

ӘОЖ 547.467.3 + 547.497

A. A. ЖЕЛДІБАЕВА, K. B. ЕРЖАНОВ, N. O. ӘКІМБАЕВА

ШАРАП ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ КЕЙБІР АЗОТТЫ ТУҮНДҮЛАРЫН АЛУ ЖОЛДАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ

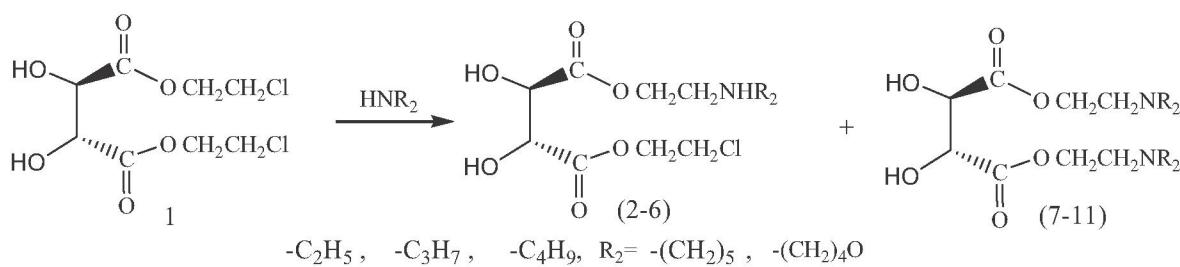
Д-шарап қышқылының 1,4-ди(2-хлорэтил)эфирінің реакциялық қабілеттілігі зерттеліп, оның кейбір аммонийлі және аминді туындыларының алыну жолдары сипатталды. Жаңадан алынған өнімдердің құрылымдары ИК-, ЯМР ¹H және ¹³C спектрлері, құрамы элементтік анализ әдістерімен анықталды. Зерттеу нәтижелерінен жасалған қорытынды: шарап қышқылы мен диаминдерді әрекеттестіруде, алынатын заттың шығымына бастапқы заттардың мольдік қатынасы үлкен өсерін тигізеді.

Шарап қышқылы тағам өнімдері мен дәрілік препараттар ауда маңызды компонент ретінде, сондай-ақ химиялық өндірісте де қолданылып келеді. Ол құрамындағы екі қышқылдық, екі спирттік топтар арқылы сан алуан реакцияларға түседі. Осы қасиеттеріне байланысты шарап қышқылы көптеген потенциалды биологиялық және беттік белсенді заттардың синтезіне қажетті маңызды синтон болып табылады [1, 2].

Біз бұл жұмысында шарап қышқылының функционалды жана туындыларын синтездеудің ұтымды жолдарын жасау және қосылыстардың пайдалы жактарын табу мақсатымен d-шарап қышқылының 1,4-ди(2-хлорэтил)эфирін (ДХЭТ) (1) диаминдермен (диэтил-, дипропил- және дигидриламин, пиперидин және морфолин) және үштиламинмен әрекеттестіріп, оларға сәйкес 1-(2-хлорэтил)-4-(2-диалкиламиноэтил)- (2-6) мен

1,4-ди(2-диалкиламиноэтил)-d-тартраттарды (7-11) және d-шарап қышқылының 4-этіл(үштиламинийхлорид)эфирін (12) синтездедік.

Реакцияны ацетонды ортада поташ қатысында 50–60 °C температурада шарап қышқылының 1,4-ди(2-хлорэтил)эфиріне диалкиламиндерді әртүрлі молдік қатынасында қосып жүргіздік. Осы жұмысымыздың нәтижелерінен құрамында бір амин тобы бар шарап қышқылының диалкиламиноэтил эфирлерінің (2-6) шығымын жоғарылату үшін 1 моль диалкиламинді одан мөлшері 20 % артық диэфирмен (1) әрекеттестіру және амин ерітіндісін реакциялық ортаға жәймен тамшылатып қосу керектігін анықтадык. Ал, осы реакцияны 1:2,5 қатынаста жүргізгенде 1,4-ди(2-диалкиламиноэтил) эфирлерінің (7-11) шығымы 70–75 %-ға жоғарылайтыны белгілі болды.



