

Горбач Д.Ю., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. МХТОВ-22
(Научный руководитель - д.х.н., профессор Салькеева Л.К.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА

Известно, органические соединения фосфора на основе тиазола и его функциональных производных [1] имеют значительный практический и теоретический интерес. Однако, как показывает анализ литературных данных, существует небольшое количество публикаций, посвященных методам синтеза фосфорилированных производных тиазола. В частности, известен только один тип фосфорилированных тиазолов с остатками диалкилфосфорных кислот в 5 положении тиазольного кольца [2, 3].

На основе анализа литературных данных, мы выяснили, что создание и химическая модификация новых производных 2-аминотиазолов является интересным в прикладном и теоретическом плане. Введение в молекулу гетероциклического амина реакционноспособного трехвалентного атома фосфора делает эти соединения уникальными синтонами для получения разнообразных классов фосфорорганических соединений (ФОС) с практически полезными свойствами. Однако, несмотря на большое внимание, уделяемое данной проблеме, многие простые типы фосфорилированных производных тиазола, особенно содержащие атом трехвалентного фосфора, труднодоступны или вообще не получены. В связи с этим, выявление общих закономерностей сложнопротекающих реакций, изучение факторов, обуславливающих реакционную способность полифункциональных систем, а также широкие возможности применения фосфорилированных производных тиазола обуславливают перспективность детального рассмотрения малоизученных аспектов данного научного направления [4,5].

В качестве объектов исследования нами был выбран 2-амино-4-фенилтиазол, являющийся легкодоступным в препаративном отношении соединением и тетраэтилдиамидо-трет.-бутилфосфит, обладающий высокой реакционной способностью вследствие повышенной нуклеофильности атома Р(III). Известно, что эфирами достаточно легко обменивают амидогруппу под действием спиртов, аминов, фенолов и др. Подобный способ очень удобен для получения труднодоступных в прямом синтезе амидофосфитов [6]. Ранее нами было показано [7] о возможности реакции переамидирования амидофосфита под действием 2-амино-4-фенилтиазола.

Было показано о возможности протекания реакции в соотношении реагентов 1:1 в среде этилацетата; попытка провести переамидирование двух амидо-групп амидофосфита не привело к желаемому результату, что, очевидно, было связано со стерическими препятствиями при координации у атома Р(III) двух остатков 2-амино-4-фенилтиазола.

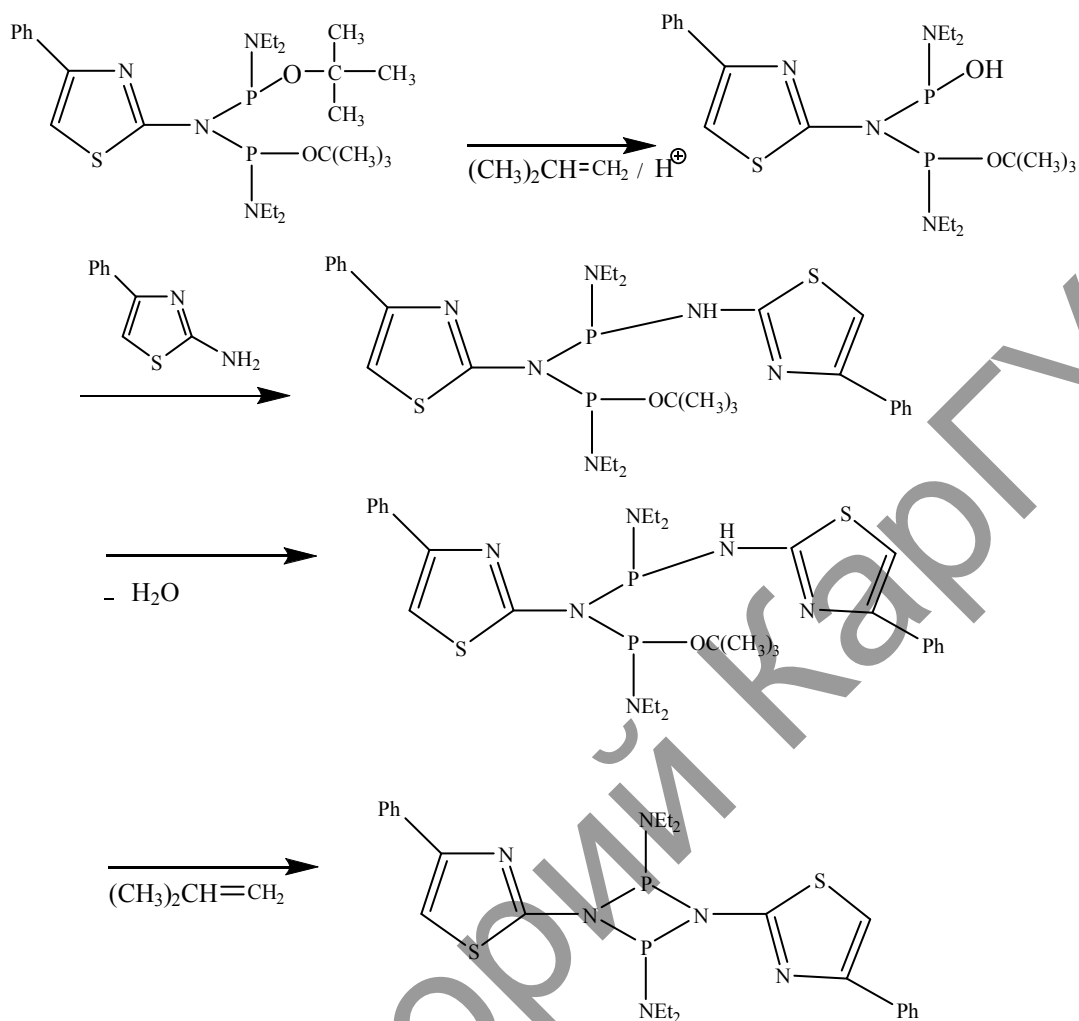
В продолжение этих исследований, нами была предпринята попытка провести фосфорилирование 2-амино-4-фенилтиазола двумя молями диамидофосфита [8].

