

УДК 547.62

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОДПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ НА УГЛЕ

В.К. Чайковский, Т.А. Сарычева, В.В. Портная, Т.С. Кец*, Х.М. Нгуен

Томский политехнический университет

E-mail: clg@mail.ru

*Томский государственный педагогический университет

Показано, что в реакции с фенилацетиленом при катализе палладием на угле атомы иода в иодпроизводных углеводородов с конденсированными бензольными кольцами легко замещаются фенилацетиленовыми группами с образованием эффективных органических люминофоров.

Ключевые слова:

Конденсированные полициклические арены, органические иодпроизводные, ацетиленовая конденсация.

Key words:

Condensed polycyclic arens, organic iododerivatives, acetylenic condensation.

Фенилацетиленовые производные ароматических углеводородов представляют большой практический интерес как органические люминофоры, перспективные рабочие среды для оптических квантовых генераторов, органические красители, оптические отбеливатели, сцинтилляторы [1]. Заместители с тройными углерод-углеродными связями легко превращаются в другие функциональные группы, что делает их ценными полупродуктами в органических синтезах [2]. Наиболее перспективны в этом плане фенилэтинилпроизводные ароматических углеводородов, содержащие в структуре высокосопряженное конденсированное ароматическое ядро.

В последние десятилетия были разработаны вполне удобные методы получения фенилацетиленовых производных ароматических соединений, основанные на взаимодействии арилиодидов: с фенилацетиленом меди в N,N-диметилформамиде [3, 4]; с фенилацетиленом при катализе иодидом одновалентной меди и карбонатом калия в пиридине [5, 6]; с фенилацетиленом в диэтиламин в присутствии комплексного палладиевого катализатора PdCl₂ – (C₆H₅)₃P – CuI [7].

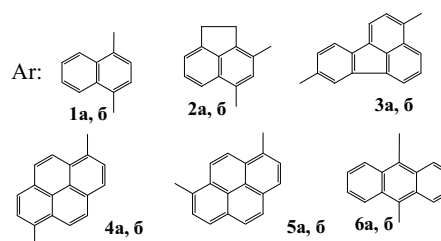
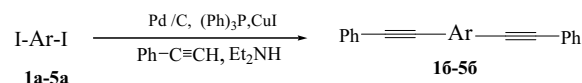
Из них наиболее удобен метод, предложенный в работе [7], т. к. он позволяет проводить синтез при комнатной температуре за довольно короткое время и с высокими выходами продуктов. Ранее было показано [8–12], что не только моноядерные, но и некоторые конденсированные полициклические углеводороды могут вступать в реакцию конденсации в условиях работы [7]. Однако достаточно дорогой палладиевый катализатор при этом регенерировать не удается.

Поэтому для катализа процесса взаимодействия фенилацетилена с иодидами поликонденсированных ароматических углеводородов вместо дихлорида палладия мы применили палладий на угле. В реакцию вводились иодпроизводные конденсированных ароматических углеводородов: 1,4-диоднафталин (1а), 3,5-диодаценафтен (2а), 3,8-диодфлуорантен (3а), 1,6- и 1,8-диодпирены (4а и 5а), 9,10-

диодантрацен (6а) и 1,2,7-триоднафталин (7а), полученные по ранее опубликованным методикам [8–12]. Процесс осуществлялся по схемам 1, 2.

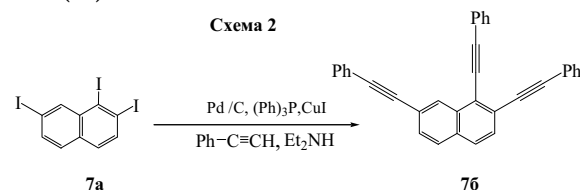
Исследования показали, что оптимальным для проведения синтеза является применение катализатора с содержанием 10 мас. % Pd. Увеличение содержания Pd на угле не приводит к возрастанию скорости реакции и повышению выхода продуктов.

Схема 1



Этим же методом при взаимодействии 1,2,7-триоднафталина (7а) с фенилацетиленом был синтезирован 1,2,7-три(фенилэтинил)нафталин (7б).

Схема 2



Оказалось, что замена дихлорида палладия на палладий на угле также позволяет проводить синтез при комнатной температуре (20 °С) с примерно аналогичными выходами целевых продуктов 80...94 % (табл. 1), но т. к. из-за низкой растворимости исходных иодпроизводных 1а...6а реакция в этих условиях проходит за довольно длительное время (14...20 ч), то синтез удобнее осуществлять при температуре кипения диэтиламина (56 °С).

