



Journal of Natural Sciences

№1
(2020)

<http://natscience.jspi.uz>



ТАХРИР ХАЙЪАТИ

Бош муҳаррир – Худанов Улугбек Ойбутаевич, доц. Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети декани.

Бош муҳаррир ёрдамчиси-Мурадова Дилафруз Кадировна, Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети Кимё ва уни ўқитиш методикаси кафедраси доц.в.б.

ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ

1. **Худанов У** – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.
2. **Кодиров Т**- к.ф.д, профессор
3. **Абдурахмонов Э** – к.ф.д., профессор
4. **Султонов М**-к.ф.д, доц
5. **Рахмонкулов У-б.ф.д.**, проф.
6. **Хакимов К** –г.ф.н., доц.
7. **Азимова Д**- б.ф.н.
8. **Мавлонов Х**- б.ф.д., доц
9. **Юнусова Зебо** – к.ф.н., доц.
10. **Гудалов М**- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)
11. **Мухаммедов О**- г.ф.н., профессор в.б.
12. **Хамраева Н**- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)
13. **Рашидова К**- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD)
14. **Мурадова Д**- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD)

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹К.Х.Рашидова, ²Х.И.Акбаров

¹Джизакский государственный педагогический институт

²Национальный Университет Узбекистана

Аннотация. В статье представлены результаты синтеза и обсуждение соответствующих гетероциклических соединений. В результате трехкомпонентной конденсации гетероциклических соединений фосфористой кислоты синтезированы пиперидин-фосфоновые кислоты, а также трициклический 2,3-триметилпиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он (1) был синтезирован из 2-аминоникотиновой (2-амино-3-пиперидинкарбоновая) кислота, которая подвергалась конденсации с пирролидоном-2 в присутствии $POCl_3$.

Ключевые слова : пиперидин, фосфористая кислота, трёхкомпонентная конденсация, м-нитробензальдегид, 3-нитрофенил-пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота, 2,3-триметил-3,4-дигидропиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он

ВВЕДЕНИЕ

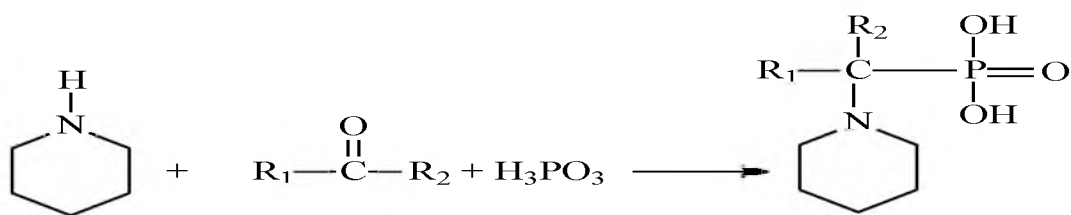
Фосфорорганические соединения широко распространены в природе и находят применение в сельском хозяйстве, медицине и промышленности [1]. В настоящее время можно считать доказанным, что как при коррозии металла, так и при ее ингибировании определяющую роль играет поверхностное комплексообразование, а наиболее перспективными ингибиторами являются хелатообразующие реагенты. Благодаря специфической стереохимии и взаимному влиянию фосфоновых ($-PO_3H_2$) фрагментов эти соединения приобретает ряд уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение. [1-3].

Имея в своем составе одновременно аминогруппу и остаток фосфоновой кислоты эти соединения обладают широкими возможностями практического использования в качестве биологических активных веществ, комплексонов и аналитических реактивов. Несмотря на интенсивное развитие синтетической химии α -амино-фосфонатов разработка новых методов их синтеза, исследование их химических свойств и также новые возможности практического использования остаются актуальной проблемой [2-7].

Наиболее распространенный путь синтеза α -аминофосфоновых кислот - химическая обработка соответствующих α -аминофосфонатов [13-14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В данной работе приведены результаты синтез α -амино-фосфонатов на основе пиперидина. Получение *m*-нитробензальдегида, 2,2-динитрофенилгидразина, гидрохлорида пиперидин 1-ил метиленфосфоновой кислоты, и 2,4-динитрофенилгидразина и 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-она. Синтез проводился на основе карбонильных соединений с использованием пиперидина, формальдегида, *m*-нитробензальдегида, ацетона и пирролидона-2. Реакция проходит в трехкомпонентной системе гидрофосфорильное соединение-карбонильное соединение (альдегид или кетон)-амин приводит к α аминокилфосфонатам, которое принято называть α аминокилфосфатами (АФ) [2]. При получении АФ основная задача состоит в создании аминокилфосфонатного соединения состава P(O)-C-N. В этой связи наибольший интерес представляет способ синтеза АФ, приведенный в схеме 1. [2-3]. Скорость реакции зависит от природы основности амина, а также карбонильного соединения. Ниже показана реакция трехкомпонентной конденсации пиперидина с карбонильными соединениями.