Шарап қышқылының моно- және диаминді туындыларының ИК спектрлерінде карбоксил v 1735,4–1750 см⁻¹, аминсугеі 3350,8–3389 см⁻¹ және басқа CH-, C-C, C-O, C-N топтарының жұтылу жолақтары көрінеді.

1-кестеде алынған қосылыстардың (2-11) ПМР және ЯМР ¹³C спектрлері келтірілген. ПМР спектрде δ 4,14 м.ү. шығатын химиялық ығысу шыны сутектік байланыстағы -OH тобына жатады. ЯМР ¹³C спектріндегі әлсіз аймақтардағы δ 172,8; 171,50; 75,45 м.ү. шығатын химиялық резонансты сигналдар екі C=C-O; HC-OH топта-

рындағы С атомына тән. Ал қалған шындар бастапқы диэтилтартраттың ЯМР ¹H, ¹³C спектрлерінің резонансты сигналдарына ұқсас келеді [3].

D-шарап қышқылының аминді туындыларының құрылышын ЯМР ¹H және ¹³C спектрлері көмегімен анықтау ынғайлы. 1-кестеден 1,4-ди(2-хлорэтил)эфирінің хлор атомдары реакцияға түсіп, оның орнын диаминдер басқанын көруге болады. Бұл жерде аминдердің алкил протондары δ CH₂ 2,91; 2,97; 2,95; 2,96; 2,93; 2,45; 2,35; 2,36; 2,37; 2,31 м.ү. және CH₃ 1,18; 1,20; 1,28; 1,21;

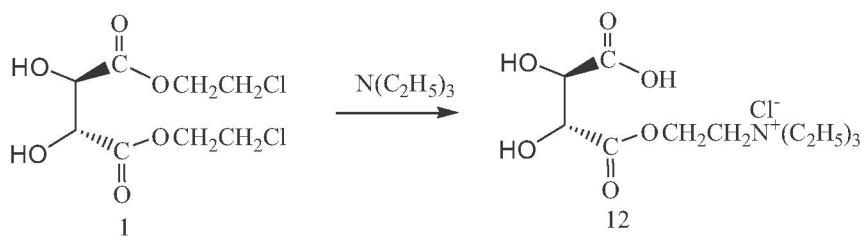
1-кесте. Синтезделген қосылыстардың (2-12) ЯМР ^1H және ^{13}C спектрлері эксперименттік бөлім

| Қос | ПМР ^1H δ м.ү. | | | | | | | ЯМР ^{13}C м.ү. | | | | | | |
|-----|-------------------------|--------------|--------------|------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------------|-------|--------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| | № | OH (OH..) | HOCH | OCH ₂ | CH ₂ Cl (CH-O-C) | NCH ₂ | CH ₂ | CH ₃ | C=O | HC-OH (HCOC) | OCH ₂ | ClCH ₂ (CH-O-C) | NCH ₂ | CH ₂ |
| 2 | 4,24 | 4,75 | 4,49 | 3,98 | 2,91 | — | 1,18 | 172,80 171,29 | 75,45 | 65,6 69,9 | 45,6 | 49,2 | — | 13,3 |
| 3 | 4,36 | 4,76 | 4,18 4,39 | 3,95 | 2,97 | 1,43 | 1,20 | 171,50 172,13 | 76,77 | 65,3 69,99 | 45,9 | 56,6 | 21,4 | 11,8 |
| 4 | 4,29 | 4,77 | 4,20 4,36 | 3,97 | 2,95 | 1,39 1,33 | 1,28 | 171,50 | 75,99 | 64,98 69,86 | 44,99 | 54,1 | 20,4 30,5 | 13,9 |
| 5 | 4,30 | 4,73 | 4,15 4,37 | 3,99 | 2,96 | 1,40 1,49 | — | 172,20 | 76,01 | 63,79 68,99 | 45,01 | 55,0 | 54,3 25,9 | — |
| 6 | 4,24 | 4,74 | 4,19 4,65 | 3,96 (4,55) | 2,93 | 2,40 2,50 3,56 | — | 171,80 | 77,01 | 64,55 70,01 (66,7) | 44,89 | 56,5 | 25,8 53,3 | — |
| 7 | 4,29 | 4,72 | 4,21 4,58 | — 3,01 | 2,45 | 2,40 | 1,21 | 171,81 | 75,98 | 65,00 | — | 53,7 | 49,2 | 14,5 |
| 8 | 4,36 | 4,75 | 4,25 4,60 | — 3,10 | 2,35 | 2,36 | 1,15 | 172,50 | 75,97 | 63,69 | — | 54,3 | 21,4 56,6 | 13,2 |
| 9 | 4,30 | 4,74 | 4,23 4,50 | — 3,05 | 2,36 | 1,33 1,39 2,36 | 1,17 | 171,25 | 76,30 | 64,65 | — | 55,8 | 20,4 30,5 54,1 | 15,1 |
| 10 | 4,26 | 4,73 | 4,22 4,64 | — 3,15 | 2,37 | 1,40 1,49 2,42 | — | 171,30 | 76,45 | 65,01 | — | 56,0 | 25,8 25,9 54,3 | — |
| 11 | 4,34 | 4,72 | 4,27 4,39 | (4,45) 3,08 | 2,31 | 2,50 3,56 | — | 171,51 | 77,02 | 64,39 (66,7) | 55,0 | 53,3 | — | — |
| 12 | 4,40 | 12,34 | 4,55 | 3,52 | 3,28 | — | 1,3 | 170,08 173,10 | 77,60 | 64,80 | — | 55,5 | 59,0 | 12,5 |

