

10. Pranzas P.K., Willumeit R. et al. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 376. — P. 618–625.
11. Ghosh K., Schnitzer M. Macromolecular Structures of Humic Substances // *Soil Sci.* — 1980. — Vol. 129. — P. 266–276.
12. Lowe L.E. Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river // *Delta, British Columbia. Sci. Total Environ.* — 1992. — Vol. 113. — P. 133.
13. Zhorobekova Sh.Zh., Malceva G.M. Mixed-ligand metal complexes with humic acids and hydrazine // *Chemistry of solid fuel.* — 1989. — Vol. 2. — P. 55–57.
14. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L. Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // *Reports RAS. Ser. geochem.* — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
15. Zhorobekova Sh.Zh., Malceva G.M. The conformation variability of humic acids // *Chemistry of solid fuel.* — 1987. — Vol. 3. — P. 34–37.
16. Hilko S.L. Adsorption and rheological characteristics of salts of humic acids on the border section of the liquid-gas // *Colloid journal.* — 2010. — Vol. 72. — № 6. — P. 12–15.
17. Taic E.M., Andreyeva I.A. *Methods of analysis and testing of coal.* — М.: Nedra, 1983. — 304 p.
18. Bekturov E.A., Bakauova Z.H. *Water-soluble synthetic polymers in aqueous solutions.* — Alma-Ata, 1981. — 247 p.

УДК 546.719:546.55:661.183.129:542.61

## Новые возможности практического применения N-замещенных винилоксиэтиламинов

### New possibilities of application of N-substituted vinyloxyethylamines

Кенжетаева С.О.<sup>1</sup>, Абдыгалимова С.Ш.<sup>2</sup>, Кенжетаев Р.Р.<sup>3</sup>, Ярославцева Е.Д.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, (e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

<sup>2</sup> ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда (e-mail: hmi2009@mail.ru);

<sup>3</sup> Карагандинский университет «Болашақ»;

<sup>4</sup> Медицинский колледж при Карагандинском государственном медицинском университете

Винилоксиэтиламинді әр түрлі алкилгалогенидтермен әр түрлі қатынаста алкилдеу арқылы оның жана N-орынбасылған туындылары синтезделді. Синтезделген қосылыстарды асыл металдарды экстракциялық бөліп алу үшін қолданылатын реагенттер ретінде пайдалану мүмкіндігі зерттелді. Алынған қосылыстар жоғары электрондонорлы қасиетке ие бейтарап экстрагенттерге жататыны анықталды. Асыл металдарды үшіншілік аминдермен экстракциялау жағдайларын оңтайлау үшін металдың органикалық фазаға ауысу деңгейіне аминдер концентрацияларының өзгеруі және органикалық және сулы фазалардың қатынасы зерттелді.

New N-substituted derivatives were synthesized by alkylation of vinyloxyethylamine by means of various alkyl halides in various ratios. There was investigated the possibility of application of compounds synthesized as reagents for extraction of noble metals. It was stated that compounds obtained were referred to neutral extragents as substances with high electron-donating ability. The effect of varying concentrations of amines in diluents and ratio of organic and aqueous phases on degree of metal transferring in the organic phase was investigated for optimization of conditions of noble metals extraction by tertiary amines.

Экстракция аминами привлекает большое внимание исследователей. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот.

Для извлечения благородных металлов экстракционным способом применяют различные органические основания [1–3]. Причем разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения многих редких и радиоактивных элементов, основанные на экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями.

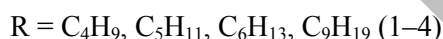
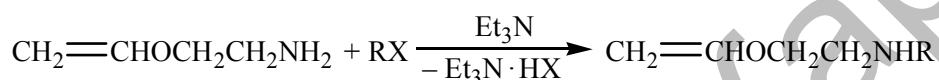
Основной причиной появления за последние годы большого числа исследований по экстракции аминами, по-видимому, являются как известные ранее представления в области теории экстракции, так и возможность синтеза аминов различного строения, связанная с доступностью многих реагентов.

Для экстракционного извлечения золота и серебра рекомендованы именно такие амины, из-за преимущества перед четвертичными аммониевыми основаниями вследствие меньшей склонности к эмульгированию и более доступной цены. Поэтому поиск новых производных данного ряда соединений, имеющих в своей структуре группы, повышающие их основность, является актуальной задачей, позволяющей расширить ассортимент веществ, обладающих экстракционной способностью.

