

Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі
Министерство образования и науки Республики Казахстан
Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan



Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Казхский национальный университет имени аль-Фараби
Al-Farabi Kazakh National University



Химия және химиялық технология факультеті
Факультет химии и химической технологии
Faculty of chemistry and chemical technology



ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША
ІХ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗІНІҢ
ЕҢБЕКТЕРІ

ТРУДЫ
ІХ МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

PROCEEDINGS OF
THE 9th INTERNATIONAL BEREMZHANOV CONGRESS
ON CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

9-10 желтоқсан 2016 ж., Алматы, Қазақстан
9-10 декабря 2016 г., Алматы, Казахстан
December, 9-10, 2016, Almaty, Kazakhstan

ДК 54
БК 24:35
К

Главный редактор: Мутанов Г.М., ректор КазНУ им. аль-Фараби
зам. главного редактора: Буркитбаев М.М., первый проректор КазНУ им. аль-Фараби
зам. главного редактора: Мансуров З.А., генеральный директор РГП «Институт проблем горения»

Редакционная коллегия

Энгарбаев Е.К., Наурызбаев М.К., Уралбеков Б.М., Мылтыкбаева Ж.К.,
Надиров Р.К., Болатов А.К., Аубакиров Е.А., Мун Г.А., Тасибеков Х.С., Тулепов
Л.И., Калугин С.Н.

SBN 978-601-04-2533-0

Химия және химиялық технология бойынша ІХ халықаралық Бірімжанов съезінің
еңбектері – Алматы, ҚазҰУ 2016. = Труды ІХ Международного Беремжановского
съезда по химии и химической технологии – Алматы, КазНУ 2016. = Proceedings
of the 9th International Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology
Almaty, KazNU 2016.

SBN 978-601-04-2533-0

В книгу включены доклады, представленные на ІХ Международный
беремжановский съезд по химии и химической технологии. Доклады
ответствуют следующим научным направлениям:

- Современные проблемы переработки минерального сырья
- Современные проблемы переработки углеводородного сырья
- Современное состояние аналитической химии и химической экологии
- Химическая физика процессов горения, материаловедение, наноматериалы
- Коллоиды и поверхности
- Химическая технология мономеров, синтетических и природных соединений
- Химия и химическая технология полимерных композиционных материалов
- Современные проблемы химического образования

Труды съезда могут быть полезны преподавателям высших учебных
заведений, докторантам, магистрантам, студентам, работникам науки и
производства.

SBN 978-601-04-2533-0

© Казахский национальный
университет им. аль-Фараби, 2016

ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША ІХ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗІНІҢ ЕҢБЕКТЕРІ

**Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті**

**Министерство образования и науки Республики Казахстан
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Факультет химии и химической технологии**

**Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan
Al-Farabi Kazakh National University
Faculty of chemistry and chemical technology**

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША
ІХ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗІНІҢ
ЕҢБЕКТЕРІ
9-10 желтоқсан**

**ТРУДЫ
ІХ МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
9-10 декабря**

**PROCEEDINGS OF
THE 9th INTERNATIONAL BEREMZHANOV CONGRESS
ON CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY
December, 9-10**