1,15; 1,17; 1,3 м.ү., CH-O-C 4,45; 4,55 м.ү. резонансты сигналдарының шығуы молекулаға диамин фрагменттерінің енгенин көрсетеді. ^{13}C ядроларының ЯМР спектрінде δ 171,29; 172,13; 171,50 және 172,8 м.ү. сигналдар карбоксилдік C, ал δ 49,2; 56,6; 54,1; 55,0 және 56,5; 13,30; 11,80; 13,90 м.ү. көміртек атомдарының шындары да монодиаминді тартраттардың түзілгенін көр-

сетеді. Сонымен қатар дициаминді тартраттардың көміртек атомдары шындары да δ 53,7; 54,3; 55,8; 56,0; 55,0 м.ү. көрінеді.

Сондай-ақ ДХЭТ-ты (1) үшетиламинмен бензольды ортада, 1:1 қатынаста өрекеттестіргендеге, бірэтоксизтилхлор тобы төртіншілік аммоний тұзының түзіп, ал екінші топ гидролизге ұшырайтыны аныкталды.



Синтезделген тұздың (12) ПМР спектрінде шарап қышқылының туындысына сәйкес протондармен қатар карбон қышқылы протоны резонансы 12,34 м.ү. көрінеді. Ал оның ЯМР спектрінде курделі эфир тобының C атомының сигналымен (170,80 м.ү.) қоса C(O)OH тобының

C атомының химиялық ығысу резонансы 173,80 м.ү. көрінеді.

Сонымен бұл жұмыста d-шарап қышқылының күрделі эфирдегі хлор атом арқылы аммоний тұзының және моно-, диаминді туындыларын аладың жолдары көрсетілді.