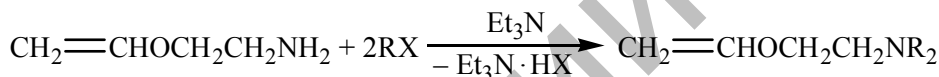
Одним из доступных аминов местного региона является винилоксиэтиламин, широко используемый исследователями как в синтетических целях в качестве субстрата для получения различных функционально замещенных производных, так и в качестве мономера, сомономера в реакциях полимеризации [4].

Нами в качестве алкилирующих реагентов выбраны следующие алкилгалогениды: бутилбромид, амилбромид, гексилбромид, гептилбромид, нонилбромид и децилбромид. Реакции алкилирования аминов хорошо протекают в присутствии акцепторов галогеноводорода, поэтому в качестве акцептора галогеноводорода выбран триэтиламин.

Реакцию осуществляли путем постепенного добавления алкилгалогенида к смеси исходного амина и триэтиламина в среде растворителя. Для синтеза вторичных аминов с винилокси группой в реакцию были взяты эквимолекулярные количества исходных веществ:



Для синтеза третичных аминов с винилокси группой в реакцию был введен двукратный избыток алкилгалогенида:



Т а б л и ц а

Физико-химические константы синтезированных аминов

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	$n_{20}^D$	$d_{20}^4$	Выход, %
БВОЭА	189–190	1,4752	0,8892	78
АВОЭА	206–207	1,4856	0,9233	72
ГВОЭА	115–116/18	1,4960	0,9880	70
НВОЭА	124–125/20	1,5120	0,9890	73
ДБВОЭА	140–142/15	1,4890	0,9990	74
ДГВОЭА	151–152/15	1,4830	1,1130	69
ДНВОЭА	165–166/15	1,4925	1,0865	65
ДДВОЭА	210–212/12	1,5330	–	67

Структуры синтезированных соединений были доказаны с помощью ИК-спектроскопии.

Для определения соответствия синтезированных оснований требованиям, предъявляемым к экстрагентам, нами была изучена их растворимость в воде, в растворах минеральных кислот, щелочей и органических разбавителях. Установлено, что полученные нами соединения практически не растворимы в воде и растворах минеральных кислот и щелочей и хорошо растворяются в органических разбавителях (керосин, тетрадекан).

Исследовано экстракционное извлечение золота и серебра из модельных растворов. Использование для экстракции благородных металлов растворами органической смеси на основе синтезированных алкоксиалкиламинов в керосине оказалось затруднительным, так как наблюдалось расслаивание органической фазы с появлением взвесей и выпадением осадков. Данное явление связано, вероятно, с тем, что образуются соли аминов, имеющие ограниченную растворимость в углеводородных разбавителях. Для устранения указанных негативных явлений в органическую фазу обычно вводят модификаторы из числа нейтральных кислород- или фосфорсодержащих реагентов [5, 6]. Чтобы можно бы-

ло сравнить экстракцию благородных металлов различными алкоксиалкиламидами, экстракция проводилась в условиях, максимально предотвращающих образование эмульсии.

Водная фаза представляла раствор цианистого комплекса золота или серебра в насыщенном растворе сульфата натрия. Раствор подщелачивался до  $\text{pH} = 8-9$ .

Органическая фаза представляла 0,03 моляльный раствор амина в растворителе, состоящем из 30 % децилового спирта и на 70 % из тетрадекана. Растворитель совершенно инертен по отношению к цианистым комплексам благородных металлов в слабощелочных водных растворах.

Экстракцию вели в делительной воронке при отношении объемов водной и органической фаз 2:1. После 15-минутного перемешивания фаз путем встряхивания воронки достигалось равновесие распределяемого металла между фазами. Отстоявшуюся водную фазу отделяли от органической и в воронку заливали следующую порцию исходного раствора. Это повторяли до тех пор, пока извлечение металла в органическую фазу не прекращалось. Результаты экстракции золота представлены на рисунках 1 и 2.