Алматы, 2016

Оспанова А.К., Везенцев А.Н., Попов М.В., Максатова А.М., Жумат А., Абешева Ж., Карл Э. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ	493
Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Абдуразаков У.А., Исакова М.К., Жартыбаев Р.Н., Ашымхан Н.С., Абдыкара А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТРИКЛОЗАНА И ХЛОРТЕКСИДИНА В МУЛЬТИСЛОЯХ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ	503
Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Азкулова З.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ МАЙКУБЕНСКОГО УГЛЯ	513
Сергазина С.М., Касенов Б.К., Еркасов Р.Ш., Нурмухамбетова Н.Н. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИТА $GdMgFe_3O_{5.5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298.15-673K	519
Суюмбаев У., Тулябаев Е.М., Ахмет О., Асанов Н.А. НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЦИТРОНЕЛЛАЛЯ ИЗ ЦИТРАЛЯ	523
Толенти Ж. А., Кажмуратова А. Т., Жумагалшева Т. С., Болатбай А. Н., Кожабекова Г.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ ПРИ РАЗНЫХ СКОРОСТЯХ НАГРЕВА	527
Ягудеев Т.А., Джелдыбаева Н.М., Саменова К. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭФИРОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОКСИБУТАДИНОВЫХ КИСЛОТ	534
Кенжегалшев Н., Оспанов М.А., Турмуханова М.Ж., Мурзагулова К.Б. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ ПИПЕРИДИНОВЫХ СПИРТОВ	538
Болаткызы Т., Вертоволодова С., Оспанов М. А., Турмуханова М.Ж., Мурзагулова К.Б. СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОПРЯЖЕННОЙ КРАТНОЙ СВЯЗИ АМИНОДИЭФИРОВ	544
Мамутова А.А., Құлжабай А.М. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЕРЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ	550
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ	554
Аққазин Е.Ә., Маматаева А.Т., Тілеуберлі Е. СТУДЕНТТЕРГЕ ХИМИЯ КУРСЫН ОҚЫТУДЫҢ КЕЙБІР МӘСЕЛЕЛЕРІ	555
Баяхметова Б.Б., Ақимжанова Х.Г. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ НАЧАЛЬНОГО ШКОЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ: ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ И ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ	560
Қалабаева М.К., Базаркызы Б. ЖОҒАРҒЫ ОҚУ ОРЫНДАРЫНДАҒЫ «БЕИОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ» КУРСЫНЫҢ МАЗМҰНЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ЗЕРТТЕУ	564
Мусабекова А.А., Абшлова М.У., Шалдыбаева А.М. ВОПРОСЫ ПОДГОТОВКИ ХИМИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ	570
Бекішев Қ., Ниязбаева А.Н. 6M011200-ХИМИЯ МАМАНДЫҒЫНЫҢ ОҚУ ЖОСПАРЫНЫҢ МАЗМҰНЫ ТУРАЛЫ	574

УДК 547.426+547.304+547.418+541.13

Болаткызы Т., Верховодова С., Оспанов М. А., Турмуханова М.Ж., Мурзагулова К.Б.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
E-mail: t_mirgul@mail.ru

Селективное восстановление сопряженной кратной связи аминодиэфиров

Представлены результаты селективного восстановления активированной кратной связи енаминоэфиров, содержащих в структуре систему кратных С=C, С=О связей и неактивированную двойную связь в аллильном фрагменте. Установлено, что борорганические натриевые гидриды способны селективно восстанавливать сопряженную двойную связь, не затрагивая карбонильный фрагмент в карбалкоксильной группе и препенильную группу.

Ключевые слова: енаминоэфир, аллиламин, ацетоуксусный эфир, боргидрид натрия.

Болаткызы Т., Верховодова С., Оспанов М. А., Турмуханова М.Ж., Мурзагулова К.Б.

ал-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: t_mirgul@mail.ru

Аминодиэфирлердің қосарланған қос байланысын таңдамалы түрде тотықсыздандыру

Селективное восстановление сопряженной кратной связи аминодиэфиров

Құрылымда С=C және С=О қос байланыстар жүйесі бар енаминоэфирлердің белсенді және аллил фрагментіндегі белсенді емес қос байланыстарды таңдамалы түрде тотықсыздандыру нәтижелері келтірілген. Борорганикалық натрий гидридтері карбалокси топтағы карбонилді фрагментті және пропенил тобындағы қос байланысты тотықсыздандырмай, қосарланған қос байланысты таңдамалы түрде тотықсыздандыратыны анықталынды.

Кілт сөздер: енаминоэфир, аллиламин, ацетосірке эфирі, натрий боргидриді.

Bolatkyzy T, Verkhovodova S., Ospanov M.A., Turmukhova M.Zh., Murzagulova K.B.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: t_mirgul@mail.ru

Selective reduction of the conjugated double bond of aminodiethers

Presents the results of the selective reduction of the activated double bond of enaminoethers that containing in the structure of a system of double C=C, C=O bonds and non-activated double bond in the allyl fragment. It was found that sodium organoboron hydrides capable of selectively reducing the conjugated double bond without affecting the carbonyl fragment of carboaloxo group and propenyl group.

Keywords: enaminoether, allylamine, acetoacetic ester, sodium borohydride.

Введение

Алкиловые эфиры β-аминопропановой кислоты, содержащие реакционноспособную вторичную аминогруппу, являются важными промежуточными продуктами в синтезе

многих лекарственных препаратов, пестицидов и других биологически активных соединений. Так, 1-метил-2-карбометоксиэтил-(2-метил-2-карбоэтоксиэтил)метиламин используется в синтезе 1,2,5-триметилпиперидона-4, синтона в синтезе лекарственного препарата промедола.