Введение к атому фосфора двух остатков аминотиазола позволило бы получить интересное соединение, как в теоретическом, так и практическом плане. В качестве растворителя был выбран бензол, в виду его инертности по отношению к реагентам. Реакцию проводили с одновременной отгонкой выделяющегося диэтиламина в смеси с бензолом.

В результате реакции нами был выделен конечный продукт реакции фосфорилирования - 1,3-бис(4-фенилтиазол-2-ил)-2,4-бис(N,N-диэтиламино)-1,3-диазо-2,4-ди-фосфетидин (XXVI), структура которого доказана рентгеноструктурным анализом, молекулярная масса которого равна 554.

Исследование протекания реакции методом масс-спектрометрии позволило обнаружить промежуточно образующиеся вещества и представить механизм процесса образования фосфетидина через стадии образования ряда промежуточных продуктов.

Таким образом, по данным масс-спектров, нами найдены промежуточно образующиеся структуры, доказанные данными масс-спектров, в результате образования конечного продукта можно описать следующей схемой.



Совершенно неожиданным для нас оказалось выделение конечного фосфорилированного продукта, которому по данным РСА-анализа, масс- и ЯМР-спектров была приписана фосфетановая структура с четырехчленным циклом, содержащим два атома фосфора Р(III) и два атома азота. В качестве побочных продуктов реакции были зафиксированы вода, трет.-бутанол, что также подтверждает предполагаемую схему протекания реакции.

Своеобразным моментом реакции является выделение изобутилена, которое обычно приводит к образованию устойчивой фосфорильной группы. Такое течение реакции характерно для полных эфиров фосфористой кислоты и эфиромидов фосфористых кислот. В случае же наличия трет-бутоксильной группы, известно, что вторая стадия схемы реакции Арбузова протекает значительно быстрее и приводит к образованию соответствующих фосфонатов или амидофосфонатов.

Однако в нашем случае мы наблюдали выделение изобутилена, но образования соединений фосфонатной и амидофосфонатной структуры не наблюдали. Такое поведение, очевидно, связано с тем, что, в условиях реакции при постоянной отгонке выделяющегося диэтиламина, наблюдается концентрирование реакционной смеси, что приводит сближению реакционных центров, а следовательно, атом водорода амино-группы протонирует атом кислорода трет-бутильной группы, чем объясняется образование и выделение молекулы воды.

