

**СИНТЕЗ НОВОГО ДИАЗО-ДИФОСФЕТИДИН-ДИАМИНА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА(III)**

С.Ю. Паньшина,¹ Е.В. Томилова,² Е.К. Тайшибекова³

Научный руководитель: к.х.н., ассистент, Е. А. Мамаева¹, д.х.н. проф. А.А. Бакибаев², д.х.н. проф. Л.К. Салькеева

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Российская
Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 36

³Карагандинский государственный университет, 100028, Республика Казахстан, г. Караганда,
ул. Университетская 28
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

**THE SYNTHESIS OF A NOVEL DIAZO-DIPHOSPHETIDINE-DIAMINE BASED ON INTERACTION
OF 2-AMINO-4-PHENYLTHIAZOLE WITH CHLORIDE PHOSPHORUS(III)**

S.Yu. Panshina,¹ E.V. Tomilova,² E. K. Taishibekova³

Scientific Supervisor: assist. Prof. E.A. Mamaeva¹, Prof. A.A. Bakibaev², Prof. L. K. Sal'keeva³

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

³Karaganda State University, Kazakhstan, Karaganda, Universititskaya str., 28, 100028
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In recent years, the obtaining and study of structural features of organophosphorus heterocyclic compounds with P–N bond, attracted considerable attention. Heterocycles which contain P–C, P–N, P–O and P–S bonds have a high biological activity and commercial importance. In this work, we have studied the reaction of interaction 2-amino-4-phenylthiazole with phosphorus trichloride. The conditions of reaction and structure of the resulting compounds were found.*

Введение. В последние годы получение и изучение гетероциклов, содержащих P–C, P–N, P–O, и P–S связи, привлекает значительное внимание исследователей [1]. Соединения, содержащие фосфор, азот и серу, связанные между собой ковалентной связью, имеют высокую биологическую активность и используются в качестве лигандов для создания катализаторов [2].

К таким гетероциклам относятся фосфорилированные 2-аминотиазолы, которые представляют значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, сравнительно, мало изученной группой соединений.

Так, ранее в работе [4] были изучены реакции взаимодействия анилинов с трихлоридом фосфора в различных соотношениях, где продуктами являлись фосфазаны – олигомеры линейного и циклического строения, архитектура которых зависит от соотношения исходных веществ.

Как показывает анализ литературных данных, очень мало сведений о взаимодействии соединений трех и пяти валентного фосфора с 2-аминотиазолами. На основе указанных литературных данных [4]

нами была впервые предпринята попытка препаративного синтеза ранее неизвестного диазодифосфетидин-диамина (II) на основе взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора.

В нашей работе была впервые изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора, приводящая к образованию соединения (II), структура которого доказана спектральными данными.

Эксперимент проводился в среде сухого бензола под инертной атмосферой азота. При выборе растворителя мы руководствовались, прежде всего, наличием у растворителя свойства инертности по отношению к реагируемым веществам.

Реакцию взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) и трихлорида фосфора в соотношении 2:1 соответственно проводили в течение 5 часов (Схема 1). Исходный субстрат (I) нагревали в растворителе до 50°C, далее в при перемешивании периодически добавляли PCl_3 , растворенный в бензоле. Реакция протекает экзотермично. В качестве акцептора выделяющегося гидрохлорида был выбран триэтиламин.

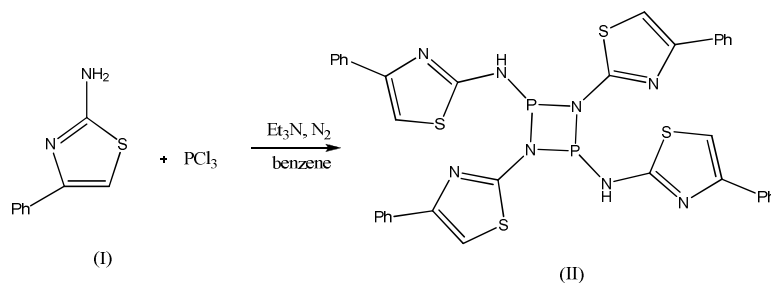


Схема 1. Получение $\text{N}^2, \text{N}^4, 1, 3$ -тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4- диазо-2,4-дифосфетидин-диамина(II)

