

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 45 – 51

G.U. Begimova^{1,2}, K.D. Praliyev³, E. Abzhan¹, D. Baigozhayeva¹, V.K. Yu^{1,3}¹Kazakh - British Technical University;²JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry»;³JSC «Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturov»E-mail: zeynep80@mail.ruDEVELOPMENT OF PHENYLPIPERAZINES
AMINOPHOSPHORATION OPTIMUM CONDITIONS

Abstract. Classic Kabachnik-Fields reaction conditions - a boiling of mixture of 1-(phenyl or benzhydryl-)piperazine, veratric aldehydes, dimethylphosphite and benzene during up to 24 hours, leads to novel aminophosphonates with 56-79% yields. IR spectra of synthesized amino phosphonates are characterized by existence of absorption at 1505-1519 cm⁻¹ of C=C aromatic ring, 1300-1340 cm⁻¹ – C-N, 1144-1183 cm⁻¹ – P=O and 750-765 cm⁻¹ - P-C bond. Reliable confirmation of the structure are the NMR ¹³C spectra: carbons C-2 and C-6 of the piperazine cycle resonate at 51,2-52,1 ppm as a double intensity signals; atoms C-3 and C-5 at 49,5-54,2 ppm; methoxy groups - 52,2-56,1 ppm; carbons of the phenyl rings - from 116.0 to 159.5 ppm; methine carbon CH(P) – 67,0-68,3 ppm. Similar signal of benzhydryl group shifted to a more downfield region (76,3-76,4 ppm).

It is shown that using «MW-promotion» technology it is possible to reduce the reaction time to 15-25 minutes, increase to 17% yield of aminophosphonates and renounce the use of flammable and toxic solvent - benzene. It was found that the ionic liquid to prepare the target product sufficiently microwave exposure for 15 minutes. For the reaction MgO and ZnO are optimal "dry" substrates under microwave irradiation for 25 min.

Keywords: 4-(phenyl-, benzhydryl-)piperazine, veratric aldehydes, dimethyl phosphite, aminophosphonates, MW-promotion.

УДК 547(1+435+6+822)+541.341

Г.У. Бегимова^{1,2}, К.Д. Пралиев³, Е. Абжан¹, Д. Байгожаева¹, В.К. Ю^{1,3}¹Казахстанско-Британский технический университет;²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»;³АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
АМИНОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛПИПЕРАЗИНОВ

Аннотация. Классические условия реакции Кабачника-Филдса – кипячение смеси 1-(фенил- или бензгидрил-) пиперазина, анисового или вератрового альдегида и диметилфосфита, в бензоле до 24 ч приводит к новым аминифосфонатам с выходом 56-79 %. ИК спектры синтезированных аминифосфонатов характеризуются наличием при 1505-1519 см⁻¹ полос поглощению С=С ароматического кольца, 1300-1340 см⁻¹ – C-N, 1144-1183 см⁻¹ – P=O и 750-765 см⁻¹ – P-C связи. Надежным подтверждением структуры служат спектры ЯМР ¹³C: углероды C-2 и C-6 пиперазинового цикла резонируют при 51,2-52,1 м.д. в виде сигналов двойной интенсивности; атомы C-3 и C-5 при 49,5-54,2 м.д.; углероды метоксильных групп – 52,2-56,1 м.д.; углероды фенильных колец – от 116,0 до 159,5 м.д.; метиновый углерод CH(P) – 67,0-68,3 м.д. Б аналогичный сигнал бензгидрильной группы смещен в более слабopольную область (76,3-76,4 м.д.).