Изменение концентрации золота в органической фазе в зависимости от равновесной концентрации золота в рафинате происходит практически при концентрации золота в рафинате ниже  $0,1 \text{ г/дм}^3$ . Дальнейшее увеличение концентрации золота не приводит к повышению концентрации золота в экстракте, так как емкость алкоксиалкиламинов достигла величины, близкой к максимальной для данных условий.

Но общей емкости амина еще недостаточно, чтобы произвести выбор наиболее эффективного экстрагента, так как в условиях экстракции существенную роль играет его выходная характеристика.

Наилучшими выходными характеристиками обладают основания, где радикал равен  $\text{C}_7$ .

Проведенные лабораторные исследования показали, что синтезированные алкоксиалкиламины способны экстрагировать благородные металлы из цианистых растворов, а некоторые из них можно рассматривать как перспективные экстрагенты.

На рисунке 1 приведены изотермы экстракции серебра вторичными аминами, из которого видно, что наилучшей экстракционной способностью обладает гексилвинилоксиэтиламин (ГВОЭА).

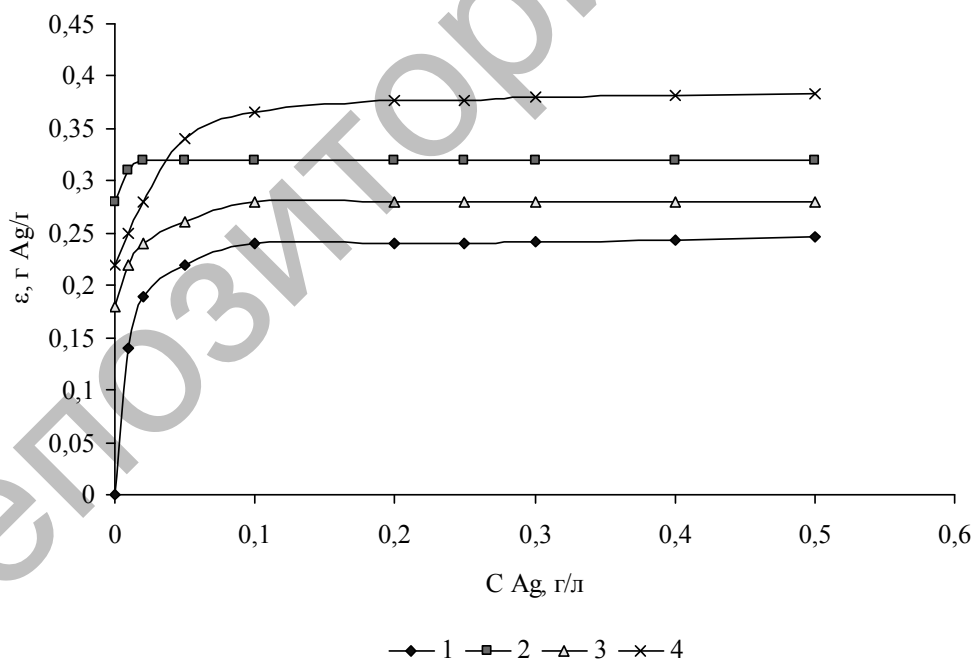


Рис. 1. Изотермы экстракции серебра вторичными аминами: 1 — НВОЭА; 2 — БВОЭА; 3 — АВОЭА; 4 — ГВОЭА

Сравнительное изучение экстракционной способности синтезированных третичных аминов на основе винилоксиэтиламина показало, что дидеилвинилоксиэтиламин (ДДВОЭА) не проявляет экстракционных свойств, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями и в дальнейшем мы его не рассматривали как экстрагент для извлечения благородных металлов. Остальные три амина (ДБВОЭА; ДНВОЭА; ДГВОЭА) проявляют экстракционные свойства, но наилучшим оказался ди-

гептилвинилоксиэтиламин. Изотермы экстракции серебра третичными аминами представлены на рисунке 2.

