

множество карбоксилатов, фосфонатов, сульфонов на основе адамантана [4, 5], исследована их координационная активность. Исследовались также и поли-азолил адамантаны, например, 1,3,5,7-тетра триазол-4-ил-адамантан. Однако, построение адамантановых лигандов, несущих несколько различных по своей природе функциональных групп, способных к координации ионов металлов, остается малоисследованной темой, что обуславливается сложностью подобной функционализации.

В данной работе представлен синтез производных адамантана, содержащих в качестве заместителей O- и N-доноры – 1-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан 3-карбоновых кислот и 1-(тетразол-1-ил)адамантан карбоновых кислот. Лиганды удалось получить с высокими выходами с помощью реакции 1-адамантанкарбоновой кислоты с азолами (1,2,4-триазолами и тетразолами) в среде концентрированной серной кислоты с добавлением нитратов щелочных металлов. Реакция протекает через образование третично-

го адамантильного карбокатиона, соотношение субстрат/нитрат/серная кислота имеет большое влияние на выход данной реакции.

Полученные лиганды были использованы для построения металл-органических каркасов с ионами переходных металлов – меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля. Структуры полимеров определены методом рентгеноструктурного анализа, дополнительными методами выступили термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия. В результате нам удалось синтезировать ряд 1D и 2D-координационных полимеров, сделать некоторые выводы о влиянии растворителя и дополнительных стерических затруднений (ввод метильных групп в азол) на формирование координационной сети. В дальнейшем эти полимеры будут исследованы на предмет каталитической активности, интерес также представляют их магнитные и люминесцентные свойства.

Список литературы

1. Janiak C. *Engineering coordination polymers towards applications // Dalton Transactions*, 2003. – №14. – P.2781–2804.
2. Zhang W. H. et al. *Interaction of 1, 3-adamantanedicarboxylic acid (H₂ADA) and ditopic pyridyl subunits with cobalt nitrate under hydrothermal conditions: pH influence, crystal structures, and their properties // Crystal Growth & Design*, 2009. – Vol.10. – №1. – P.76–84.
3. Jin J. C. et al. *New types of di-, tetra-, hexa- and octanuclear Ag (I) complexes containing 1, 3-adamantanedicarboxylic acid // Dalton Transactions*, 2009. – №46. – P.10181–10191.
4. Chen B. et al. *Cu₂ (ATC) 6H₂O: Design of Open Metal Sites in Porous Metal–Organic Crystals (ATC: 1, 3, 5, 7-Adamantane Tetracarboxylate) // Journal of the American Chemical Society*, 2000. – Vol.122. – №46. – P.11559–11560.
5. Taylor J.M., Mahmoudkhani A.H., Shimizu G.K.H. *A tetrahedral organophosphonate as a linker for a microporous copper framework // Angewandte Chemie International Edition*, 2007. – Vol.46. – №5. – P.795–798.

СИНТЕЗ 2-АМИНОТИАЗОЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА С ТИОМОЧЕВИНОЙ В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

С.Ю. Панышина^{1,2}, С.И. Горбин^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев²

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

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

На основе 2-аминотиазола 3 (схема 1) получают биологически активные соединения с широким спектром фармакологической активности [1], что вызывает неослабляющий интерес к

разработке методов их синтеза.

Классический метод получения 2-аминотиазолов предложен Ганчем [2], который заключается в циклоконденсации α-галогенальдегидов,