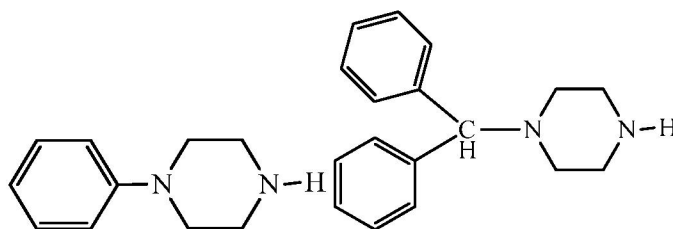
Показано, что применением технологии «MW-promotion» удается сократить время реакции до 15-25 мин, повысить до 17 % выход аминифосфоната и отказаться от применения легко воспламеняющегося и токсичного растворителя – бензола. Оказалось, что в ионной жидкости для образования целевого продукта доста-

точно микроволнового воздействия в течение 15 мин. Для реакции аминифосфорилирования ZnO и MgO являются оптимальными «сухими» подложками при микроволновом облучении в течение 25 мин.

Ключевые слова: 4-(фенил-,бензгидрил-)пиперазин, вератровый альдегид, диметилфосфит, аминифосфонат, MW-promotion.

В тонком органическом синтезе среди многообразия классов органических веществ, обладающих биологической активностью, важен подбор реагентов, которые могут придать получаемой молекулы полезные свойства. Нужно отметить, что среди многочисленных соединений, синтезируемых во всем мире как потенциальные БАВ, ведущее место занимают структуры, имеющие в составе гетероатомы, такие как азот, фосфор и др. Это объясняется, прежде всего, тем, что эти элементы входят в состав многих природных биологически активных соединений [1-4].

В качестве исходных объектов исследования использованы фенилсодержащие производные пиперазина:



Интерес к гетероциклическим аминам обусловлен тем, что из 1500 наиболее известных лекарственных средств значительная часть составляют препараты пиридинового, пиперидинового и пиперазинового ряда [5-7].

Широкий диапазон свойств α -аминофосфонатов техники стимулирует синтез новых полифункциональных аминифосфонатов с практически полезными свойствами. Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств α -аминоалкилфосфонатов, данный класс соединений находится под пристальным вниманием исследователей разнообразием путей химических превращений и перспективой использования их в различных областях науки и техники.

Экспериментальная часть

Ход реакции и индивидуальность контролировали методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектр записан на спектрометре «Nicolet 5700 FT-IR» в таблетке с KBr или между пластинами в тонком слое. Спектры ЯМР ^{13}C в CDCl_3 регистрировали на спектрометре марки JNM-ECA400 производства компании «Jeol» (Япония) с рабочей частотой 100 МГц.

Общая методика получения аминифосфонатов (6-9) в классических условиях реакции Кабачника-Филдса.

В трехгорлую коническую колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещают 0,015 моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина в 150 мл абс. бензола, (0,018) моль альдегида и 0,015 моль диметилфосфита. Смесь перемешивают в течении 20 мин при комнатной температуре. Затем при постоянном перемешивании нагревают реакционную смесь при температуры кипения бензола в течении 12-24 ч. После отгона растворителя остаток многократно промывают горячим гексаном. Из гексановой фракции выделяют целевой аминифосфонат (таблица 1).

Общая методика получения аминифосфонатов (6-9) в «сухих» условиях реакции Кабачника-Филдса.

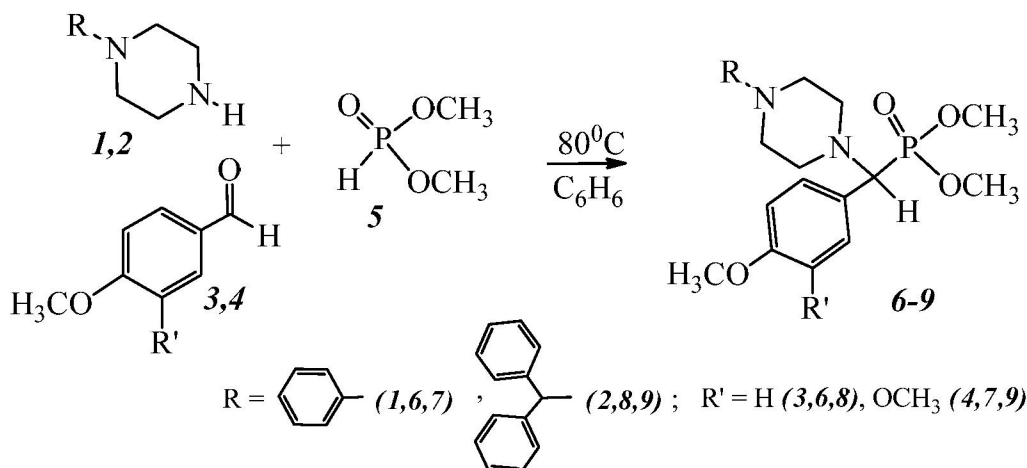
Смесь $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль альдегида, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль диметилфосфита помещают и 2 г K_2CO_3 , MgSO_4 , MgO , ТВАВ или ZnO тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в стеклянную пробирку. Смесь выдерживают при комнатной температуре (25°C) в течение 24 ч (таблица 3).