Структура полученного 1,3-бис(4-фенилтиазол-2-ил)-2,4-бис(N,N-диэтил-амино)-1,3-диазо-2,4-ди-фосфетидина достоверно доказывается данными РСА анализа, представленного на рисунке 1.

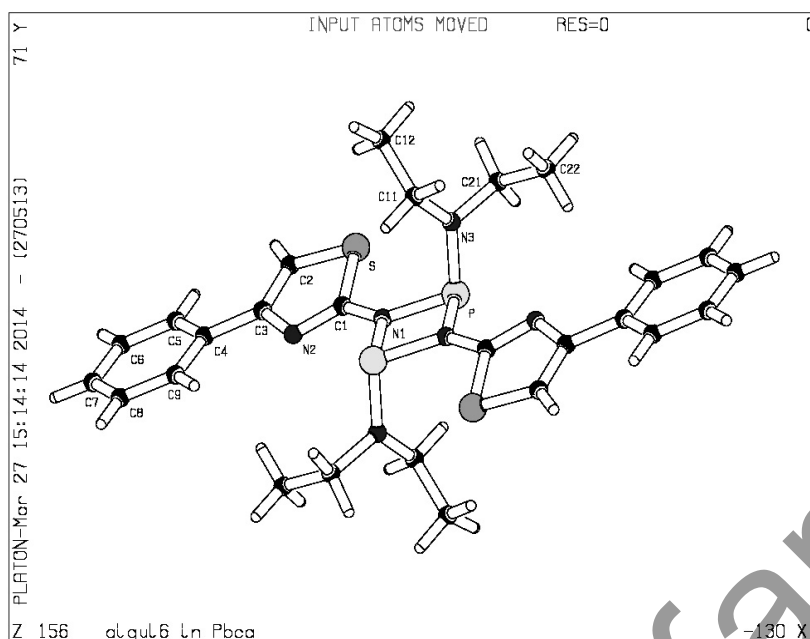


Рисунок 1. Рентгеноструктурный анализ 1,3-бис(4-фенилтиазол-2-ил)-2,4-бис(N,N-диэтил-амино)-1,3-диазо-2,4-дифосфетидина

Синтезированное соединение необычной структуры, представляет собой маслоподобное соединение, которое кристаллизуется при длительном стоянии. Структура соединения также подтверждается комплексом физико-химических констант, спектральными данными и масс-спектром.

Таким образом, в результате реакции переамидирования тетраэтилди-амидо-трет-бутилфосфитом 2-амино-4-фенилтиазола и получены неоднозначные результаты, которые показывают зависимость направления протекания реакции от условий проведения и соотношения реагентов.

Синтез 1,3-бис(4-фенилтиазол-2-ил)-2,4-бис(N,N-диэтил-амино)-1,3-диазо-2,4-дифосфетидина К 4,96 г тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита добавляют 3,52 г 2-амино-4-фенилтиазола в 500 мл этилацетата. Реакционную смесь нагревают до полной отгонки выделяющегося диэтиламина. Выделяющийся диэтиламин был идентифицирован в виде гидрохлорида диэтиламина с т. пл. 222°C (справочные данные 221°C). Свободный диэтиламин был получен нейтрализацией щелочью с т. кип. 54-55°C, $n_D^{20}=1,3894$ (справочные данные т. кип. 55,5°C, $n_D^{20}=1,3873$). Получают масло, которое кристаллизуется при длительном стоянии, перекристаллизацией из бензола получают 4,24 г (80% от теорет) 1,3-бис(4-фенилтиазол-2-ил)-2,4-бис(N,N-диэтиламино)-1,3-диазо-2,4-дифосфетидина (XXVI) с т. пл. 162 °С. Найдено, %: С 56,52; Н 5,95; N 15,38; P 11,34; S 11,31. C₂₆H₃₂N₆P₂S₂. Вычислено, %: С 56,32; Н 5,78; N 15,16; P 11,19; S 11,55. Спектр ЯМР 1H (ДМСО d₆) δ, м.д. 5,52 с (2H. 5H, тиазол), 6,70-8,26 м (10H. C₆H₅), 1,12 с (6H. CH₃), 2,87-3,42 м (4H, CH₂). Масс-спектр: m/z 554.

