

## Литература:

1. В.Н.Демкин, Д.С.Доков, В.Е.Привалов. Особенности применения лазерных диодов в линейных измерениях. // ПЖТФ, 2004, том 30, выпуск 13, с. 40-44
2. Венедиктов А. З., Демкин В. Н., Доков Д. С. Лазерные методы и средства контроля геометрии деталей. // В мире неразрушающего контроля, №1(23) март 2004, с. 67-68.
3. "Информация и Космос" (2008, №3) ВН Дёмкин, ДС Доков, ВЕ Привалов "Влияние параметров лазерного излучения на точность измерений в триангуляционном измерителе геометрических размеров"
4. Д. С. Доков Цифровая обработка сигнала в лазерном триангуляционном измерителе // Лазеры для медицины, биологии и экологии. Тезисы докладов конференции. 18-19 января 2006 г. Санкт-Петербург, 2006 – С. 44-45.
5. Патент RU 2430849 С2 10.10.2011 Способ контроля колеса колесной пары локомотива в движении Ерилин Евгений Сергеевич (RU), Рахманов Лев Алексеевич (RU), Сорокин Сергей Вениаминович (RU), Доков Дмитрий Сергеевич (RU), Открытое акционерное общество "Российские железные дороги" (RU)

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 2-АМИНО-4-ОКСИТИАЗОЛА

Салькеева Л.К., д.х.н., профессор\*\*; Жортарова А.А., магистр\*\*;

Войтчек П., профессор\*;

Тайшибекова Е.К., докторант; Хасенова Г.Т., магистрант;

Паньшина С.Ю., магистрант; Горбач Д.Ю., магистрант

\*Карлов университет

г. Прага, Чешская Республика;

\*\*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова

г. Караганда, Республика Казахстан

Тиазольный цикл входит в состав витамина В<sub>1</sub>, пенициллина, фермента карбоксилазы и других природных соединений. Аминотиазолы могут существовать в двух таутомерных модификациях, но с явным преобладанием аминотиазола, что создает благоприятные условия для их экспериментального исследования. Химическая модификация, синтезированного 2-амино-4-фенил-тиазола может быть также осуществлена с участием свободной амино-группы, которая обладает достаточно высокой нуклеофильностью. С целью детального изучения реакционной способности 2-амино-4-фенилтиазола нами были проведены реакции протонирования минеральными кислотами.

*Ключевые слова:* 2- аминотиазол, комплексобразование, аминогруппа, протонирование, нуклеофильность, 2-амино-4-окситиазол.

Производные 2- аминотиазола которые, как известно, имеют огромное значение для фармацевтического производства, биохимии, техники, клинической и экспериментальной медицины. В числе практически значимых производных тиазола в промышленных масштабах получают меркаптотиазолы, используемые в качестве ускорителей вулканизации в резинотехнической промышленности, для синтеза различных сульфаниламидных и противотуберкулезных препаратов. Тиазольный фрагмент является структурным фрагментом некоторых природных биологически-активных соединений, например, антибиотиков группы пенициллина и тиамина. Некоторые соединения ряда тиазола заняли важное место в качестве промежуточных продуктов для синтеза аминокислот, пептидов и пуринов. Нельзя не отметить использование производных тиазола в многотоннажном производстве различного рода красителей, лаков, пигментов[1].

Несмотря на столь высокую практическую значимость тиазолов, проблема селективного синтеза не достаточно разработана. Существует большое количество методов, но ни один из них не позволяет получить продукты с достаточными выходами и без существенных временных затрат. Разработка методов селективного получения тиазолов является несомненно актуальной задачей в данное время, что определяется нарастанием интереса к данной группе соединений исходя из широкого спектра их активности как в области фармакологии, так и в других областях[2].