Общая методика получения аминофосфонатов (6-9) в зеленых условиях реакции Кабачника-Филдса.

Смесь $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль альдегида, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль диметилфосфита помещают и 2 г K_2CO_3 , $MgSO_4$, MgO , ТВАВ или ZnO тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в стеклянную пробирку. Облучают смесь в бытовой микроволновой печи 15 или 25 мин при 40 W. После остывания смесь помещают на воронку Шотта и многократно промывают хлороформом. После упаривания получают целевой аминофосфонат (6-9) (таблица 3).

Результаты и их обсуждения

Для получения аминофосфонатов использована трехкомпонентная «one-pot» реакция Кабачника-Филдса [8-12]. В качестве исходного амина использован фенилпиперазин (1) и бензгидрилпиперазин (2). Альдегидной компонентой взяты анисовый (3) и вератровый (4) альдегиды. Взаимодействие пиперазинов (1,2) с альдегидами (3,4) и диметилэфирами фосфористой кислоты (5) проводится в бензоле при $80^\circ C$ с одновременной отгонкой образующейся воды в виде азеотропной смеси с бензолом приводит к образованию целевых аминофосфонатов (6-9) с выходом 56-79% (таблица 1):



Наиболее информативным методом доказательства образования целевых аминофосфонатов оказались спектры ЯМР ^{13}C (таблица 2). Углеродный состав полностью соответствует предполагаемому составу аминофосфонатов 6-9. Самые сильнополюсные сигналы двойной интенсивности при 51,2-52,1 м.д. принадлежат атомам углерода С-2 и С-6 пиперазинового цикла. Углероды С-3 и С-5 резонируют при (49,5-54,2) м.д. Сигналы атомов углерода метоксильных групп наблюдаются в области 52,2-56,1 м.д. Слабополюсная область от 116,0 до 159,5 м.д. «населена» ароматическими атомами углерода. Метинный углерод $\underline{C}H(P)$ резонирует при 67,0-68,3 м.д. Из-за «соседства» с электроотрицательным атомом азота сигнал метинового углерода бензгидрильной группы смещен в более слабополюсную область (76,3-76,4 м.д.).

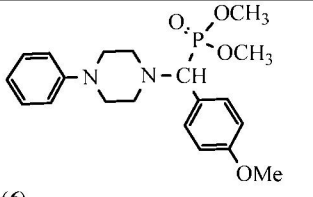
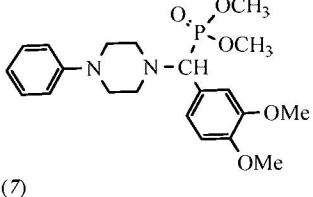
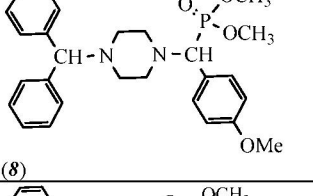
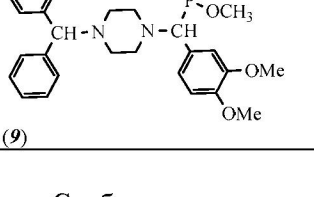
Таблица 1 – Выход и физико-химические характеристики аминофосфонатов (6-9)