Наличие свободной аминогруппы в молекуле 2-амино-4-фенилтиазола (I) делает его достаточно активным субстратом в реакциях. Процесс взаимодействия соединения (I) с PCl_3 представляет реакцию конденсации, протекающую, предположительно, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Образовавшийся $\text{N}^2, \text{N}^4, 1, 3$ -тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4-диазо-2,4-дифосфетидин-диамин (II) – твердое вещество, очищенное перекристаллизацией из изопропилового спирта в виде белых кристаллов, растворимо в полярных и частично в неполярных органических растворителях. В воде продукт разлагается на исходный компонент (I) и фосфорную кислоту.

Выводы. Таким образом, нами была впервые изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с трихлоридом фосфора. Также установлена структура полученного ранее неизвестного соединения – $\text{N}^2, \text{N}^4, 1, 3$ -тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4- диазо-2,4-дифосфетидин-диамина (II).

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 МГц в растворах DMSO-d_6 . Для ^1H ЯМР внутренний стандарт – ТМС, для ^{31}P ЯМР внутренний стандарт – фосфорная кислота H_3PO_4 80%.

ИК спектры записывали на приборе ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801).

Температура плавления веществ определена на приборе MP50 Melting Point System.

Контроль реакции и индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Silufol UV-254», пластинки детектировали парами йода и УФ лампы.

Синтез 2-амино-4-фенилтиазола (I). К смеси 24,0 г (0,2 моль) ацетофенона и 30,4 г (0,4 моль) тиомочевины добавляли 50,8 г йода. Смесь нагревали на водяной бане в закрытом сосуде в течение суток, разбавляли водой и нагревали до полного растворения. Образовавшуюся в ходе реакции серу отфильтровывали. Фильтрат охлаждали и подщелачивали водным аммиаком. Кристаллическое соединение отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход соединения (I) 30,2 г (85%), т. пл. 148–150°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 (C=N), 3375, 3290 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.7–3.9 (2H, NH₂), 6.92–7.25 (5H, C₆H₅, CH).

Синтез N²,N⁴,1,3-тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4-диазо-2,4-дифосфетидин-диамина (II). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, в атмосфере азота поместили 5,0 г (0,028 моль) соединения (I) и 1,90 мл (0,014 моль) триэтиламина в 100 мл сухого бензола. Смесь нагревали до 50°C, после добавили 1,95 г (0,014 моль) трихлорида фосфора, растворенного в сухом бензоле в соотношении 1:2. Реакционную смесь нагревали при 50°C в течение 5 часов. Образовавшееся кристаллическое соединение отфильтровывали, промывали бензолом и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход (II) 2,82 г (52%), т. пл. 122°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1441, 1598 (C=C), 1683 (C=N), 3375 (N–H), 2620 (P–NH), 1223 (P–N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (DMSO-d₆): м 7,29–7,32, м 7,38–7,44, д 7,80 (20H, C₆H₅), с 7,36 (2H, NH), с 7,08 (4H, CH). Спектр ЯМР ³¹P δ , м.д. (DMSO-d₆): с -3,98 (2P, P–N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alaghaz Abdel-Nasser M. A., Elbohy Salwa A. H. New tetrachlorocyclodiphosph(V)azane complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II): preparation, characterization, solid state electrical conductivity, and biological activity studies // Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. - 2008. – Vol. 183, № 8. – P. 2000–2019.
2. Amini M., Tarassoli A., Yousefi S. et al. Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in water using in situ generated palladium (II) phosphazane complexes // Chinese chemical letters. - 2014. - Vol. 45, № 28. – P. 166–168.
3. Chen H-J., Haltiwanger R. C., Hill T. G. et al. Synthesis and structural study of 2,4-disubstituted 1,3-diaryl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines // Inorganic chemistry – 1985. - Vol. 24, № 26. – P. 4725–4730
4. Thompson M.L., Tarassoli A., Haltiwanger R. C. et al. Synthesis of two new 1,3,2,4-diazadiphosphetidine-based phosphazane oligomers: [(PhNH)P₂(NPh)₂]₂NPh and [(PhNH)PNPhI₃] // Inorganic Chemistry. -1987. - Vol. 26, № 5. - P. 684–689.