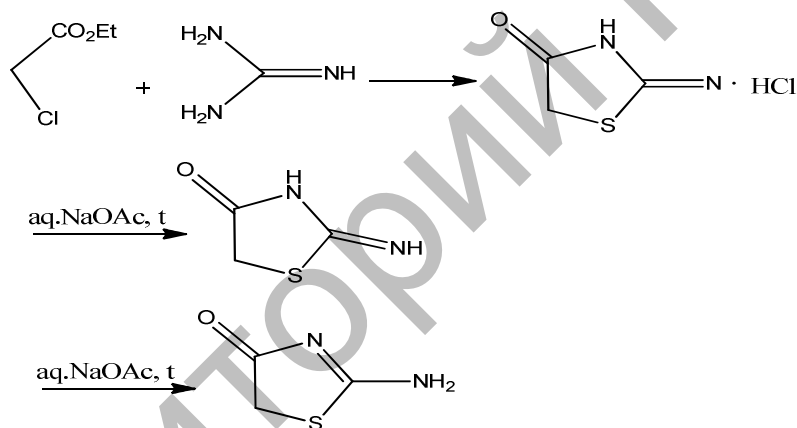
В настоящее время большое внимание уделяется комплексам, в состав которых входят два различных лиганда. Особый интерес представляют смешанные комплексы фосфорорганических элементов с комплексонами. Соединения такого рода являются более прочными по сравнению с комплексами с одним или двумя однородными лигандами. Это открывает широкие возможности

эффективного использования полилигандных агентов для различных технологических операций. Представляло интерес исследование термодинамики реакций смешанного комплексообразования с участием ионов фосфорорганических элементов[3].

Исследования процессов комплексообразования различных органических соединений с ионами металлов в настоящее время перешли на новый уровень, для которого определяющей характеристикой является полифункциональность или универсальность органического вещества. В том числе связь реакционной способности с биологической активностью и термодинамической стабильности со степенью связывания ионов металлов, обеспечивает и практическое применение данных соединений. Следовательно для понимания глубинных процессов биологического и экологического характера необходимо учитывать как структурные так и энергетические особенности различных систем.

Создание и химическая модификация новых производных тиазола фосфорорганическими соединениями является оправданным в прикладном и теоретическом плане научным исследованием.

Известно, что 2- и 5- аминотиазолы являются основаниями, способными образовывать соли с одним эквивалентом кислоты, причем 5- аминотиазолы более сильные основания, чем 4-амино-изомеры, в то же время их ацильные и сульфониловые производные сохраняют заметные основные свойства. Изучение УФ- спектра абсорбции 2-аминотиазолов в нейтральной и кислом растворах показывает, что при образовании кислых солей протон присоединяется к атому азота кольца, подобно тому как это имеет место в случае других азотосодержащих гетероциклических соединений. Однако спектр свидетельствует о том что, что в концентрированном спиртовом растворе хлористого водорода образуется некоторое количество и дихлоргидрата 2-аминотиазола.

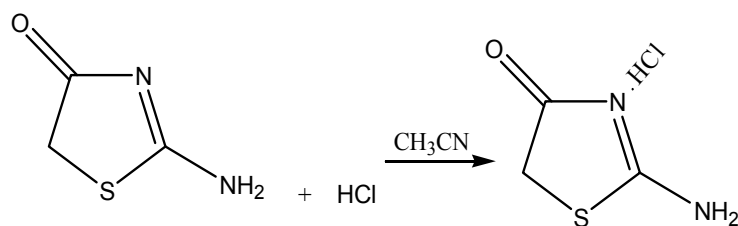


Таким образом, исследование направления атаки электрофилов, в особенности способности образовывать соли с одним эквивалентом минеральной кислоты, является весьма информативным в изучении степени основности экзоциклического атома азота амино-группы и атома азота тиазольного кольца.

В этом плане исследование реакции протонирования кислотами различной силы, может в определенной степени «пролить» свет на данную проблему. Использование минеральных кислот с различной степенью кислотности может в некоторой степени разрешить данную проблему.

Для этой цели использовали концентрированные соляную (рКа -7), азотную (рКа -1,64) и серную кислоты (рКа -3).