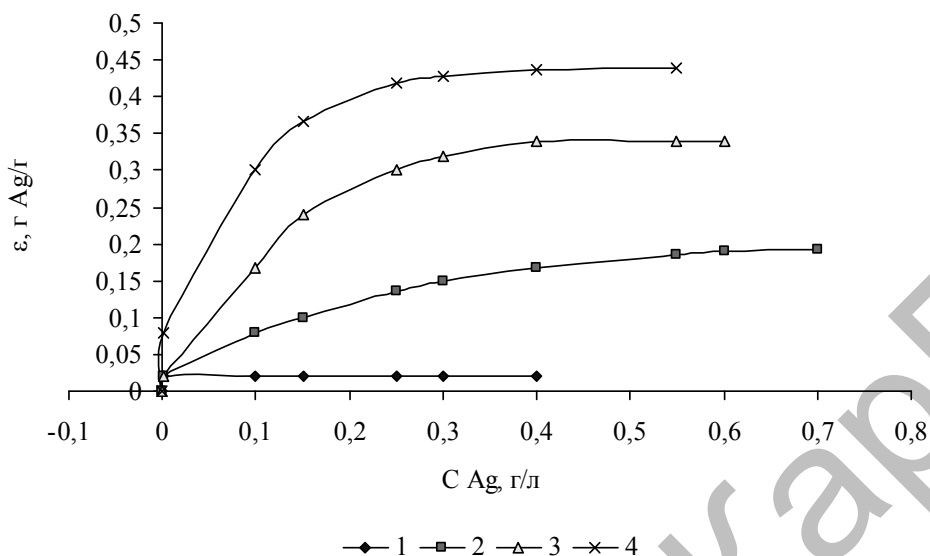


Рис. 2. Изотермы экстракции серебра третичными аминами: 1 — ДДВОЭА; 2 — ДБВОЭА; 3 — ДНВОЭА; 4 — ДГВОЭА

Установлено, что полученный амин экстрагирует благородные металлы примерно так же, как триоктиламин (рис. 3).

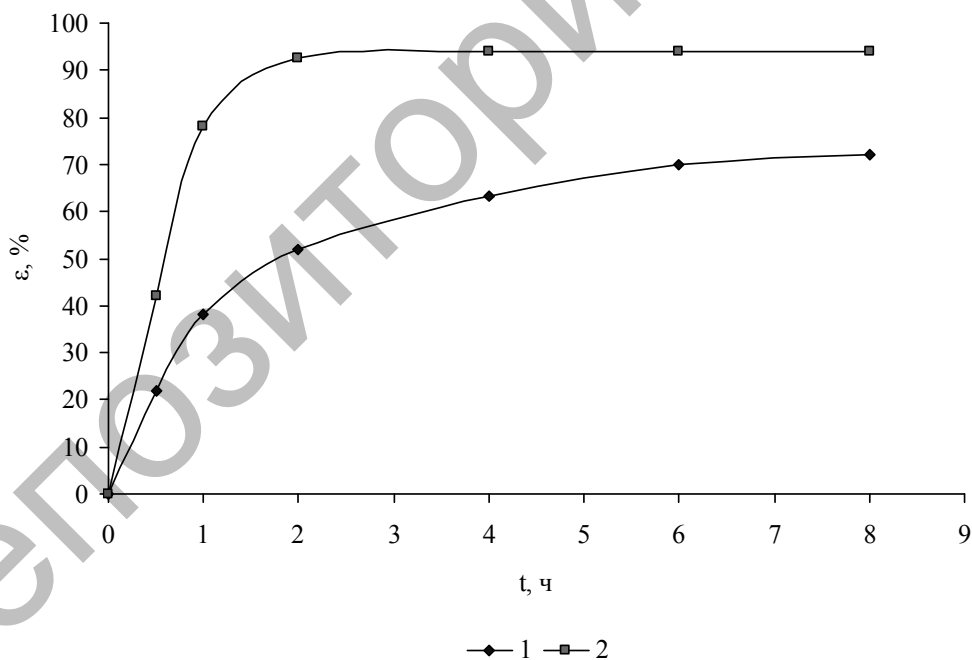


Рис. 3. Зависимость степени извлечения серебра при экстракции аминами: 1 — ТОА; 2 — ДГВОЭА

Для оптимизации условий экстракции благородных металлов третичными аминами исследовано влияние изменения концентрации аминов в разбавителях и соотношения органической и водной фаз на степень перехода металла в органическую фазу.

