

УДК 547.551.2:'51:'552.1:'564.4:'362.3

С. А. ВИЗЕР¹, К. Б. ЕРЖАНОВ¹, В. П. АНДРЕЕВ²

**ПРОПАРГИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛ-1,4-ДИАМИНА
В УСЛОВИЯХ ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА**

¹АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан.
E-mail: s-w07@bk.ru

²Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Аннотация. В результате изучения различных условий пропаргилирования п-фенилендиамина найдены условия проведения реакции, приводящие к преимущественному образованию моно-, ди-, три- или тетра- пропаргильных производных

п-фенилендиамин. С помощью колоночной хроматографии выделены образцы индивидуальных моно-, ди-, три- и тетра- пропаргил-п-фенилендиаминов. Изучено строение и физико-химические свойства синтезированных пропаргильных производных п-фенилендиамин.

Ключевые слова: ароматические диамины, п-фенилендиамин, пропаргилирование.

Среди основных задач органической химии разработка путей целенаправленного получения синтетических и природных биологически активных веществ занимает ведущее положение. Химия ацетиленовых соединений создает широкие возможности решения этой проблемы и привлекает исследователей разнообразием возможностей синтетического дизайна полифункциональных производных, перспективных в качестве полезных биологически и поверхностно активных веществ. Современность требует от химии решения синтетических проблем с применением принципов «зеленой» химии, ставшей новым способом мышления в химии [1]. Одним из основных принципов «зеленой» химии справедливо следует принять необходимость применения каталитических систем и процессов для повышения селективности синтеза целевых веществ.

Ранее нами было найдено [2, 3], что реакция пропаргилирования о-фенилендиамин в бензоле в условиях органокатализа при использовании в качестве со-катализатора тетра-н-бутиламмоний йодида позволяет селективно и с высоким выходом получить N-пропаргил-о-фенилендиамин при двукратном повышении выхода и десятикратном сокращении продолжительности проведения реакции по сравнению с ранее известным методом [4].

При разработке селективного синтеза индивидуальных пропаргильных производных п-фенилендиамин: N-пропаргил-п-фенилендиамин **1**, N,N'-дипропаргил-п-фенилендиамин **2**, N,N'-дипропаргил-п-фенилендиамин **3**, N,N,N'-трипропаргил-п-фенилендиамин **4** и N,N,N',N'-тетрапропаргил-п-фенилендиамин **5** реакции пропаргилирования п-фенилендиамин (рисунок 1) были исследованы нами в различных растворителях, при разной температуре, соотношении реагентов и продолжительности (таблица 1). В результате были выявлены условия селективного синтеза для каждого из аминов **1–5**.

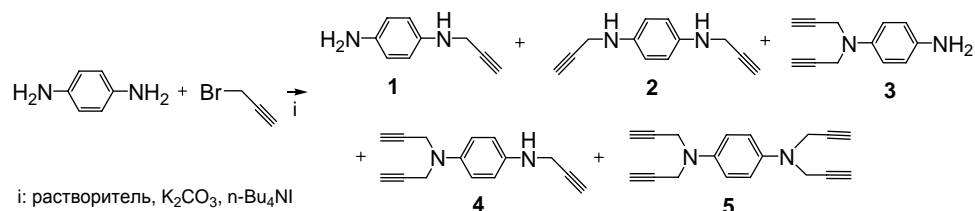


Рисунок 1 – Пропаргилирование п-фенилендиамин в условиях органокатализа

Таблица 1 – Условия пропаргилирования п-фенилендиамина, выход и физико-химические характеристики продуктов реакции