1) $R_1=R_2=H$; 2) $R_1=H$, $R_2=m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$, 3) $R_1=R_2=\text{CH}_3$

Схема 1. Реакция пиперидина с карбонильными соединениями и фосфористой кислотой (трехкомпонентная конденсация)

Фильдс полгогал, что взаимодействие проходит по типу реакции Манниха. Но, о механизме реакции существует разнообразные мнения исследователей. Реакции ортофосфористой кислоты с формальдегидом протекает с высоким выходом и для этой реакции наиболее вероятным считают механизм реакции Манниха[2].

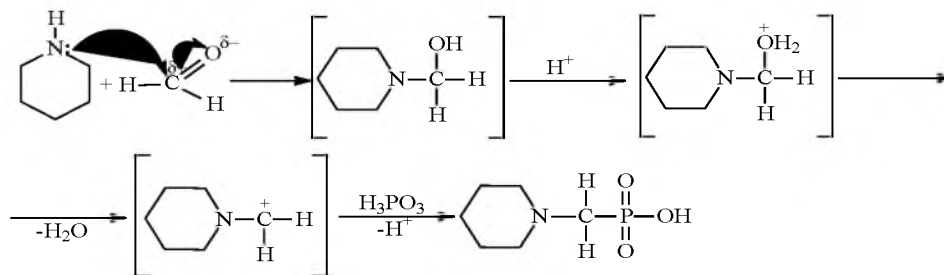


Схема 2. Механизм получения гидрохлорида пиперидин 1-ил метилфосфоновой кислоты..

Сначала в результате взаимодействия пиперидина с ацетоном получается α аминокислот, который при реакции с гидрофосфорильными соединениям превращается в АФ. Для реакции в системе ацетон-пиперидин-ортофосфористая кислота также можно предложить данный механизм, но в отличие вышеуказанных для реакции с участием м-нитробензальдегида в качестве промежуточного продукта образуется гидроксифосфонат. Это можно объяснить тем, что реакция более основного амина как пиперидин с м-нитробензальдегидом протекает очень медленно и приводит к образованию м-нитробензилиденциклогексиламина, который является практически нерастворимым как в выбранной среде, так и в большинстве органических растворителей[2-3].

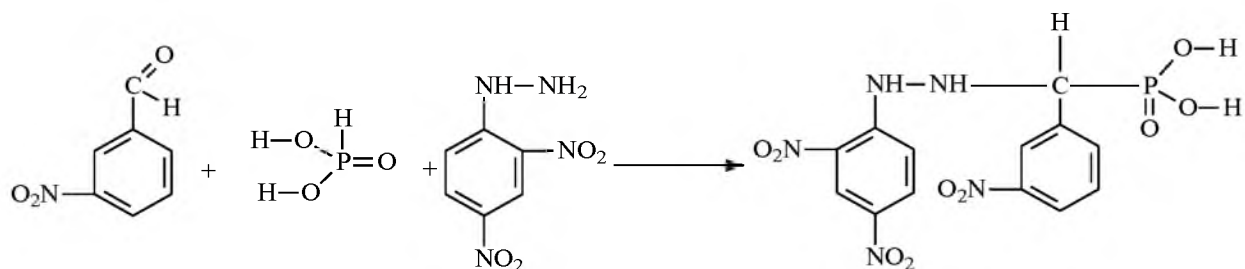


Схема3 Реакция м-нитробензальдегид и 2,4-динитрофенилгидразина с фосфористой кислотой(трехкомпонентная конденсация)

Для этой реакции можно предложить следующий механизм, согласно которого она начинается с присоединения диалкилфосфита к бензальдегиду, за которым следует замещение гидроксигруппы циклогексиламино группой. В различные механизмы можно объяснить с позиции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), согласно которой жесткие кислоты (алифатические кетоны и альдегиды) быстро реагируют с жесткими основаниями. Мягкие основания – фосфиты предпочтительно взаимодействуют с мягкими кислотами ароматическими карбонильными соединениями [2]. С этой точки зрения можно предположить, что реакция 2,4-динитрофенилгидразина с м-нитробензальдегидом протекает по этому механизму.

Трициклический 2,3-триметиленипиридо [2,3-d] пиримидин-4-он (1) был синтезирован из 2-аминоникотиновой (2-амино-3-пиридинкарбоновая) кислоты, которая подвергалась конденсации с пирролидоном-2 в присутствии $POCl_3$.