Экстракционные свойства аминов сильно зависят от типа применяемого разбавителя [7]. Применение углеводородных растворителей при работе с аминами и их солями осложнено ограничениями по взаимной растворимости образующихся сольватов в органической фазе и углеводородных раство-

рителях. Стабилизация органической фазы достигается путем подбора некоторых веществ, вводимых в виде третьего компонента. Действие третьего компонента, улучшающего растворимость, получившее название солюбилизации, очень важно для понимания процесса экстракции. Поэтому нами было изучено влияние других разбавителей, таких как толуол и *o*-ксилол (рис. 4). Выбор данных разбавителей был обусловлен их электронным строением.

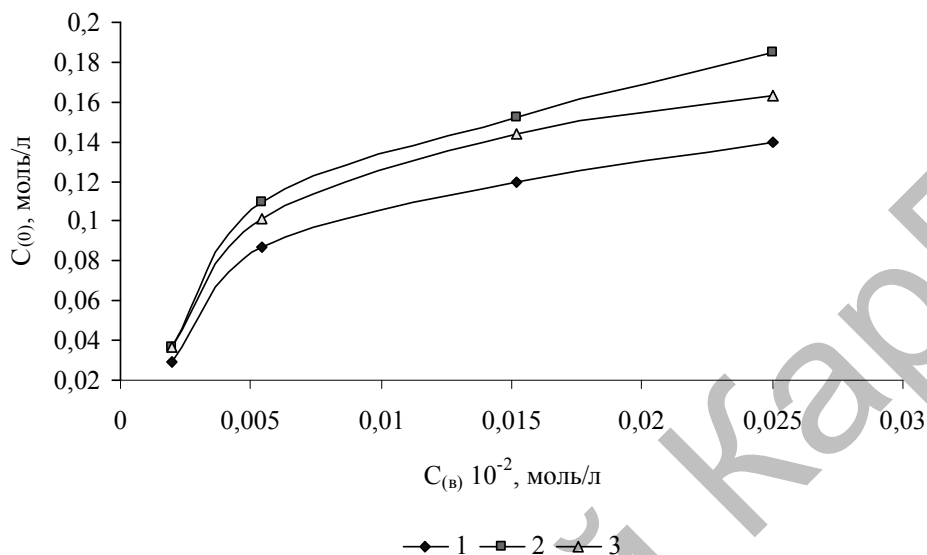


Рис. 4. Изотермы экстракции серебра 30 %-ными аминами в толуоле: 1 — ДГВОЭА; 2 — ДНВОЭА; 3 — ДБВОЭА

Изученные физико-химические свойства аминов, необходимые для применения в процессах экстракции, позволяют рекомендовать их для извлечения серебра и золота из цианистых растворов. Исследуемые реагенты оказались устойчивы к гидролизу в растворах 1 моль/л минеральных кислот и щелочей. С учетом хорошей растворимости реагентов в керосине и минимальных значений уноса определен наиболее оптимальный реагент для экстракции, эффективно извлекающий ионы металлов; степень однократного извлечения при оптимальных pH составила 96–99 %.

#### Экспериментальная часть

##### Синтез N-бутилвинилоксиэтиламина (1)

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносят 0,1 моль (8,7 г) винилоксиэтиламина, 50 мл абсолютного бензола, 0,1 моль (10,1 г) свежеперегнанного триэтиламина и при энергичном перемешивании добавляют по каплям 0,1 моль (13,7 г) бромистого бутила, поддерживая температуру 15–20 °С. Наблюдается эзотермический эффект и выпадение соли триэтиламина. Наблюдая протекание процесса по тонкослойной хроматографии, реакционную массу перемешивают еще час с небольшим. Затем отфильтровывают выпавшую соль, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 10,3 г (выход 78 %) продукта с температурой кипения 189–190 °С.

Аналогично были получены другие вторичные амины (2–4).

##### Синтез N,N-дибутилвинилоксиэтиламина (5)

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносят 0,1 моль (8,7 г) винилоксиэтиламина, 50 мл абсолютного бензола, 0,2 моль (20,2 г) свежеперегнанного триэтиламина и при энергичном перемешивании добавляют по каплям 0,2 моль (26,9 г) бромистого бутила, поддерживая температуру 15–20 °С. Наблюдается эзотермический эффект и выпадение соли триэтиламина. Наблюдая протекание процесса по тонкослойной хроматографии, реакционную массу перемешивают еще час с небольшим. Затем отфильтровывают выпавшую соль, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 14,5 г (выход 74 %) продукта с температурой кипения 140–142 °С/15 мм рт. ст.