Соединение	Выход, %	Время реакции, ч	Т.пл., °C	* R_f	Найдено, % Вычислено		Брутто - формула
					С	Н	
6	79	22	115-118	0,32	<u>61,96</u> 61,53	<u>6,87</u> 6,97	$C_{20}H_{27}O_4N_2P$
7 [13]	59	12	94-96	0,34	<u>59,83</u> 59,99	<u>6,91</u> 6,95	$C_{21}H_{29}O_5N_2P$
8	67	18	124-125	0,31	<u>67,66</u> 67,48	<u>6,97</u> 6,92	$C_{27}H_{33}O_4N_2P$
9	56	24	oil	0,33	<u>66,01</u> 65,87	<u>6,79</u> 6,91	$C_{28}H_{35}N_2O_5P$

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C аминоксфонатов (7-9) (δ , м.д.)

Соединение	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м.д.								
	C-2, C-6	C-3, C-5	CH(P) (CH)	(C)OCH ₃	(P)OCH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃)	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	4-Ph(N)	Ph ₂ (CH N)
6	51,2	49,5	68,3	55,8	52,2-55,0	130,0-159,5	-	116,0-149,1	-
7	51,6	52,9	67,0 (76,3)	55,6	52,9-53,0	-	124,5-151,3	-	128,3-154,5
8	51,8	52,9	68,2	55,7	52,4-55,3	128,7-159,3	-	116,1-148,9	-
9	52,1	54,2	67,9 (76,4)	56,1	53,0-53,9	-	124,1-157,3	-	127,9142,3-

Таблица 3 – Выходы аминоксфонатов (6-9) в классических и зеленых условиях реакции Кабачника-Филдса

Аминоксфонат	Классические условия в бензоле		Выход, %									
			K ₂ CO ₃		MgSO ₄		MgO		ИЖ (ТВАВ)		MW, 25 мин	
	Выход, %	ч	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	MgO	ZnO
 (6)	79	22	0	50	0	40	0	70	0	65	95	97
 (7)	73	12	0	0	0	0	0	90	0	95	86	85
 (8)	67	18	0	0	0	0	0	0	0	35	68	61
 (9)	56	24	0	0	0	0	0	0	0	85	73	72

«Слабыми» местами в методике синтеза аминоксфонатов на основе 1-фенилпиперазина и 1-бензгидрилпиперидина являются продолжительность реакции до 24 ч и использование бензола. Поэтому для интенсификации синтеза применена технология «MW-promotion», как в «сухих»

условиях (поташ, сульфат магния, окись магния и окись цинка), так и в среде ионной жидкости – тетрабутиламмоний бромид (таблица 3). Выбор «сухих» подложек для реакции продиктован, прежде всего, их доступностью и широким применением в микроволновых реакциях. Кроме того, дополнительным стимулом служила поглощающая способность поташа и сульфата магния выделяющейся в реакции воды. Стоит отметить, что окись магния и окись цинка часто применяются для катализа реакции Кабачника-Филдса [14-17]. Параллельно микроволновым реакциям проводился контрольный эксперимент – смеси выдерживались при комнатной температуре в течение 24 ч.

Микроволновое излучение, как и ожидалось, значительно сокращает время реакции [18-20]. Во всех четырех случаях 15 мин микроволновое излучение эффективно воздействует в ионной жидкости. Заметно влияние окиси магния на реакцию с использованием 1-фенилпиперазина. Показана каталитическая активность окисей магния и цинка на образование аминоксидов при увеличении микроволнового воздействия на реакционную смесь до 25 мин.

Более низкие выходы продуктов бензгидрильных производных, как в классических, так и микроволновых условиях можно объяснить стерическим затруднением, создаваемой бензгидрильной группой.