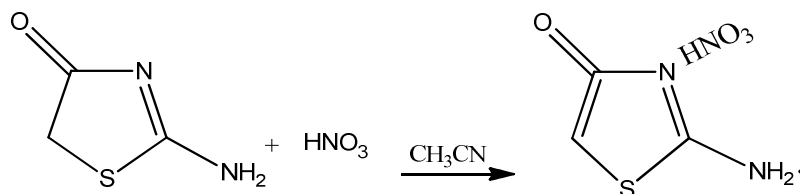
Исследование поведения 2-амино 4-окситиазола с соляной кислотой было проведено в среде ацетонитрила при нагревании и с последующим охлаждением.



Было установлено, что реакция протонирования протекает не по свободной амино-группе а по циклическому азоту. Полученный продукт представлял собой кристаллическое вещество желтого

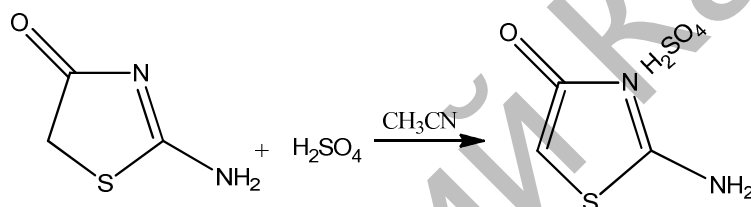
цвета, температура плавления, которых значительно превышает температуру плавления исходного вещества и составляет 200°C

В качестве более сильной азотной кислоты (рКа -1,64) использовали азотную кислоту. Реакцию также проводили в среде этанола при нагревании. Полученная азотно-кислая соль окрашена в голубой цвет и имеет т. пл. 153°C.



Для полноты исследования была исследована протонирующая способность серной кислоты (рКа -3) по отношению к 2-амино-4-окситиазола. Реакцию проводили в аналогичных условиях, при этом было получено соединение, окрашенное в темно-коричневый цвет, очевидно в виду сильного окисления и деструкции за счет активации в результате сопряжения свободной амино-группы с сопряженной системой C=N-C=O гетероциклической системы.

Полагаем, что структура полученной соли соответствует следующей схеме:



Полученные данные свидетельствуют о достаточной основности циклического атома азота, в частности в случае 2-амино 4-окситиазола, а также дает ценную информацию о предпочтительном направлении реакции протонирования, что является частью фундаментального исследования реакционной способности 2-амино 4-окситиазола в килотно-основных взаимодействиях, а также в реакциях электрофильного замещения.

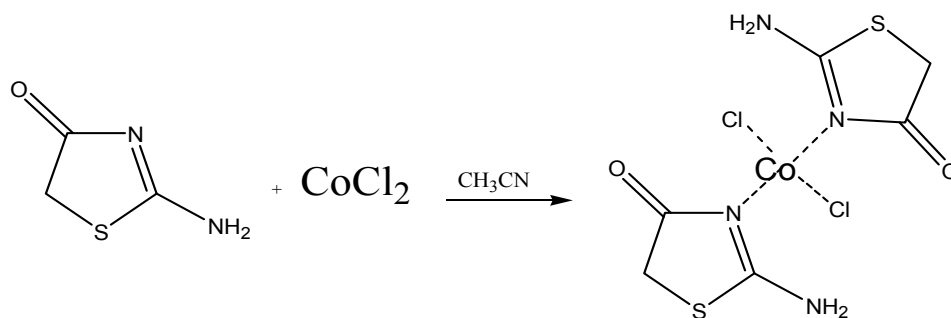
Химия комплексонов открывает практически неисчерпаемые возможности модифицирования свойств катионов, что создает большие потенциальные перспективы их широкого применения. Однако недостаточный ассортимент этих соединений ограничивает области их использования.

Всесторонние исследования комплексонов и комплексов на их основе позволили выявить принципиально новые области их применения и решить ряд первоочередных задач науки и техники.