Литература:

1. Redmore D. Chemical properties and biological activity of thiazoles // Chem. Rev. – 1971. - Vol. 71, № 2. - P. 315.
2. Dawson N.D., Burger A. Dialkylphosphoric acids in synthesis of thiazole derivatives // J. Am. Chem. Soc. – 1952. - Vol. 54, № 12. - P. 1312.
3. Минаева Елена Викторовна. Синтез, химическая модификация и прогнозирование биологической активности фосфорилированных производных 2-аминотиазола : автореферат дис. ... кандидата химических наук : 02.00.03 / Минаева Елена Викторовна; [Место защиты: Ин-т орган.синтеза и углехимии РК].- Караганда, 2007.- 24 с.: ил.
4. Cornforth J.W. Heterocyclic Compounds. - New York: Wiley-Interscience, 1957. – 298 p.
5. Султанова Лилия Минулловна Синтез тиазоловых и сульфаниламидных производных с использованием фосфорсодержащих реагентов 02.00.03 – Органическая химия дис.кандидата химических наук : 02.00.03 / 2010

6. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. Новые эфироамиды кислот Р(III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола// Журнал общей химии. – 2005.- Т. 75. - № 12. – С. 2065.
7. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Шibaева А.К. Развитие школы химии фосфорорганических соединений в КарГУ имени академика Е.А.Букетова 2011.- № 4(64), с.45-49
8. Л.К. Салькеева, П. Войтичек, Е.К. Тайшибекова, А.А. Жортарова, А.К. Шibaева, Л.М.сугралина, А.А. Муратбекова Необычное фосфорилирование 2-амино-4-фенилтиазола эфироамидами фосфористой кислоты//ЖОХ, 2014, Т. 84, №12. С. 2065.

Дремалин А.А., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. МХТНВ-22;

Дик А.В., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студент гр. ХТНВ-42;

Батков П.А., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студент гр. ХЕ-42;

Герасимова М.С., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студентка гр. ХО-42

(Научный руководитель – к.х.н., доцент Фомин В.Н.)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ, РТУТИ И МЕДИ ПРИ $\text{pH} \approx 1$

В последние десятилетия значительный интерес исследователей вызывают многоэлементные купраты. Ртутьсодержащие соединения этой химической группы зачастую обладают сверхпроводниковыми свойствами. Особое внимание исследователей направлено на системы типа Hg-Ca-Ba-Cu[1], обладающие характерно-высокими значениями критической температуры. Для получения вышеупомянутых систем нередко используется высокотемпературный синтез в твердой фазе. Совместное осаждение малорастворимых соединений используется при получения шихты для твердофазного синтеза смешанных оксидов. При этом неполное осаждение, которое возможно при взаимодействии веществ, может привести к количественному различию веществ исходных растворов и веществ в образовавшихся осадках. Такое явление усложняет процесс получения шихты с заведомо установленного состава.

Большинство металлов обладают способностью образовывать малорастворимые соли, реагируя со щавелевой кислотой [2]. Для поддержания pH реакционной смеси в определенном интервале наиболее удобно использовать раствор аммиака. Попутно образующиеся при термической обработке продукты термического разложения оксалатов и солей аммония являются газами и легко удаляются из шихты. Учитывая, что на растворимость оксалатов влияет ряд факторов, которые учитывать совместно довольно сложно, основной целью данной серии опытов являлось получение математической модели, связывающей параметры реакционной смеси с составом образующегося осадка при помощи метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента (ВДПЭ) [3].

Для построения математической модели использовали пятиуровневый шестифакторный план. Факторами при этом являлись концентрация исходного раствора Cu^{2+} (X_1), молярные соотношения катионов $\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (X_2), $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ (X_3), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (X_4) в реакционной смеси, концентрация щавелевой кислоты C_{Oxal} (X_5). Позицию 6-го фактора оставляли вакантной. Концентрация меди была постоянной и составляла 1М. Для осаждения применяли 0,45М раствор щавелевой кислоты, взятый с пятипроцентным избытком. Объем вводимого в реакцию раствора аммиака (1:100) варьировался в широких пределах, при этом общий объем реакционной смеси был равен 100 мл. Реакционную смесь перемешивали в течении 3-х часов и выдерживали в течении суток при комнатной температуре для завершения процесса образования осадка. Остаточная концентрация катионов в растворах определялась с использованием фотометрического и комплексонометрического методов анализа. В табл. 1 приводится план эксперимента и некоторые его результаты.