Аналогично были получены другие третичные амины (6–8).

## References

1. Schmidt B.C. Extraction by amines. — М.: Atompress, 1970. — 312 p.
2. Radushev A.V., Batuyeva T.D., Gusev V.Y. Physico-chemical properties of N',N'-dialkylhydrazides of 2-ethylhexanoic acid // J. Gen. Chem. — 2006. — Vol. 76. — № 8. — P. 1246–1249.
3. Abdygalimova S.S., Tokmurzin K.Kh. et al. Synthesis of new organic extragents for rhenium extraction // Proceedings of 1st International Russian-Kazakhstan Conference on Chemistry and Chemical Engineering. — Tomsk, April, 26–29, 2011. — P. 301–303.
4. Zhubanov B.A., Shaikhutdinov E.M., Osadchaya E.F. Vinyl Esters in Radical Polymerization. — Alma-Ata: Science, 1985. — 160 p.
5. Zhukova N.G., Sokolskaya L.I. et al. Anionic-exchange extragents with controlled selectivity // Non-ferrous metals. — 1991. — № 3. — P. 47–48.
6. Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.S. et al. Synthesis and investigation of the extraction properties of some organic reagents // Bulletin of the University of Karaganda. Chemistry series. — 2011. — № 2. — P. 61–64.
7. Frolov Yu.G., Sergievskiy V.V. Influence of diluent on extraction equilibrium // Chemistry of extraction processes. — 1972. — P. 97–101.

УДК 547.94

## Синтез и свойства фосфорпроизводных алкалоида лупинина

### Synthesis and properties of phosphorus-containing derivatives of alkaloids lupinine

Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Толепбек И.С., Аринова А.Е., Смакова Л.А.

ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан», Караганда (E-mail: faziosu@rambler.ru)

Мақалада белгілі ғылыми баспаларда жарыққа шыққан лупинин және оның эпимері — эпилупинин алкалоидтарының фосфорқұрамды туындыларының қасиеттері, құрылымы, реакцияға қабілеттілігі, сонымен қатар антихолинэстеразды және биологиялық белсенділігі бойынша шолу жасалды. Лупинин және эпилупинин фосфор туындыларының синтезінің химиялық, электрохимиялық әдістерін қолданулы келтірілді, сонымен қатар олар жаңа әрі тиімді биологиялық белсенді заттардың бағытталған ізденісіне және оны өңдеуде маңызды болып, заманауи медицинада қолданысқа ие болуы мүмкін.

This review attempts to summarize the main data on the properties, structure, reactivity, and investigation of the anticholinesterase and biological activity of phosphorus derivatives of alkaloids lupinine and its epimer — epilupinine published in leading scientific journals. It is described the use of chemical and electrochemical methods for the synthesis of phosphorus-containing lupinine and epilupinine that may be useful in a targeted search and development of new and effective biologically active compounds that are promising for use in medical practice.

Создание новых лекарственных средств, исследование их механизма действия продолжает оставаться одной из актуальных задач современной биоорганической химии. К числу приоритетных направлений в их реализации следует отнести модификацию природных соединений, в частности алкалоидов. В этом плане хинолизидиновые алкалоиды по своему химическому строению относятся к наиболее интересному классу соединений с различным сочетанием карбо- и гетероциклов, обуславливающие существование их конформационных и оптических изомеров. Модификация хинолизидиновых алкалоидов открывает широкие возможности для поиска высокоэффективных, избирательных, стереоспецифичных биологически активных веществ. Одним из удобных и доступных объектов исследований является наиболее простой хинолизидиновый алкалоид — лупинин [(1R,9R)-1-(гидроксиметил)октагидрохинолизин] (1) и его эпимер — эпилупинин (1a) [1].

Лупинин (1), впервые обнаруженный в 1834 г. Коссоле и выделенный в чистом виде в 1865 г. Зивертом, находится в значительном количестве в некоторых видах лупина, а именно в *Lupinus luteus* L. и *L. niger* ежевнике безлистном — *Anabasis aphylla* L..

Лупинин — твердое кристаллическое вещество, довольно сильное основание, вытесняющее аммиак из его солей. Он используется в медицинской практике в качестве препарата, обладающего ане-