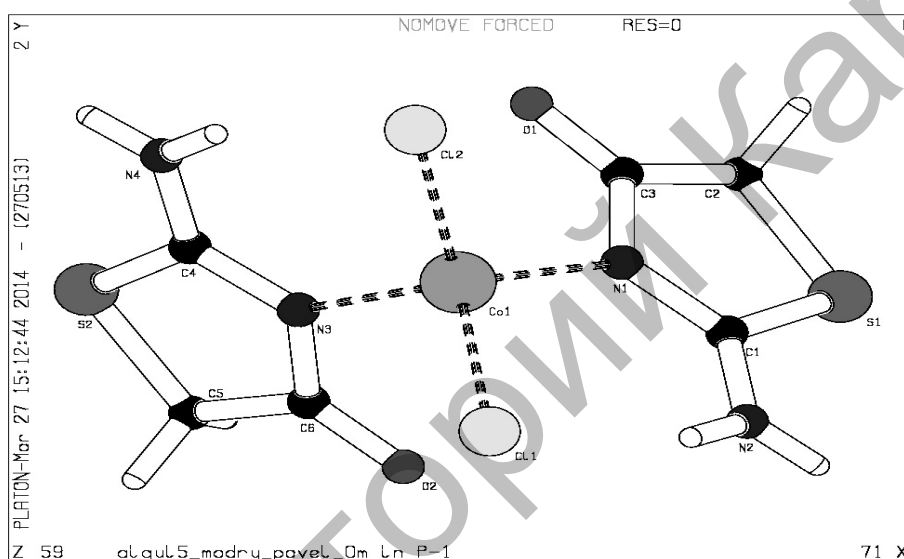
Развитие новой техники ставит перед наукой все новые задачи. Ряд основных проблемно важных задач индустрии, медицины и сельского хозяйства может быть успешно решен с позиции применения высокоэффективных комплексообразующих агентов. Необходимость создания широкого ассортимента комплексонов с большим диапазоном комплексообразующих свойств в широком интервале значений рН остается перспективной областью исследования и до настоящего времени.

Фундаментальные исследования закономерностей реакций комплексообразования с участием комплексонов открыли широкие перспективы для решения конкретных практических задач, связанных с управлением процессами, происходящими в сложных многокомпонентных системах.

Структура синтезированного 2-амино 4-окситиазола предполагает его комплексообразующую способность, которая была показана нами при исследовании его реакции с хлоридом кобальта при умеренном нагревании в течение 24 часов в среде ацетонитрила до температуры кипения растворителя.



В результате исследования способности комплексообразования 2-амино- 4-окситиазола с хлоридом кобальта(II), был получен стабильный комплекс голубого цвета, температура плавления которого составляет 260 °С. Структура полученного комплекса была изучена методом РСА. Согласно метода РСА комплексообразование 2-амино- 4-окситиазола с хлоридом кобальта(II) осуществляется по циклическому азоту, а не по свободной амино-группе, как в случае с 2-амино 4-фенилтиазолом.



Таким образом, в результате исследования реакции протонирования 2-амино-4-окситиазола минеральными кислотами с различной силой кислотности, было установлено, что основность атома азота кольца значительно выше основности свободной амино-группы. Методом РСА доказана возможность комплексообразования 2-амино-4-окситиазола с хлоридом кобальта(II) и установлена структура полученного комплекса.

#### Литература:

1. Р. Эндерфильд. Гетероциклические соединения, М: Иностранная литература - 1961.-Т.5.-С. 468
2. Кармазина Л.Д. Исследования в ряду комплексонов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами. - М.: ИРЕА, 1977. - 350 с.
3. Костромина, Н. А., Черниченко Т. Ф., Михайличенко Н. И. Получение и применение комплексонов // Укр. Хим. журн. - 1963. - Т. 49, № 10. - С. 1015.
4. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. Строение аминополикарбонатовых и аминополифосфонатовых комплексонов. Роль водородной связи. - М.: Наука, 1986. - С. 125.