- спектроскопии.

В ИК-спектре соединения (V) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний OH в области 3250 см^{-1} , C=O группы сложного эфира в области 1725 см^{-1} и C-O-C группы в области $1030\text{-}1095 \text{ см}^{-1}$.

В ПМР-спектре соединения (V) в хлороформе интерпретированы сигналы 2- CH_3 -группы в виде дуплета с химическим сдвигом 1.10 м.д. и 5- CH_3 -группы дуплет с химическим сдвигом 1.00 м.д. В области сильного поля резонирует протон CH_3 этиловой группы с химическим сдвигом 1.19-1.26 м.д. Сигнал протона метильной группы представляет собой триплет. Два мультиплета при 1.7 и 2.9 м.д. соответствуют протонам при C_3 с аксиальной и экваториальной ориентацией относительно плоскости пиперидинового цикла. Два дуплета дуплетов при 2.35 и 3.15 м.д. относятся к протонам с аналогичным расположением при C_6 . Сигналы 2H и 5H представлены мультиплетами с химическими сдвигами 2.75 и 2.50 м.д. соответственно. В области слабого поля находятся сигналы протонов O- CH_2 и N- CH_2 . Сигнал протонов N- CH_2 представляет собой синглет с химическим сдвигом 3.39 м.д. Квартет при 4.11 м.д. относится к протонам O- CH_2 . Самым слабым является сигнал гидроксильного протона оксимной группы - синглет с химическим сдвигом 9.58 м.д.

Как известно, гидразиды карбоновых кислот легко образуются при взаимодействии сложных эфиров с гидразинами в определенных условиях.

При взаимодействии этилового эфира 2,5-диметил-4-оксимино-пиперидил-1-уксусной кислоты (V) с гидразингидратом

в этаноле образуется кристаллический продукт с т.пл. 151-152°C.

Продукт реакции идентифицирован по данным ПМР-, ИК- спектроскопии и элементного анализа как гидразид 2,5-диметил-4-оксиминопиперидил-1-уксусной кислоты (VI).

В ИК-спектре соединения (VI) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний OH в области 3470 см⁻¹, NH₂ группы в области 3310-3260 см⁻¹, NH группы в области 3210 см⁻¹ и C=O гидразида в области 1660 см⁻¹ и C=N группы в области 1620 см⁻¹.

В ПМР- спектре гидразида 2,5-диметил-4-оксиминопиперидил-1-уксусной кислоты (VI) в хлороформе интерпретированы сигналы 2-CH₃-группы в виде дуплета с химическим сдвигом 1.10 м.д. и 5-CH₃-группы дуплет с химическим сдвигом 0.9 м.д. Два мультиплета при 1.6 и 2.8 м.д. соответствуют протонам при C₃ с аксиальной и экваториальной ориентацией относительно плоскости пиперидинового цикла. Два дуплета дуплетов при 2.2 и 3.1 м.д. относятся к протонам с аналогичным распо-

ложением при C₆. Протоны 2H и 5H дают мультиплеты сложной структуры с химическим сдвигом 3.0 и 2.4 м.д. соответственно. Сигнал протонов N-CH₂ представляет собой синглет с химическим сдвигом 3.3 м.д. В области слабого поля находятся сигналы протонов NHNH₂. Сигналы NH и NH₂ групп представлены синглетами с химическими сдвигами 8.9 и 4.1 м.д. соответственно. Самым слабopольным является сигнал гидроксильного протона оксимной группы - синглет с химическим сдвигом 10.3 м.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюсебаева М.А., Калиджанова Г.Т., Ахмедова Ш.С. Синтез гидразидапиперидилуксусной кислоты и его производных // Вест. Нац. академии наук РК. Сер.хим. - 2005. - № 1. - С. 129-132.
2. Labanauskas L., Udrenaite E., Gaidelis P. synthesis of 5-(2,3- and 4-methoxyphenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thuol derivatives exhibiting anti-inflammatory activity // II Farmaco. - 2004. - Vol. 59, № 4. - P. 255-259

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ

Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н.
Каз НУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение

Уголь является сложнейшим органоминеральным образованием, которое обладает разнообразными свойствами. Это предопределяет возможность его использования практически во всех отраслях народного хозяйства. Известно, что существующие технологии по переработке углей (пиролиз, коксование, полукоксование, гидрогенизация) требуют больших энергетических затрат, характеризуются относительно невысокой производительностью и низкой степенью конверсии органического вещества. Это обуславливает поиск новых, высокоэффективных методов их переработки. В настоящее время все большее внимание уделяется комплексному использованию энергетического и химического потенциала

углей.

Относительно новым эффективным методом переработки углей служит экстракция органическими растворителями. Процесс экстракции представляет собой растворение низкомолекулярных компонентов, расположенных в порах угольного вещества, и как наблюдаемое частичное разрушение донорно-акцепторных связей, существующих между макромолекулами органической массы угля (ОМУ), и внедрение на их место молекул растворителя, т.е. разрушение надмолекулярной структуры [1].

В качестве растворителей используют органические соединения различных классов – алифатические и ароматические углеводороды, спирты, гетероциклические