Нуклеофильное присоединение аминов по кратной связи эфиров акриловых кислот - одна из разновидностей реакции Михаэля. В качестве кислоты (С-Н) в данном случае выступает амин. Имеющиеся данные по синтезу эфиров β-аминокислот по Михаэлю показывают, что этот вопрос изучен весьма слабо.

Представляло интерес усовершенствовать способ получения аминодиэфиров, исходя из енаминодиэфиров, установить оптимальный вариант использования источника гидрид-иона и установить механизм региоселективного восстановления кратной С=C-связи

Экспериментальная часть

Синтез моноэфиров (1-2). К спиртовому раствору амина добавляют алкилакрилат или акрилонитрил в соотношении (амин:акрилат 1:1,1), каталитическое количество кислого катализатора и гидрохинон. Смесь тщательно перемешивают и оставляют в холодильнике на ночь. На следующий день растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса (температура бани не должна превышать 65⁰С для предотвращения полимеризации продукта). Остаток (подвижная жидкость красного цвета) разгоняют в вакууме масляного насоса.

Синтез неопределенных диэфиров (НДЭ) (3-4). В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и холодильником Либиха, помещают моноэфир и ацетоуксусный эфир (АУЭ), растворенные в абсолютном растворителе, добавляют п-толуолсульфокислоту, нанесенную на силикагель. Смесь кипятят на водяной бане до тех пор, пока не выделится эквивалентное исходным реагентам количество воды. Затем, оставшийся растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Продукт фракционируют в вакууме масляного насоса.

Синтез аминодиэфиров (ВДЭ) (5-6). Рассчитанное количество неопределенного диэфира (НДЭ) растворяют в изопропиловом спирте, рН которого примерно равен 6, и помещают в плоскодонную колбу. Растворенный НДЭ выдерживают при определенной температуре, затем небольшими порциями добавляют боргидрид натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала комнатной. После добавления всего количества боргидрида натрия, реакционную массу подкисляют 18%-ой соляной кислотой до рН=2. Затем раствор отфильтровывают от выпавшего осадка и отгоняют азеотропную смесь растворителя с водой. После чего реакционную массу подщелачивают до рН=9-11 и многократно экстрагируют бензолом. Бензольные вытяжки объединяют и сушат над прокаленным сульфатом магния. Затем бензол отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Полученные продукты не подвергаются ректификации из-за осмоления при температуре выше 100⁰С.

Результаты и обсуждения

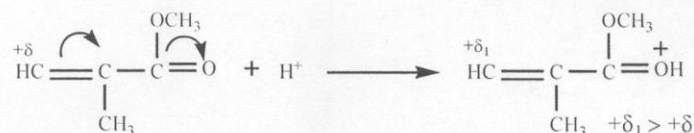
С целью синтеза ключевых полупродуктов в синтезе γ-пиперидонов и других веществ и материалов, потенциально обладающих практически полезными свойствами, проведена реакция нуклеофильного присоединения аминов к алкилакрилатам. Моноэфиры (1-2) получены реакцией присоединения аминов по активированной двойной глерод-углеродной связи. В качестве аминной компоненты были использованы метил- и аллиламины, а в качестве соединений с активированной двойной углерод-углеродной связью был использован метилметакрилат. Физико-химические и спектральные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические константы и ИК-спектральные данные моноэфиров (1-2)

Соединение	Т.кип./мм.рт.ст (т.пл., °С)	n_D^{20}	Выход, %	Характеристическая полоса, ν , см^{-1}	
				C=O	CH=CH ₂
1	40-42/2-3	1,4237	64,5	1733	-
2	68-69/2-3	1,4430	72,3	1735	1610

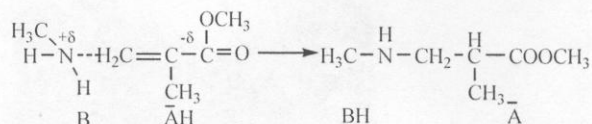
Способность к присоединению у непредельных соединений типа $\text{CH}_2=\text{CH-X}$ определяется поляризацией двойной связи под влиянием электроноакцепторного заместителя. Кроме того, на реакционную способность сказываются тип нуклеофильной компоненты, полярные и стерические воздействия в переходном состоянии. В связи с тем, в реакции присоединения аминов к акрилатам нами были использованы кислые катализаторы (хлорид аммония или пирогаллол), поскольку применение в реакции ислого катализатора, являющегося потенциальным донором электронов, значительно ускоряет течение реакции и повысить выход целевого аминоэфира.