2-кесте. Қосылыстардың (2-12) кейбір аналитикалық көрсеткіштері

| Қос. | Шығ. | $t_{\text{балку}}$, °C | R_f | Табылғаны, % | | | | Брутто формуласы | Есептелгені, % | | | |
|------|------|----------------------------|-------|--------------|-------|-------|------|--|----------------|-------|-------|------|
| | | | | C | H | Cl | N | | C | H | Cl | N |
| 2 | 50 | май | 0,80 | 45,83 | 6,99 | 11,00 | 4,00 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNO}_6$ | 46,23 | 7,11 | 11,37 | 4,49 |
| 3 | 61 | май | 0,79 | 48,98 | 7,01 | 10,35 | 4,98 | $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClNO}_6$ | 49,48 | 7,71 | 10,43 | 4,12 |
| 4 | 55 | май | 0,81 | 51,75 | 9,02 | 10,01 | 4,05 | $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{ClNO}_6$ | 52,24 | 8,22 | 9,64 | 3,81 |
| 5 | 49 | май | 0,78 | 47,83 | 7,05 | 11,05 | 4,95 | $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClNO}_6$ | 48,23 | 6,85 | 10,95 | 4,33 |
| 6 | 39 | май | 0,79 | 45,25 | 6,99 | 10,38 | 4,86 | $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClNO}_7$ | 44,25 | 6,19 | 10,88 | 4,30 |
| 7 | 50 | май | 0,82 | 54,95 | 9,06 | — | 7,99 | $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ | 55,15 | 9,26 | — | 8,04 |
| 8 | 60 | май | 0,75 | 58,99 | 9,17 | — | 6,55 | $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ | 59,38 | 9,97 | — | 6,92 |
| 9 | 50 | май | 0,80 | 61,78 | 10,10 | — | 6,76 | $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6$ | 62,58 | 10,50 | — | 6,08 |
| 10 | 40 | май | 0,78 | 57,98 | 8,06 | — | 7,21 | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ | 58,05 | 8,66 | — | 7,52 |
| 11 | 39 | май | 0,77 | 50,95 | 7,01 | — | 7,01 | $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$ | 51,05 | 7,50 | — | 7,44 |
| 12 | 50 | 98 | 0,43 | 46,01 | 7,05 | 10,98 | 4,02 | $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClNO}_6$ | 45,93 | 7,71 | 11,30 | 4,46 |

Барлық синтезделген қосылыстардың (2-12) кейбір физикалық және микроанализ көрсеткіштері 2-кестеде көлтірілген.

ЯМР ^1H және ^{13}C спектрлері “Mercury-300”, жұмыс жүлдегендегі 300 МГц (ішкі стандарты-гексаметилдисилоксан) қондырығысында түсірілді. Реакция барысы “Silufol UV-254” пластинкасында жүргізілген жұқа қабатты хроматография өдісімен бақыланды (тексан:ацетон, 1:1).

Эксперименттік бөлім

1-(2-хлорэтил)-4-(2-диэтиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (2). Кері салқыннатқышпен жабдықталған екімойынды колбаға 5 мл ацетонда 0,44 г (1,4 ммоль) ДХЭТ құйып, оған 0,29 г (2,1 ммоль) поташ салып, үстінен тамшылатып 2 мл ацетонда 0,102 г (1,4 моль) диэтиламин қостық. Реакциялық қоспаны 50–60 °C-та 7 сағат арапастырық. Қатты қалдықты сүзіп, сүйкі болілігін айдалап, калғанын бағаналы хроматография өдісімен тазалап, шығымы 0,25 г (50 %), $R_f=0,80$, май тәрізді 1-(2-хлорэтил)-4-(2-диэтиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (2) алдық.

1-(2-хлорэтил)-4-(2-дипропиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (3). Жоғарыда көлтірілген өдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,18 г (1,8 ммоль) дипропиламинмен өрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,35 г (61 %), $R_f=0,79$, май тәрізді 1-(2-хлорэтил)-4-(2-дипропиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (3) алдық.

1-(2-хлорэтил)-4-(2-дибутиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (4). Жоғарыда көлтірілген өдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,23 г (1,8 ммоль) дибутиламинмен өрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,33 г (55 %), $R_f=0,81$, май тәрізді 1-(2-хлорэтил)-4-(2-дибутиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (4) алдық.

1-(2-хлорэтил)-4-(2-пиперидилэтил)-d-шарап қышқылы (5). Жоғарыда көлтірілген өдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,15 г (1,8 ммоль) пиперидинмен өрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,21 г (49 %), $R_f=0,78$, май тәрізді 1-(2-хлорэтил)-4-(2-пиперидилэтил)-d-шарап қышқылын (5) алдық.

1-(2-хлорэтил)-4-(2-морфолилэтил)-d-шарап қышқылы (6). Жоғарыда көлтірілген өдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,16 г (1,8 ммоль) морфолинмен өрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,18 г (39 %), $R_f=0,79$, май тәрізді 1-(2-хлорэтил)-4-(2-морфолилэтил)-d-шарап қышқылын (6) алдық.