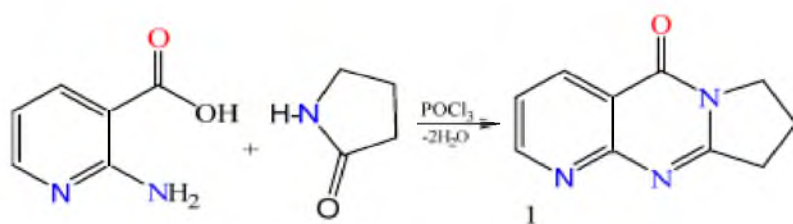


Схема4. Синтез 2,3-триметилени-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-он 2,3-триметилентиено [2,3-d] -пиридин-4-он получается с выходом 81%,

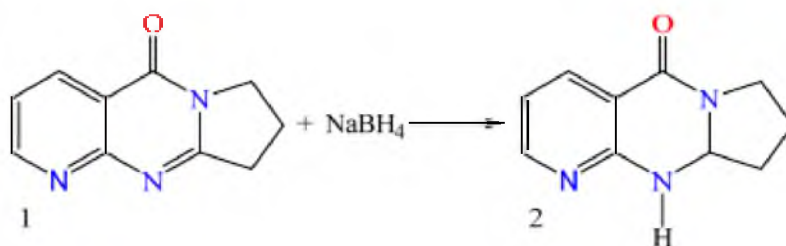


Схема5 Реакции 1 с NaBH₄.

Методика синтеза. Смесь, 0,025 моль соответствующего соединения пиперидина и 0,05 моль фосфористой кислоты, 5 мл соляной кислоты и 5 мл воды кипятили в течение 30 минут. К смеси прибавили 0,1 моль формальдегида и ещё кипятили 2 часа после отгонки. Отогнали воду. Образовавшуюся смолу растерли с бензолом. При комнатной температуре выпавший осадок—отфильтровывали и высушили. Трехкомпонентной конденсацией были получены гетероциклические соединения на основе пиперидина с фосфоновой кислотой, которое представляют собой белые, слегка желтоватые кристаллические вещества, плохо растворимые в ацетоне, диметилформамиде, но хорошо растворимые в воде. Структура этих веществ подтверждена методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, и рентгеноструктурным анализом. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом масс-спектрометрии — на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Синтез 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-он проводился следующим способом: Реакционную смесь нагревали при 80-90 °С в течение 4 часов, охлаждали до комнатной температуры и добавили 100 мл воды. Водный раствор обрабатывали 5%-ным раствором NaOH до pH 7,5-8. Экстрагировали хлороформом (3x100 мл) и органическую фазу сушили над Na₂SO₄, ESI-MS спектр продукта реакции дает сильную полосу молекулярного иона [M + H] при m/z 190, что указывает на молекулярную массу этого

фрагмента 189, и наряду с результатами ЯМР ^1H спектральные данные приводят к молекулярной формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры кристалла элементарной ячейки гидрохлорида пиперидина -1-илметилефосфоновой кислоты уточнено и определены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, графитого монохроматора ($T=288\text{ K}$) [4]. Поправка на поглощение вводилась по программе SADABS [5]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [7] и уточнены по программе SHELXL-2014/7 [7].

Для 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо[2,3-d]пиримидин-4-он в инфракрасном спектре наблюдаются полосы поглощения, характерные для амидокарбонильных групп ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$) в области 1683 см^{-1} , а полосы поглощения двойной связи $\text{C}_2=\text{N}_1$ проявляются в области 1625 см^{-1} .

В спектре ЯМР ^1H ароматические протоны 1 (CDCl_3) наблюдаются в слабых полях при 7.31-7.34 м.д. вид дубликата дубликатов (1H, dd, $J = 4,6, 7,9$, H-6), 8,48-8,53 (1H, ppm $J = 2,0, 7,9$, H-5) и 8,86-8,89 (1H, частей на миллион, $J = 2,0, 4,6$, H-7).

Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F2) в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода заданы геометрически и уточнены по схеме наездника с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$ (U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.Х.Рашидова, Х.И.Акбаров, Самаров З.У. “Синтез пиперидинфосфоновых кислот”, *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2018. № 1(55).
2. Х.И.Акбаров, К.Х.Рашидова, Л.А.Азимов “Разработка двухкомпонентных

ингибиторов коррозии на основе полиэлектролита и гетероциклических соединений “,Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 11(65).

3. Kholikov A.J. Phisico-chemical properties alkilaminomethylen-fosfonovyh inhibitors // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. -Vienna (Austria), 2015.-№11-12. -P.68-71.

4. CrysAlisPro. Data Collection and Processing Software for Oxford Diffraction Ltd, x-ray Diffractometers. Yarnton, England, 2009.

5. V.P. Kukhar and H.R. Hundson, Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2000.

6. J. Huang and R. Chen, “HYPERLINK an overview of recent advances on the synthesis and biological activity of α -aminophosphonic acid derivatives”, Heteroatom Chemistry, vol. 11, pp.480-492, 2000.

7. L. X. Xiao, K. Li, and D. Q. Shi, “A Convenient Synthesis and Herbicidal Activity of N-phosphonoalkylpyrazolo[4,3-e][1,2,4]-triazolo[1,5-d]pyrimidines, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements” vol. 183, no. 12, pp. 3156-3165, 2008.