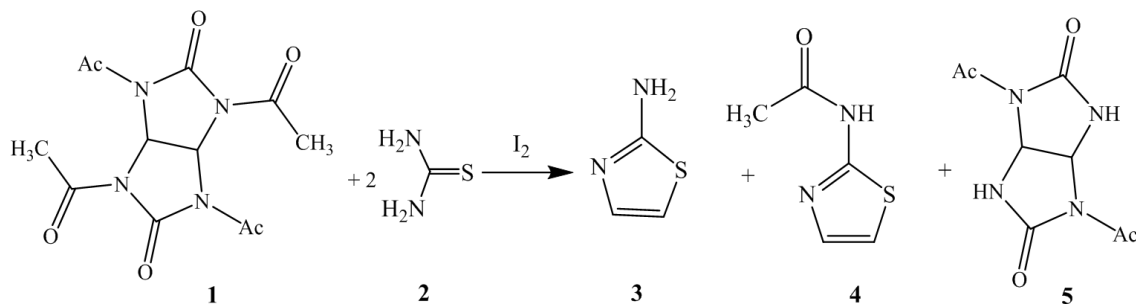


Схема 1. Синтез тиазольных фрагментов 3, 4 на основе ТАГУ 1

α -галогенкетон или α -галогенкислот с тиоамидами. Однако, получаемые таким образом 2-аминотиазолы, загрязняются продуктами глубокого хлорирования, что осложняет дальнейшее получение на его основе лекарственных препаратов.

Дальнейший прогресс в методах синтеза производных 2-аминотиазола связан с использованием негалогенированных кетонов [3, 4] в присутствии нанокатализаторов на основе меди, железа, солей натрия и наночитозанов или кристаллического йода.

1,3,4,6-Тетраацетилгликолурил (ТАГУ) 1 известен своими мягко ацетилирующими свойствами [9], однако при взаимодействии с мочевиной подвергается бисдезацетилированию [10]. Тиомочевина 2 (схема 1) аналогично сильный нуклеофил, но действие каталитического йода может влиять на свойства ТАГУ 1 и, последний, через стадию частичной енолизации, может участвовать в формировании тиазольного кольца.

Учитывая вышесказанное, нами впервые показано, что реакция ТАГУ 1 и тиомочевины 2 в присутствии йода (схема 1) наряду с образованием диацетилгликолурила (ДАГУ) 5 завершается синтезом 2-аминотиазолов (3, 4) с неоптимизированным выходом в 10%.

Если деацетилирование ТАГУ 1 до ДАГУ 5 под действием нуклеофильных реагентов происходит аналогично мочевинам [10], то формирование тиазольного цикла является с одной стороны окислительным процессом, а с другой – предполагает участие тиомочевины в тиольной форме.

Образование 2-аминоацетилтиазола 4 в изученных условиях является вторичным процессом [9]. Найденный процесс образования 2-аминотиазолов на сегодняшний день не оптимизирован и находится на стадии детального изучения.

Таким образом, разработан новый метод формирования 2-аминотиазольного цикла с использованием 1,3,4,6-тетраацетилгликолурила 1 в качестве реакционно-направляющей матрицы.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» (400 МГц). Температуру плавления определяли на приборе Buchi. Контроль реакции вели методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», пластинки детектировали парами йода и УФ лампой.

Синтез 2-аминотиазола (3). К смеси 3,1 г (0,01 моль) ТАГУ 1 и 1,52 г (0,02 моль) тиомочевины 2 добавляют 2,54 г (0,01 моль) йода. Смесь нагревают на водяной бане в закрытом сосуде в течение суток, далее реакционную смесь промывают горячим CH_2Cl_2 . Промытый осадок обрабатывают горячим водным щелочным раствором для гидролиза 2-ацетиламинотиазола 4. Фильтрат охлаждают, выпавшие кристаллы светло-коричневого цвета отфильтровывают и перекристаллизовывают в спирте. Выход 3 0,2 г (10%). Т. пл. 89–93 °С. ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 6,52 (д, $J=3,7$ Гц, ^1H), 6,87 (с, 2H, NH_2), 6,93 (д, $J=3,7$ Гц, ^1H). ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 168,3, 138,1, 106,0.

Список литературы

1. Георгиевский В.П. *Технология и стандартизация лекарств.* – Харьков: ООО Purple, 2000. – Т.2. – 784с.
2. Hantzsch A.; Weber J.H. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1887. – Vol.20. – №2. – P.3118–3132.
3. Safari M. Sadeghi J., Zarnegar Z. *RSC Adv.*, 2016. – Vol.6. – P.64749–64755.
4. Jiang J., Huang H. and Deng G.J. // *Green Chem.*, 2019. – Advance Article.
5. Bakibaev A.A., Khoang N.F., Mamontov V.V. // *J. Org. Chem.*, 2018. – Т.54. – №4. – P.663–664.
6. Хоанг Н.Ф., Бакибаев А.А., Мальков В.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2018. – Т.61. – №7. – С.50–54.