1,4-ди(2-диэтиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (7). Жоғарыда көлтірілген өдістеме бойынша 0,44 г (1,4 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,205 г (2,8 ммоль) диэтиламин өрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,45 г (50 %), $R_f=0,82$, май тәрізді 1,4-ди(2-диэтиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (7) алдық.

1,4-ди(2-дипропиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (8). Жоғарыда келтірілген әдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,36 г (3,6 ммоль) дипропиламиинмен әрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,5 г (60 %), $R_f=0,75$, май тәрізді 1,4-ди(2-дипропиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (8) алдык.

1,4-ди(2-дибутиламиноэтил)-d-шарап қышқылы (9). Жоғарыда келтірілген әдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,465 г (3,6 ммоль) дибутиламиинмен әрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,5 г (50 %), $R_f=0,8$, май тәрізді 1,4-ди(2-дибутиламиноэтил)-d-шарап қышқылын (9) алдык.

1,4-ди(2-(пиперидилэтил)-d-шарап қышқылы (10). Жоғарыда келтірілген әдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,31 г (3,6 ммоль) пиперидинмен әрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,3 г (40 %), $R_f=0,78$, май тәрізді 1,4-ди(2-(пиперидилэтил)-d-шарап қышқылын (10) алдык.

1,4-ди(2-морфолилэтил)-d-шарап қышқылы (11). Жоғарыда келтірілген әдістеме бойынша 0,56 г (1,8 ммоль) ДХЭТ-ты 0,36 г (2,6 ммоль) поташ қатысында 0,31 г (3,6 ммоль) морфолинмен әрекеттестірдік. Нәтижесінде шығымы 0,2 г (39 %), $R_f=0,77$, май тәрізді 1,4-ди(2-морфолилэтил)-d-шарап қышқылын (11) алдык.

d-шарап қышқылының 4-этіл(үшәтиламмонийхлорид)әфири (12). Екімойынды колбаға 5 мл бензолда ерітілген 1,56 г (5 ммоль) ДХЭТ құйып, оған 0,51 г (5 ммоль) үшәтиламині тамшылатып қостық. Масса майлы және сұйық екі фазаға бөлінді. Екі фазаны бөлдік, майлы фаза кристалданып, ине тәрізді кристалл түзілді. Нәтижесінде шығымы 1,05 г (50 %), $R_f=0,43$, балқу темп. 98 °C

d-шарап қышқылының 4-этіл(үшәтиламмонийхлорид)әфири (12) алдык.

ӘДЕБИЕТ

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М., 1971. 231-232 с.

2. Slone Caroline Sassano, Lassilla Kevin Rodney. Пат. 6585814 СПА. Air. Products and Chemicals, Ins. №10/081686.

3. Кулажанов К.С., Жельдыбаева А.А., Хожамуратова С.Ш., Ержанов К.Б., Халирова С.Ф. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C некоторых диэфиров d-винной кислоты // Мат-лы межд. науч.-прак. конф. «Стратегия развития пищевой и легкой промышленности». Ч. II. Алматы: АТУ, 2004. С. 32-35.

Резюме

Исследована реакционная способность 1,4-ди(2-хлорэтил)эфира D-винной кислоты и описаны пути получения некоторых ее аммониевых и аминных производных. Строение новых полученных соединений установлено с помощью ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопией, а состав — методом элементного анализа. По результатам исследования сделан вывод, что на выход получаемых веществ при реакции взаимодействия винной кислоты с диаминами большое влияние оказывает мольное соотношение исходных веществ.

Summary

It has been investigated the reactivity of 1,4-di(2-chloroethyl)ester of D-tartaric acid and its ammonium and aminic derivatives obtaining routes are given. The structures of the synthesized compounds were confirmed by the methods of IR, NMR spectroscopy and composition by the method of elemental analysis. From the investigation it was concluded that the yield of the interaction reaction of the tartaric acid with diamines depended in considerable extent from molar ratio of initial substances.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектurova»,
г. Алматы

Поступила 21.09.09г.