Таким образом, классические условия трехкомпонентной одnoreакторной реакции Кабачника-Филдса 1-фенил- и 1-бензгидрил- пиперазина с анисовым и веретровым альдегидами с диметилфосфитом приводит к новым аминоксидам с выходом 56-79 % кипячением реакционной до 24 ч смеси в бензоле с одновременной отгонкой образующейся воды в виде ее азеотропа с бензолом. Оказалось, что при применении технологии «MW-promotion» удается сократить время реакции до 15-25 мин, повысить до 17 % выход и отказаться от применения бензола. В ионной жидкости (ТВАВ) реакция протекает в течение 15 мин. Для проведения микроволновой реакции в «сухих» условиях оптимальными подложками служат окиси цинка и магния при 25 минутном облучении реакционной смеси.

Работа выполнена в рамках гранта 0650 ГФ4 КН Министерства образования и науки республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon-phosphorus bonds // Florida, CRC Press LLC, 2000 – P. 187
- [2] Fields E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 1528-1531
- [3] Kabachnik M.M., Zobnina E.V., Pavlov V.Y., Konstantinov I.O., Ponomarev G.V., Beletskaya I.P. First synthesis of alpha-aminophosphonates from natural porphyrin derivatives by the Kabachnik-Fields reaction // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54. – P. 262-265.
- [4] Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии – 1998. – 67. (10) – С. 940-968.
- [5] Williams R.M. In Synthesis of Optically Active α -Amino Acids. // Organic Chemistry Series. Pergamon Press. Oxford. – 1989. – V.7. – P. 1167.
- [6] Bai, Song Song, Baoan Bhadury, Pinaki S. Yang, Song Hu, Deyu Xue, Wei [BMIM]Cl Catalyzed One-Pot Synthesis of α -Aminophosphonate Derivatives Containing a 4-Phenoxyquinazoline Moiety under Microwave Irradiation // *Chin. J. Chem.* – 2011. – V. 29 – P. 109-117.
- [7] Prashanthia Y., Bhaskera N., Kavita A., Srinivasb R. and Subba B. V. Reddy Sulfated zirconia: A novel and reusable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates // *Der Pharma Chemica* – 2013. – V. 5 (3) – P. 288-293.
- [8] Naydenova, E. D., Todorov P. T., Troev K. D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. // *Amino Acids* – 2010. – 38 – P. 23-30.
- [9] Dzięgielewski M., Pięta J., Kamińska E. and Łukasz A. Organocatalytic Synthesis of Optically Active Organophosphorus Compounds // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – P. 677-702.
- [10] Gancarz R. Kabachnik – Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds // *Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology of the Wrocław University of Technology. Wrocław. 1997. – P.77.*
- [11] Jun T., Limin W., Wenbo W., Liang Zh., Shengying W., Dan M. A facile synthesis of α -aminophosphonates catalyzed

by ytterbium perfluorooctanoate under solvent-free conditions // Journal of Fluorine Chemistry –2011. –V. 132 – P. 102-106.

[12] Yeon H., Dae H., Mithilesh K. M., Doo O. J. Efficient one-pot synthesis of α -aminophosphonates from aldehydes and ketones catalyzed by ytterbium(III) triflate // Tetrahedron Letters –2012–V. 53 – P. 3897-3899.

[13] Бегимова Г. У., Ахметсәдық О. Е., Прәлиев К. Д., Ю В. К. Диметил [(3,4-диметоксифенил)(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]фосфонат: синтез и строение // Хим. журн. Казахстана. – 2016. – №1. – С. 179-184.

[14] Aiken J. D., R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis // J. Mol. Catal. - 1999. - 145 (1-2). – P. 1-44.

[15] Burda C., Chen X., Narayanan R., and El-Sayed M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes // Chem. Rev.– 2005. – 105 (4), – P. 1025-1102.

[16] Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Синтез, морфология и свойства ZnO/MgO катализаторов с контролируемым размером наночастиц оксида цинка // Успехи физических наук. – 1965. – № 2 : 365 – С. 1283-1294.