Роль кислого катализатора заключается, в протонировании сложноэфирной группировки, при котором происходит дополнительный сдвиг электронной плотности и величине электронодефицитности концевго атома углерода терминальной двойной связи.



Однако, если исходить из того факта, что количество применяемого катализатора существенно меньше амина, взятого в избытке, и что добавки кислого катализатора олжны связываться амином, то следует сделать допущение протекания процесса через ередходное состояние, характеризующееся заметным или полным разделением зарядов.

В нашем случае превращение переходного комплекса в устойчивый продукт – миноэфир, требует двойного переноса протона и, следовательно, присутствия в среде отенциальной кислоты:



В – основание, АН-кислота.

В таком синхронном акте роль основания выполняют метиламин, продукт реакции миноэфир и отрицательная часть диполя спирта.

Было установлено, что при проведении реакции присоединения в этиловом спирте роисходит переэтерификация метоксигруппы на этоксильный радикал.

Например, при синтезе (1,2) в этаноле с выходом до 10% был получен продукт его реэтерификации.

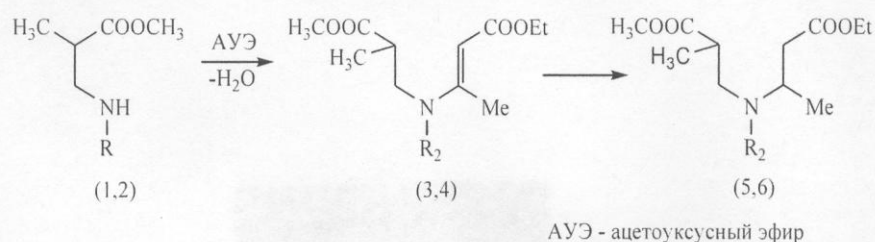


Рисунок 1 – Общая схема синтеза аминодиэфиров (1-6)

Нами впервые осуществлен синтез енаминодиэфиров (3-4), которые в дальнейшем были использованы в качестве исходных полупродуктов в синтезе γ -пиперидонов с этильным и аллильным заместителем при азоте и метильными заместителями во втором пятом положениях пиперидинового цикла. Непредельные диэфиры (3-4), были получены конденсацией ацетоуксусного эфира с соответствующими моноэфирами (1-2).

В связи с тем, что реакция дегидратации является обратимым процессом и реакция роходит очень медленно (в течение нескольких суток), нами был усовершенствован роцесс дегидратации.

Известно [1], что хорошим катализатором дегидратации вторичных и третичных лиртов является *p*-толуолсульфокислота, нанесённая на силикагель. Силикагель редставляет собой равномерную, недеформируемую, трехмерную сетку из потноупакованных частиц коллоидного оксида кремния.

Эффективность применения силикагеля в реакциях дегидратации спиртов редделяется кислотными свойствами его поверхности. В обзорной статье [1], приводится авнительное исследование ряда неорганических оксидов с целью поиска оптимальных ловий проведения реакций и выходов их продуктов. В некоторых случаях состав оксида ожет не влиять на течение процесса или влиять несущественно, т.е. оксиды (например, емния или алюминия, чистые или смешанные) оказываются «взаимозаменяемыми». аталитическое действие *p*-толуолсульфокислоты, нанесенной на силикагель, ладающий кислотной природой, катализирует процесс енолизации этилового эфира етоуксусной кислоты и активирует электрофильное карбонильное соединение.

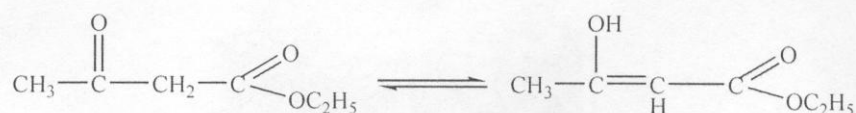


Рисунок 2 – Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

Енольная форма ацетоуксусного эфира гораздо эффективнее вступает в реакцию гидратации, по сравнению с таутомерной карбонильной.

В связи с этим, представляло интерес использовать в качестве катализатора гидратирующую смесь, состоящую из дегидратирующего агента – пара-луолсульфокислоты, нанесенной на силикагель. Применение катализатора позволило низить продолжительность реакции в 2-3 раза.