Ранее было найдено, что в 3,5-диодаценафтене и 3,8-диофлуорантене при замещении на фенилацетиленовую группу атомы иода значительно отличаются друг от друга по реакционной способности. Так в 3,5-диодаценафтене **2a** наиболее подвижен галоид в положении 5- [9], а в 3,8-диодфлуорантене **3a** в положении 3- [8]. В этой работе мы не выделяли индивидуальные иодфенилацетиленовые соединения, но с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) данные вещества были зафиксированы.

Таблица 1. Выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа соединений, полученных взаимодействием иодпроизводных конденсированных аренов с фенилацетиленом при катализе $Pd/C - (C_6H_5)_3P - CuI$ в диэтиламин

Название соединения	Выход, %	$T_{пл.}$, °C, растворитель для перекристаллизации	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
1,4-Ди(фенилэтинил)нафталин (1b)	81	155...156 (AcOEt)	94,95	4,75	$C_{26}H_{18}$	95,13	4,87
3,5-Ди(фенилэтинил)аценафтен (2b)	89	160...161 (AcOEt)	95,11	4,97	$C_{28}H_{18}$	94,92	5,08
3,8-Ди(фенилэтинил)флуорантен (3b)	94	206...207 (AcOBu)	95,50	4,52	$C_{32}H_{18}$	95,52	4,48
1,6-Ди(фенилэтинил)пирен (4b)	87	193...194 (AcOBu)	95,37	4,51	$C_{32}H_{18}$	95,52	4,48
1,8-Ди(фенилэтинил)пирен (5b)	85	229...230 (AcOBu)	95,43	4,45	$C_{32}H_{18}$	95,52	4,48
9,10-Ди(фенилэтинил)антрацен (6b)	76	248...250 (AcOBu)	94,92	4,83	$C_{30}H_{18}$	95,24	4,76
1,2,7-Три(фенилэтинил)нафталин (7b)	80	210...211 (AcOEt)	95,40	4,65	$C_{34}H_{20}$	95,33	4,67

Состав и структура веществ подтверждается их дальнейшими превращениями, анализом электронных спектров, квантово-химическими расчетами и сравнением их флуоресцентных и генерационных характеристик, опубликованных в работах [13, 14], а также данными элементного анализа, ИК- и КР-спектрами. В ИК-спектрах веществ, полученных при взаимодействии арилиодидов с фенилацетиленом, как и следовало ожидать, исчезли полосы поглощения связи углерод-иод в ароматическом кольце ($500...540\text{ см}^{-1}$). Наряду с этим, появился ряд пиков, свидетельствующих о наличии в соединении арилацетиленовых групп. В интервале $690...700\text{ см}^{-1}$ у всех прореагировавших соединений наблюдаются полосы поглощения связей С–Н монозамещенного бензольного кольца фенилацети-

лена. О наличии тройной связи в боковой цепи многоядерного углеводорода говорят полосы поглощения при $1590...1600\text{ см}^{-1}$ (колебание ароматических колец, сопряженных с тройной связью). В спектрах комбинационного рассеяния (КР) всех полученных арилацетиленовых соединений присутствуют полосы поглощения связи $C\equiv C$ при $2190...2220\text{ см}^{-1}$.

Таблица 2. Спектральные характеристики фенилацетиленовых соединений, полученных взаимодействием иодпроизводных конденсированных аренов с фенилацетиленом при катализе $Pd/C - (C_6H_5)_3P - CuI$ в диэтиламин

Соединение	КР спектр, см^{-1} $-C\equiv C-$	Максимумы поглощения, нм (толуол)	Максимумы флуоресценции, нм (толуол)
1,4-Ди(фенилэтинил)нафталин (1b)	2100	353	413, 390
3,5-Ди(фенилэтинил)аценафтен (2b)	2190	320, 337	373
3,8-Ди(фенилэтинил)флуорантен (3b)	2200	314, 394	530
1,6-Ди(фенилэтинил)пирен (4b)	2205	297, 406	452, 433
1,8-Ди(фенилэтинил)пирен (5b)	2210	316, 408	455, 427
9,10-Ди(фенилэтинил)антрацен (6b)	2220	308, 433, 457	470, 500, 575
1,2,7-Три(фенилэтинил)нафталин (7b)	2210	340	380, 365