[17] Shamrao T. Disale, Sandip R. Kale, Sandeep S. Kahandal, Thandankorai G. Srinivasan, Radha V. Jayaram Choline chloride 2ZnCl_2 ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the solvent free Kabachnik–Fields reaction // Tetrahedron Letters – 2012 – V. 53 – P. 2277-2279.

[18] Richards W. T., Loomis A. L. The chemical effects of high-frequency sound waves. A preliminary survey // Journal of the American Chemical Society. – V. 49. – 1927. – 3086-3100.

[19] Gaurao D. Tibhe, Miguel A. Reyes-González, C. Cativiela, and M. Ordóñez. Microwave-assisted High Diastereoselective Synthesis of α -Aminophosphonates under Solvent and Catalyst Free-conditions // J. Mex. Chem. Soc. – 2012.– 56(2)–P. 183-187.

[20] Kingston H.M., Haswell S. J. Microwave Enhanced Chemistry. – Weinheim: Wile-VCH, 1999. – P. 840.

REFERENCES

[1] Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon–phosphorus bonds. *CRC Press LLC*, Florida, **2000**, 187. (in Eng.).

[2] Fields E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 1528-1531. (in Eng.).

[3] Kabachnik M.M., Zobnina E.V., Pavlov V.Y., Konstantinov I.O., Ponomarev G.V., Beletskaya I.P. First synthesis of alpha-aminophosphonates from natural porphyrin derivatives by the Kabachnik-Fields reaction. *Russ. Chem. Bull.*, **2005**, 54, 262-265. (in Eng.).

[4] Cherkasov RA, Galkin V.I. Reaction Kabachnik - Fields: synthetic potential and mechanism problems. *Russian Chemical Rev.*, **1998**, 67 (10), 940 – 968. (in Russ.).

[5] Williams R.M. In Synthesis of Optically Active α -Amino Acids. *Organic Chemistry Series. Pergamon Press*. Oxford, **1989**, 7, 1167. (in Eng.).

[6] Bai, Song Song, Baoan Bhadury, Pinaki S. Yang, Song Hu, Deyu Xue, Wei [BMIM]Cl Catalyzed One-Pot Synthesis of α -Aminophosphonate Derivatives Containing a 4-Phenoxyquinazoline Moiety under Microwave Irradiation, *Chin. J. Chem.*, **2011**, 29, 109-117. (in Eng.).

[7] Prashanthia Y., Bhaskera N., Kavita A., Srinivas R. and Subba B. V. Reddy Sulfated zirconia: A novel and reusable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates, *Der Pharma Chemica*, **2013**, 5 (3):288-293. (in Eng.).

[8] Naydenova, E. D., Todorov P. T., Troev K. D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. *Amino Acids*, **2010**, 38, 23-30. (in Eng.).

[9] Dzięgielewski M., Pięta J., Kamińska E. and Łukasz A. Organocatalytic Synthesis of Optically Active Organophosphorus Compounds. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 677–702. (in Eng.).

[10] Gancarz R. Kabachnik – Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds. *Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology of the Wroslaw University of Technology*. Wroslav, **1997**, 77. (in Eng.).

[11] Jun T., Limin W., Wenbo W., Liang Zh., Shengying W., Dan M. A facile synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by ytterbium perfluorooctanoate under solvent-free conditions. *J. Fluorine Chemistry*, **2011**, 132, 102-106. (in Eng.).

[12] Yeon H., Dae H., Mithilesh K. M., Doo O. J. Efficient one-pot synthesis of α -aminophosphonates from aldehydes and ketones catalyzed by ytterbium(III) triflate. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 3897-3899. (in Eng.).

[13] Begimova G. U., Ahmetsadyk O. E., Praliev K. D. Yu V. K. dimethyl [(3,4-dimethoxyphenyl) (4-phenyl-piperazine-1-yl) methyl] phosphonate: Synthesis and Structure, *Chem. J. Kazakhstan*, **2016**, №1, 179-184. (in Russ.).

[14] Aiken J. D., R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis *J. Mol. Catal.*, **1999**, 145 (1-2), 1-44. (in Eng.).