№	Растворитель	Соотношение реагентов ФДА:БП: K ₂ CO ₃ :Bu ₄ NI	Темп., °C	Продолж. реакции, ч	Выход продуктов пропаргил., %	Т.пл. из бензола	R _f *
1	Ацетонитрил	1:2:1:0,1	40-45	5,0	4 – 5,0 5 – 46,0	масло 76-78	0,6 0,7
2	Ацетонитрил	1:2,2:2:0,2	65-70	25,0	2 – 2,0 3 – 9,6 4 – 18,1 5 – 49,4	123-128 масло масло 76-78	0,3 0,2 0,6 0,8
3	ДМФА	1:2,2:2:0,2	40-45	12,0	2 – 19,0 3 – 17,2 2+3 – 12,9 4 – 37,6 5 – 0,8	124-128 масло масло 67-69 масло	0,3 0,2 0,2+0,3 0,6 0,8
6	ДМСО	1:2,2:2,2:0,2	40-45	7,0	2 – 7,0 3 – 12,0 4 – 46,0 5 – 2,0	127-129 масло 66-67; 74-76	0,4 0,2 0,6 0,7
7	Этанол	1:2,4:1,1:0,1	40-45	16,0	1 – 40% 2 – в смеси 3 – 19,0 4 – в смеси 5 – 30,0	45-47 73-76	0,1 0,3 0,2 0,6 0,7
8	Этанол: ацетонитрил (2:1)	1:4:2,2:0,1	40-45	13,0	4 – 2,0% 5 – 80,0	масло 77-78	0,6 0,7
9	Толуол	1:1:0,5:0,1	60	3,3	4 – 25,7 5 – 9,0	масло масло	0,7 0,8
10	Бензол	2:1:0,6:0,1	40-45	5,0	1 – 10,5 2 – 13,7 2+3 – 1,7 3 – 18,7 4 – 4,8	масло 127-129 масло масло масло	0,1 0,3 0,2+0,3 0,2 0,7
11	Бензол: ДМФА (3:1)	2:1:0,6:0,1	45-50	5,5	1 – 47,5 2 – 11,1 2+3 – 20,8 4 – 0,8	масло 125-130 масло масло	0,1 0,4 0,2+0,4 0,7
<i>Примечание:</i> В системе бензол : этилацетат = 4:1.							

Как следует из данных таблицы 1, наибольший выход амина **1** – 47,5% был получен в смеси бензола и диметилформамида (3:1) при двукратном преобладании исходного амина и 5,5-часовом нагревании при 45-50°C, для

амин **2** лучший выход – 19% достигнут в диметилформамиде при стехиометрическом соотношении реагентов и нагревании при той же температуре в течение 12 ч, при этом же выделено 17,2% амина **3** и 12,9% смеси аминов **2** и **3**, таким образом, общий выход симметрично и несимметрично замещенных дипропаргиламинов **2+3** составляет 49,1%; для амина **3** лучший выход – 19% получен в этаноле при той же температуре за 16 часов, при этом амины **2** и **4** выделены в следовых количествах, но достаточно много образуется аминов **1** (40%) и **5** (30%); для амина **4** наибольший выход – 46 % достигнут в диметилсульфоксиде при 7-часовом нагревании при той же температуре, для амина **5** выход 80 % достигнут в смеси этанола и ацетонитрила в отношении 2:1 при стехиометрическом соотношении реагентов и 13 часовом нагревании (40-45°C).

Данные инфракрасных спектров и спектров протонного магнитного резонанса продуктов реакций пропаргилирования п-фенилендиамина приведены в таблице 2. В инфракрасных спектрах синтезированных пропаргильных аминов **1 – 5** присутствуют полосы поглощения характеристических колебаний средней интенсивности от С-Н при тройной углерод-углеродной связи в области 3310 см⁻¹, слабоинтенсивные полосы колебаний тройной углерод-углеродной связи в области 2110 – 2120 см⁻¹, сильно интенсивные полосы характеристических колебаний аминных групп при 3400 и 3500 см⁻¹, слабоинтенсивные полосы от С-Н связей ароматического кольца в области 3000–3100 см⁻¹, что подтверждает введение пропаргильных групп в молекулу п-фенилендиамина.

Таблица 2 – Характеристика продуктов пропаргилирования п-фенилендиамина **1 – 5**

Со- ед.	Найдено, % Вычислено, %		Полосы поглощения характеристических колебаний в ИК-спектрах, см ⁻¹				Данные спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.; (J _{СН} , Гц)			
	С	Н	≡C-H	C≡C	C ₆ H ₄	NH ₂ , NH	≡C-H	CH ₂ C≡C	C ₆ H ₄	NH ₂ , NH
1	<u>73,93</u> 73,94	<u>6,95</u> 6,90	3234	2093	3030	3553, 3486, 3409	τ2,19 (2,3), 1H	д3,85 (2,3), 2H	м 6,56-6,64, 4H	ш. с 3,39, 3H
2	<u>77,89</u> 78,23	<u>6,72</u> 6,57	3251	2104	3030, 3080	3500, 3382,	τ2,20 (2,3), 2H	д3,88 (2,3), 4H	с 6,66, 4H	ш. с 3,54, 2H
3	<u>77,85</u> 78,23	<u>6,82</u> 6,57	3285	2110	3040	3355, 3420	τ2,24 (2,3), 2H	д3,98 (2,7), 4H	м 6,63-6,65, 2H; м 6,87-6,89, 2H	ш. с 3,48, 2H
4	<u>81,79</u> 81,05	<u>6,51</u> 6,35	3295	2110	3030, 3070	3500, 3333, 3272	τ2,22 (2,3), 1H; τ 2,25 (2,3), 2H	д3,90 (2,3), 2H; д 4,01 (2,3), 4H	м 6,65-6,69, 2H; м 6,93-6,97, 2H	ш. с 3,70, 1H
5	<u>84,33</u> 83,05	<u>6,06</u> 6,20	3292	2115	3050	–	τ2,25 (2,3), 4H	д4,05 (2,3), 8H	с 6,95, 4H	–

