

изопрופןильный фрагмент. В качестве окислителя использовался фенилиодоацетат (ФИА), полученный по методике [9].

В ходе нашей работы было обнаружено, что диацетат бетулина (1) под действием ФИА (соотношение 1:1) в присутствии добавок Al_2O_3 при кипячении в хлороформе в течение 2 часов дает норкетон диацетата бетулина (2) с неоптимизированным 28% выходом.

Структура синтезированного вещества (2) доказана с привлечением данных физико-хими-

ческих методов анализа: ЯМР 1H , ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, а также с использованием тонкослойной хроматографии.

В заключение отметим, что химическая трансформация диацетата бетулина (1) действием ФИА в присутствии окиси алюминия приводит к отличным от работы [8] результатам, а именно: вместо ожидаемого 20,29-эпокси-3 β ,28-диацетокси-луп-20(29)-ена происходит образование норкетона (2) как продукта более глубокого окисления исходного соединения.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005.– 13.– С.1–30.
2. Флехтер О.Б., Ашавина О.Ю., Бореко Е.И. // *Хим.-фарм. ж.*, 2002.– Т.36.– №6.– С.21–24.
3. Флехтер О.Б., Карачурина Л.Т., Поройков В.В. и др. // *Биорг. хим.*, 2000.– Т.26.– С.215–223.
4. Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Матцат Ю.В. и др. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Гуманитарные науки*, 2008.– Т.1.– С.277–285.
5. Бурлова И.В. Дисс. ... канд. хим. наук.– Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2013.– 142с.
6. Doi R., Shibuya M., Murayama T., Yamamoto Yo., Iwabuchi Yo. // *Journal of organic chemistry*, 2015.– Vol.80.– P.401–413.
7. Нурнейис Е.Е., Калиева С.С., // *Химия и химическая технология в XXI веке.– Изд-во ТПУ*, 2016.– С.177–178.
8. Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Калачева Г.С. и др. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*, 2008.– Т.1.– С.151–165.
9. Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. *Иодистые органические соединения и синтезы на их основе.– Томск: Томский государственный педагогический институт*, 1978.– С.34–35.

СИНТЕЗ НОВОГО ДИАЗОДИФОСФЕТИДИНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III)

С.Ю. Панышина¹, Е.В. Томилова², Е.К. Тайшибекова³
 Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева¹;
 д.х.н., профессор А.А. Бакибаев²; д.х.н., профессор Л.К. Салькеева³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elena2009mataeva@yandex.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, bakibaev@mail.ru

³Карагандинский государственный университет
 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, electrochemistry99@mail.ru

В последние годы получение и изучение структурных особенностей фосфорорганических гетероциклических соединений со связью P–N, в которых валентность фосфора меняется от трех до пяти, привлекают значительное внимание исследователей [1].

Гетероциклы, содержащие P–C, P–N, P–O,

и P–S связи имеют высокую биологическую активность и коммерческую важность. Соединения, содержащие фосфор, азот и серу, связанные между собой ковалентной связью используются в качестве лигандов[2].

К таким гетероциклам относятся фосфорилированные 2-аминотиазолы. Как показывает

анализ литературных данных, очень мало сведений о взаимодействии соединений трех и пяти валентного фосфора с 2-аминотиазолами. Несомненно, отличительной характеристикой соединений фосфора является их уникальная реакционная способность, приводящая к не вполне очевидным результатам.

Так, ранее в работах [3, 4] изучались циклические лиганды со связью P–N как многофункциональные системы, которые получали взаимодействием анилинов с трихлоридом фосфора по методу Чапмана и Кирсанова, где продуктами являлись фосфазаны – олигомеры линейного и циклического строения, архитектура которых зависит от соотношения исходных веществ. На основе указанных литературных данных нами была впервые предпринята попытка препаративного синтеза ранее неизвестного олигомерного соединения (II) на основе взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора.

В нашей работе было изучено взаимодействие 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора, молярное соотношение которых соответственно равно 6:1. На основе данного соотношения получен олигомер, содержащий P–N связи (схема 1), структура которого установлена спектральными данными.

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 фосфорилированный олигомер (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.