[15] Burda C., Chen X., Narayanan R., and El-Sayed M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.*, **2005**, 105 (4), 1025–1102. (in Eng.).

[16] Koryum G., Brown B., Herzog G. Synthesis, morphology and properties of ZnO / MgO catalysts with controlled size of the zinc oxide nanoparticles. *J. of Physical sciences*, **1965**, 2: 365, 1283-1294. (in Russ.).

- [17] Shamrao T. Disale, Sandip R. Kale, Sandeep S. Kahandal, Thandankorai G. Srinivasan, Radha V. Jayaram Choline chloride $2ZnCl_2$ ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the solvent free Kabachnik–Fields reaction. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 2277–2279. (in Eng.).
- [18] Richards, W. T. Loomis, A. L. The chemical effects of high-frequency sound waves. A preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 3086-3100. (in Eng.).
- [19] Gaurao D. Tibhe, Miguel A. Reyes-González, C. Cativiela, and M. Ordóñez. Microwave-assisted High Diastereoselective Synthesis of α -Aminophosphonates under Solvent and Catalyst Free-conditions. *J. Mex. Chem. Soc.*, **2012**, 56(2), 183-187. (in Eng.).
- [20] Kingston H.M., Haswell S. J. Microwave Enhanced Chemistry. – *Weinheim: Wile-VCH*, **1999**, 840. (in Eng.).

Г.У. Бегімова^{1,2}, Қ.Ж. Пірәлиев³, Е.Абжан¹, Д. Байгожаева¹, В.К. Ю^{1,3}

¹Қазақ - Британ Техникалық университеті

² «Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

³ «А.Б. Бектуров атындағы химия институты» АҚ

ФЕНИЛПИПЕРАЗИНДЕРДІ АМИНДИФОСФОРЛАУДЫҢ ОҢТАЙЛЫ ЖАҒДАЙЫН АНЫҚТАУ

Аннотация. Кабачник – Филдс реакциясының классикалық жағдайында 1 (фенил- немесе бензгидрил-) пиперазин, анис альдегиді немесе вератров альдегиді және диметил фосфит қоспасы 24 сағат барысында бензолда шығымы 56-79% болатын аминофосфонатқа әкеледі. ИҚ спектрінде C = C ароматты сақина 1505-1519 cm^{-1} C-N 1300-1340 cm^{-1} , P = O 1144-1183 cm^{-1} және P-C 750-765 cm^{-1} сіңіру жолақтарының болуы синтезделген амин фосфаттар құрылымын растайды ЯМР ^{13}C спектрлері құрылымның нақты дәлелі болады. Пиперазин циклінің C-2 мен C-6 көміртек атомдары екі еселік қарқындылық сигналдар түрінде 51,2-52,1 м.ү.; C-3 пен C-5 атомдары 49,5-54,2 м.ү.; метоксиді топтар көміртектері – 52,2-56,1 м.ү.; фенилді сақина көміртектері – 116,0-тен 159,5 м.ү. дейін; метинді көміртек $\underline{C}H(P)$ – 67,0-68,3 м.ү. байқалды. Бензгидрилді топтың ұқсас сигналы әлсіз аймаққа қарай ығысқан (76,3-76,4 м.ү.).

«MW-promotion» технологиясының қолдану реакция уақытын 15-25 минутқа дейін қысқартуға, аминофосфонат шығымын 17 % дейін арттыруға және бензол сияқты жеңіл тұтанғыш әрі уытты еріткіштен бас тартуға мүмкіндік беретіндігі көрсетілді. Иондық сұйықтықта мақсатты өнімнің түзілуіне 15 минут аралығында микротолқындық әсер жеткілікті екендігі анықталды. аминофосфорлеу реакциясында 25 минутқа созылатын микротолқындық сәулелендіру кезінде ZnO пен MgO қолайлы «құрғақ» төсеме болады.

Тірек сөздер: 4-(фенил-,бензгидрил-)пиперазин, вератр альдегиді, аминдифосфонат, диметил фосфит, MW-promotion.