В спектрах протонного магнитного резонанса аминов **1 – 5** также присутствуют сигналы, характерные по химическим сдвигам, интенсивности и характеру расщепления для соответствующих групп протонов и подтверждающие строение предполагаемых пропаргилированных *p*-фениленаминов. Это триплеты при 2,2 – 2,3 м.д. с константой спин-спинового расщепления (КССР) 2,3 Гц от протона при тройной связи и дублеты около 4 м.д. с такой же КССР от метиленовой группы, расположенной между атомом азота и тройной углерод-углеродной связью. В области 6,5–7,0 м.д. расположены резонансные сигналы от протонов фениленового цикла и в области 3,4–3,7 м.д. – протонов первичных и вторичных аминогрупп.

Таким образом, в результате изучения различных условий пропаргилирования *p*-фенилендиамина нами найдены условия реакции, приводящие к преимущественному образованию моно-, ди-, три- или тетра- пропаргильных производных *p*-фенилендиамина, выделенных с помощью колоночной хроматографии. Состав синтезированных пропаргильных производных *p*-фенилендиамина подтвержден данными элементного анализа, строение – данными инфракрасной спектроскопии и спектроскопии протонного магнитного резонанса.

Литература

- [1] Кустов Л.М., Белецкая И.П. “Green Chemistry” – новое мышление // Рос. Хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004 – Т. 48, № 6. – С. 3 – 12.
- [2] Визер С.А., Ержанов К.Б., Андреев В.П. Новые условия пропаргилирования бензол-1,2-диамина // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естеств. и технич. науки» (Россия). – 2014. – № 2 (139). – С. 7 – 10.
- [3] Vizer S.A., Yerzhanov K.B., Andreev V.P., Tchugunova N.I. Synthesis of N¹-(prop-2-ynyl)benzene-1,2-diamine by organic catalysis // Хим. ж. Каз. – 2014. – № 1 (45). – С. 99 – 105.
- [4] Балова И.А., Ремизова Л.А., Пашенко В.Ю. Синтез ацетиленовых и диацетиленовых диаминов в реакции алкинирования *o*-фенилендиамина // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1508 – 1511.

Резюме

С. А. Визер, К. Б. Ержанов, В. П. Андреев

ОРГАНИКАЛЫҚ КАТАЛИЗ ЖАҒДАЙЫНДА БЕНЗОЛ-1,4-ДИАМИНДІ ПРОПАРГИЛДЕУ

p-Фенилендиаминді пропаргилдеуді әртүрлі жағдайларда зерттеу нәтижесінде *p*-фенилендиаминнің моно-, екі-, үш- немесе тетра- пропаргилді туындылары түзілетін реакцияларды жүргізу шарттары табылды. Бағаналы хроматография көмегімен моно-, екі, үш- және тетрапропаргил-*p*-фенилендиаминдер жеке түрде бөлініп алынды. Синтезделген *p*-фенилендиаминнің пропаргилді туындыларының құрылысы мен физико-химиялық қасиеттері зерттелінді.

Тірек сөздер: ароматты диаминдер, *p*-фенилендиамин, пропаргилдеу.

Summary

S. A. Vizer, K. B. Yerzhanov, V. P. Andreev

PROPARGYLATION OF BENZENE-1,4-DIAMINE UNDER CONDITIONS OF ORGANIC CATALYSIS

A study of the different conditions of *p*-phenylenediamine propargylation let to find the reaction conditions that lead to the preferential formation of mono-, di-, tri- or tetra-propargyl derivatives of *p*-phenylenediamine. The individual samples of mono-, di-, tri- and tetra propargyl-*p*-phenylenediamines were isolated by column chromatography. We study the structure and physico-chemical properties of the synthesized derivatives of propargyl *p*-phenylenediamine.

Key words: aromatic diamines, *p*-phenylenediamine, propargylation.