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре «UR-20» в таблетках KBr и вазелиновом масле. Спектры КР на спектрометре Coderk-PH-O с криптоновым лазером. Электронные спектры снимали на приборе Uvikon 943. Спектры флуоресценции на флуориметре Fica. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius. Элементный анализ осуществляли с использованием прибора Е.А. 1108 CHNS-O. Палладий на угле готовили по методике [15]. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil, проявляли в УФ свете. Элюент гексан. Строение продуктов подтверждали посредством сравнения с заведомо известными образцами, полученными ранее при активации реакции с помощью комплексного катализатора в условиях метода Саногашеры [7].

Общая методика синтеза фенилэтиниларенов 1b–6b в диэтиламин при катализе $Pd/C - (Ph)_3P - CuI$. Для удаления растворенного в диэтиламин воздуха 10 мл растворителя кратковременно нагревали до кипения. Затем охлаждали до $20\text{ }^\circ\text{C}$, загружали 10 ммоль диодарена **1a–6a**, 0,27 мм (20 ммоль) фенилацетилен, 0,002 г одноиодистой меди, 0,001 г трифенилфосфина, 0,02 г 10 % палладия на угле. Смесь нагревали и перемешивали при

температуре кипения диэтиламина 1 ч. Растворитель отгоняли, осадок промывали водой до нейтральной реакции и сушили при 90...100 °С. Продукты перекристаллизовывали, отделяя горячим фильтрованием палладий на угле. Следует отметить, что после 5–6 циклов палладий на угле не терял своей активности.

Аналогично получали вещество **7б**, но исходного триодарена **7а** загружали на треть меньше (6,5 ммоль).

Выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа ди(фенилэтинил)аренов **16–6б** и соединения **7б**, а также растворитель для их перекристаллизации приведены в табл. 1, спектральные характеристики в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
2. Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. – Томск: Томский гос. пед. ин-т, 1978. – 98 с.
3. Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Коршак В.В. Взаимодействие ацетиленов меди с галоидными производными // Известия АН СССР. Сер. химическая. – 1963. – № 12. – С. 2213–2215.
4. Castro C.E., Stephens R.D. Substitutions by ligands of low valent transition metals. A preparation of tolans and heterocyclics from aryl iodides and cuprous acetylides // J. Org. Chem. – 1963. – V. 28. – P. 2163–2164.
5. Шварцберг М.С., Кожевникова А.Н., Котляревский И.Л. Метод синтеза моноарилацетиленов // Известия АН СССР. Сер. химическая. – 1967. – № 22. – С. 466.
6. Шварцберг М.С., Андриевский В.Н., Котляревский И.Л. Метод введения ацетиленовых заместителей в гетероциклические и ароматические ядра // Известия АН СССР. Сер. химическая. – 1968. – № 11. – С. 2665–2666.
7. Sonogashira K., Tahda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromalkenes, iodalkynes and bromopyridines // Tetrahedron Lett. – 1975. – № 50. – P. 4467–4470.
8. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез 3,8-ди(фенилэтинил)- и ди(фенилглиоксалоил)флуорантенов. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22. – Вып. 12. – С. 1438–1440.
9. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис- α -дикетонов на основе диодидов аценафтена и нафталина // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
10. Чайковский В.К., Новиков А.Н. Синтез производных пирена // Журнал органической химии. – 1984. – Т. 20. – Вып. 7. – С. 1482–1485.
11. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Яговкин А.Ю., Огородников В.Д. 2,4,6,8-Тетраидо-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион как универсальный и мягкий реагент для иодирования ароматических соединений // Известия РАН. Сер. химическая. – 2001. – № 12. – С. 2302–2306.
12. Чайковский В.К., Новиков А.Н. Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 123–126.
13. Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И., Чайковский В.К. Теоретическое и экспериментальное исследование генерации фенилэтинильных замещенных нафталина // Журнал прикладной спектроскопии. – 1981. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 261–267.
14. Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И. Теоретическое и экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств и генерационной способности пирена и его фенилэтинилзамещенных // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т. 37. – Вып. 1. – С. 80–86.
15. Синтезы органических препаратов. Сб. 4 / под ред. Б.А. Казанского. – М.: Иностран. литература, 1953. – 410 с.

Поступила 30.08.2010 г.