Таким образом, нами была изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с трихлоридом фосфора, молярное соотношение которых соответственно равно 6:1. На основе данного соотношения получен олигомер (II), содержащий P–N связи.

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 лампой.

Синтез. Получение диазодифосфетидинового олигомера $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_{12}\text{P}_3\text{S}_6$ (II). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, в атмосфере азота поместили 12,2 г (0,069 моль) соединения (I) в сухом бензоле. Смесь нагревали до 50°C , после добавили 1 мл (0,012 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

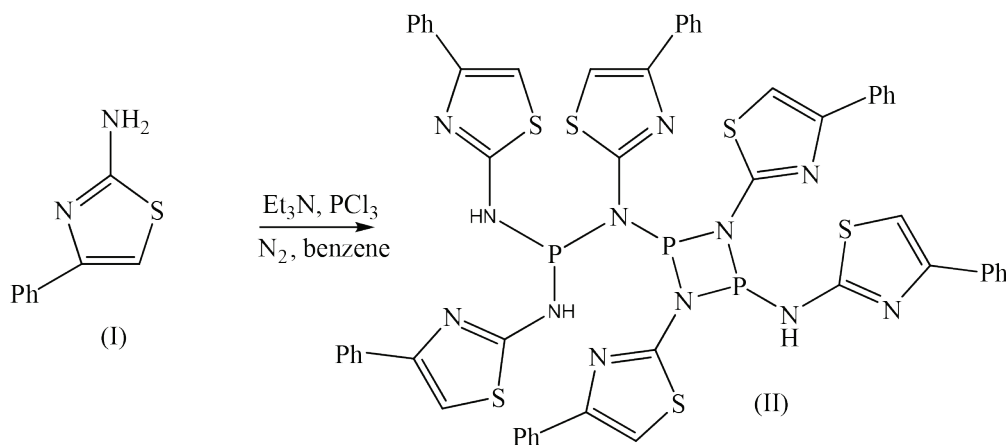


Схема 1. Получение диазодифосфетидинового олигомера (II)

(II) 7,61 г (58%), т.пл. 189–193 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1442, 1560 (C=C), 1680 (C=N), 3375 (N-H), 2622 (P-NH), 1225 (P-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMSO- d_6): м 7,29–7,32, м 7,52–7,50, д 7,82

(24H, C_6H_5), с 7,41 (3H, NH), с 7,31 (6H, CH). Спектр ЯМР ^{31}P δ , м.д. (DMSO- d_6): с 4,46, 2,80, 1,27 (3P, P-N).

Список литературы

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

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В.В. Подрезов, Е.В. Подрезова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mashinistopz@gmail.com

Анализ тенденций развития фундаментальных работ и технологий получения новых полимерных и композиционных материалов показывает, что традиционные методы синтеза полимеров – полимеризация и поликонденсация – во многом исчерпали себя и вероятность появления полимеров с характеристиками, существенно превосходящими достигнутый известный уровень, значительно уменьшилась. Третье общее направление получения полимеров – их модификация – ускоренно развивается в последние годы. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом и интересной в фундаментальных аспектах является ковалентная иммобилизация. Ковалентная иммобилизация биологически активных соединений на функционализированной поверхности биополимеров приобрела быстрый рост в последнее десятилетие в таких областях как биомедицина, текстиль, микроэлектроника, биопереработка и упаковка пищевых продуктов.

Первый шаг – это моделирование или выбор полимера с тем объемом свойств, которые необходимы для конечного использования. Матери-

альные свойства могут включать эластичность, происхождение (натуральное или синтетическое), проводимость, прочность, оптическая плотность и разлагаемость [1].

Из-за инертности большинства полимеров, они должны пройти предварительную функционализацию перед соединением с биологически активным соединением. Второй шаг необходим для оптимизации методов функционализации, для того чтобы ввести активные функциональные группы желаемого типа и в определенном количестве. Финальный этап заключается в ковалентном присоединении биологически активного соединения к функционализированной полимерной поверхности, через посредника как это необходимо. Биологически активные соединения могут быть как натуральными, так и синтетическими, и выступать в качестве соединений, которые будут катализировать, или вызывать определенный ответ в биологической системе.

В качестве биополимера в данном исследовании был выбран хитозан. Хитозан является мощным сорбентом природного происхожде-