Таблица 2 – Физико-химические константы и ИК-спектральные данные минодиэфиров (3-4)

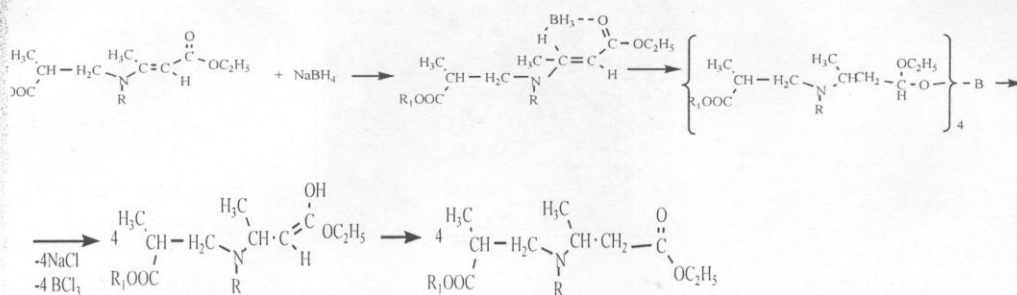
единение	Т.кип./мм.рт.ст (т.пл., °C)	n_D^{20}	Выход, %	Характеристическая полоса, ν , cm^{-1}	
				C=O	C=C
3	150-162/2-3 (55-56)	1,5012	95,0	1695	1620
4	164-169/2-3	1,4860	85,1	1705	1615

Строение енаминодиэфиров (3-4) установлено на основании ИК-спектроскопии. В спектрах всех непредельных аминодиэфиров (3-4) наблюдается сдвиг частоты ентных колебаний карбонильной группы в низкочастотную область ($1690-1670 \text{ cm}^{-1}$) и жение ее интенсивности, в то время как интенсивность активированной двойной ерод-углеродной связи значительно возрастает ($1630-1610 \text{ cm}^{-1}$).

Полученные енаминодиэфиры (3,4) были восстановлены боргидридом натрия едствие его эффективности как восстановителя, доступности и устойчивости., пользование метода каталитического гидрирования менее целесообразно, вследствие юговизны катализаторов и применения водорода.

В (2-метил-2-метоксикарбонилэтил)(2-этоксикарбонилизопропенил)-метиламина (3) (2-метил-2-метоксикарбонилэтил)(2-этоксикарбонилизопропенил)-аллиламина, едствие отсутствия сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с лктронами двойной связи, электрофильность C_{β} -углеродного атома повышена и $-C=C-$ ко восстанавливается боргидридом натрия. Боргидрид натрия преимущественно исоединяется в положение 1,4-енаминного фрагмента, причем идут последовательные кции образования моно-, ди-, три- и тетраалкоксибората натрия. Тетраалкоксибораты рия при мольном соотношении 4:1 (енамин : NaBH_4) образуются почти с ичественными выходами и представляют собой масло белого цвета нерастворимое в е.

Тетраалкоксибораты натрия довольно устойчивые комплексы, не разлагающиеся ой при комнатной температуре. Комплексы были разложены 18 % соляной кислотой и энергичном встряхивании. Выход продуктов восстановления при мольном тношении енамин : $\text{NaBH}_4 = 4:1$ почти количественный. С увеличением количества гидрида натрия (2:1) наблюдается и восстановление сложноэфирной группы и выходы фиров снижаются:



Таким образом, были разработаны новые пути синтеза эфиров первичных и тичных β -аминокислот из доступных енаминов. Способ позволяет получать инодиэфиры с различными заместителями у атома азота и по углеродному скелету.

Заключение

Отработаны оптимальные условия синтеза енаминодиэфиров. Впервые в качестве гидратирующего агента в синтезе енаминодиэфиров была использована система парасулсульфокислота, нанесенная на силикагельную матрицу. Предложены эффективные условия восстановления енаминодиэфиров боргидридом натрия, позволяющие селективно восстанавливать активированную кратную связь. Предложен механизм восстановления енаминодиэфиров боргидридом натрия.

Список литературы

1 Банерджи А.К., Лайа М.С., Вера Вегас В.Х. Силикагель в органическом синтезе. - Т. 70, №11. - С.1094-1115.

References

1 Банерджи А.К., Лайа М.С., Вера Вегас В.Х. Силикагель в органическом синтезе. - Т. 70, №11. - С.1094-1115.